



Diplomstudiengang Chemie

DIPLOMARBEIT

Temperatur-Programmierte Reduktion von
Trägerkatalysatoren

vorgelegt von Elke Heitling

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, den 28. Januar 2000

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1999 bis Januar 2000 in der Abteilung Technische Chemie des Fachbereichs Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Rößner für die Überlassung des Themas sowie für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Bei Herrn Professor Dr. Brehm bedanke ich mich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, besonders Frau Dipl. Chem. Ute Freese.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre Unterstützung alles ermöglicht haben.

Oldenburg, den 28. Januar 2000

Elke Heitling

7.3	Anhang C: Meßparameter	80
7.4	Anhang D: Berechnung des Wasserstoffverbrauchs	83

1 Einleitung

Trägerkatalysatoren

Eine Vielzahl wichtiger industrieller Prozesse in der Erdölverarbeitung und der chemischen Industrie sowie die Reinigung von Autoabgasen, Kraftwerks- und Industrieabgasen werden durch Übergangsmetalle katalysiert.

Die wichtigsten Katalysatoren sind hierbei mit einem Anteil von etwa 90% die heterogenen Katalysatoren.

Die heterogenen Katalysatoren lassen sich in zwei große Gruppen, die Vollkatalysatoren und die Trägerkatalysatoren, unterteilen.

Da nur die Oberflächenatome katalytisch wirksam sind, ist bei Vollkatalysatoren nur ein geringer Anteil der vorhandenen Metallkomponente katalytisch aktiv. Die sogenannte Katalysatoreffizienz, die die Aktivität bezogen auf das Gesamtgewicht der aktiven Komponenten beschreibt, ist daher gering.

Als Vollkatalysatoren werden deshalb Katalysatoren hergestellt, deren Aktivkomponenten billig sind.

Um diese negativen Aspekte zu umgehen, wird die aktive Komponente oftmals auf inerte Trägermaterialien mit großer Oberfläche aufgebracht.

Typische Katalysatorträger sind poröse Festkörper wie Aluminiumoxide, Silicagel, MgO, TiO₂, ZrO₂, Alumosilikate, Zeolithe, Aktivkohlen und keramische Festkörper.

Hierdurch werden hocheffiziente Katalysatoren mit großer spezifischer Metalloberfläche erzeugt.

Die katalytisch aktiven Komponenten von Trägerkatalysatoren sind deshalb häufig seltene Metalle wie Platin oder Silber, bei denen die Katalysatorbeladung üblicherweise zwischen 0,05 und 0,5% liegt.

Andere Metalle werden auch in höheren Beladungen aufgebracht.

Das Aufbringen des Metalls auf ein Trägermaterial führt aber in den meisten Fällen zu Metall-Träger-Wechselwirkungen, die Einfluß auf die katalytische Aktivität des Metalls nehmen, und deshalb bei der Herstellung der Katalysatoren nicht vernachlässigt werden dürfen [1].

Um diese Wechselwirkungen zu charakterisieren und die aus ihnen resultierenden Auswirkungen auf die Eigenschaften des Katalysators zu bestimmen, sind spezielle Untersuchungsmethoden wie die Temperatur-Programmierte Reduktion nötig.

Von wachsender Bedeutung sind bi- oder multimetallische Systeme, da ihre katalytische Aktivität von der ihrer Einzelkomponenten deutlich abweichen kann. Zum Beispiel wird die Selektivität des Silbers in der Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid durch den Zusatz von Gold beträchtlich verbessert, obwohl Gold selbst für die Reaktion katalytisch nicht aktiv ist. Ebenso wird die Aktivität von Nickel bezüglich der Hydrierung von Ethylen, Benzol und Butadien durch den Zusatz von Kupfer erhöht [2]. In der petrochemischen Industrie haben bimetallische Systeme, die zwei aktive Komponenten enthalten, große Bedeutung erlangt. Beim katalytischen Reforming haben auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerte Pt/Re-, Pt/Sn- und Pt/Ir-Katalysatoren wegen ihrer höheren Aktivität und längeren Lebensdauer die herkömmlichen monometallischen Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ersetzt [1].

Es ist daher äußerst wichtig, den Zustand der metallischen Komponenten zu charakterisieren und den Einfluß der zugesetzten Komponente auf die Eigenschaften des ursprünglich eingesetzten Metalls zu bestimmen.

Temperatur-Programmierte Reduktion

Die Temperatur-Programmierte Reduktion, im weiteren als TPR abgekürzt, ist eine Technik, die zur chemischen Charakterisierung von Feststoffen genutzt wird.

Diese Technik umfaßt die Reduktion eines Feststoffs durch ein Gas während gleichzeitig die Temperatur mit definierter Heizrate gesteigert wird.

In den allgemein verwendeten Apparaturen wird der Feststoff durch einen Wasserstoffstrom reduziert. Der bei der Reduktion auftretende Wasserstoffverbrauch wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet.

Ein typisches Reduktionsspektrum enthält ein oder mehrere Maxima im H₂-Verbrauch bei charakteristischen Temperaturen.

Jedes Maximum stellt einen unterschiedlichen Reduktionsprozeß dar, der einer einzelnen chemischen Komponente des Feststoffs zugeordnet werden kann. Die Position der Maxima im Spektrum ist u.a. bestimmt durch die chemische Natur der vorliegenden Komponente.

Die TPR-Spektren komplexer Feststoffe können eine Vielzahl von Details zeigen, die verschiedenste Reduktionsprozesse widerspiegeln. Sie haben sich daher als nützlich erwiesen als sogenannte „Fingerabdruck-Analysen“ zur schnellen Abschätzung der Richtigkeit von Feststoffzusammensetzungen.

Im Besonderen finden die TPR-Spektren Anwendung als Instrument zur Qualitätskontrolle bei der Präparation industrieller Katalysatoren.

Es handelt sich somit um eine hochempfindliche Technik, die nicht von einer spezifischen Eigenschaft des Katalysators abhängig ist, außer daß die zu untersuchende Spezies sich in einem reduzierbaren Zustand befinden muß.

Sie kann genutzt werden um

- die effektivsten Reduktionsbedingungen zu finden,
- Katalysatorphasen zu identifizieren und ihre Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial zu untersuchen,

- bimetallische Systeme zu charakterisieren, d.h. die Funktion einer zugesetzten Komponente zu untersuchen und/oder die Bildung von Metallegierungen nachzuweisen.

Obgleich viele analytische Techniken wie die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und andere spektroskopische Methoden ähnliche Aussagen liefern können, hat die TPR bei der Untersuchung fester Katalysatoren den Vorteil, daß sie die für den Einsatz wesentlichen chemischen und strukturellen Merkmale unter eben den Bedingungen widerspiegeln kann, welche der Katalysator in seinem industriellen Gebrauch erfährt, da die Analysebedingungen diesen angepaßt werden können.

Des weiteren haben folgende Faktoren zum Erfolg der TPR-Technik beigetragen:

- Die Empfindlichkeit ist so hoch, daß der Verbrauch weniger μmol Wasserstoff detektiert werden kann, so daß für die Erstellung eines Reduktionsspektrums nur wenige Milligramm der Probe erforderlich sind.
- Die aus einer Temperatursteuerung und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestehende Apparatur ist im Vergleich zu den entsprechend verwendeten Spektrometern wesentlich billiger.
- Die Apparatur ist relativ robust und durch seine minimalen Wartungsanforderungen ein ideales Werkzeug für die industrielle Anwendung [3].

Ziel der Arbeit

Alkylamine werden vielfach als Ausgangsstoffe in der Synthese wichtiger industrieller Zwischen- und Endprodukte verwendet.

Methylamine finden u.a. Anwendung in der Synthese von Pharmazeutika und Pestiziden. Ethylamine dienen, neben oben genannten Anwendungen, der Herstellung von Farbstoffen, Emulgatoren und Insektiziden. Propylamine werden bei der Produktion von Textil- und Lederbehandlungsmitteln verwendet. Höhere Alkylamine werden ebenfalls in der Synthese von

Farbstoffen, Emulgatoren, Pestiziden und Pharmazeutika, sowie weiterer Spezialprodukte eingesetzt [4].

Die Aminierung von Alkoholen zur Synthese von aliphatischen Aminen kann heterogen katalysiert an Metallträgerkatalysatoren durchgeführt werden.

Für die Aminierung von Ethanol haben sich Trägerkatalysatoren der Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer als besonders aktiv erwiesen [5]. Die Aktivität der Metalle bezüglich dieser Reaktion nimmt in der Reihenfolge Kobalt, Nickel, Kupfer ab.

Die Ethanolamine sind technisch wichtige Produkte, die als Lösungsmittel, Lösungsmittelkomponenten und Korrosionsschutzmittel Anwendung finden. Sie dienen zur Herstellung von Emulgatoren und als Bestandteile in Seifen und Cremes. Des weiteren können sie als schwache Basen in der technischen Gasreinigung zur Entfernung saurer Gase, wie H_2S und CO_2 , verwendet werden [6, 7].

Die Aminierung von Ethylenglykol zur Synthese von Ethanolamin kann mit den von Sewell et al. [5] vorgestellten Metallträgerkatalysatoren durchgeführt werden, doch ist die Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes gering.

Zur Optimierung der Aktivität eines Katalysators bezüglich Ausbeute und Selektivität sind genaue Kenntnisse über das Vorliegen des katalytisch aktiven Metalls auf der Trägeroberfläche notwendig.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit das Reduktionsverhalten von mono- und bimetalischen Trägerkatalysatoren der Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer mittels Temperatur-Programmierter Reduktion untersucht.

Die Aktivierung von Metallkatalysatoren erfolgt durch die Reduktion der bei der Katalysatorherstellung gebildeten Metalloxide zum katalytisch aktiven Metall. Da diese Aktivierung im allgemeinen bei Temperaturen bis 500°C durchgeführt wird, lag bei den Untersuchungen zum Reduktionsverhalten besondere Aufmerksamkeit auf der Reduzierbarkeit der Katalysatoren in diesem Temperaturbereich.

2 Literaturübersicht

2.1 Thermodynamik

Die Reaktion zwischen einem Metalloxid (MO) und Wasserstoff, die zur Bildung des Metalls (M) und Wasser führt, kann durch eine allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:



Die Freie Enthalpie der Metalloxid-Reduktion ΔG wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Die Reduktion ist nur dann thermodynamisch möglich, wenn die freie Enthalpie (ΔG) der Reduktion negativ ist. Dies ist der Fall für negative ΔG^0 -Werte oder wenn der Partialdruck des Wasser sehr gering ist, so daß der Term $RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ große negative Werte annimmt.

Die freien Standardreaktionsenthalpien einiger Metalloxide ist in Abbildung 2-1 als Funktion der Temperatur dargestellt.

Wie aus der Abbildung zu entnehmen, ist die Reduktion für einige Metalloxide thermodynamisch nicht begünstigt. Doch ist es möglich durch ausreichende Herabsetzung des Wasser-Partialdrucks (z.B. durch Steigerung der Durchflußgeschwindigkeit des Reduktionsgases) zu erreichen, daß der Term $RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$

so große negative Werte annimmt, so daß sich trotz eines positiven ΔG^0 -Wertes eine insgesamt negative freie Reaktionsenthalpie ergibt. So ist es möglich auch TPR-Spektren von Vanadium, Chrom und Zinn zu erhalten [8].

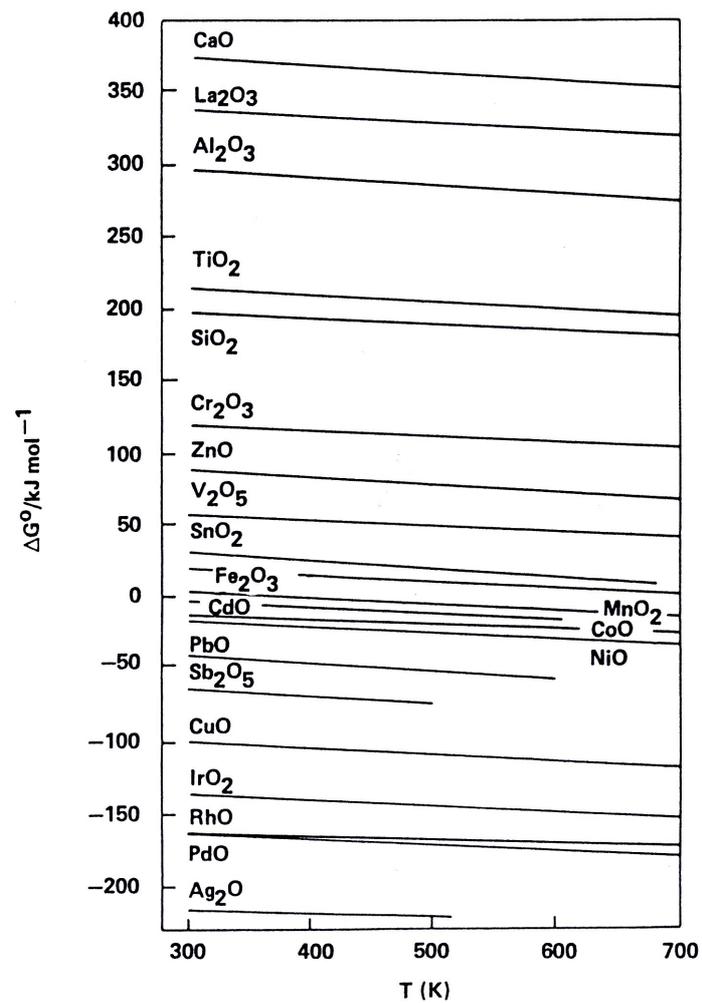


Abbildung 2-1: Änderung der freien Standardenthalpie als Funktion der Temperatur für den Prozeß der Metalloxid-Reduktion [8].

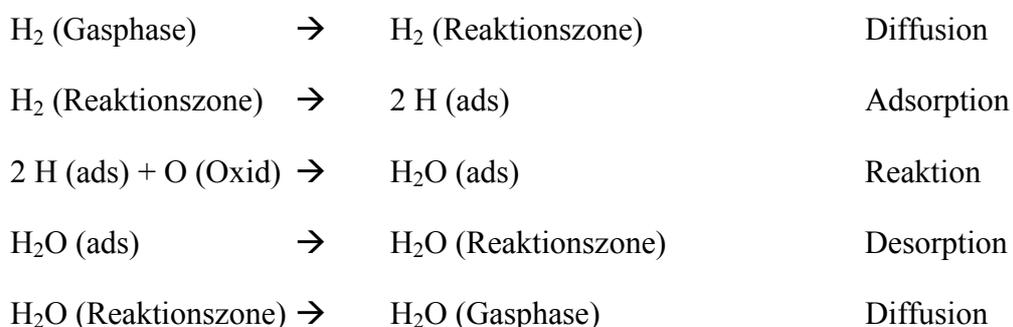
2.2 Reduktionsmechanismen

Eine Gas-Feststoff-Reaktion, wie die Reduktion eines Oxides durch Wasserstoff, ist ein Beispiel für eine topochemische Reaktion [9].

Das charakteristische Merkmal einer topochemischen Reaktion ist die Tatsache, daß sie auf der Grenzfläche zwischen festem Edukt und festem Produkt stattfindet, in diesem Fall Metalloxid und reduziertes Metall, welche als Reaktionsgrenzfläche bezeichnet wird, im Gegensatz zu einer homogenen Reaktion, die im gesamten Volumen erfolgt.

Der Gesamtprozeß der Reduktion ist komplex. Er beinhaltet die Diffusion des Wasserstoffs zur Feststoffoberfläche und innerhalb der Feststoffporen, die Adsorption auf der Oberfläche, die eigentliche chemische Reaktion, die Desorption des entstehenden Wassers, sowie die interne und externe Diffusion des Wassers.

Der Reduktionsprozeß kann durch folgende chemische Gleichungen beschrieben werden:



Im Verlauf der Reaktion erfolgt eine Veränderung der Reaktionsgrenzfläche, die in Abhängigkeit von der „Art“ des reduzierbaren Feststoffs durch zwei verschiedene Mechanismen beschrieben werden kann.

Die Reduktion kann durch das *Nucleation-Modell* oder das *Contracting-Sphere-Modell* beschrieben werden [8, 9].

Beide Modelle basieren auf der Annahme einer direkten Reduktion kugelförmiger Oxidpartikel zum Metall in einem Wasserstoffstrom.

a) Nucleationsmodell

Die Reduktion wird als „Kristallbildungskontrolliert“ bezeichnet, wenn die Reduktionsgeschwindigkeit durch die langsame Bildung der ersten Kristalle des festen Produktes begrenzt wird.

Typischerweise beginnt in diesem Falle die Reaktion nach einer Induktionsperiode t_1 , wenn die ersten Sauerstoff-Ionen durch die Reduktion aus dem Kristallgitter des Oxids entfernt werden.

Sobald die Anzahl der so entstandenen Leerstellen einen kritischen Wert erreicht hat, erfolgt eine Umordnung des Gitters unter Bildung erster Metallkristalle.

Die Kontaktfläche zwischen den Metallkristallen und dem Metalloxid wird als die Reaktionsgrenzfläche betrachtet. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wächst kontinuierlich aufgrund der Vergrößerung der bereits gebildeten Kristalle und der Bildung neuer Kristalle.

In einem bestimmten Stadium der Reduktion sind die Metallkristalle auf der Oberfläche der Oxidpartikel zu solcher Größe angewachsen, daß sie sich zu berühren beginnen und eine das Oxidkorn bedeckende Schicht bilden. Daraus folgend setzt eine Verkleinerung der Reaktionsfläche ein bis das Oxid vollständig zum Metall reduziert wurde.

Dieses letzte Stadium des Reduktionsprozesses, in welchem die Reaktionsfläche schrumpft, während die Dicke der Metallschicht wächst, ist identisch mit dem Contracting-Sphere-Modell.

Abbildung 2-2 zeigt ein Schema des Modells sowie die typische S-förmige Kurve der Abhängigkeit des Umsetzungsgrades α von der Zeit und das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit ($d\alpha/dt$ -Diagramm).

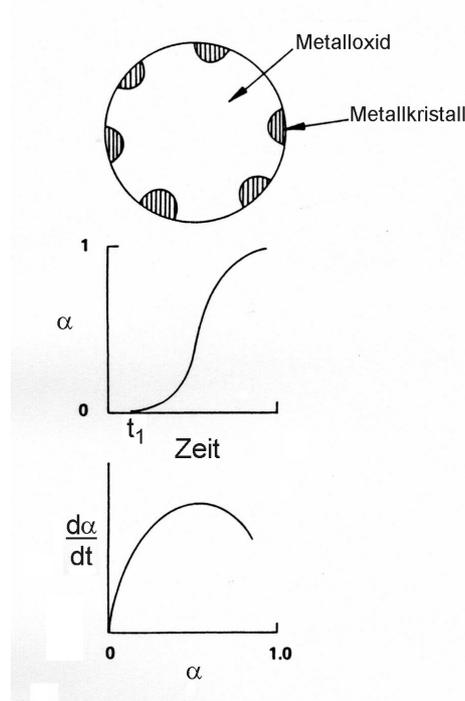


Abbildung 2-2: Metalloxyd-Reduktion nach dem Nucleation-Mechanismus [8].

b) Contracting-Sphere-Modell

In anderen Fällen nimmt die Reaktionsfläche kontinuierlich von Beginn der Reaktion an ab.

Dies ergibt sich aus einer sehr schnellen Kristallbildung, welche zu einer vollständigen Umhüllung des Oxidpartikels durch eine dünne Schicht des Produktes im ersten Augenblick der Reaktion führt. Die Reaktionsfläche nimmt dann im Verlauf der Reaktion, bei der das Substratkorn verbraucht wird, ab.

Abbildung 2-3 zeigt die Abnahme der Metall/Metalloxydgrenzfläche und den daraus resultierenden gekrümmten Verlauf der Kurve im α -t-Diagramm sowie die kontinuierliche Abnahme der Geschwindigkeit während der Reaktion ($d\alpha/dt$ -Diagramm).

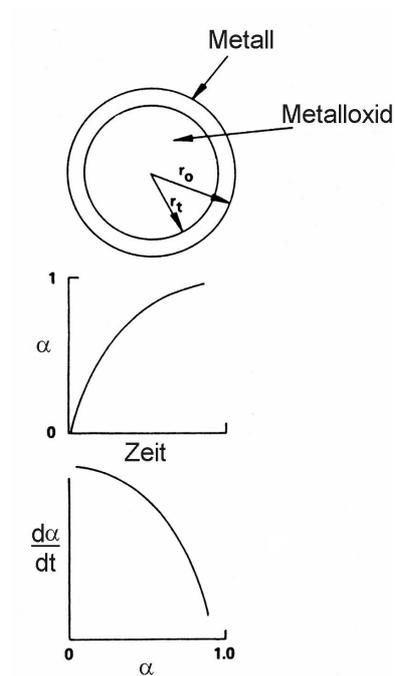


Abbildung 2-3: Metalloxid-Reduktion nach dem Contracting-Sphere-Mechanismus [8].

Metalloxide aufgebracht auf Trägermaterialien wie SiO_2 oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ können, verglichen mit den ungeträgerten Oxiden, ein anderes Reduktionsverhalten aufweisen. Die Reduktion kann, abhängig von den Oxid-Träger-Wechselwirkungen, gehindert oder gefördert werden. In anderen Fällen dient der Träger ausschließlich als dispergierendes Mittel für die aufbrachte Metallkomponente.

