



Präparation und Charakterisierung von  
geträgerten Bimetallkatalysatoren zur  
katalytischen Nitratreduktion

Vom Fachbereich Chemie  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
angenommene Dissertation

von Ingrid Mönnich  
geb. am 06. Februar 1969 in Oldenburg (Oldb.)

Erstreferent : appl. Prof. Dr. A. Brehm  
Korreferenten : Prof. Dr. K.-D. Vorlop  
Prof. Dr. F. Rößner  
Tag der Disputation : 27. April 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1	Nitrat im Grundwasser . . . . .	5
1.2	Auswirkungen der Nitrataufnahme auf die Gesundheit . . . . .	5
1.3	Maßnahmen zur Nitratentfernung . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Heterogene Katalyse</b>	<b>9</b>
3.1	Einleitung . . . . .	9
3.2	Präparation von Metall-Trägerkatalysatoren . . . . .	10
3.3	Wirkungsweise von heterogenen Katalysatoren . . . . .	12
3.3.1	Aktive Zentren . . . . .	12
3.3.2	Geometrischer Faktor . . . . .	12
3.3.3	Elektronischer Faktor . . . . .	13
3.3.4	Bimetall-Katalysatoren . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Überblick über Zinn- und Kupfer-haltige Bimetallkatalysatoren</b>	<b>15</b>
4.1	Zinn-haltige Bimetallkatalysatoren . . . . .	15
4.2	Kupfer-haltige Bimetallkatalysatoren . . . . .	16
<b>5</b>	<b>Katalysatorpräparation</b>	<b>18</b>
5.1	Verwendetes Trägermaterial . . . . .	18
5.2	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ausgangskatalysatoren . . . . .	19
5.3	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	19
5.4	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	21
5.5	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	22

---

<b>6</b>	<b>Charakterisierung der Partikelbildung</b>	<b>23</b>
6.1	Partikelgrößenbestimmung . . . . .	24
6.1.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	24
6.1.2	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	25
6.1.3	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	25
6.1.4	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	27
6.2	Temperatur-programmierte Reduktion . . . . .	28
6.2.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	29
6.2.2	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	30
6.3	Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse . . . . .	35
6.3.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	35
6.3.2	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	36
6.4	Charakterisierung von PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren mittels <sup>119</sup> Sn-Mößbauer-Spektroskopie . . . . .	39
6.4.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	39
6.4.2	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	41
6.4.3	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	44
6.5	Zusammenfassung . . . . .	46
6.5.1	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	46
6.5.2	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	46
6.5.3	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	46
<b>7</b>	<b>Charakterisierung der Partikeloberfläche</b>	<b>48</b>
7.1	Chemisorption von Wasserstoff . . . . .	52
7.1.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	52
7.1.2	Vorversuch . . . . .	54
7.1.3	Bestimmung der Palladium-Dispersität und der aktiven Ober- fläche der Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ausgangskatalysatoren . . . . .	54
7.1.4	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	55
7.1.5	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	57
7.1.6	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	59
7.2	Chemisorption von Kohlenmonoxid . . . . .	62
7.2.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	63
7.2.2	Vorversuch . . . . .	65

---

7.2.3	PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	65
7.2.4	Halbquantitative Beschreibung der Katalysator-Oberfläche durch Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Chemisorption . . . . .	66
7.2.5	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	70
7.3	Differentielle Adsorptionswärmen von Kohlenmonoxid . . . . .	73
7.3.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	73
7.3.2	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	75
7.3.3	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	76
7.4	FTIR-Spektroskopie von Kohlenmonoxid . . . . .	78
7.4.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	79
7.4.2	PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	79
7.4.3	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	84
7.5	Zusammenfassung . . . . .	86
7.5.1	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	86
7.5.2	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	86
7.5.3	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	87
<b>8</b>	<b>Katalytische Nitratreduktion</b>	<b>88</b>
8.1	Einleitung . . . . .	88
8.2	Experimentelle Durchführung . . . . .	91
8.2.1	Bestimmung von Nitrit und Nitrat . . . . .	91
8.2.2	Bestimmung von Ammonium . . . . .	92
8.2.3	Berechnung von Aktivität und Selektivität . . . . .	92
8.3	Ergebnisse der katalytischen Nitratreduktion . . . . .	94
8.3.1	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	94
8.3.2	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	98
8.3.3	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	100
8.4	Zusammenfassung . . . . .	105
8.4.1	(CSR)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	105
8.4.2	(MIWM)-PdSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	105
8.4.3	(CIWM)-PdCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren . . . . .	106
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>