2.3 Einfluß experimenteller Parameter

Typische TPR-Merkmale, wie die einem Maximum im Reduktionsspektrum entsprechende Temperatur und die Gestalt dieser Spektren, werden durch die experimentellen Parameter H_2 -Konzentration, Durchflußrate, Heizrate und Menge reduzierbarer Probe stark beeinflusst.

Eine willkürliche Auswahl dieser Parameter führt dazu, daß ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse nicht möglich ist.

Bei Reduktionen, die über mehrere Schritte verlaufen, kann eine falsche Wahl der Meßbedingungen zum völligem Verlust der Auflösung der verschiedenen Maxima führen.

Monti und Baiker [10] stellten für die in einem Schritt ablaufende Reduktion von Nickeloxid fest, daß eine Steigerung der Heizrate eine Erhöhung der sogenannten Maximumstemperatur T_M , bei welcher die größte Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist, bewirkt. Eine Steigerung der H_2 -Konzentration im Reduktionsgas resultiert in einer Verringerung von T_M , wobei sich die Empfindlichkeit der Messung als umgekehrt proportional zur H_2 -Konzentration erwies. Änderungen der Durchflußrate oder der Probenmenge haben hingegen nur geringen Einfluß auf T_M .

Die erläuterten Effekte wurden von Bosch et al. [11] für die mehrstufige Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_3 bestätigt. Sie stellten fest, daß die Heizrate bei dieser Reduktion einen besonders starken Einfluß nicht nur auf die Reduktionstemperaturen, sondern vor allem auf die Form der Peaks hat. Hier führt eine zu gering gewählte Heizrate zu einer schlechten Auflösung der einzelnen Maxima.

Um starke Verzerrungen der TPR-Spektren zu verhindern und eine gute Auflösung zu erreichen, sowie eine Vergleichbarkeit verschiedener Messungen zu gewährleisten, ist somit die Auswahl geeigneter experimenteller Bedingungen unbedingt notwendig.

Monti und Baiker [10] definierten eine charakteristische Zahl K, welche diese Parameter in Beziehung zueinander setzt, und so die Auswahl entsprechender Werte erleichtert.

$$K = \frac{S_0}{F \cdot c_0} \quad (\text{Gl. 2-3})$$

S_0 = Menge reduzierbarer Probe (μmol)

F = Durchflußrate (ml min^{-1})

c_0 = H_2 -Anfangskonzentration ($\mu\text{mol ml}^{-1}$)

Für experimentell relevante Heizraten β zwischen 6 und 18 K min^{-1} sollte die Zahl K Werte zwischen 55s und 140s einnehmen.

Übersteigt der K-Wert durch eine große Probenmenge oder eine zu klein gewählte Durchflußrate den vorgeschlagenen Maximalwert, kann der H_2 -Verbrauch 100% erreichen oder sogar der Bedarf die zur Verfügung stehende Menge übersteigen, so daß sich ein flaches Plateau als Maximum ergibt.

Unterschreitet der K-Wert den vorgeschlagenen Minimalwert, kann eine genaue Detektion des sehr geringen H_2 -Verbrauchs nicht mehr sicher gewährleistet werden.

Malet und Caballero [12] modifizierten diesen K-Wert durch Einbeziehung der Heizrate. Sie definierten eine charakteristische Zahl P (Gleichung 2-4).

$$P = \frac{\beta \cdot S_0}{F \cdot c_0} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

Die Zahl P sollte Werte ≤ 20 K einnehmen.

2.4 Einfluß der Katalysatorpräparation

Die Herstellung eines Metallträgerkatalysators ist ein kompliziertes Verfahren. Es besteht aus vielstufigen chemischen und physikalischen Verfahrensschritten. Die Bedingungen bei diesen einzelnen Stufen haben einen entscheidenden Einfluß auf die Katalysatoreigenschaften. Katalysatoren müssen daher unter genau definierten und sorgfältig kontrollierten Reaktionsbedingungen hergestellt werden.

Das oberste Ziel der Präparation ist es, einen Katalysator herzustellen, bei welchem die aktive Phase (das Metall) in hoher Dispersität auf dem Katalysatorträger vorliegt, um eine große Oberfläche zu erhalten, und so eine hohe Katalysatoreffizienz.

Im allgemeinen werden Trägerkatalysatoren durch ein mehrstufiges Verfahren hergestellt:

- a) Verteilung der Ausgangskomponente über die Oberfläche des Trägers
- b) Trocknung und Kalzinierung des Katalysatorvorläufers
- c) Aktivierung der Metallkomponente durch Reduktion

2.4.1 Einfluß des Trägermaterials

Die Auswahl des Trägermaterials ist von großer Bedeutung bei der Gestaltung eines Metallträgerkatalysators.

Zu Beachten sind hierbei verschiedenste Parameter, wie Oberfläche, Porosität, mechanische Festigkeit, thermische und chemische Stabilität [1].

Bei den Metallträgerkatalysatoren bewirkt das Trägermaterial nicht nur eine hohe Dispersion der Metallpartikel, sondern es kommt auch zu Wechselwirkungen unterschiedlicher Art zwischen Metall und Träger, die durch zahlreiche physikalische und chemische Effekte verursacht werden.

Foger [1] definierte den Begriff der Metall-Träger-Wechselwirkung als direkten Einfluß des Trägers auf die chemisorptiven und katalytischen Eigenschaften der metallischen Phase, entweder durch Stabilisierung ungewöhnlicher Metallpartikelstrukturen, durch Änderung der elektronischen Eigenschaften durch Elektronentransferprozesse zwischen dem Metall und dem Träger oder durch chemische Bindungen zwischen diesen beiden Phasen.

Daraus resultierend zeigen Metalloxide auf als inert angesehenen Trägern wie SiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein im Vergleich zu den ungeträgerten Oxiden verändertes Reduktionsverhalten. Die Reduktion kann abhängig von den Metall-Träger-Wechselwirkungen gehindert (z.B. NiO) oder gefördert (z.B. CuO) werden [2].

Bond [13] schlug die Unterteilung der Metall-Träger-Wechselwirkungen entsprechend ihrer Stärke in drei Gruppen vor:

- a) schwache Metall-Träger-Wechselwirkungen (*engl. weak metal-support interactions WMSI*)
- b) mittlere Metall-Träger-Wechselwirkungen (*engl. medium metal-support interactions MMSI*)
- c) starke Metall-Träger-Wechselwirkungen (*engl. strong metal-support interactions SMSI*)

Nichtreduzierbare Trägermaterialien wie Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , wechselwirken gewöhnlich nur schwach durch van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der metallischen Komponente (WMSI). Der Träger fungiert in diesem Fall nur als dispergierendes Mittel.

Der MMSI-Zustand wird hauptsächlich bei Zeolithen beobachtet. Es handelt sich hierbei um elektrostatische Wechselwirkungen, die durch Elektronentransfer vom Metall zum Zeolith-Gerüst hervorgerufen werden.

Starke Metall-Träger-Wechselwirkungen findet sich bei teilreduzierbaren Trägermaterialien wie TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 . Es wird angenommen, daß drei verschiedene Effekte zur Bildung des SMSI-Zustandes beitragen. Durch eine Teilreduktion von Trägermaterial kann es zur Belegung eines Teiles der

Metalloberfläche mit Trägeroxid-Spezies kommen. Zum Beispiel wurden teilreduzierte TiO_x -Spezies ($x < 2$) auf der Platinoberfläche von Pt/ TiO_2 -Katalysatoren nachgewiesen [14].

Zusätzlich kann es zur Ausbildung chemischer Bindungen zwischen den Metallatomen der aufgebracht aktiven Komponente und den Trägermetallatomen an der Metall-Träger-Grenzfläche kommen, oder es können durch das Eindringen von Metallatomen in das Trägermaterial intermetallische Phasen gebildet werden [15].

Auch mit Al_2O_3 , SiO_2 und MgO als Träger wurden starke Metall-Träger-Wechselwirkungen beobachtet, dies nach Vorbehandlung des Katalysators bei hohen Temperaturen.

Die Temperaturen, die zur Bildung von SMSI-Zuständen nötig sind, wachsen in der Reihenfolge:



Der Umfang, in dem die katalytischen Eigenschaften durch Metall-Träger-Wechselwirkungen modifiziert werden, hängt also nicht allein vom Charakter des Trägers ab, sondern auch in nicht unerheblichem Maße von den Präparationsbedingungen [1].

Die Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger können zur Bildung von Metall-Aluminaten, bzw. -Silikaten führen [16]. Hierbei findet eine Diffusion einer chemischen Spezies in die Trägerphase statt (Festphasendiffusion). Beispiele für solche Reaktionen sind die Wechselwirkungen von Übergangsmetalloxiden wie NiO und Co_3O_4 mit Al_2O_3 -Trägern unter Bildung einer festen Lösung des Metalls in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder sogar der Spinelle NiAl_2O_4 bzw. CoAl_2O_4 .

Die Bildung dieser Kobalt-Aluminiumspezies wurde von Chin et al. [17] durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen.

Arnoldy et al. [18] beschrieben ebenfalls die Bildung von Oberflächenkomponenten durch das Eindringen von Co^{2+} -Ionen in das Al_2O_3 -Gitter, die als CoAl_2O_4 und Co_3AlO_6 identifiziert wurden, und die bei Temperaturen unterhalb von 800°C nicht reduzierbar sind. Dasselbe Phänomen wurde für bei hohen Temperaturen im Vakuum behandelte Co/SiO_2 -Katalysatoren beobachtet [19]. Hierbei entstehen Kobalt-Silikat-Spezies durch die Wanderung von Co^{2+} -Ionen in das SiO_2 -Gitter.

Lapidus et al. [20] untersuchten die Metall-Träger-Wechselwirkungen zwischen Kobalt und SiO_2 bzw. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial.

SiO_2 erwies sich, wie entsprechend der oben beschriebenen Reihenfolge erwartet, als weniger aktiv als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es zeigte sich beim SiO_2 nur eine sehr begrenzte Bildung von Kobalt-Oberflächenspezies und das Metall lag größtenteils als Co_3O_4 vor.

Sewell et al. [21] führten die Metall-Träger-Wechselwirkungen von Kobalt mit SiO_2 auf die Silanolgruppen zurück. Ein Vergleich von Co/SiO_2 -Katalysatoren, hergestellt unter Verwendung von Siliziumdioxid unterschiedlicher Oberflächen, und damit unterschiedlicher Anzahl Silanolgruppen, ergab eine Zunahme von Kobalt-Spezies mit steigender SiO_2 -Oberfläche, die erst bei hohen Temperaturen ($T > 500^\circ\text{C}$) reduziert werden können.

Der bedeutende Einfluß der Oberflächengröße auf die Ausbildung von schwer reduzierbaren Metallspezies wird durch die Untersuchungen von Roe [22] bestätigt, der den Einfluß verschiedener Trägermaterialien auf die Eigenschaften von Kobalt-Katalysatoren betrachtete. Er stellte fest, daß die oben angegebene Reihe bezüglich der starken Metall-Träger-Wechselwirkungen nur bei vergleichbaren Oberflächen gilt, sich bei entsprechend größerer Oberfläche von SiO_2 gegenüber TiO_2 aber sogar ins Gegenteil verkehren läßt.

2.4.2 Einfluß des Metallsalzes

Rosynek und Polanski [23] beschrieben, daß die Reduktionseigenschaften von Siliziumoxid-geträgerten Kobaltkatalysatoren durch das zur Präparation eingesetzte Metallsalz beeinflusst werden.

Die von ihnen verwendeten Salze, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zeigen stark unterschiedliche Reduktionsspektren, die auf verschieden starke Metall-Träger-Wechselwirkungen hinweisen.

Die Spektren des reinen CoCl_2 , des $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ und des kalzinierten Katalysators sind bezüglich ihrer Form identisch. Es liegen keine Kobalt-Träger-Wechselwirkungen vor. Das Spektrum des kalzinierten Katalysators ist auch bezüglich des Temperaturbereiches fast identisch dem Spektrum von Co_3O_4 , so daß wahrscheinlich ist, daß bei der Zersetzung von CoCl_2 ausschließlich Co_3O_4 gebildet wird.

Die Spektren von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ und $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{SiO}_2$ weisen dagegen starke Veränderungen sowohl der Form der Profile als auch des Temperaturbereichs gegenüber den ungeträgerten Salzen auf, was auf starke Wechselwirkungen mit dem Träger hinweist. Dies zeigt sich auch darin, daß die Reduktion in mehreren Schritten erfolgt, was auf die Bildung verschiedener Kobalt-Spezies schließen läßt.

Der Vergleich der Lage der Reduktionsmaxima mit dem Co_3O_4 ergibt, daß Co_3O_4 bei der Kalzinierung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ als wahrscheinlichstes Produkt, bei der Kalzinierung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{SiO}_2$ dagegen nicht gebildet wird.

Diese Untersuchungen wurden von Sewell et al. [21] ergänzt, die für $\text{CoSO}_4/\text{SiO}_2$ analog zu $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ vernachlässigbar kleine Wechselwirkungen zwischen dem Träger und dem Metallsalz feststellten.

2.4.3 Einfluß der Trocknungs- und Kalzinierungsbedingungen

Die Trocknung wird gewöhnlich bei milden Temperaturen zwischen 80 und 200°C durchgeführt und dient der Entfernung des zur Imprägnierung verwendeten Lösungsmittels.

Der Einfluß des Trocknens auf die räumliche Verteilung der Metallkomponente muß besonders beachtet werden, wenn die Wechselwirkungen zwischen der Metallkomponente und dem Träger schwach sind.

Im Falle schwacher Metall-Träger-Wechselwirkungen kommt es während der Trocknung häufig zu einer Umverteilung der Metallkomponente [1].

Sewell et al. [21] zeigten, daß die Verlängerung der Trocknungszeit zu einer Abnahme der Kobalt-Spezies führt, die erst bei Temperaturen größer 600°C reduziert werden können. Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur bewirkte denselben Effekt.

Die Kalzinierung des Katalysatorvorläufers wird in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen, die etwas oberhalb der späteren Einsatztemperatur liegen, durchgeführt. Es entstehen durch die Zersetzung der metallischen Ausgangskomponente Oxide als Katalysatorvorstufen, die dann noch zum Metall reduziert werden müssen.

Des weiteren können zahlreiche Folgeprozesse eintreten, die den Katalysator verändern, z.B. Bildung neuer Komponenten durch Festkörperreaktionen zwischen Metall und Träger, Beeinflussung der Porenstruktur und der mechanischen Eigenschaften.

Es finden somit folgende Umwandlungsschritte statt:

- a) Die Zerstörung der Ausgangskomponente unter Bildung von Metalloxiden
- b) Reaktionen der gebildeten Oxide oder der noch vorhandenen Ausgangsverbindung mit dem Träger

Die Kalzinierung hat hierdurch großen Einfluß auf die Reduzierbarkeit des Metalls sowie auf die Metalldispersion.

Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur führt oftmals zur verstärkten Bildung von Metallspezies, die nicht oder erst bei sehr hohen Temperaturen reduziert werden können [18, 20, 21]. Der Grad der Metallreduktion nimmt somit mit steigender Kalzinierungstemperatur ab.

Sewell et al. [21] erklärten dies durch eine Festphasenreaktion zwischen Oberflächen-Kobalt-Spezies und dem SiO_2 -Träger.

Arnoldy et al. [18] beobachteten die Vergrößerung der CoAl_2O_4 -Phase mit zunehmender Kalzinierungstemperatur.

2.4.4 Einfluß von Promotoren

Dotierte Metalle oder bimetallische Materialien sind von wachsender Bedeutung, da die zugesetzte Komponente fördernd auf die katalytische Aktivität oder andere Eigenschaften des Metalls wirken kann.

Gentry et al. [24] stellten fest, daß durch den Zusatz eines Promotors die Aktivierungsenergie für die Reduktion nicht signifikant absenkt wird.

Daraus folgt, daß der Grund für die Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit die Erhöhung des präexponentiellen Faktors sein muß. Dies kann auf zwei Wegen erfolgen:

- **direkt** durch die Steigerung der Anzahl der Kristallwachstumszentren, hervorgerufen durch die bevorzugte Reduktion des zugesetzten Metalls
- **indirekt** durch die Erzeugung hoher Konzentrationen aktivierten Wasserstoffs.

Als besonders gute Promotoren haben sich die Metalle der 8. Nebengruppen erwiesen.

Ein Vergleich mit Metallen anderer Nebengruppen, die ebenfalls eine Reduktionsförderung bewirken, wie besonders die Elemente der 1.

Nebengruppe, zeigt, daß die Metalle der 8. Nebengruppe die Reduktion in wesentlich stärkerem Umfang fördern.

Gentry et al. [24] schlossen hieraus, daß die direkte Förderung durch beide Metallgruppen erfolgt, die indirekte zusätzlich durch die Metalle der 8. Nebengruppe.

Diese haben die Fähigkeit Wasserstoff dissoziativ zu adsorbieren. Der so entstandene atomare Wasserstoff ist wesentlich aktiver als der molekulare, woraus höhere Reduktionsgeschwindigkeiten resultieren.

Als Mechanismus wird eine dissoziative Adsorption des Wasserstoffs an reduzierten Additivpartikeln gefolgt von einem Wasserstoff-Spillover zum Metalloxid vorgeschlagen.

Als Spillover bezeichnet man den Transport einer aktiven Spezies, die auf einer ersten Oberfläche adsorbiert oder gebildet wurde, zu einer anderen Oberfläche, auf der die aktive Spezies nicht unter denselben Bedingungen adsorbiert oder gebildet werden kann [25].

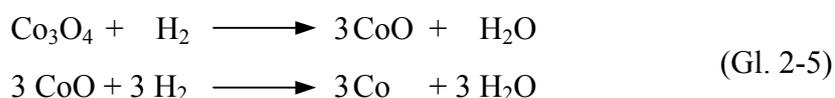
Dieser Mechanismus wurde ebenfalls von Nowak et al. [26] zur Erklärung des Einflusses von Platin- oder Palladiumadditiven auf die Reduktion von Nickel-Katalysatoren beschrieben.

2.5 Überblick über die untersuchten Systeme

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die aus der Literatur bekannten Ergebnisse über das Reduktionsverhalten von Trägerkatalysatoren bezüglich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallkatalysatoren gegeben werden.

2.5.1 Kobalt

Das Reduktionsspektrum von Kobaltoxid Co_3O_4 weist zwei Maxima im Reduktionsgasverbrauch auf. Das erste Maximum bei ca. 320°C wird gemäß Gleichung 2-5 durch die Reduktion der Co^{3+} - zu Co^{2+} -Ionen hervorgerufen, das zweite bei ca. 390°C durch den Übergang von Co^{2+} -Ionen zu metallischem Co^0 [3]. Der gesamte Reduktionsprozeß ist bis 500°C vollständig abgelaufen.



Dieser zweistufige Reduktionsmechanismus wird bestätigt durch den Wasserstoffverbrauch, der dem ersten Maximum zugeschrieben werden kann, welcher in Übereinstimmung mit Gleichung 2-5 25% des Gesamtverbrauchs beträgt [21].

Über das Reduktionsverhalten von Kobaltträgerkatalysatoren existiert in der Literatur im Vergleich zu den Nickel- und Kupfersystemen eine große Vielzahl von ausführlichen Studien. Dies äußert sich darin, daß der Einfluß der verschiedenen präparativen Parameter in Kapitel 2.4 vielfach am Beispiel von Kobaltkatalysatoren erläutert wurde.

Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle die aus der Literatur bekannten Ergebnisse nur kurz basierend auf einer das Co/SiO_2 -System untersuchenden

umfangreichen TPR-Studie von Sewell et al. [21] und einer das Co/Al₂O₃-System behandelnden Untersuchung von Arnoldy et al. [18] dargestellt werden.

Durch die Auftragung eines Kobaltsalzes auf einen SiO₂-Träger wird das Reduktionsverhalten stark verändert. Die Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorhandenem Kobaltoxid wird aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem Kobaltoxid und dem Trägermaterial zu höheren Temperaturen verschoben, ist aber auch hier bis 500°C abgeschlossen. Die Wechselwirkungen zwischen dem Träger und der Kobaltkomponente führen außerdem zur Bildung von schwer reduzierbaren Kobaltspezies, die als Kobalt-Hydrosilikate und Oberflächenkobaltsilikate identifiziert wurden.

Die Ausbildung dieser Kobaltspezies ist abhängig von dem aufgebrachteten Kobaltsalz, den Trocknungs- und Kalzinierungsbedingungen und der Oberfläche des verwendeten Kieselgels (siehe Kapitel 2.4.1 - 2.4.3).

Hierbei konnten Sewell et al. [21] feststellen, daß die Ausbildung von Metall-Träger-Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom verwendeten Metallsalz in der Reihenfolge CoSO₄/CoCl₂ < Co(NO₃)₂ < Co(CH₃COO)₂ zunimmt. Die Erhöhung der Trocknungstemperatur und Trocknungszeit führten zu einer Abnahme der schwer reduzierbaren Kobaltspezies, die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur hingegen zu einer Zunahme dieser Spezies.

Die Bildung dieser Kobaltspezies führten Sewell et al. auf die Reaktion des aufgebrachteten Kobaltsalzes mit den Silanolgruppen des SiO₂-Trägers zurück, wodurch die Zunahme schwer reduzierbarer Spezies mit steigender Oberflächengröße erklärt werden konnte [21].

Auch die Auftragung eines Kobaltsalzes auf einen Aluminiumoxidträger führt zu einer Veränderung des Reduktionsverhaltens gegenüber dem ungeträgerten Kobaltoxid. Die Reduktion des auf dem Trägermaterial vorliegenden Kobaltoxids wird durch das Trägermaterial kaum beeinflusst. Es ist jedoch ein starker Zuwachs an Kobaltspezies zu verzeichnen, die erst bei hohen Temperaturen reduziert werden können. Die Wechselwirkungen zwischen

Trägermaterial und Kobaltkomponente können zur Bildung von CoAl_2O_4 - und Co_3AlO_6 -Phasen, durch das Eindringen von Co^{2+} -Ionen in das Al_2O_3 -Gitter, führen. Arnoldy et al. konnten zeigen, daß eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur zu einer Vergrößerung der CoAl_2O_4 -Phase führt [18].

2.5.2 Nickel

Die Reduktion von Nickeloxid NiO erfolgt gemäß Gleichung 2-6 in einem Schritt.



Das Reduktionsspektrum weist ein Maximum bei ca. 330°C auf, daß dem Prozeß der Reduktion der Ni^{2+} -Ionen zu Ni^0 entspricht [2].

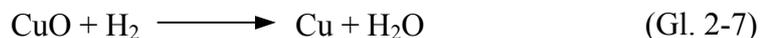
Robertson et al. [2] stellten fest, daß dieser Reduktionsschritt bei SiO_2 -geträgerten Nickelkatalysatoren erst bei höherer Temperatur, $T_M = 410^\circ\text{C}$, erfolgt. Das erhaltene Reduktionsspektrum weist ein breites Maximum auf, daß dem auf der Trägeroberfläche vorliegendem Nickeloxid zugeordnet wird.

Diese Hinderung der Reduktion wurde auf Wechselwirkungen zwischen dem Trägermaterial und dem darauf vorliegendem Nickeloxid zurückgeführt. Hiermit übereinstimmend stellten Sewell et al. [27] fest, daß bis zu einer Temperatur von 500°C nur noch 74% des aufgetragenen Nickels reduziert werden konnten, wohingegen die Reduktion von ungeträgertem Nickeloxid bis 500°C vollständig abgelaufen ist.

Holm et al. [16] erklärten die schwierigere Reduktion des SiO_2 -geträgerten Nickel durch die Bildung von Nickel-Silikatspezies.

2.5.3 Kupfer

Für die Reduktion von Kupfer(II)-Oxid CuO erwartet man gemäß Gleichung 2-7 ein einzelnes Maximum im Reduktionsgasverbrauch.



Verschiedene Arbeiten zeigten, daß die Reduktion von Kupfer(II)-Oxid zu Kupfer in einem einzigen Reaktionsschritt, dem Übergang von Cu^{2+} -Ionen zu Cu^0 , erfolgt [2, 24]. Das Reduktionsspektrum weist einen scharfen Peak im Temperaturbereich von ca. 250°C bis 480°C mit einem Maximum bei ca. 350°C auf.

Bei der Aufnahme von TPR-Spektren von Kupferoxid wird jedoch oftmals eine starke Verzerrung dieses Reduktionspeaks beobachtet oder sogar das Auftreten eines Doppelpeaks. Fierro et al. [28] zeigten, daß zum Erhalt korrekter experimenteller Ergebnisse im Falle des Kupfers besondere Aufmerksamkeit auf die Wahl der experimentellen Parameter gelegt werden muß. Die Einhaltung des von Monti und Baiker [10] definierten Wertebereichs für den K-Wert reicht dafür in diesem Falle nicht aus, sondern der gewünschte K-Wert muß durch eine bestimmte Art der Kombination der einzelnen Parameter erreicht werden.

Setzt man, um niedrige K-Werte zu erreichen ($K = 65\text{s}$), eine sehr geringe Menge Kupferoxid ein, so liegt diese Menge gut verteilt auf der Quarzwolle im Reaktor vor, wodurch der größte Teil der Oberfläche unbedeckt ist.

Das Auftreten eines Doppelpeaks kann dadurch erklärt werden, daß beim Beginn der Reduktion zunächst sehr kleine, sich nicht berührende Partikel metallischen Kupfers gebildet werden. Aufgrund der geringen Sublimationsenergie des Kupfers besitzen diese Partikel beim weiteren Ansteigen der Temperatur während des TPR-Prozesses genug Energie, um zu sublimieren. Diese These wird durch die Beobachtung eines Spiegels aus

metallischem Kupfer an der Reaktorwand nach Ablauf der TPR-Messung gestützt.

Die sublimierten Kupferpartikel bedecken die Reaktorwand und bilden einen Kupferfilm auf den noch unreduzierten Kupferoxidpartikeln. Die Reduktion dieser Kupferoxidpartikel wird nun durch die zunächst erfolgende Diffusion des Wasserstoffs durch den Kupferfilm verzögert. Es erscheint ein zweiter Reduktionspeak bei höheren Temperaturen und das TPR-Spektrum zeigt eine Doppelppeakform.

Das Auftreten dieses Doppelppeaks wird bei gleichem K-Wert ($K = 65s$) nicht beobachtet, wenn dieser K-Wert durch die Kombination einer größeren Einwaage und einer entsprechend höheren Durchflußgeschwindigkeit erreicht wird. Durch die größere Einwaage liegen die Partikel dichter nebeneinander vor, so daß die Reduktion zur Bildung größerer Kupferpartikel führt, deren Energiegehalt zur Sublimation nicht ausreicht.

Fierro et al. [28] beobachteten das Auftreten einer Doppelppeakform ebenfalls beim Vorliegen von K-Werten oberhalb des von Monti und Baiker [10] definierten Maximalwert von $K = 140s$.

In diesem Fall kann die Beobachtung aufgrund der zum Erhalt eines solchen K-Wertes hohen Einwaage nicht durch Sublimationseffekte erklärt werden. Der Erhalt eines anomalen TPR-Spektrums ist durch das Zusammenfallen des Reduktionsprozesses mit einem Adsorptions-Desorptions-Prozess zu erklären.

An der Oberfläche des durch die Reduktion gebildeten metallischen Kupfers kann Wasserstoff adsorbiert werden. Es wird somit ein größerer Wasserstoffverbrauch gemessen, als zur Reduktion des Kupferoxids verwendet wird. Bei einer Temperatur von ca. $300^{\circ}C$ erfolgt die Desorption des Wasserstoffs. Die freigesetzte Wasserstoffmenge führt zu einer scheinbaren Abnahme des Wasserstoffverbrauchs. Die Reduktion des noch vorhandenen Kupferoxids ist bei dieser Temperatur jedoch noch nicht vollständig abgelaufen, so daß es zu einem erneuten Anstieg des Wasserstoffverbrauchs kommt. Der beobachtete Doppelppeak ist daher nicht auf zwei verschiedene Reduktionsprozesse zurückzuführen, sondern es handelt sich vielmehr um ein

einzelnes Maximum, welches durch ein inverses Maximum, welches durch die Wasserstoffdesorption hervorgerufen wird, überlagert ist.

Das TPR-Spektrum von SiO_2 -geträgertem Kupfer weist ein Maximum im Temperaturbereich unterhalb von 500°C auf, welches der Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorliegendem Kupfer(II)-Oxid zugeordnet werden kann [2]. Die Reduktion des Kupferoxids wird durch das Trägermaterial gefördert, die Maximumtemperatur beträgt ca. 300°C . Robertson et al. [2] führten dies darauf zurück, daß das Trägermaterials im Falle des Kupferoxids einzig eine Erhöhung der Dispersion der vorliegenden Oxidpartikel bewirkt. Wechselwirkungen zwischen Metallkomponente und Trägermaterial, die zur Bildung von schwerreduzierbaren Metallspezies führen, wurden von Robertson et al. [2] nicht beobachtet.

Van der Grift et al. [29] beschrieben das Auftreten eines zweiten Maximums mit geringerer Intensität, welches gegenüber dem ersten Peak um etwa 30°C zu höheren Temperaturen verschoben ist. Durch Vergleichsspektren von natürlich vorkommenden Kupferhydrosilikaten konnte festgestellt werden, daß keines der Maxima im Spektrum des Cu/SiO_2 -Katalysators auf entsprechende Silikatspezies zurückzuführen ist. Beide Peaks können der Reduktion von geträgertem Kupferoxid zugeordnet werden, der Peak bei niedrigerer Temperatur kleineren, der bei höherer Temperatur größeren Oxidpartikeln.

Gentry et al. [30] beschrieben dagegen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen das Auftreten eines weiteren Maximums bei ca. 530°C , welches der Reduktion einer Kupfersilikatspezies zugeordnet wird. Die Menge dieses Silikates steigt unterhalb von 2 Gew.-% Kupfer linear mit der Beladung an. Oberhalb dieser Beladung wächst die Silikatmenge langsamer und erreicht bei einer Kupferbeladung von 4 Gew.-% einen Grenzwert. Bei weiterer Steigerung der Beladung liegt sämtliches zusätzliches Kupfer als Kupferoxid vor. Unterhalb von 2% liegen Kupferoxid und Kupfersilikat in gleichen Mengen vor. Gentry et al. deuten dies als einen Gleichgewichtszustand zwischen Kupferoxid, SiO_2 und Kupfersilikat.

3 Experimenteller Teil

3.1 Überblick über die untersuchten Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Trägerkatalysatoren der Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer untersucht.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildete die Untersuchung verschiedener Kobalt-Systeme.

Ausgehend vom Kobaltchlorid als Ausgangskomponente wurde eine Reihe von Kobaltkatalysatoren mit Kieselgel als Trägermaterial und verschiedenen Metallbeladungen hergestellt und mittels TPR untersucht.

Des Weiteren wurde das Trägermaterial variiert. Eingesetzt wurde neben Kieselgel ein saures und ein basisches Aluminiumoxid, sowie ein Gemisch aus Kieselgel und Zirkoniumdioxid.

Eine weitere Messung wurde mit einem aus Kobaltnitrat auf Kieselgel hergestellten Katalysator durchgeführt.

Die Untersuchung des Nickelsystems bestand in der Herstellung und Charakterisierung eines 10 Gew.-% Nickelkatalysators mit Kieselgel bzw. einem Gemisch aus Kieselgel und Zirkoniumdioxid als Trägermaterial.

Die Untersuchungen bezüglich des Kupfersystems beschränkten sich auf zwei 10 Gew.-% Cu/SiO₂-Katalysatoren.

Zur Interpretation der erhaltenen Reduktionsspektren dieser Trägerkatalysatoren wurden die Reduktionsspektren der entsprechenden Vollkatalysatoren zum Vergleich herangezogen. Bei diesen handelt es sich um die Metalloxide Co₃O₄, NiO und CuO.

3.2 Katalysatorpräparation

Die verwendeten Metallträgerkatalysatoren wurden durch die Methode der Tränkung aus überstehender Lösung hergestellt.

Als Metallsalze wurden $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (p.A., Riedel-de Haën),

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (p.A., Riedel-de Haën), $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (p.A., Acros Organics) und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (p.A., Fluka) verwendet.

Diese Metallsalze wurden in Form wäßriger Lösungen auf die Oberfläche des Trägers aufgebracht. Es folgte eine Trocknung und Kalzinierung des so erhaltenen Katalysatorvorläufers.

Zur Präparation des aus Kobaltnitrat hergestellten 10 Gew.-% Co/SiO_2 -Katalysators wurde die benötigte Menge $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ abgewogen und in Wasser gelöst auf das Trägermaterial aufgebracht. Das Kobaltnitrat ist jedoch stark hygroskopisch, so daß eine exakte Wägung sich als unmöglich erwies. Die genaue Metallbeladung des imprägnierten Katalysators ist daher in diesem Fall nicht bekannt.

Verwendung von Präparationslösungen

Aufgrund des hygroskopischen Charakters aller verwendeten Salze wurden daher im weiteren Metallsalzlösungen mit bekanntem Metallgehalt zur Präparation eingesetzt.

Dazu wurden zunächst wäßrige Lösungen der entsprechenden Metallsalze hergestellt. Die jeweilige Metallionenkonzentration wurde komplexometrisch durch Titration mit einer 0,0101 molaren EDTA-Lösung (Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz, Aldrich) gegen Murexid (Aldrich) als Indikator gemäß Literatur [31] bestimmt.

Die Konzentrationen der hergestellten Präparationslösungen sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

Tabelle 3-1: Metallionenkonzentrationen der Präparationslösungen

Lösung	Metallsalz	Konzentration in mmol/ml
Lösung Nr.1	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,6868
Lösung Nr.2	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,6464
Lösung Nr.3	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,6599
Lösung Nr.4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0,2828

Die Katalysatorpräparation

Entsprechend der gewünschten Katalysatorbeladung wurde die erforderliche Menge der Präparationslösung abgemessen und, um bei der Trocknung für identische Bedingungen zu sorgen, die Lösung mit soviel destilliertem Wasser aufgefüllt, daß das Lösungsvolumen (in ml) etwa der dreifachen Menge Trägermaterial (in g) entsprach. Zu dieser Lösung wurde das Trägermaterial zugegeben und 4 bis 5 h in einem offenen Erlenmeyerkolben bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension bei 120°C im Trockenschrank 15,5 h getrocknet.

Die erhaltenen Katalysatoren wurden jeweils 1 h bei 500°C im Muffelofen kalziniert. Durch die Kalzinierung wurden die metallischen Ausgangskomponenten unter Bildung von Metalloxiden und weiterer Metallspezies zersetzt.

Zur Herstellung der Kupferkatalysatoren wurde Kupfernitrat als Ausgangskomponente gewählt, da Kupferchlorid im Gegensatz zu den verwendeten Kobalt- und Nickelchloriden nicht durch Kalzinierung auf der Trägeroberfläche in das Kupferoxid umgesetzt werden kann. Im Falle des Kupfer(II)-Chlorids bildet sich bei der Zersetzung zunächst unter Abgabe von Chlor das leicht flüchtige Kupfer(I)-Chlorid, das erst in einem zweiten Schritt in das Kupfer(II)-Oxid überführt wird [32].

Zur Herstellung der bimetallichen Kobalt-Nickel-Katalysatoren wurden die entsprechend notwendigen Mengen der Präparationslösungen zusammengegeben, danach die Präparation wie oben beschrieben durchgeführt.

Für die Präparation des bimetallichen Kobalt-Kupfer-Katalysators wurden als metallische Ausgangskomponenten das Kobaltchlorid und das Kupfernitrat verwendet.

Um zu überprüfen, ob die Mischung zweier Salze mit verschiedenen Anionen Auswirkungen auf das Reduktionsverhalten des Katalysator zeigt, wurden bei der Herstellung des gemischten Kobalt-Kupfer-Katalysators zwei verschiedenen Methoden verwendet. Im ersten Fall wurde zunächst nur eine Komponente nämlich das Kobaltchlorid in oben erläuteter Weise auf das Trägermaterial aufgetragen. Nach der Trocknung wurde der so erhaltene Katalysatorvorläufer 5 h bei 500°C im Muffelofen kalziniert. In einem zweiten Schritt wurde dieses Produkt zu der entsprechenden Menge Kupfernitrat-Lösung gegeben, und das Verfahren der Katalysatorpräparation in üblicher Form wiederholt.

Im zweiten Fall wurden die beiden Salzlösungen direkt zusammengegeben und die entstandene Mischung als Präparationslösung verwendet, so daß hier die Katalysatorherstellung wie bei den monometallichen Katalysatoren, bzw. den bimetallichen Kobalt-Nickel-Katalysatoren in einem Schritt erfolgte.

Die jeweils eingesetzten Mengen der Präparationslösungen und Trägermaterialien sowie die genauen Präparationsbedingungen sind Anhang A zu entnehmen.

Die Metalloxide Co_3O_4 , NiO und CuO , deren Reduktionsverhalten zur Interpretation der erhaltenen Reduktionsspektren der Trägerkatalysatoren herangezogen wurden, wurden durch Erhitzen der entsprechenden Nitrats im Muffelofen für 5 h bei 500°C hergestellt.

Zur Charakterisierung durch Temperatur-Programmierte Reduktion wurden die Katalysatoren in der Siebfraction von 200 bis 315 μm eingesetzt. Zur Herstellung der gewünschten Siebfraction wurden die Proben unter einem Druck von $50 \text{ kp/cm}^3 = 4905 \text{ kPa}$ ($1 \text{ kp/cm}^3 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Pa}$) verpreßt, zerkleinert und anschließend gesiebt.

Die verwendeten Trägermaterialien

Als Trägermaterialien dienten Kieselgel Davisil Typ 646 (99 +%, 35-60 mesh, 150 \AA , Aldrich), saures γ -Aluminiumoxid (Aluminiumoxid S, sauer, superaktiv, 70-290 mesh, 200 m^2/g , Riedel-de Haën) und basisches γ -Aluminiumoxid (Aluminiumoxid 90 aktiv, basisch, 70-230 mesh, Merck).

Im Falle der $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Träger wurde Zirkonylchlorid Octahydrat (puriss. p.a. >99,0%, Fluka) in entsprechender Menge in der wäßrigen Metallsalzlösung gelöst, dann entsprechend oben erläuteter Vorgehensweise das Kieselgel zugegeben. Aus dem Zirkonylchlorid bildete sich bei der Kalzinierung das Zirkoniumdioxid ZrO_2 [33].

Entsprechend der durch den hygroskopischen Charakter der verwendeten Salze hervorgerufenen Problematik der ungenauen Einwaage aufgrund des unbekanntem Wassergehalts, bildet auch der Wassergehalt der verwendeten Trägermaterialien eine Fehlerquelle bei der Herstellung von Trägerkatalysatoren mit genau bekannter Metallbeladung.

Für das Kieselgel wurde daher eine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt. Dafür wurden zunächst von drei Porzellantiegel die Leergewichte bestimmt, danach das SiO_2 in Mengen von etwa 150 mg in die Tiegel eingewogen. Die drei Tiegel mit dem SiO_2 wurden 5 h bei 150°C getrocknet und danach zum Abkühlen in einen Exsikkator gestellt.

nach 30 min wurde zum ersten Mal das Gewicht bestimmt und der Gewichtsverlust berechnet. Die Tiegel wurden im Abstand von 30 min bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Es ergab sich ein Wassergehalt von 2,01%, der

bei der Einwaage des Trägermaterials entsprechend berücksichtigt wurde. Die Meßdaten sind Anhang B zu entnehmen.

Für die Al_2O_3 -Träger wurde keine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt, da aufgrund der Herstellerangabe der Aktivitätsstufe 1 ein Wassergehalt von 0% angenommen werden konnte.

3.3 TPR-Apparatur

Die Untersuchungen der Katalysatoren durch Temperatur-Programmierte Reduktion wurden mittels der in Abbildung 3-1 schematisch dargestellten Apparatur (Firma Raczek Analysentechnik GmbH) durchgeführt.

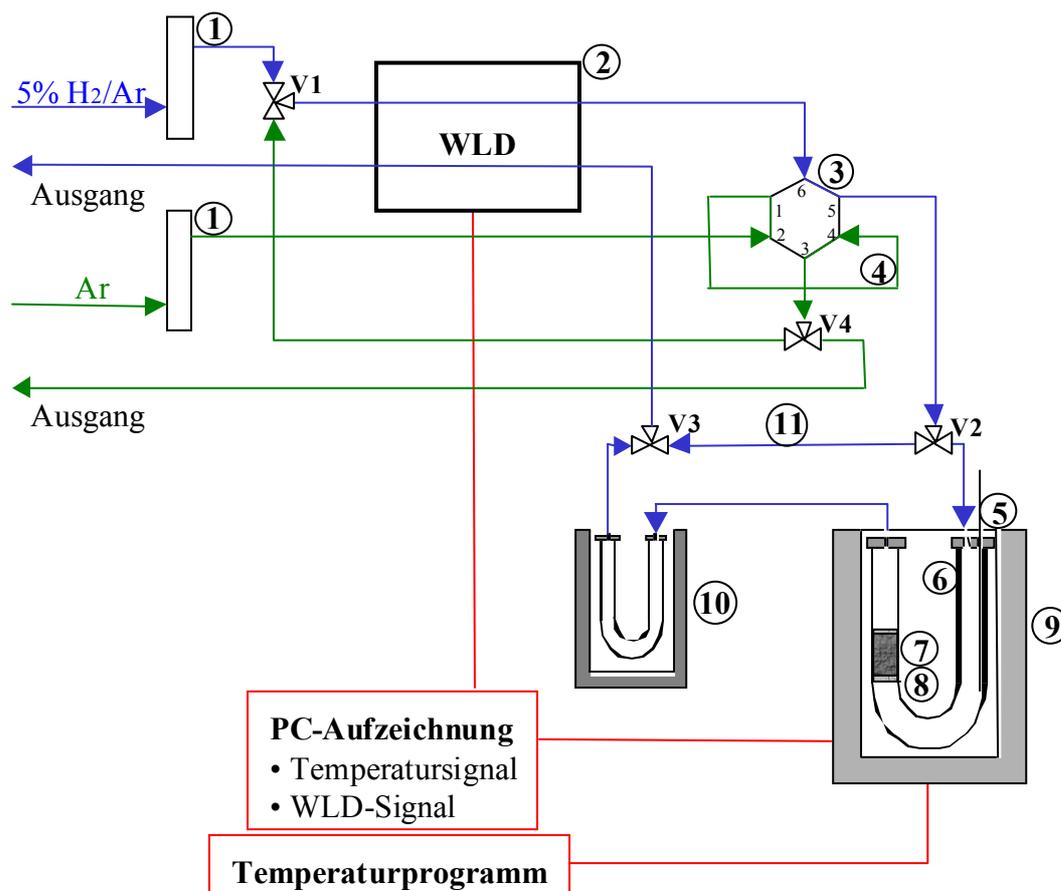


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der verwendeten TPR-Apparatur.

blaue Linien: H₂/Ar-Strom; grüne Linien: Ar-Strom

- | | |
|-----------------------|---------------------------------|
| (1) Rotameter | (2) Wärmeleitfähigkeitsdetektor |
| (3) Sechswegventil | (4) Kalibrationschleife |
| (5) Thermoelement | (6) Quarzrohrreaktor |
| (7) Probe | (8) Quarzwolle |
| (9) Ofen | (10) Kühlfalle |
| (11) Nullstation | |
| V1 – V4 Magnetventile | |

Die Apparatur besteht aus einem U-förmigen Quarzrohrreaktor (6) in einem temperaturprogrammierbaren Ofen (9) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (W-Au-Filament) (2) zur Ermittlung der Gaszusammensetzung.

Als Reduktionsgas wurde ein Wasserstoff-Argon-Gemisch (Wasserstoff 3.0, Argon 5.0, Messer Griesheim GmbH, Sondergaswerk) mit einem H₂-Anteil von 5,15 % verwendet, sowie Argon 4.8 (Messer Griesheim GmbH, Sondergaswerk) als Gas zur Vorbehandlung und für die Meßkalibrierung.

Die Gasströme werden mittels Rotameter (1) reguliert. Die Kalibrierung dieser Rotameter erfolgte durch einen Seifenblasenzähler.

Farbig dargestellt ist im Anlagenschema der Weg der Gase während der Messung. Der Weg des Reduktionsgases 5% H₂/Ar ist durch die blauen, der des Argon durch die grünen Linien gekennzeichnet.

Die Katalysatorprobe (7) wird in einem Schenkel des Quarzrohrreaktor auf einen Pfropfen aus Quarzwolle (8) aufgebracht. In den anderen Schenkel wird das Thermoelement (5) zur Bestimmung der Temperatur des Katalysatorbetts eingeführt. Wärmegradienten innerhalb des Reaktors werden vernachlässigt.

Die Katalysatoren wurden in Mengen zwischen etwa 80 mg und 450 mg in den Reaktor eingebracht, die genauen Mengen entnehme man Anhang C. Für die Referenzmessungen mit den ungeträgerten Oxiden wurden geringere Einwaagen zwischen 15 mg und 55 mg gewählt. Bei der Wahl der Einwaage wurde darauf geachtet, daß der von Monti und Baiker definierte K-Wert in dem von ihnen vorgegebenen Wertebereich von 55s bis 140s lag [10]. Die K-Werte lagen bei den durchgeführten Messungen im Bereich von 80s.

Vor Beginn jeder Messung wurde die Apparatur etwa 10 min mit Argon gespült, um noch vorhandene Spuren von Wasserstoff aus den Leitungen zu entfernen, und so eine Teilreduktion bereits vor Beginn der Messung zu verhindern. Das Ventil V4 ist zu diesem Zweck so geschaltet, daß der

Argonstrom zum Ventil V1 strömt und von dort aus den blauen Linien folgend die Anlage über die Nullstation (11) durchspült.

Des Weiteren wurde vor der eigentlichen Messung eine thermische Vorbehandlung der Probe, das sogenannte Treatment, durchgeführt. Hierbei wurde die Probe in einem Argonstrom auf 150°C erhitzt, und diese Temperatur 30 min gehalten, um in der Probe enthaltenes Wasser zu entfernen, und die Luft aus der Probe zu verdrängen. Der Gasverlauf entspricht dem oben zur Spülung der Anlage erläuterten, wobei hier dem Zweck entsprechend nicht die Nullstation, sondern der Reaktor durchströmt wird.

Nach Abkühlen der Probe auf 20°C bis 30°C wechselte man zum Reduktionsgas H₂/Ar. Die Gase folgen dann den in Abbildung 3-1 dargestellten farbigen Verläufen. Zunächst erfolgte ein Nullabgleich des WLD-Signal über die Nullstation (11) der Apparatur. Danach wurde das Reduktionsgas durch den Reaktor geleitet, während die Temperatur mittels eines linearen Temperaturprogramms auf die gewünschte Endtemperatur gesteigert wurde. Die Messungen wurden größtenteils mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 60 ml/min durchgeführt. Nur für die Messungen des Katalysators mit 0,5 Gew.-% iger Metallbeladung wurde eine geringere Durchflußgeschwindigkeit von 20 ml/min gewählt, um den gewünschten K-Wert zu erreichen und gleichzeitig das Probenvolumen möglichst klein zu halten.

Die experimentellen Bedingungen (Probenmenge, Durchflußgeschwindigkeit, Aufheizrate, Endtemperatur) sind Tabelle 3-2, sowie in detaillierter Form Anhang C zu entnehmen.

Tabelle 3-2: Experimentelle Parameter

Probenmenge	15 – 450 mg
Durchflußgeschwindigkeit	20 – 60 ml/min
Aufheizrate	10 – 15°C/min
Endtemperatur	500 – 1000°C

Das Reduktionsgas (blaue Linien) strömt zunächst durch die Referenzzelle des WLD, danach durch den Reaktor mit dem Katalysatorbett.

Der aus dem Reaktor austretende Gasstrom durchströmt eine mit einer Kochsalz-Eis-Mischung gekühlte Kühlfalle (10) zur Entfernung des bei der Reduktion der Metalloxide gebildeten Wassers.

Nun strömt das Gas durch die Meßzelle des WLD. Die Wärmeleitfähigkeit des austretenden Gases wird mit der des Referenzstromes verglichen, um die Wasserstoffkonzentration des austretenden Gasstroms zu bestimmen. Der so ermittelte Wasserstoffverbrauch wird gleichzeitig mit der Proben temperatur aufgezeichnet.

An jede Messung schloß sich eine Kalibrierung an, die nicht wie vom Hersteller empfohlen über die Nullstelle, sondern über den Reaktor durchgeführt wurde. Die Durchflußgeschwindigkeit ist stark abhängig von dem Strömungswiderstand, der durch die Probe hervorgerufen wird. Die ermittelte Kalibrierfläche wird wiederum stark von der Durchflußgeschwindigkeit des Reduktionsgases beeinflusst. Bei einer Kalibrierung über die Nullstelle kann die Durchflußgeschwindigkeit aufgrund des fehlenden Strömungswiderstandes durch die Probe im Gegensatz zur Messung leicht erhöht sein. Da zur Berechnung des Wasserstoffverbrauchs durch die Reduktion des eingesetzten Katalysators die ermittelte Kalibrierfläche auf eine um einige Zehnerpotenzen größere Meßfläche bezogen wird, können bereits geringe Abweichungen in der Kalibrierung zu einem großen Fehler bei der Berechnung des Gesamtwasserstoffverbrauchs führen.

Die Gasverläufe bei der Kalibrierung sind identisch mit denen der Messung. Die Kalibrierschleife (4) wird von dem Argonstrom durchspült.

Durch die Schaltung des Sechswegeventils (3) von Position 6 nach 1, das sogenannte Pulsen, wird die Kalibrationsschleife, deren Volumen 5 μl entspricht, durch den Reduktionsgasstrom leergespült. Man erhielt so einen Puls, dessen Fläche entsprechend dem Wasserstoffgehalt des Reduktionsgases von 5,15 % genau der Menge von 5,15 μl Wasserstoff entsprach. Dieses Pulsen

wird 5 bis 6 mal wiederholt, wobei zwischen zwei Pulsen kleine Pausen liegen sollten. Die Größe der Fläche wurde durch Integration des erhaltenen WLD-Signals bestimmt. Der Mittelwert der erhaltenen Flächen wird als Kalibrierfläche genutzt. Die in entsprechender Weise durch Integration des WLD-Signals erhaltene Meßfläche kann zur Berechnung der verbrauchten H₂-Menge auf diese Kalibrierfläche bezogen werden. Man erhält so den Wasserstoffgesamtverbrauch.

Zur Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs eines Maximums im erhaltenen Spektrum oder bis zu einer bestimmten Temperatur wird von Minimum zu Minimum, bzw. zwischen ausgewählten Temperaturen integriert.

Wie oben erläutert stellt die Kalibrierung einen äußerst sensiblen Faktor der Anlage dar, da die hier ermittelte Fläche zur Berechnung des gemessenen Wasserstoffverbrauchs auf eine um einige Zehnerpotenzen größere Fläche bezogen wird. Die Meßgenauigkeit der Apparatur kann daher durch den Einbau einer Kalibrierschleife mit größerem Volumen weiter erhöht werden.

Auswertung der TPR-Spektren

Die Auswertung der erhaltenen Datensätze erfolgte mit Hilfe von Microsoft Excel 97.

Wie erläutert wurde der Gesamtwasserstoffverbrauch durch Integration des WLD-Signals über den gesamten Temperaturbereich ermittelt.

Im Falle der bis 1000°C durchgeführten Untersuchungen der Trägerkatalysatoren wurde der Temperaturbereich in einen Niedertemperaturbereich unterhalb von 500°C und einen Hochtemperaturbereich oberhalb von 500°C eingeteilt und für jeden Teil der Wasserstoffverbrauch ermittelt. Aus den erhaltenen Werten wurde eine prozentuale Verteilung des Verbrauch auf die beiden Temperaturbereiche errechnet.

Um die aus den verschiedenen Messungen erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können, wurde der berechnete Wasserstoffverbrauch auf 1g Katalysator bezogen.

Die Berechnung des Wasserstoffverbrauchs wird am Beispiel der Reduktion von Co_3O_4 in Anhang D erläutert.

Wie in Kapitel 3.2 dargestellt, wurde die Kalzinierung der Katalysatorvorläufer im Muffelofen durchgeführt. Hieraus ergeben sich Probleme hinsichtlich der genauen quantitativen Auswertung der gemessenen Verbräuche.

Bei der Kalzinierung werden die metallischen Ausgangskomponenten in die Metalloxide zersetzt. Des weiteren erfolgt die Bildung anderer Metallspezies durch Wechselwirkungen der Metallkomponente mit dem Trägermaterial.

Da also nicht die gesamte Metallmenge in ein Oxid bekannter Stöchiometrie umgesetzt wird, ist der durch die Bildung der Oxide hinzugekommene Sauerstoffanteil nicht genau bekannt. Daher ist nach der Kalzinierung aus der Einwaage nicht mehr auf die genaue Einwaage bezüglich des Metalles zu schließen.

Dieses Problem könnte dadurch gelöst werden, daß durch Wägung der Probe vor und nach der Kalzinierung der hinzugekommene Sauerstoffanteil berechnet werden könnte. Dies ist jedoch nur bei genauer Kenntnis des Wassergehalt der eingesetzten Probe möglich, da nur dann der Metallgehalt der eingewogenen Katalysatormenge bekannt ist. Hierzu müßte der Wassergehalt des Katalysators vor der Kalzinierung durch Thermogravimetrie bestimmt werden. Vernachlässigt wird bei diesem Lösungsvorschlag die mögliche Bildung unbekannter Metallspezies bereits bei der Katalysatortrocknung.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Sicherstellung der korrekten Funktionsweise der TPR-Apparatur wurden Messungen mit ungeträgerten Oxide durchgeführt. Aufgrund der bekannten Stöchiometrie der ablaufenden Reduktion des Oxides, kann der erwartete Wasserstoffverbrauch genau berechnet und mit dem gemessenen verglichen werden.

Dies wurde bei der Inbetriebnahme der Anlage durch die Aufnahme eines Reduktionsspektrums von Kobaltoxid Co_3O_4 durchgeführt, und eine Abweichung zwischen erwartetem und gemessenem Wasserstoffverbrauch von 0,6% ermittelt.

Die entsprechend durchgeführte Reduktion von Nickeloxid NiO ergab eine Abweichung von 0,3%.

Die erhaltenen Reduktionsspektren der Metalloxide werden außerdem als Vergleichsspektren zur Interpretation der bei der Untersuchung der Trägerkatalysatoren aufgenommenen Reduktionsspektren herangezogen.

4.1 Kobalt

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildeten die Untersuchungen verschiedener Kobalt-Systeme.

Hierzu wurden wie in Kapitel 3.2 erläutert verschiedene Katalysatoren hergestellt und folgende Messungen durchgeführt:

Als Referenzsubstanz wurde das ungeträgerte Kobaltoxid Co_3O_4 vermessen.

Die Bildung von schwer reduzierbaren Kobaltspezies durch Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial wurde an Co/SiO_2 -Katalysatoren mit Metallbelastungen von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Co , hergestellt aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, untersucht.

Für weitere Untersuchungen wurde das Trägermaterial variiert. Die Beladung betrug in diesen Fällen jeweils 10 Gew.-% Kobalt.

Desweiteren wurde eine Messung mit einer erhöhten Aufheizrate zur Untersuchung von Partikelgrößeneffekten durchgeführt.

Eine weitere Messung beinhaltete die Reduktion eines aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hergestellten Co/SiO_2 -Katalysators.

Kobaltoxid Co_3O_4

In Abbildung 4-1 ist das Reduktionsspektrum des Kobaltoxides Co_3O_4 dargestellt.

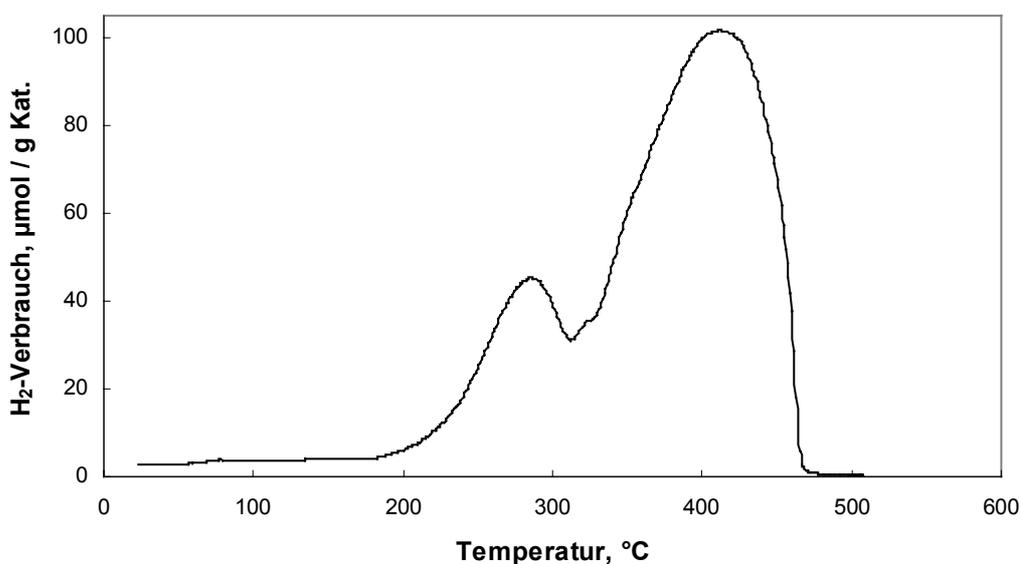


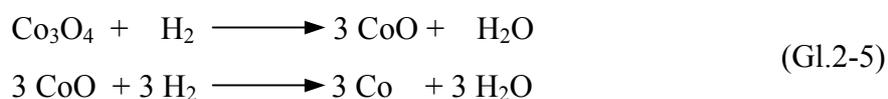
Abbildung 4-1: Reduktionsspektrum von Co_3O_4 .

(Reduktionsgas = 60 ml (NTP)/min 5,15% H_2/Ar , Aufheizrate = $10^\circ\text{C}/\text{min}$; $m_{\text{Kat.}} = 56,9 \text{ mg}$)

Das Reduktionsspektrum weist zwei Maxima im Reduktionsgasverbrauch auf. Bei Co_3O_4 handelt es sich um ein gemischtvalentes Oxid aus Co^{2+} - und Co^{3+} -Ionen. Das erste Maximum bei 290°C kann der Reduktion der Co^{3+} -Ionen zu Co^{2+} -Ionen zugeordnet werden, das zweite Maximum bei 415°C der Reduktion der Co^{2+} -Ionen zu Co^0 .

Die Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs für jedes der beiden Maxima durch die Intergration des Temperaturbereichs vom Beginn der Messung bis zum Erreichen des ersten Minimums bei ca. 310°C bzw. von 310°C bis zum Ende der Messung bei ca. 470°C, ergab ein Verhältnis der verbrauchten Wasserstoffmengen von 1 zu 3.

Die bereits in Kapitel 2.5.1 aufgeführte Reaktionsgleichung der vollständigen Reduktion von Co_3O_4 (Gl.2-5) bestätigt das experimentell ermittelte Wasserstoffverhältnis von 1 zu 3.



Das Spektrum zeigt, daß die Reduktion des Co_3O_4 bei etwa 480°C vollständig beendet ist. Dies wird durch die Übereinstimmung des bis zu dieser Temperatur gemessenen mit dem berechneten Wasserstoffverbrauch bestätigt.

Das Spektrum des Co_3O_4 wurde bei der Interpretation der Reduktionsspektren der Kobaltträgerkatalysatoren als Vergleichsspektrum herangezogen.

Vergleich von Trägerkatalysator und ungeträgertem Oxid

Die Vorgehensweise bei der Interpretation der erhaltenen TPR-Spektren mit Hilfe des Referenzspektrums des ungeträgerten Metalloxides soll hier zunächst am Beispiel des aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hergestellten 10 Gew.-% Co/SiO_2 -Katalysators erläutert werden.

In Abbildung 4-2 sind die Reduktionsspektren des Trägerkatalysators und des Oxides dargestellt.

Die Darstellung der Spektren übereinander ermöglicht den besseren Vergleich der Temperaturen, bei denen Maxima im Reduktionsgasverbrauch zu beobachten sind.

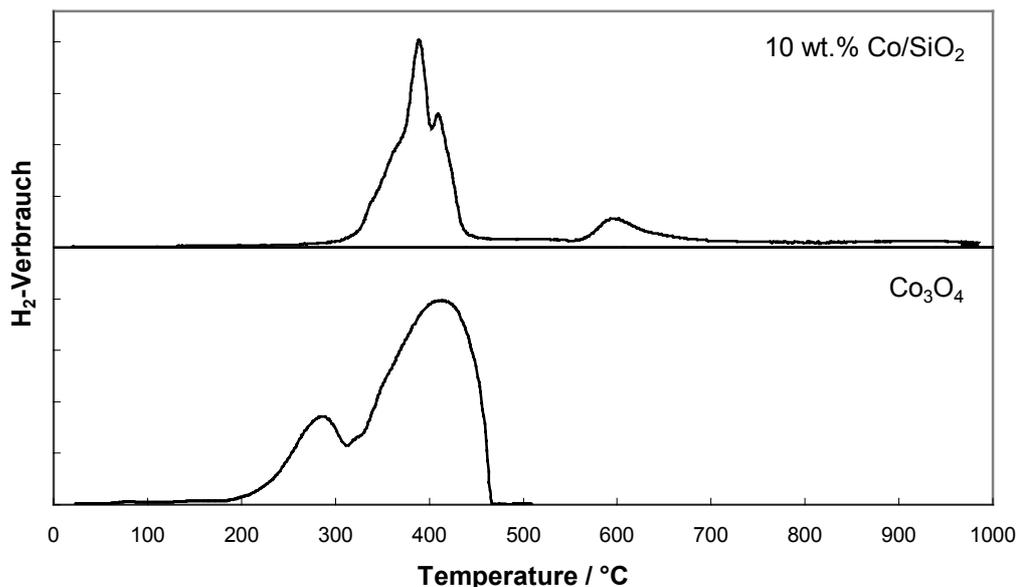


Abbildung 4-2: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co/SiO₂ und Co₃O₄.

(Reduktionsgas = 60 ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Das Spektrum des 10 Gew.-% Co/SiO₂ weist Maxima im Niedertemperaturbereich zwischen 300°C und 460°C auf. Obwohl die charakteristische Form des Peaks der Co₃O₄-Reduktion im Spektrum des geträgerten Kobaltkatalysators nicht auftritt, kann dieses Maximum der Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorliegendem Co₃O₄ zugeordnet werden, da der Temperaturbereich, in dem dieser Reduktionsprozeß erfolgt mit dem für die Reduktion des ungeträgerten Oxides beobachteten übereinstimmt [21].

Der zweistufige Reduktionsmechanismus der Co₃O₄-Reduktion ist im Spektrum des Trägerkatalysators durch das Vorhandensein einer kleinen vorgelagerten Schulter angedeutet, die dem ersten Reduktionsschritt, dem Übergang der Co³⁺- in Co²⁺-Ionen, zugeordnet werden kann.

Das Reduktionsspektrum des Trägerkatalysators weist im Gegensatz zum ungeträgerten Oxid zwei weitere Maxima im Hochtemperaturbereich oberhalb von 500°C, bei ca. 600°C sowie ca. 900°C auf. Da eine Reduktion im Hochtemperaturbereich für Co₃O₄ nicht zu beobachten ist, müssen diese nur bei hohen Temperaturen reduzierbaren Spezies durch Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial gebildet worden sein. Sewell et al. [21] führten das

Maximum bei ca. 600°C auf die Reduktion von Kobalt-Hydrosilikaten, gebildet durch starke Wechselwirkungen des aufgetragenen Metallsalzes mit dem Trägermaterial, zurück, das Maximum bei ca. 900°C auf die Reduktion von Oberflächenkobaltsilikatspezies.

Diese Kobaltspezies können durch Reaktion der Kobaltionen mit den an der Oberfläche des SiO₂-Trägers vorhandenen Silanolgruppen entstehen [21], oder durch Festphasendiffusion [16, 19]. Sewell et al. [21] zeigten, daß für diese Kobaltspezies eine Oxidationsstufe von +2 angenommen werden kann.

Im Temperaturbereich bis 500°C ist ein Wasserstoffverbrauch von ca. 75% bezogen auf den gemessenen Gesamtverbrauch zu verzeichnen. Dies läßt darauf schließen, daß etwa 60% des Kobalts als Co₃O₄ vorliegen.

Das Hauptmaximum des Trägerkatalysators im Temperaturbereich unterhalb von 500°C ist in zwei Peaks aufgeteilt. Dieser zweite Peak mit einem Maximum bei 410°C muß jedoch nicht auf eine weitere Kobaltspezies hindeuten, sondern kann auch durch den sogenannten Partikelgrößeneffekt hervorgerufen werden [3]. Um das Auftreten von Peaks aufgrund von Partikelgrößenunterschieden zu bestätigen oder auszuschließen, wurde eine Messung mit erhöhter Aufheizrate durchgeführt (siehe Abschnitt *Partikelgrößeneffekte*).

Im Folgenden wird bei der Interpretation der Reduktionsspektren der Trägerkatalysatoren, wie in diesem Abschnitt für den 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysator dargestellt, das erhaltene Spektrum in einen Niedertemperaturbereich, der wie erläutert den Reduktionsbereich von auf der Trägersoberfläche vorliegendem Metalloxid darstellt, und einen Hochtemperaturbereich, in dem die Reduktion von schwer reduzierbaren durch Wechselwirkung mit dem Trägermaterial gebildeten Metallspezies erfolgt, eingeteilt.

Partikelgrößeneffekte

Das mit einer Aufheizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgenommene Reduktionsspektrum des 10 Gew.-% Co/SiO_2 -Katalysators zeigt ein in zwei Peaks aufgeteiltes Hauptmaximum. Der zweite Peak bei 410°C kann auf das Vorhandensein einer einzelnen Kobaltspezies hindeuten, oder aber auch durch Partikelgrößenunterschiede hervorgerufen werden. Größere Partikel werden erst bei etwas höheren Temperaturen reduziert als kleinere. Die Überlagerung der beiden Reduktionstemperaturen kann zur Ausbildung eines verbreiterten Maximums mit einer Schulter führen oder sogar zu einem zweiten aufgelösten Peak [3].

Um Partikelgrößenunterschiede als mögliche Ursache für das Auftreten des zweiten Peaks im Hauptmaximum zu untersuchen, wurde eine Messung mit einer erhöhten Aufheizrate von $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchgeführt [Abbildung 4-3].

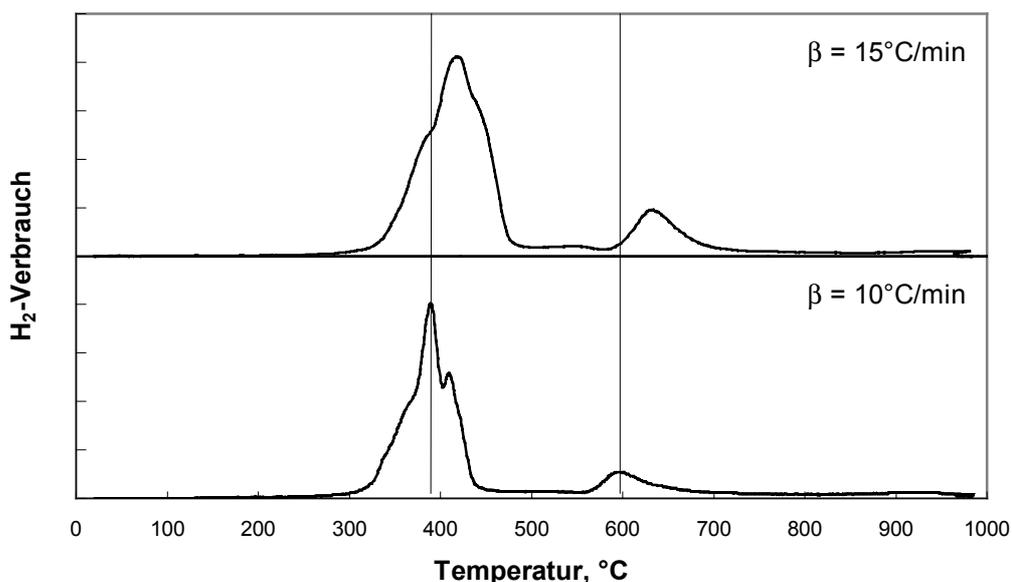


Abbildung 4-3: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co/SiO_2 .

(Reduktionsgas = $60\text{ml (NTP)}/\text{min}$ 5,15% H_2/Ar , Aufheizraten = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Wie von Monti und Baiker [10] untersucht, bewirkt eine Steigerung der Heizrate eine Erhöhung der sogenannten Maximumstemperatur T_M , bei welcher die größte Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist. Die Erhöhung der

Maximumtemperaturen führt zu einer verbesserten Auflösung der einzelnen Peaks, soweit diese einzelnen Reduktionsprozessen zugeordnet werden können [11].

Das mit einer erhöhten Aufheizrate von $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgenommene Reduktionsspektrum des 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysators weist, wie nach Monti und Baiker [10] erwartet, zu höheren Temperaturen verschobene Maxima im Reduktionsgasverbrauch auf. Die Lage des Hauptmaximums wurde von 390°C nach 420°C verschoben, der Peak ist insgesamt etwas verbreitert und erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 315°C bis 490°C . Der Hochtemperaturpeak wurde von 600°C im Falle von $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nach 640°C im Falle von $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ verschoben.

Der zweite Peak im Hauptmaximum, der bei einer Aufheizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgelöst wurde, ist in dem mit erhöhter Aufheizrate aufgenommenen Spektrum nicht mehr aufgelöst, sondern nur noch als leichte Schulter zu erkennen. Es ist daher anzunehmen, daß das Auftreten dieses Peaks auf Partikelgrößenunterschiede zurückzuführen ist, und nicht durch Reduktion einer einzelnen Kobaltspezies hervorgerufen wird.

Die vorgelagerte Schulter im Anfangsbereich des Hauptmaximums, die dem ersten Reduktionsschritt, dem Übergang der Co³⁺- in Co²⁺-Ionen, zugeordnet werden kann, ist aufgrund der erhöhten Aufheizrate geringfügig besser aufgelöst.

Einfluß des Trägermaterials

Um den Einfluß des SiO₂-Trägers auf die Reduktionseigenschaften der Kobaltkatalysatoren zu untersuchen, wurde eine Beladungsreihe mit Kobaltgehalten von 0,5 Gew.-%, 2 Gew.-%, 6 Gew.-%, 10 Gew.-% und 20 Gew.-% ausgehend vom Kobaltchlorid hergestellt. Aus den erhaltenen Reduktionsspektren wurde der Wasserstoffgesamtverbrauch ermittelt, sowie die verbrauchten Wasserstoffmengen im Niedertemperaturbereich unterhalb

von 500°C und im Hochtemperaturbereich oberhalb von 500°C miteinander verglichen.

Alle Reduktionsspektren weisen unabhängig von der Metallbeladung drei Maxima im Reduktionsgasverbrauch auf, die im Abschnitt „*Vergleich von Trägerkatalysator und ungeträgertem Oxid*“ am Beispiel des 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysators erläutert wurden.

Die Hauptpeaks liegen im Temperaturbereich von 300°C bis 470°C, die Lage der Peakmaxima variiert von 380°C bis 395°C. Die beiden Peaks im Hochtemperaturbereich erstrecken sich jeweils über einen Temperaturbereich von etwa 550°C bis 750°C, bzw. 880°C bis 1000°C.

Die Wasserstoffmenge, die im jeweiligen Temperaturbereich verbraucht wurde, variiert hingegen. Der Verbrauch im Temperaturbereich unterhalb von 500°C steigt von etwa 50% bezüglich des Gesamtverbrauchs für den 0,5 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysator auf etwa 85% für den 20 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysator. Hieraus ist zu entnehmen, daß der Anteil Kobalt, der als Co₃O₄ vorliegt, mit steigender Beladung zunimmt. Die ermittelte Anstieg des Wasserstoffverbrauchs entspricht in etwa einem Zuwachs des Co₃O₄-Anteil von ca. 35% auf ca. 65%.

In Abbildung 4-4 ist der Gesamtwasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Metallbeladung und dessen Verteilung auf den Nieder-, bzw. Hochtemperaturbereich aufgetragen.

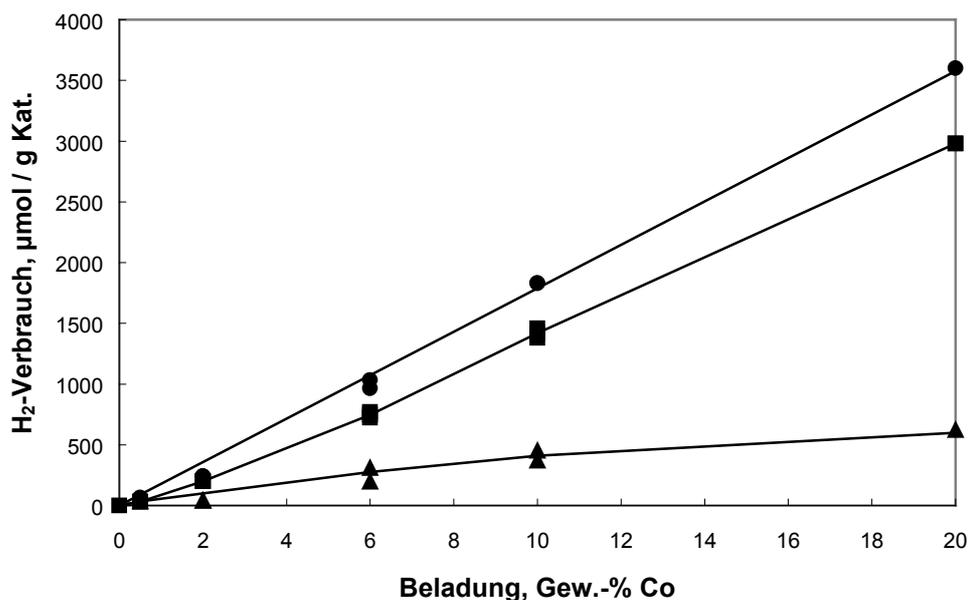


Abbildung 4-4: Wasserstoffverbrauch zur Reduktion von Co/SiO₂-Katalysatoren.

- Gesamtverbrauch, ■ Verbrauch unterhalb von 500°C,
- ▲ Verbrauch oberhalb von 500°C

Wie erläutert nimmt der Co₃O₄-Anteil zu. Dies bedeutet gleichzeitig einen wachsenden Anteil der Co³⁺-Ionen. Da die vollständige Reduktion der Co³⁺-Ionen (Co³⁺ → Co⁰) gegenüber der Reduktion der Co²⁺-Ionen (Co²⁺ → Co⁰) eine größere Menge Wasserstoff erfordert (1,3mol H₂/1mol Co gegenüber 1mol H₂/1mol Co) ist für den Gesamtwasserstoffverbrauch ein nicht linearer Anstieg mit der Beladung zu erwarten. Die Auftragung in Abbildung 4-4 zeigt hingegen, daß der Gesamtverbrauch linear mit der Metallbeladung ansteigt. Da die Einwaage sich wie in Kapitel 3.2 erläutert auf den kalzinierten Zustand bezieht, geht bei einem höheren Anteil Co₃O₄ ein entsprechend größerer Anteil Sauerstoff in die Einwaage ein. Da der Wasserstoffverbrauch auf diese entsprechend erhöhte Einwaage bezogen wird, wird die erwartete zunehmende Steigung ausgeglichen, so daß eine lineare Abhängigkeit resultiert.

Der Wasserstoffverbrauch im Temperaturbereich unterhalb von 500°C steigt mit steigender Metallbeladung stark an. Der Anstieg verläuft jedoch nicht völlig linear, sondern die Steigung nimmt mit steigender Metallbeladung zu.

Der Verbrauch im Hochtemperaturbereich ist wesentlich geringer, und die Steigung nimmt mit steigender Metallbeladung ab.

Bei einer Metallbeladung von 0,5 Gew.-% Kobalt beträgt der Wasserstoffverbrauch im Hochtemperaturbereich etwa 50% des Gesamtverbrauchs. Wegen des größeren Wasserstoffbedarfs für die Reduktion des Co_3O_4 (Oxidationsstufe +2/+3) gegenüber dem für die Reduktion der Kobaltsilikatspezies (Oxidationsstufe +2) läßt dieses Ergebnis darauf schließen, daß der größte Anteil des Kobalts hier in Form von Kobalt- SiO_2 -Verbindungen vorliegt.

Der Zuwachs der zur Reduktion dieser Kobaltspezies nötigen Wasserstoffmenge wird mit steigendem Kobaltgehalt geringer. In Anlehnung an die Beobachtungen von Gentry et al. [30] bezüglich der Untersuchung von Cu/ SiO_2 -Katalysatoren (Kapitel 2.5.3) kann angenommen werden, daß bei kleiner Kobaltbeladung ein Gleichgewichtszustand zwischen Kobaltoxid, SiO_2 und Kobaltsilikatspezies vorliegt.

Ist eine bestimmte Menge dieser Kobaltsilikatspezies gebildet worden, nimmt der Zuwachs dieser Spezies ab und der Zuwachs des geträgerten Oxides entsprechend zu. Die Bildung des Oxides ist also ab einer bestimmten Kobaltbeladung gegenüber der Bildung von Kobaltsilikaten bevorzugt. Da wie von Sewell et al. [21] und Roe [22] beschrieben, die Bildung schwer reduzierbarer Kobaltspezies von der Größe der Oberfläche des SiO_2 -Trägers abhängig ist, kann die verringerte Bildung dieser Spezies bei hoher Metallbeladung auf einen Mangel an freien Oberflächenplätzen zurückgeführt werden. Dieser Punkt scheint im Falle des Co/ SiO_2 -Systems bei einer Beladung von etwa 6 Gew.-% Kobalt erreicht zu sein.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses des Trägermaterials auf die Reduktionseigenschaften von Kobaltkatalysatoren wurden dem Kieselgel geringe Mengen Zirkoniumdioxid zugesetzt. Bei einer Kobaltbeladung von 10 Gew.-% teilte sich das Trägermaterial in einen Anteil von 2 Gew.-% ZrO_2 gegenüber 98 Gew.-% SiO_2 auf.

Abbildung 4-5 zeigt den Vergleich des erhaltenen Reduktionsspektrums mit dem des 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysators.

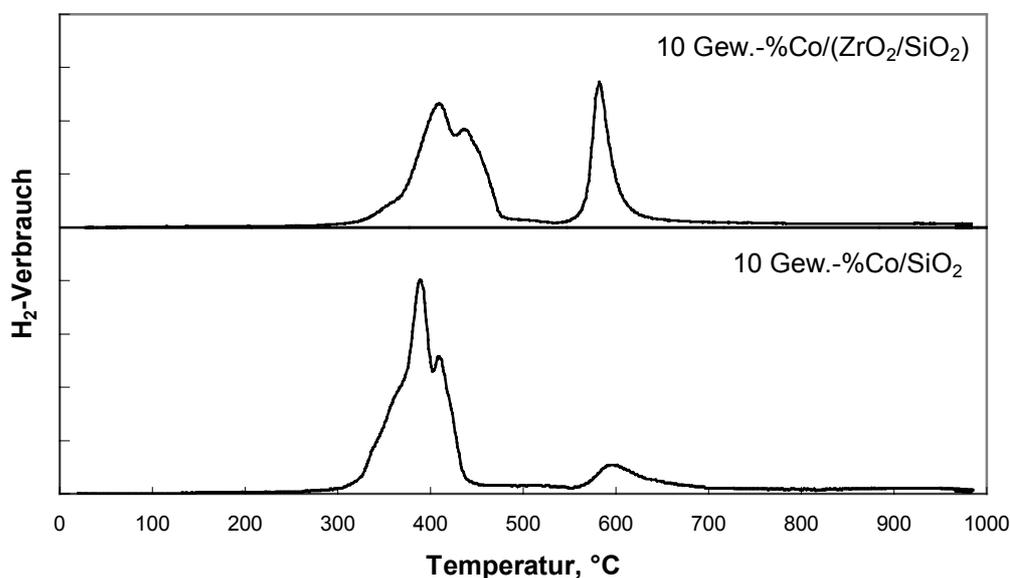


Abbildung 4-5: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co/(ZrO₂/SiO₂) und 10 Gew.-% Co/SiO₂.

(Reduktionsgas = 60 ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Das Reduktionsspektrum des ZrO₂/SiO₂-geträgerten Katalysators weist wie das Spektrum des auf reinem SiO₂-geträgerten Katalysators einen Peak im Temperaturbereich unterhalb 500°C auf, der der Reduktion des geträgerten Co₃O₄ zuzuordnen ist. Die Form des Peaks ist ebenfalls identisch mit dem des Vergleichsspektrums, die Lage des Peakmaximums ist um 20°C zu höheren Temperaturen verschoben. Das Co₃O₄ ist demnach auf dem gemischten Träger geringfügig schwieriger zu reduzieren als auf dem reinen SiO₂-Träger. Auffällig ist, daß das Maximum wesentlich kleiner ist, der Wasserstoffverbrauch unterhalb von 500°C beträgt nur noch etwa 60% des Gesamtverbrauchs.

Die Intensität des Hochtemperaturpeaks ist dagegen auf Kosten des Co₃O₄-Anteils angestiegen und um 20°C leicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben. In Übereinstimmung mit der Literatur [34] sind die Wechselwirkungen zwischen dem Trägermaterial und dem divalenten Kobalt,

auf die dieses Maximum zurückzuführen ist, demnach im Falle des Zusatzes von ZrO_2 schwächer als im Falle des reinen SiO_2 -Trägers, wodurch die Verschiebung des Peaks zu niedrigeren Temperaturen erklärt werden kann. Der Zusatz von ZrO_2 führt jedoch zu einer Steigerung der Anzahl der gebildeten schwer reduzierbaren Kobaltspezies. Der im Vergleich zum Co/SiO_2 -Katalysator um 5% geringere ermittelte Wasserstoffgesamtverbrauch deutet ebenfalls auf eine vermehrte Bildung von divalenten Kobaltspezies hin.

Ein weiteres Maximum im Reduktionsgasverbrauch im Temperaturbereich oberhalb 800°C , wie für den 10 Gew.-% Co/SiO_2 -Katalysators ermittelt, kann bei der Verwendung des gemischten Trägermaterials nicht mehr festgestellt werden. Die starken Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Metallkomponente, die zur Bildung dieser sehr schwer reduzierbaren Verbindungen führen, treten beim Zusatz von ZrO_2 nicht mehr auf.

Als weiteres Trägermaterial wurde γ -Aluminiumoxid eingesetzt. Als Ausgangskomponente diente wiederum Kobaltchlorid, welches mit einer Beladung von 10 Gew.-% auf das Trägermaterial aufgetragen wurde. Verwendet wurden ein saures und ein basisches Aluminiumoxid. Die erhaltenen Reduktionsspektren wurden mit dem Spektrum des auf Kieselgel geträgerten Kobaltkatalysators verglichen (Abbildung 4-6).

Die auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerten Katalysatoren zeigen wie der auf SiO_2 geträgerte Katalysator ein Maximum im Temperaturbereich von 300°C bis etwa 500°C . Diese Peaks, die wiederum der Reduktion von Co_3O_4 zugeordnet werden können [20], sind breiter als im Falle des SiO_2 -Katalysators. An diesen Peak schließt sich ein breites aber flach auslaufendes Integral an. Grundsätzlich deuten solche breiten Peaks im Wasserstoffverbrauch auf das Vorliegen mehrerer verschiedener Metallspezies hin, die alle im etwa identischen Temperaturbereich reduziert werden. In diesem Fall handelt es sich um verschiedene Kobaltspezies, die durch Wechselwirkungen mit dem Aluminiumträger gebildet werden. Hierbei kann es sich um gemischte Oxide des Typs $x \text{CoO} \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ handeln [20]. Der Verbrauch im Hochtemperatur-

bereich oberhalb von etwa 700°C wird durch die Reduktion von CoAl_2O_4 hervorgerufen, das durch die Diffusion von Kobaltspezies in die Trägerphase gebildet wurde [16].

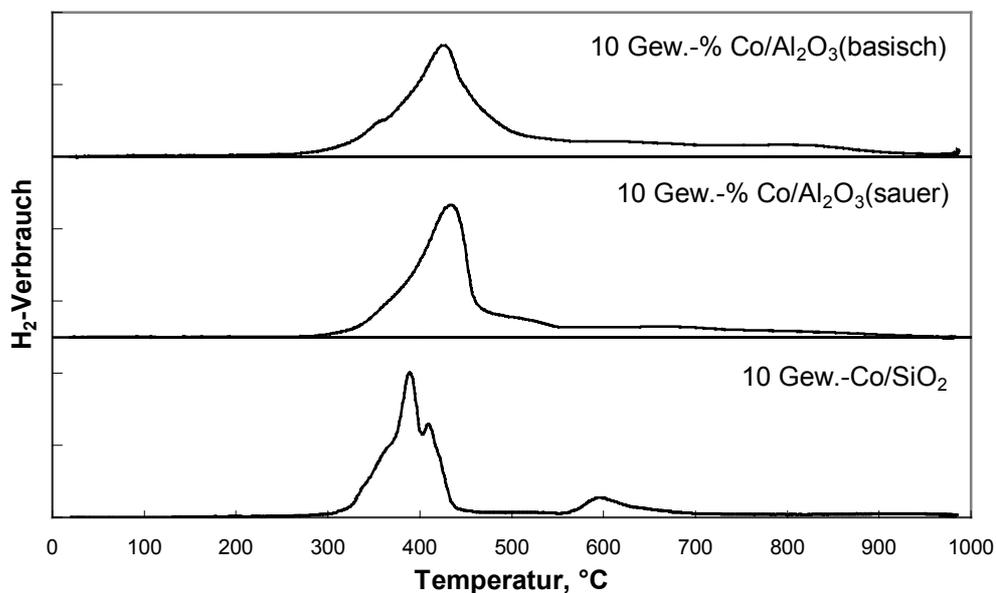


Abbildung 4-6: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co/SiO_2 und 10 Gew.-% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (basisch und sauer).

(Reduktionsgas = 60 ml (NTP)/min 5,15% H_2/Ar , Aufheizrate = 10°C/min)

Die auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerten Katalysatoren unterscheiden sich im Ausmaß der durch Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial gebildeten Spezies, die erst oberhalb von 500°C reduziert werden können. Die Form der Reduktionsspektren ist für beide verwendeten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger vergleichbar. Im Falle des basischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist ein Zuwachs der Hochtemperaturspezies im Vergleich zum sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu beobachten. Hier beträgt der Wasserstoffverbrauch unterhalb von 500°C beträgt ca. 66% des Gesamtverbrauchs gegenüber ca. 77% im Falle des sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers.

Eine Suspension von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Wasser ergibt im Falle des alkalischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ einen pH-Wert von 7-8, im Falle des sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ einen pH-Wert von 4. Kieselgel weist als saures Trägermaterial einen kleineren pH-Wert auf. In den

Suspensionen aus Metallsalzlösung und Trägermaterial werden sich demnach ebenfalls einen unterschiedlichen pH-Wert einstellen.

Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die unterschiedlich stark ausgebildeten Wechselwirkungen zwischen Metallkomponente und Trägermaterial auf ein pH-abhängiges Adsorptionsverhalten zurückzuführen sind.

Einfluß des Metallsalzes

Verschiedene Metallsalze können einen deutlichen Einfluß auf die Reduzierbarkeit des hergestellten Katalysators haben (siehe Kapitel 2.4.2).

Zur Untersuchung des Einflusses des zur Präparation verwendeten Kobaltsalzes wurden zwei 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysatoren verglichen, welche aus dem Nitrat, bzw. Chlorid hergestellt wurden.

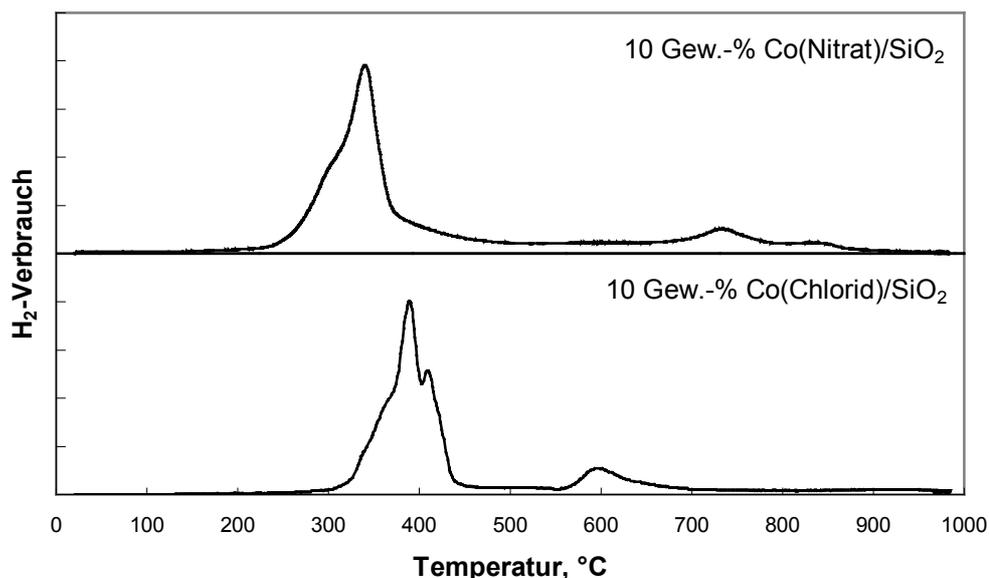


Abbildung 4-7: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co(Nitrat)/SiO₂ und 10 Gew.-% Co(Chlorid)/SiO₂.

(Reduktionsgas = 60 ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Abbildung 4-7 zeigt die Reduktionsspektren der aus den beiden Salzen hergestellten Katalysatoren. Jedes der beiden Spektren zeigt ein Hauptmaximum im Niedertemperaturbereich unterhalb von 500°C.

Die Reduktion erfolgt im Falle des aus Kobaltnitrat hergestellten Co/SiO₂-Katalysators im Temperaturbereich zwischen 240°C bis 490°C mit einem Maximum bei etwa 340°C. Im Falle des aus Kobaltchlorid hergestellten Co/SiO₂-Katalysators ist das entsprechende Maximum zu etwas höheren Temperaturen verschoben, es liegt bei etwa 390°C. Insgesamt erstreckt sich der Peak über einen geringeren Temperaturbereich von 300°C bis 460°C.

Beide Spektren weisen Reduktionsmaxima im Hochtemperaturbereich oberhalb von 500°C auf. Das Reduktionsspektrum des Co(Nitrat)/SiO₂-Katalysators zeigt eine breite Fläche im Reduktionsgasverbrauch von 490°C bis 700°C. Dieser breite Peak deutet auf das Vorliegen mehrerer verschiedener Kobaltspezies hin. Diese können bezugnehmend auf die Untersuchungen von Sewell et al. [21] als Kobalt-Hydrosilikate identifiziert werden. Ein weiteres deutlich aufgelöstes Maximum bei 740°C deutet auf das Vorhandensein einer weiteren Kobaltspezies hin, die durch sehr starke Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial entstanden ist. Hierbei handelt es sich um Oberflächenkobaltsilikatspezies [21].

Das Reduktionsspektrum des Co(Chlorid)/SiO₂-Katalysators weist ein scharfes Maximum bei ca. 600°C auf, sowie ein Maximum mit geringerer Intensität zwischen 880°C und 960°C.

In beiden Fällen ist im Temperaturbereich bis 500°C ein Wasserstoffverbrauch von ca. 75% bezogen auf den gemessenen Gesamtverbrauch zu verzeichnen. Dies entspricht einem Anteil von etwa 60% Kobalt bezogen auf die Gesamtkobaltbeladung, der als Co₃O₄ vorliegt.

Im Gegensatz zu der von Rosynek und Polanski [23] (siehe Kapitel 2.4.2) durchgeführten Studie konnte somit kein Unterschied in der Reduzierbarkeit der beiden Katalysatoren aufgrund verschieden starker Metall-Träger-Wechselwirkungen festgestellt werden. Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß die Herstellung der von Rosynek und Polanski untersuchten Katalysatoren unter anderen Präparationsbedingungen erfolgte, sowie ein Kieselgel mit einer geringeren spezifischen Oberfläche verwendet wurde.

4.2 Nickel

Die Untersuchung der Reduktionseigenschaften von Nickelkatalysatoren wurden an einem 10 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysator durchgeführt, sowie analog zu den Untersuchungen der Kobaltkatalysatoren der SiO₂-Träger durch ein gemischtes Trägermaterial bestehend aus 2 Gew.-% ZrO₂ und 98 Gew.-% SiO₂ ersetzt.

Als Referenzsubstanz diente das ungeträgerte Nickeloxid NiO.

Abbildung 4-8 zeigt das Reduktionsspektrum von Nickeloxid NiO.

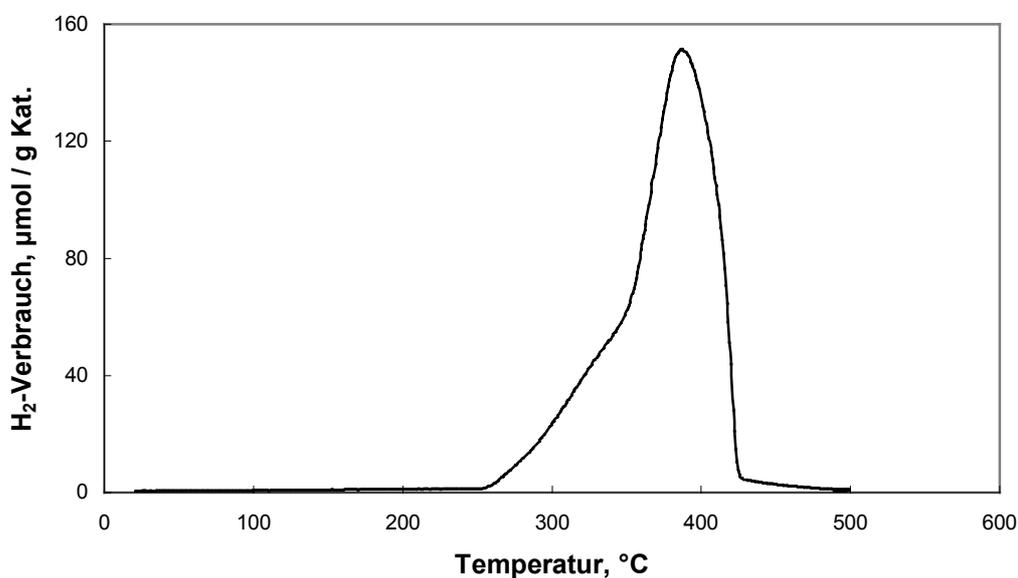


Abbildung 4-8: Reduktionsspektrum von NiO.

(Reduktionsgas = 60 ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min; m_{Kat.} = 26,8 mg)

Das Reduktionsspektrum weist ein einziges Maximum bei 390°C auf, das gemäß der in Kapitel 2.5.2 aufgeführten Gleichung 2-6 der Reduktion der Ni²⁺-Ionen zu Ni⁰ entspricht.



Die Reduktion des NiO ist bei etwa 430°C beendet. Dies wird analog der Untersuchung des Kobaltoxid-System durch die Übereinstimmung des berechneten Wasserstoffverbrauchs mit dem bis 500°C gemessenen bestätigt.

Das erhaltene Spektrum dient als Vergleichsspektrum bei der Interpretation der Spektren der Nickelträgerkatalysatoren.

Einfluß des Trägermaterials

Der Einfluß des SiO₂-Trägers auf die Reduktionseigenschaften von Nickelkatalysatoren wurde anhand eines 10 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators untersucht.

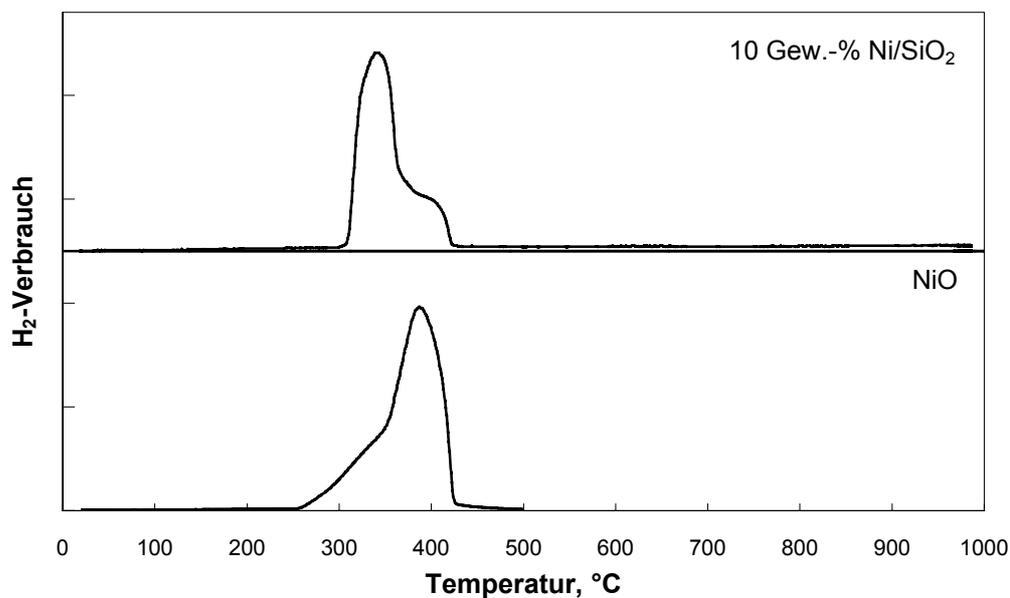


Abbildung 4-9: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Ni/SiO₂ und NiO.

(Reduktionsgas = 60 ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Abbildung 4-9 zeigt den Vergleich der TPR-Spektren des 10 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators und des ungeträgerten Nickeloxids.

Das Reduktionsspektrum des Trägerkatalysators ist gegenüber dem des ungeträgerten Oxides nur wenig verändert. Das Peakmaximum ist geringfügig zu niedriger Temperatur verschoben, die Maximumtemperatur beträgt 350°C,

der Temperaturbereich, in dem die Reduktion stattfindet, stimmt mit dem des Nickeloxids überein.

Aufgrund dieses identischen Temperaturbereichs kann in Übereinstimmung mit der Literatur [2] das Maximum der Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorhandenem Nickeloxid NiO zugeordnet werden.

Im Hochtemperaturbereich oberhalb 500°C werden keine Maxima im Reduktionsgasverbrauch verzeichnet, die auf das Vorliegen weiterer Nickelpezies schließen lassen. Das Nickel liegt demnach vollständig als Nickeloxid NiO auf der Trägeroberfläche vor.

Es treten kaum Wechselwirkungen zwischen der Metallkomponente und dem SiO₂-Träger auf, die Reduzierbarkeit des Katalysators wird nicht durch das Trägermaterial beeinflusst. Die von Robertson et al. [2] beobachtete Hinderung der Reduktion des geträgerten Nickeloxids im Vergleich zum ungeträgerten Oxid wird durch diese Messungen nicht bestätigt. Eine mögliche Ursache stellt die geringere Oberfläche des verwendeten Kieselgels dar, da die Oberflächengröße, wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, bedeutenden Einfluß auf die Ausbildung von schwer reduzierbaren Metallspezies hat [22].

Zur weiteren Untersuchung des Trägermaterialesinflusses wurde analog zum Kobaltsystem ein Anteil von 2 Gew.-% des SiO₂ gegen ZrO₂ ausgetauscht.

Abbildung 4-10 zeigt den Vergleich der Reduktionsspektren des 10 Gew.-% Co/SiO₂- und des 10 Gew.-% Co/(ZrO₂/SiO₂)-Katalysators.

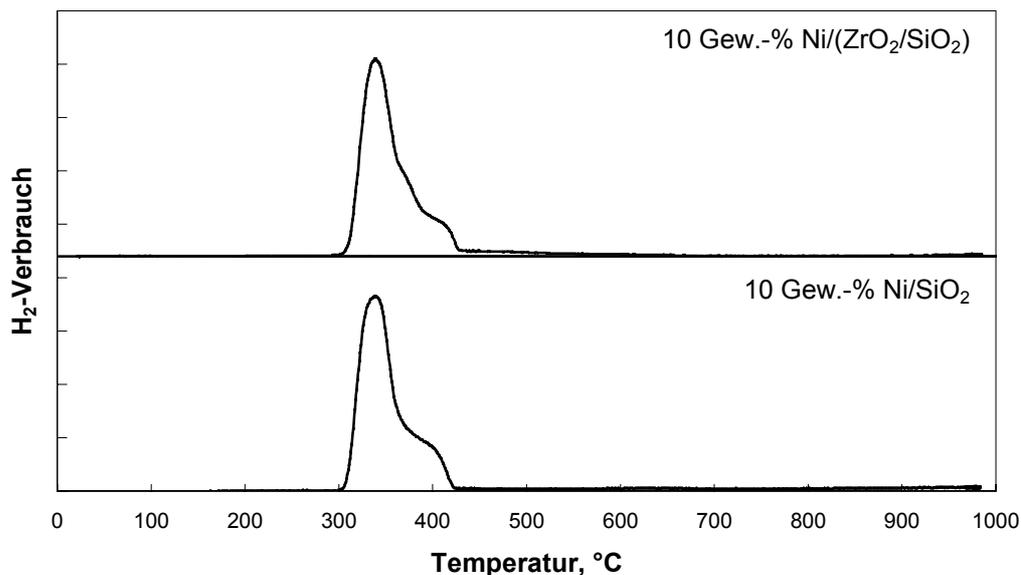


Abbildung 4-10: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Ni/(ZrO₂/SiO₂) und 10 Gew.-% Ni/SiO₂.

(Reduktionsgas = 60ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Wie aus der Abbildung ersichtlich, führt der Zusatz von Zirkoniumdioxid im Falle des Nickelkatalysators nicht wie am Beispiel des Kobaltkatalysators beobachtet zur Bildung von schwer reduzierbaren Metallspezies. Das Spektrum des Nickelkatalysators mit gemischtem Trägermaterial ist mit dem des SiO₂-geträgerten Katalysators identisch.

Die Menge des auf dem Träger vorliegenden NiO wird in diesem Fall nicht auf Kosten der Bildung von Hochtemperaturspezies vermindert.

4.3 Kupfer

Die Untersuchung der Reduktionseigenschaften von Kupferkatalysatoren wurden an einem 10 Gew.-% Cu/SiO₂-Katalysator durchgeführt, und analog zu den Untersuchungen der Kobalt- und Nickelkatalysatoren die erhaltenen Spektren mit dem als Referenzsubstanz vermessenen ungeträgerten Kupferoxid CuO verglichen.

Abbildung 4-11 zeigt das Reduktionsspektrum des ungeträgerten Kupferoxids CuO.

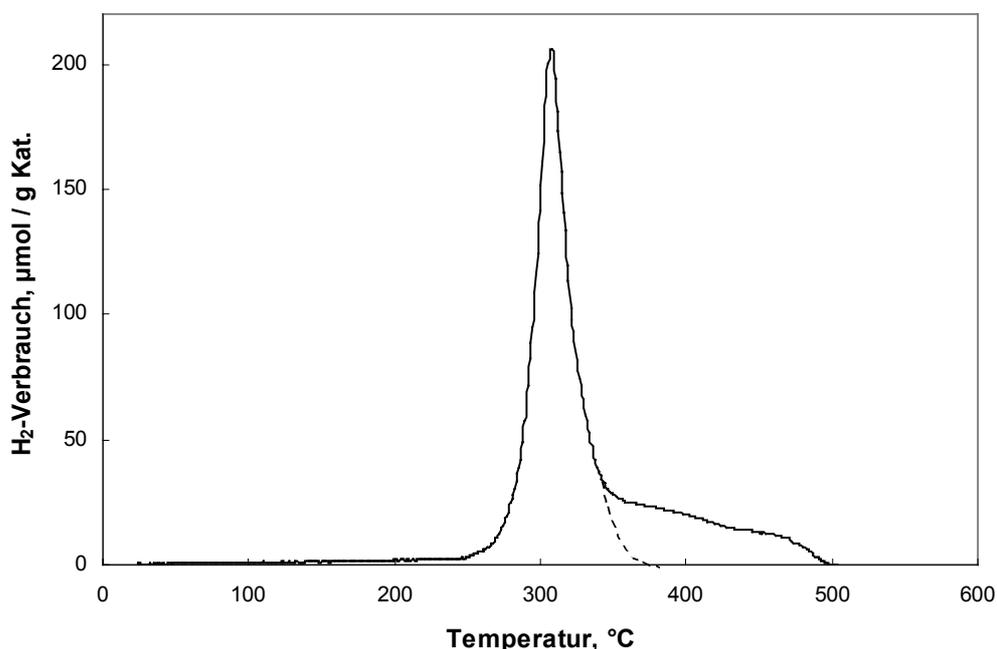
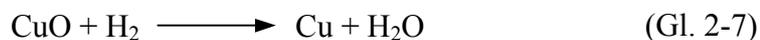


Abbildung 4-11: Reduktionsspektrum von CuO.

(Reduktionsgas = 60ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar,
Aufheizrate = 10°C/min; m_{Kat.} = 14,8 mg)

Das Reduktionsspektrum von Kupferoxid CuO weist ein scharfes Maximum im Reduktionsgasverbrauch bei einer Temperatur von 310°C auf.

Das Maximum kann gemäß der in Kapitel 2.5.3 aufgeführten Gleichung 2-7 der Reduktion der Cu²⁺-Ionen zu Cu⁰ zugeordnet werden.



Wie von Fierro et al. [28] beschrieben, konnte bei der Aufnahme des TPR-Spektrums eine Sublimation des Kupfers anhand eines Kupferspiegels an der Reaktorwand beobachtet werden. Der Erhalt eines korrekten Reduktionsspektrums erwies sich als äußerst schwierig. Das in Abbildung 4-11 dargestellte Spektrum zeigt das erwartete einzelne Maximum. Die Form des Peak ist jedoch nicht wie erwartet symmetrisch [2], sondern der Peak endet in einer breiten Fläche. Die Reduktion ist bei ca. 500°C abgeschlossen, wohingegen ein symmetrischer Verlauf (gestrichelte Linie) eine Endtemperatur von ca. 370°C erwarten ließe.

Die breite Fläche könnte auf eine durch die Sublimation von metallischem Kupfer verursachte verzögerte Reduktion zurückzuführen sein. Die Sublimation von metallischem Kupfer kann zum Entstehen eines Kupferfilms auf verbliebenen Kupferoxidpartikeln führen, durch den der Wasserstoff zunächst diffundieren muß [28].

Analog zu den Untersuchungen der Kobalt- und Nickelsysteme wurde ein 10 Gew.-% Cu/SiO₂-Katalysator hergestellt, in diesem Falle jedoch wie in Kapitel 3.2 erläutert aus Kupfernitrat.

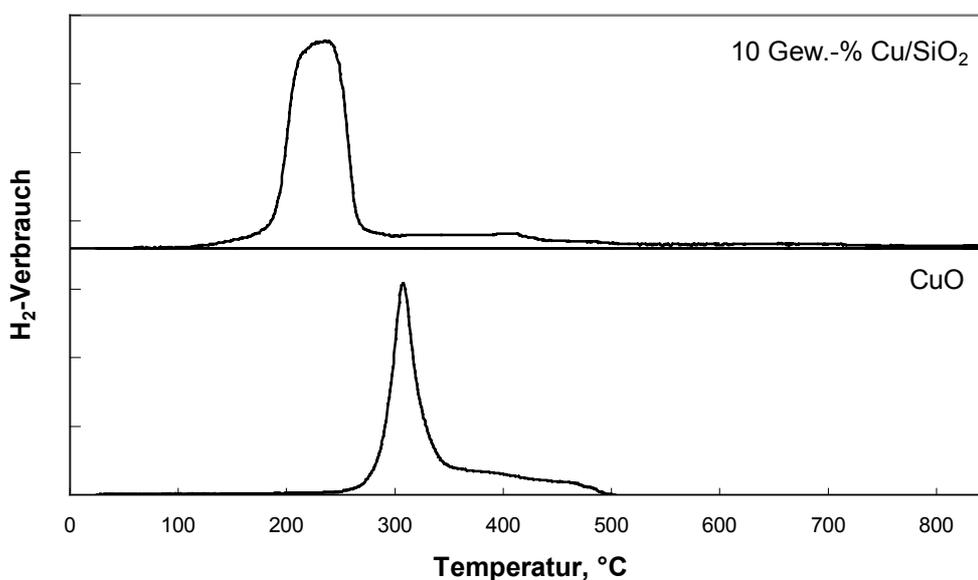


Abbildung 4-12: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Cu/SiO₂ und CuO.

(Reduktionsgas = 60ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Abbildung 4-12 zeigt den Vergleich des Spektrums des erhaltenen Katalysators mit dem Referenzspektrum des CuO.

Das Spektrum des geträgerten Kupferkatalysators zeigt ebenfalls ein einzelnes Maximum im Reduktionsgasverbrauch. Das Maximum ist gegenüber dem ungeträgerten Oxid zu niedrigeren Temperaturen verschoben und liegt bei ca. 240°C. Das Maximum kann der Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorliegendem Kupferoxid zugeordnet werden [2].

Auch im Falle des geträgerten Katalysators ist wie beim ungeträgerten Oxid ein langsames Abklingen der Reduktion zu beobachten. Da das Auftreten von Kupfer-Silikatspezies in der Literatur umstritten ist (siehe Kapitel 2.5.3), und im hier erhaltenen Spektrum keine weiteren Peaks zu beobachten sind, die auf das Vorhandensein weiterer Kupferspezies schließen lassen, ist es daher wahrscheinlich anzunehmen, daß oben erläuterte Sublimationseffekte für den verzeichneten Wasserstoffverbrauch oberhalb von ca. 310°C ursächlich sind.

Die erleichterte Reduktion des geträgerten Oxids wird von Robertson et al. [2] durch die mittels des Trägermaterials erhöhte Dispersion der Oxidpartikel erklärt (siehe Kapitel 2.5.3).

4.4 Bimetallische Systeme

Durch die Bildung von Metallegierungen kann die katalytische Aktivität der Metalle bedeutend verändert werden. Bimetallische Systeme sind daher von wachsender Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit war es von Interesse, die Änderung des Reduktionsverhaltens eines Metalls durch den Zusatz einer zweiten Metallkomponente zu untersuchen.

Hierzu wurden verschiedene bimetalliche Systeme hergestellt, zum einen Kobalt-Nickel-Gemische, zum anderen Kobalt-Kupfer-Gemische, deren Metallbeladung insgesamt jeweils 10 Gew.-% betrug.

Kobalt-Nickel-Systeme

Folgende Kobalt-Nickel-Systeme wurden hergestellt :

- 7,5 Gew.-% Co / 2,5 Gew.-% Ni / SiO₂
- 5 Gew.-% Co / 5 Gew.-% Ni / SiO₂
- 2,5 Gew.-% Co / 7,5 Gew.-% Ni / SiO₂

Die erhaltenen Reduktionsspektren wurden miteinander sowie mit den Spektren der monometallischen Katalysatoren verglichen.

Abbildung 4-13 zeigt die Reduktionsspektren der beiden monometallischen Katalysatoren, 10 Gew.-% Co/SiO₂ und 10 Gew.-% Ni/SiO₂, und des bimetallichen Katalysators 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO₂.

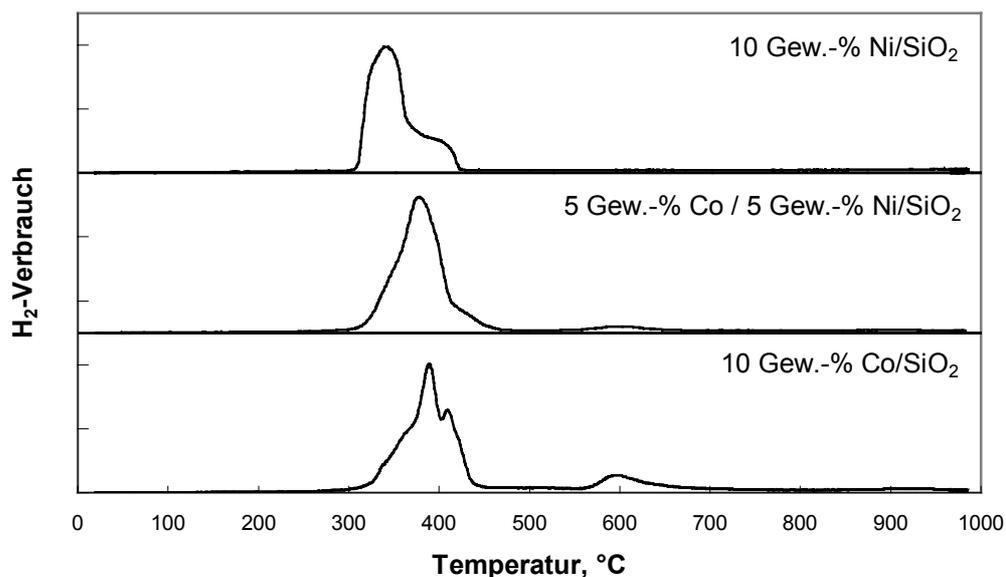


Abbildung 4-13: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co/SiO₂, 10 Gew.-% Ni/SiO₂ und 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO₂. (Reduktionsgas = 60ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Das Spektrum des bimetallichen Katalysators weist ein Maximum im Nieder-temperaturbereich von 305°C bis 475°C auf, sowie eines im Hochtemperaturbereich von 560°C bis 660°C.

Aufgrund der in den Kapiteln 4.1 und 4.2 durch die Untersuchung der Kobalt- bzw. Nickelkatalysatoren erhaltenen Kenntnisse zur Zuordnung der erhaltenen Maxima zu den verschiedenen Metallspezies, kann angenommen werden, daß das Hauptmaximum durch die Reduktion von auf der Oberfläche des Trägers vorliegendem Kobalt- und Nickeloxid verursacht wird. Das Peakmaximum liegt bei 380°C, gegenüber 350°C für die Reduktion von NiO/SiO₂ und 390°C für die Reduktion von Co₃O₄/SiO₂. In welcher Form die Oxide auf dem Trägermaterial vorliegen kann aufgrund der erhaltenen Ergebnisse nicht spezifiziert werden. Die Oxide könnten getrennt voneinander vorliegen, so daß das Spektrum aus einer Überlagerung der einzelnen Reduktionsprozesse resultiert, oder es könnte sich während der Katalysatorpräparation eine Legierung der beiden Metalle gebildet haben. Eine solche Legierungsbildung

wurde von Robertson et al. bei Nickel-Kupfer/SiO₂-Katalysatoren durch eine TPR-Studie nachgewiesen [2].

Der Peak im Hochtemperaturbereich stimmt mit dem entsprechendem im Spektrum des 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysators überein. Da im Reduktionsspektrum des 10 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators keine Maxima im Hochtemperaturbereich zu beobachten sind, wird das auftretende Maximum wahrscheinlich durch eine schwer reduzierbare Kobaltspezies hervorgerufen.

Das Spektrum des bimetallichen Katalysators teilt sich also analog der Spektren der monometallichen Katalysatoren im Falle des Kobalts in ein geträgert vorliegendes Kobaltoxid und eine schwer reduzierbare Kobaltspezies ein, bzw. im Falle des Nickels in eine einzige geträgerte Oxidphase.

In Abbildung 4-14 sind die Reduktionsspektren der drei verschiedenen hergestellten bimetallichen Kobalt-Nickel-Katalysatoren dargestellt, sowie die Spektren der monometallichen Katalysatoren. Von unten nach oben nimmt der Kobalt-gehalt ab, entsprechend der Nickelgehalt von unten nach oben zu. Dieser Reihenfolge entsprechend ist zum Vergleich das Spektrum des 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysators unterhalb der bimetallichen Spektren, das des 10 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators oberhalb der bimetallichen Spektren angeordnet.

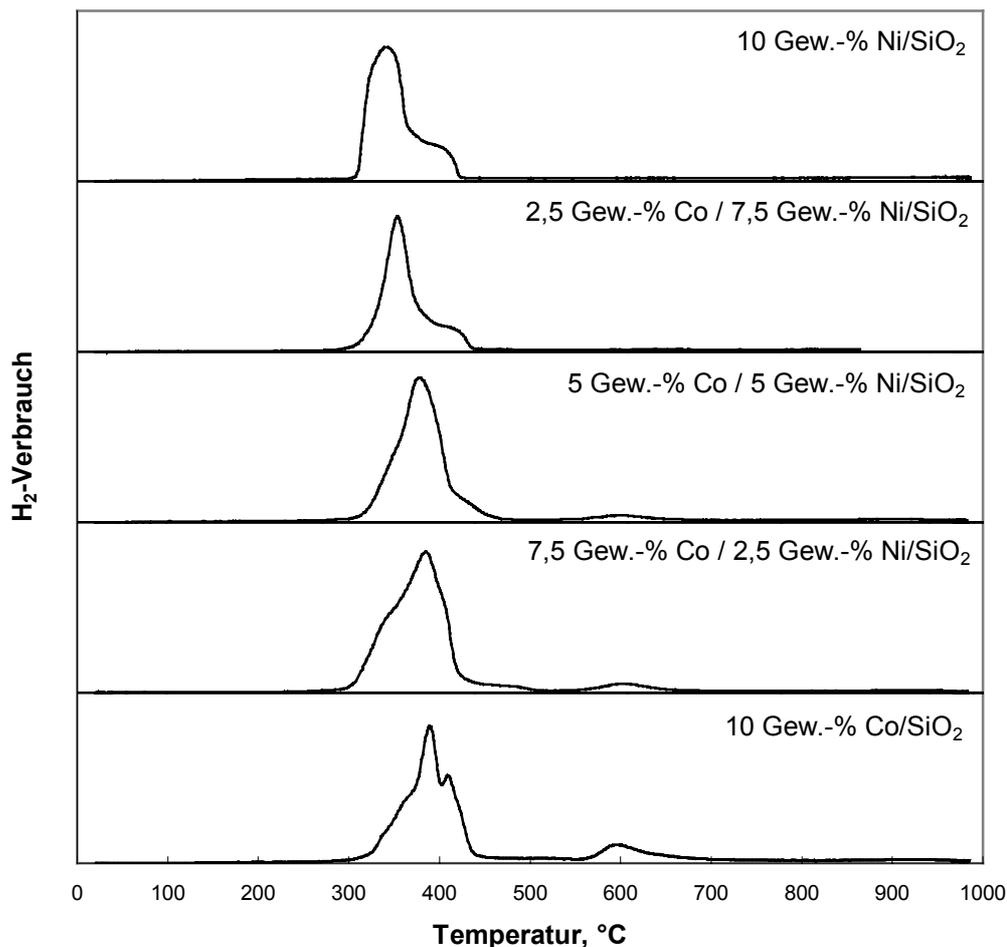


Abbildung 4-14: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co/SiO₂, 10 Gew.-% Ni/SiO₂, 7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Ni/SiO₂, 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO₂ und 2,5 Gew.-% Co/7,5 Gew.-% Ni/SiO₂. (Reduktionsgas = 60ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Die Spektren verdeutlichen den Übergang des reinen Kobaltkatalysators in den reinen Nickelkatalysator.

Die Form des Hauptmaximums nähert sich mit steigendem Metallgehalt der Peakform des entsprechenden monometallischen Katalysators an. Die Lage des Peakmaximums verschiebt sich ausgehend vom 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysators mit abnehmendem Kobaltgehalt zu niedrigeren Temperaturen.

Tabelle 4-1: Maximumtemperaturen des Niedertemperaturpeaks der 10 Gew.-% (Co/Ni)/SiO₂-Katalysatoren

Katalysator	Temperatur
10 Gew.-% Co/SiO ₂	390°C
7,5 Gew.-% Co/ 2,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	385°C
5 Gew.-% Co/ 5 Gew.-% Ni/SiO ₂	380°C
2,5 Gew.-% Co/ 7,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	355°C
10 Gew.-% Ni/SiO ₂	350°C

Aus der Verschiebung der Temperatur und den Veränderungen der Formen der Spektren wird der zunehmende Einfluß des mit höherer Beladung vorliegenden Metalls deutlich.

Der Reduktionsgasverbrauch im Hochtemperaturbereich nimmt mit sinkendem Kobaltgehalt ab. Die Vermutung es handele sich hier ausschließlich um Kobaltspezies, die bei der Interpretation des Reduktionsspektrums des 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators ausgehend von Abbildung 4-13 entwickelt wurde, wird durch diese Beobachtung untermauert.

Das Reduktionsspektrum des 2,5 Gew.-% Co/7,5 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators weist kein Maximum im Hochtemperaturbereich auf. Der größere Nickelanteil bewirkt hier demnach eine schwächere Wechselwirkung zwischen dem Kobalt und dem Trägermaterial, so daß das Kobalt hier vollständig als geträgertes Oxid vorliegt und keine weiteren Kobaltspezies gebildet werden. Die Reduzierbarkeit des Kobalts wird demnach durch einen Überschuß an Nickel gefördert. Durch den geringeren Anteil Nickel von 2,5 oder 5 Gew.-% wird die Reduzierbarkeit des Kobalts dagegen nicht verbessert. Der für diese Katalysatoren ermittelte Wasserstoffverbrauch oberhalb von 500°C von ca. 230 µmol/g Kat. im Falle des 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators bzw. ca. 350 µmol/g Kat. im Falle des 7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Ni/SiO₂-Katalysators entspricht dem nach Abbildung 4-4 für einen entsprechend beladenen Kobaltkatalysator erwarteten Verbrauch in diesem Temperaturbereich.

Kobalt-Kupfer-Systeme

Wie in Kapitel 3.2 erläutert wurde ein Co/Cu/SiO₂-Katalysator mit einem Beladungsverhältnis von 3 zu 1 durch zwei verschiedene Präparationsmethoden aus Kobaltchlorid und Kupfernitrat hergestellt.

Wie in Kapitel 2.4.2 dargestellt, sowie in Kapitel 4.1 durch den Vergleich des aus Kobaltchlorid mit dem aus Kobaltnitrat hergestellten Katalysators verdeutlicht, kann das Reduktionsverhalten eines imprägnierten Katalysators durch die Wahl des verwendeten Metallsalzes stark beeinflusst werden.

Bei der Herstellung des Katalysators aus einer gemischten Präparationslösung können beide Anionen Einfluß auf das Reduktionsverhalten des Katalysators nehmen. Durch die im anderen Fall bei der Herstellung durchgeführte Zwischenkalzinierung wird die Mischung der Salze verhindert. Das Kupfernitrat wurde hierbei auf die schon gebildeten Kobaltspezies aufgetragen.

Der Einfluß des Kupfers auf das Reduktionsverhalten des bimetallichen Katalysators wird in Abbildung 4-15 durch den Vergleich des ohne Zwischenkalzinierung erhaltenen Katalysators mit den monometallichen Katalysatoren verdeutlicht.

Das Spektrum des gemischten Katalysators zeigt ein einziges Maximum im Reduktionsgasverbrauch bei 295°C, welches wie im Abschnitt „*Kobalt-Nickel-Systeme*“ erläutert auf die Reduktion der getrennt voneinander vorliegenden Oxide oder eines gemischten Oxides zurückzuführen ist. In beiden Fällen ließe der größere Anteil des Kobalts aufgrund der Ergebnisse der Kobalt-Nickel-Systeme ein Maximum bei höherer als der beobachteten Temperatur erwarten. Die niedrige Reduktionstemperatur läßt auf einen starken fördernden Einfluß des Kupfers schließen.

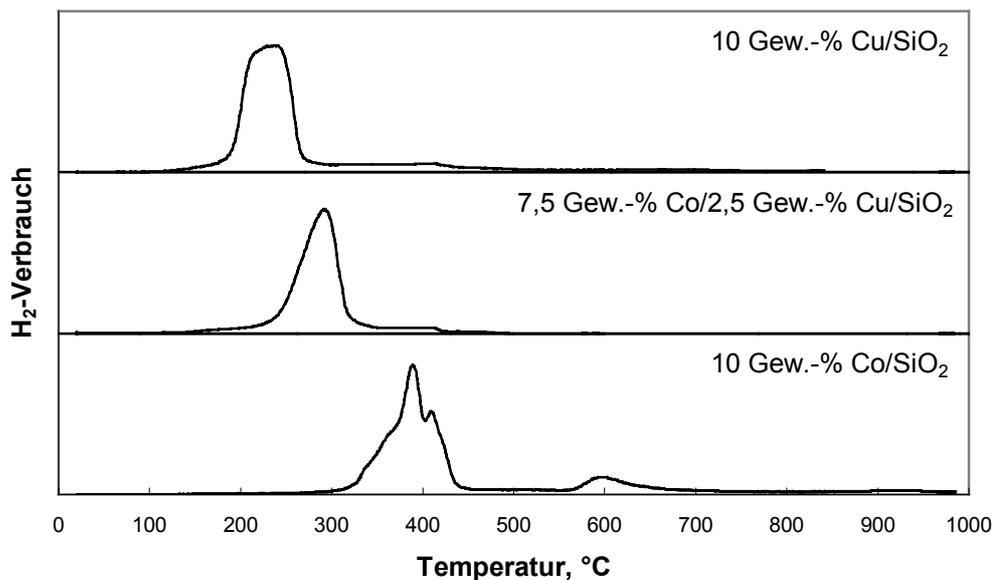


Abbildung 4-15: Reduktionsspektren von 10 Gew.-% Co/SiO₂, 7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Cu/SiO₂ und 10 Gew.-% Cu/SiO₂.

(Reduktionsgas = 60ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Gentry et al. [24] führt diesen reduktionsfördernden Effekt auf die Steigerung der Anzahl der Kristallwachstumszentren zurück, die durch die bevorzugte Reduktion des zugesetzten Metalls hervorgerufen wird (Kapitel 2.4.4).

Die Reduktion des geträgerten Kupferoxides erfolgt im Temperaturbereich zwischen ca. 170°C bis 300°C. Die gebildeten Kupferpartikel bewirken als Kristallwachstumszentren die beschleunigte Reduktion der Kobaltoxidpartikel.

Im Hochtemperaturbereich sind keine weiteren Maxima zu beobachten. Die Bildung von schwer reduzierbaren Kobaltspezies wird demnach im Gegensatz zu dem entsprechenden Kobalt-Nickel-Katalysator bereits durch einen Kupferanteil von 25% bezogen auf die Gesamtbeladung verhindert.

Im Temperaturbereich bis 500°C ist ein Wasserstoffverbrauch von über 90% bezogen auf den gemessenen Gesamtverbrauch zu verzeichnen. Die Reduktion ist demnach bereits unterhalb von 500°C fast vollständig abgeschlossen.

Der mögliche Einfluß der verschiedenen verwendeten Anionen auf das Reduktionsverhalten der bimetalischen Katalysatoren wird durch den Vergleich des mit Zwischenkalzinierung mit dem aus der Metallsalzmischung hergestellten Katalysators untersucht.

Abbildung 4-16 zeigt den Vergleich der Reduktionsspektren der beiden Katalysatoren.

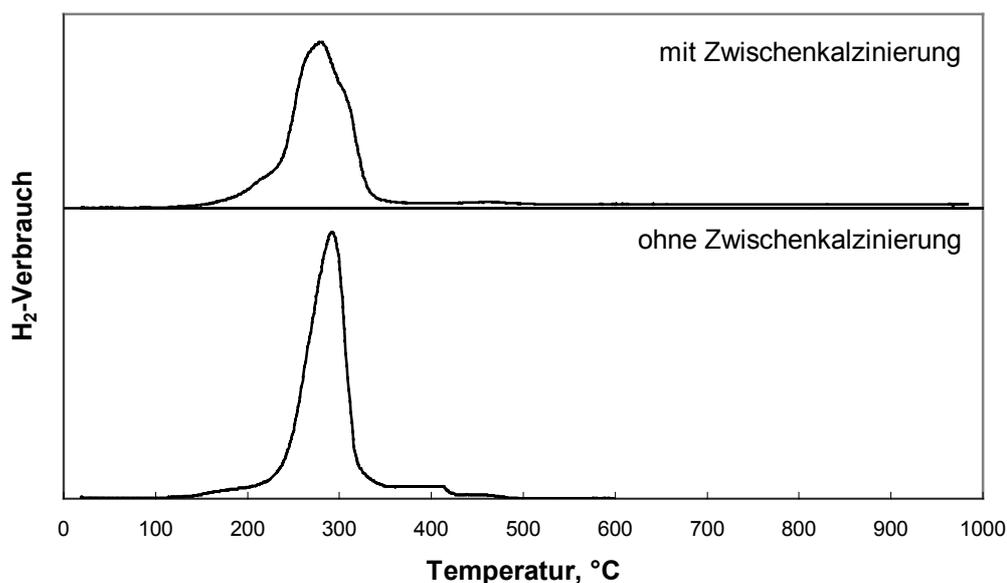


Abbildung 4-16: Reduktionsspektren von 7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Cu/SiO₂ (mit/ohne Zwischenkalzinierung).

(Reduktionsgas = 60ml (NTP)/min 5,15% H₂/Ar, Aufheizrate = 10°C/min)

Der Vergleich der beiden Spektren zeigt, daß die Zwischenkalzinierung keinen Einfluß auf das Reduktionsverhalten des Katalysators hat. Die Lage des Peakmaximums stimmt in beiden Fällen überein. Das Maximum des mit Zwischenkalzinierung hergestellten Katalysators ist breiter, dafür von geringerer Intensität.

Auch im Hochtemperaturbereich sind in beiden Fällen keine Maxima im Reduktionsgasverbrauch zu beobachten.

Durch den Zusatz von Kupfer wird demnach im Falle des aus der Metallsalzmischung hergestellten Katalysators die Bildung von schwer reduzierbaren Kobaltspezies verhindert.

Im Falle des mittels Zwischenkalzinierung hergestellten Katalysators liegt als Zwischenstufe ein 7,5 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysator vor. Die in den Reduktionsspektren der Co/SiO₂-Katalysatoren auftretenden Maxima im Hochtemperaturbereich treten nach der zusätzlichen Auftragung der Kupferkomponente nicht mehr auf. Die gebildeten schwer reduzierbaren Kobaltspezies müssen durch den Zusatz des Kupfer zerstört werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Trägerkatalysatoren der Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer finden Anwendung bei der Aminierung von Alkoholen zur Darstellung von technisch wertvollen Alkylaminen und Alkanolamine. Die Selektivität der verwendeten Katalysatoren ist jedoch gering. Durch genauere Charakterisierung der Katalysatoroberfläche sollen Erkenntnisse über das Vorliegen des katalytisch aktiven Metalls auf der Trägeroberfläche erhalten werden, die eine Optimierung der Katalysatoren zum Erreichen besserer Ausbeuten und Selektivitäten ermöglichen.

Die Technik der Temperatur-Programmierten Reduktion ermöglicht die Identifizierung von Katalysatorphasen, und gibt Aufschluß über Wechselwirkungen zwischen Metallkomponente und Trägermaterial.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Trägerkatalysatoren der Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer, sowie verschiedene bimetallische Kobalt-Nickel- und Kobalt-Kupfer-Systeme hergestellt und mittels TPR untersucht.

Im Vordergrund stand bei der Untersuchung der monometallischen Katalysatoren der Einfluß des Trägermaterials auf die Reduktionseigenschaften der aufgetragenen Metallkomponente.

Es konnte gezeigt werden, daß das Reduktionsverhalten des Kobalts im Vergleich zu den anderen untersuchten Metallen am stärksten durch das Trägermaterial beeinflusst wird. Die Reduzierbarkeit bis 500°C wird durch das Trägermaterial beträchtlich herabgesetzt. Hingegen konnten im Falle des Nickels und des Kupfers kaum Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial festgestellt werden.

Durch die Verwendung verschiedener Trägermaterialien konnte gezeigt werden, daß die Reduzierbarkeit durch den Austausch von Kieselgel als

Trägermaterial gegen saures Aluminiumoxid kaum verändert wird. Dagegen nimmt die Stärke der Metall-Träger-Wechselwirkungen bei Verwendung eines basischen Aluminiumoxides oder bei Zusatz von Zirkoniumdioxid stark zu und somit die Reduzierbarkeit des Katalysators ab.

Die Verwendung verschiedener Kobaltsalze bewirkte keine Veränderung der Reduzierbarkeit.

Durch die Untersuchung bimetallischer Katalysatoren sollte festgestellt werden ob die verschiedenen Metalle Einfluß aufeinander nehmen oder unabhängig voneinander auf der Trägeroberfläche vorliegen.

Es konnte gezeigt werden, daß das Reduktionsverhalten von Kobalt-Nickel-Katalysatoren kaum von dem der reinen Metallkatalysatoren abweicht. Die Reduzierbarkeit der Kobaltkomponente wird erst bei einem Gehalt von 7,5 Gew.-% Nickel durch Verminderung der Metall-Träger-Wechselwirkungen verbessert.

Durch die Untersuchungen der Kobalt-Kupfer-Katalysatoren konnte der reduktionsfördernde Einfluß des Kupfers verdeutlicht werden. Die Reduzierbarkeit der im Überschuß vorliegenden Kobaltkomponente wird durch den Zusatz von Kupfer erheblich gesteigert.

Um eine genauere quantitative Auswertung der erhaltenen TPR-Spektren zu ermöglichen, sollte die Kalzinierung innerhalb der Anlage erfolgen, wodurch der ermittelte Wasserstoffverbrauch auf die Einwaage des unkalzinierten Katalysators bezogen werden könnte. Durch genaue thermogravimetrische Bestimmung des Wassergehalts der Katalysatorprobe kann dann das Verhältnis von Wasserstoffverbrauch zu Metallgehalt exakt ermittelt und somit Kenntnis über den Reduktionsgrad erhalten werden.

Zur Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren sollten weitere Untersuchungsmethoden, wie zum Beispiel die Röntgenphotoelektronen- und IR-Spektroskopie, herangezogen werden.

Die Ergebnisse könnten weiterhin durch Chemisorptionsmessungen erweitert werden. Dies ist in der zur Zeit vorhandenen Apparatur nicht möglich, da die Chemisorptionsmessung die Entfernung aller auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Gasmoleküle erfordert. Hierzu müsste eine Evakuierung der Anlage, bzw. des Reaktors durchgeführt werden können.

6 Literatur

- [1] Foger, K. *Catalysis: Science and technology* **6** (1985) 227-305.
- [2] Robertson, S.D.; McNicol, B.D.; de Haas, J.H.; Kloet, S.C.; Jenkins, J.W. *J. Catal.* **37** (1975) 424-431.
- [3] Jones, A.; McNicol, B. „Temperature-Programmed Reduction for solid materials characterization“, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 1986
- [4] „Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technologie“, Vol. 2, 4.Auflage, John Wiley and Sons, New York, 1992
- [5] Sewell, G.S.; O'Connor, C.T.; van Steen, E. *J. Catal.* **167** (1997) 513-521
- [6] Fedtke, M.; Pritzkow, W.; Zimmermann, G. „Technische organische Chemie“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1.Auflage, Leipzig 1992
- [7] Weissermel, K.; Arpe, H.-J. „Industrielle Organische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988
- [8] Hurst, N.W.; Gentry, S.J.; Jones, A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **24** (1982) 233-309
- [9] Haber, J. *J. Less-Common Met.* **54** (1977) 243-261.
- [10] Monti, D.A.M.; Baiker, A. *J. Catal.* **83** (1983) 323-335.
- [11] Bosch, H.; Kip, B.J.; van Ommen, J.G.; Gellings, P.J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **80** (1984) 2479-2488
- [12] Malet, P.; Caballero A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **84** (1988) 2369-2375.
- [13] Bond, C.C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **11** (1982) 1-10
- [14] Hagen, J. „Technische Katalyse“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996
- [15] Lamber, R. *Chem.-Ing.-Tech.* **63** (1991) 681-691.
- [16] Holm, V.C.F.; Clark, A., *J. Catal.* **11** (1968) 305-316.
- [17] Chin, R.L.; Hercules, D.M. *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 360-367
- [18] Arnoldy, P.; Moulijn, J.A. *J. Catal.* **93** (1985) 38-54.
- [19] Coulter, K.E.; Sault, A.G., *J. Catal.* **154** (1995) 56-64.

- [20] Lapidus, A.; Krylova, A. *Appl. Catal.* **73** (1991) 65-82.
- [21] Sewell, G.S.; van Steen, E. *J. Catal.* **162** (1996) 220-229.
- [22] Roe, G.M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **36** (1988) 509-515.
- [23] Rosynek, M.P.; Polanski, C.A. *Appl. Catal.* **73** (1991) 97-112.
- [24] Gentry, S.J.; Hurst, N.W.; Jones, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **77** (1981) 603-619.
- [25] Connor, W.C.; Falconer, J.L. *Chem. Rev.* **95** (1995) 759-768
- [26] Nowak, E.J.; Koros, R.M. *J. Catal.* **7** (1967) 50-56.
- [27] Sewell, G.S.; O'Conner, C.T.; van Steen, E. *Appl. Catal.* **125** (1995) 99-112
- [28] Fierro, G.; Jacono, M.L.; Inversi, M.; Porta, P.; Lavecchia, R.; Cioci, F. *J. Catal.* **148** (1994) 709-721
- [29] Van der Grift, C.J.G.; Mulder, A.; Geus, J.W. *Appl. Catal.* **60** (1990) 181-192
- [30] Gentry, S.J.; Walsh, P.T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **78** (1982) 1515-1523
- [31] Jäger, E.-G.; Schöne, K.; Werner, G. „Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 3. Auflage, Leipzig, 1977, S.193-194
- [32] Ball, M.C.; Coultard, R.F.M. *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1417-1419
- [33] Atherton, M.D.; Sutcliffe, H. *J. Less-Common Met.* **138** (1988) 63-70
- [34] Feller, A.; Claeys, M.; van Steen, E. *J. Catal.* **185** (1999) 120-13

7 Anhang

7.1 Anhang A: Präparationsbedingungen der verwendeten Katalysatoren

Die Suspension aus Metallsalzlösung (+ dest. Wasser) und Trägermaterial wurde 4h bei RT gerührt (* 5h).

Katalysatortrocknung: 15,5h bei 120°C

Kalzinierung: 1h bei 500°C

** Präparation mit Zwischenkalzinierung: Trocknung nach jedem Schritt:
15,5h; 120°C

1. Kalzinierung: 5h; 500°C

2. Kalzinierung: 1h; 500°C

Kobaltkatalysatoren

Katalysator	Menge Präparationslösung	Menge Trägermaterial
0,5 Gew.-% Co/SiO ₂	1,25ml Lösung Nr.1	10,20g SiO ₂
2 Gew.-% Co/SiO ₂	5,08ml Lösung Nr.1	10,20g SiO ₂
6 Gew.-% Co/SiO ₂	3,22ml Lösung Nr.1	2,04g SiO ₂
10 Gew.-% Co/SiO ₂	5,55ml Lösung Nr.1	2,04g SiO ₂
20 Gew.-% Co/SiO ₂	52,50ml Lösung Nr.2	8,16g SiO ₂
10 Gew.-% Co/Al ₂ O ₃ (sauer)*	27,65ml Lösung Nr.1	10g Al ₂ O ₃ (sauer)
10 Gew.-% Co/Al ₂ O ₃ (basisch)*	27,65ml Lösung Nr.1	10g Al ₂ O ₃ (basisch)
10 Gew.-% Co/(ZrO ₂ /SiO ₂)	24,90ml Lösung Nr.1	0,52g ZrOCl ₂ ·8H ₂ O; 8,98g SiO ₂

Nickelkatalysatoren

Katalysator	Menge Präparationslösung	Menge Trägermaterial
10 Gew.-% Ni/SiO ₂	25,76ml Lösung Nr.3	9,18g SiO ₂
10 Gew.-% Ni/(ZrO ₂ /SiO ₂)	25,76ml Lösung Nr.3	0,52g ZrOCl ₂ ·8H ₂ O; 8,98g SiO ₂

Kupferkatalysator

Katalysator	Menge Präparationslösung	Menge Trägermaterial
10 Gew.-% Cu/SiO ₂	55,65 ml Lösung Nr.4	9,18g SiO ₂

Kobalt-Nickelkatalysatoren

Katalysator	Menge Präparationslösung	Menge Trägermaterial
2,5 Gew.-% Co/7,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	6,56ml Lösung Nr.2 19,36ml Lösung Nr.3	9,18g SiO ₂
5 Gew.-% Co/ 5 Gew.-% Ni/SiO ₂	13,13ml Lösung Nr.2 12,91ml Lösung Nr.3	9,18g SiO ₂
7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	19,69ml Lösung Nr.2 6,45ml Lösung Nr.3	9,18g SiO ₂

Kobalt-Kupferkatalysatoren

Katalysator	Menge Präparations- lösung	Menge Trägermaterial
7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Cu/SiO ₂	19,69ml Lösung Nr.2 13,91ml Lösung Nr.4	9,18g SiO ₂
7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Cu/SiO ₂ **	19,69ml Lösung Nr.2 13,91ml Lösung Nr.4	9,18g SiO ₂

Katalysatorherstellung ohne Präparationslösung:

Kobaltkatalysator

Katalysator	Menge Kobaltsalz	Menge Trägermaterial
10 Gew.-% Co/SiO ₂	1,64g Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	3g SiO ₂

7.2 Anhang B: Wassergehaltsbestimmung von SiO₂

	Tiegel 1 (T 1)	Tiegel 2 (T 2)	Tiegel 3 (T 3)
Leergewichte	5,4981 g	5,7210 g	6,0503 g
Tiegelgewicht mit	T 1 + SiO ₂ :	T 2 + SiO ₂ :	T 3 + SiO ₂ :
	5,6509 g	5,8725 g	6,2013 g
Einwaage	0,1528 g	0,1515 g	0,1510 g
1. Wägung	T 1 + SiO ₂ :	T 2 + SiO ₂ :	T 3 + SiO ₂ :
30min nach Trocknen	5,6468 g	5,8682 g	6,1971 g
Gewichtsabnahme:	2,68 %	2,84 %	2,78 %
2. Wägung	T 1 + SiO ₂ :	T 2 + SiO ₂ :	T 3 + SiO ₂ :
60min nach Trocknen	5,6474 g	5,8690 g	6,1980 g
Gewichtsabnahme:	2,29 %	2,31 %	2,19 %
3. Wägung	T 1 + SiO ₂ :	T 2 + SiO ₂ :	T 3 + SiO ₂ :
90min nach Trocknen	5,6476 g	5,8694 g	6,1984 g
Gewichtsabnahme:	2,16 %	2,05 %	1,92 %
4. Wägung	T 1 + SiO ₂ :	T 2 + SiO ₂ :	T 3 + SiO ₂ :
120min nach Trocknen	5,6477 g	5,8696 g	6,1984 g
Gewichtsabnahme:	2,09 %	1,91 %	1,92 %

Die 3. und 4. Wägung ergeben einen durchschnittlichen Gewichtsverlust von 2,01 %.

7.3 Anhang C: Meßparameter

S₀: Einwaage

F: Durchflußgeschwindigkeit

β: Aufheizrate

T_{Ende}: Endtemperatur der Messung

Kobaltkatalysatoren

Katalysator	S ₀ (mg)	F (ml/min)	β (°C/min)	T _{Ende} (°C)
10 Gew.-% Co/SiO ₂ (Nitrat)	143,2	60	10	1000
10 Gew.-% Co/SiO ₂ (Nitrat)	41,3	60	10	1000
0,5 Gew.-% Co/SiO ₂	442,6	20	10	500
0,5 Gew.-% Co/SiO ₂	444,2	20	10	1000
2 Gew.-% Co/SiO ₂	424,1	60	10	1000
2 Gew.-% Co/SiO ₂	430,2	60	10	1000
2 Gew.-% Co/SiO ₂	431,3	60	10	1000
6 Gew.-% Co/SiO ₂	140,1	60	10	1000
6 Gew.-% Co/SiO ₂	137,8	60	10	1000
10 Gew.-% Co/SiO ₂	84,3	60	10	1000
10 Gew.-% Co/SiO ₂	86,1	60	10	1000
10 Gew.-% Co/SiO ₂	105,2	60	15	1000
20 Gew.-% Co/SiO ₂	88,2	60	10	1000
10 Gew.-% Co/Al ₂ O ₃ (sauer)	138,0	60	10	1000
10 Gew.-% Co/Al ₂ O ₃ (sauer)	99,0	65	10	1000
10 Gew.-% Co/Al ₂ O ₃ (basisch)	121,1	60	10	1000
10 Gew.-% Co/(ZrO ₂ /SiO ₂)	121,8	60	10	1000

Nickelkatalysatoren

Katalysator	S₀ (mg)	F (ml/min)	β (°C/min)	T_{Ende} (°C)
10 Gew.-% Ni/SiO ₂	100,0	60	10	1000
10 Gew.-% Ni/SiO ₂	101,9	60	10	1000
10 Gew.-% Ni/(ZrO ₂ /SiO ₂)	105,3	60	10	1000

Kupferkatalysatoren

Katalysator	S₀ (mg)	F (ml/min)	β (°C/min)	T_{Ende} (°C)
10 Gew.-% Cu/SiO ₂	109,9	60	10	850

Kobalt-Nickelkatalysatoren

Katalysator	S₀ (mg)	F (ml/min)	β (°C/min)	T_{Ende} (°C)
2,5 Gew.-% Co/7,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	86,0	60	10	1000
2,5 Gew.-% Co/7,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	130,6	60	10	880
5 Gew.-% Co/ 5 Gew.-% Ni/SiO ₂	132,4	60	10	1000
5 Gew.-% Co/ 5 Gew.-% Ni/SiO ₂	132,2	60	10	1000
7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	110,8	60	10	1000
7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Ni/SiO ₂	127,4	60	10	1000

Kobalt-Kupferkatalysatoren

Katalysator	S ₀ (mg)	F (ml/min)	β (°C/min)	T _{Ende} (°C)
7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Cu/SiO ₂ *	162,2	60	10	1000
7,5 Gew.-% Co/2,5 Gew.-% Cu/SiO ₂	114,1	60	10	600

* Präparation mit Zwischenkalzinierung

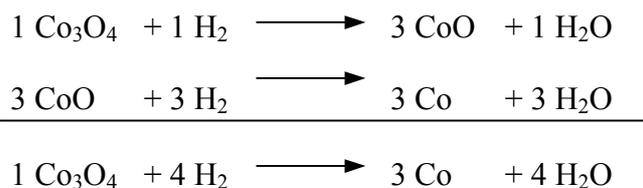
Oxide

Katalysator	S ₀ (mg)	F (ml/min)	β (°C/min)	T _{Ende} (°C)
Co ₃ O ₄	56,9	50	10	500
Co ₃ O ₄	51,5	60	10	500
NiO	26,8	60	10	500
CuO	22,3	60	10	500
CuO	10,4	65	10	500
CuO	14,8	60	10	500

7.4 Anhang D: Berechnung des Wasserstoffverbrauchs

Beispiel Co_3O_4

Berechneter Verbrauch:



Einwaage Co_3O_4 : 56,9 mg \equiv 236,3 μmol

→ Der erwartete Wasserstoffverbrauch beträgt 945,22 μmol .

Gemessener Verbrauch:

Durch Intergration ermittelte Kalibrierfläche: 0,56

Kalibrierfläche entspricht: 5,15 μl Wasserstoff

Durch Integration ermittelte Meßfläche: 2510,77

→ Meßfläche entspricht: 23284,73 μl Wasserstoff

Die Teilchenzahl wurde mit Hilfe des idealen Gasgesetzes errechnet:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

mit $p = 100000 \text{ Pa}$

$T = 298 \text{ K}$

$R = 8,314 \text{ Nm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

→ Für das ermittelte Wasserstoffvolumen von 23284,73 μl ergibt sich eine Teilchenzahl von 939,82 μmol .

Der Vergleich zwischen erwartetem und gemessenem Wasserstoffverbrauch ergibt eine Abweichung von 0,6 %.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 28. Januar 2000

Elke Heitling