---

<b>Anhang A</b>	<b>111</b>
A.1 Symbolverzeichnis . . . . .	111
A.2 Abkürzungen . . . . .	112
A.3 Chemikalien . . . . .	112
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>114</b>
<b>Danksagung</b>	<b>121</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>122</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>123</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Nitrat im Grundwasser

Zu einem Eintrag von Nitrat in das Grundwasser kommt es meist durch Überdüngung stickstoffhaltiger Düngemittel oder durch Gülle aus der Massentierhaltung beim Einsatz für landwirtschaftliche Nutzflächen. Hinzu kommt ein Eintrag von Stickoxiden durch Emission aus Kraftwerken und Kraftfahrzeugen.

Bei der Aufbereitung des Grundwassers zu Trinkwasser stellt die zunehmende Nitratbelastung ein Problem dar, da das mit der Nahrung aufgenommene Nitrat gesundheitliche Risiken beim Menschen birgt. Für Nitrat und dessen Abbauprodukte Nitrit und Ammonium sind deshalb Grenzwerte für die Aufbereitung zu Trinkwasser erlassen worden [1], die in Tab. 1.1 aufgeführt sind.

Tab. 1.1: Geltende Grenzwerte für Nitrat, Nitrit und Ammonium im Trinkwasser nach der Trinkwasserverordnung [1].

Verbindung	Grenzwert / $\text{mg l}^{-1}$
Nitrat	50
Nitrit	0.1
Ammonium	0.5

### 1.2 Auswirkungen der Nitrataufnahme auf die Gesundheit

Die gesundheitliche Gefährdung durch Nitrat liegt weniger an Nitrat selber, sondern an dessen Abbauprodukt Nitrit, das im Körper aus Nitrat gebildet wird.

Von erwachsenen Menschen werden relativ hohe Nitratmengen ohne gesundheitliche Folgen vertragen. Erst ab ca. 2 g pro Person als einmalige Aufnahme treten bei Erwachsenen erste Anzeichen von Schleimhautreizungen des Magen-Darm-Traktes und der Harnwege auf. Eine chronische Nitratvergiftung kommt sehr selten vor, da Nitrat sehr schnell aus dem Körper ausgeschieden wird.

Die Gefährdung des Menschen entsteht durch die mikrobielle Reduktion des Nitrats z.B. im Magen-Darm-Trakt zu Nitrit. Nitrit wirkt zum einen gefäßerweiternd, zum anderen greift Nitrit in den Sauerstofftransport ein, indem das zweiwertig gebundene Eisen des Hämoglobins in dreiwertiges Eisen überführt wird und so dessen Fähigkeit zum Transport von Sauerstoff verloren geht. Die Sauerstoffverarmung wird auch als Blausucht bezeichnet. Sie kann im Erwachsenenstoffwechsel regeneriert werden, nicht jedoch in dem von Säuglingen.

Nitrite können zwar ebenso wie Nitrat sehr schnell aus dem Körper ausgeschieden werden. Durch eine mögliche Nitrosaminbildung durch Reaktion von Nitrit mit sekundären Aminen ist aber eine potentielle Krebsgefahr gegeben [2].

### 1.3 Maßnahmen zur Nitratentfernung

Bei der Aufbereitung von Grundwasser werden folgende Verfahren zur Entfernung von Nitrat angewendet:

- Physikalisch-chemische Verfahren:
  - Durch Umkehrosmose wird Rohwasser unter Druck durch eine semipermeable Membran geführt und dabei entsalzt. Hierbei werden neben Nitraten auch die übrigen Ionen entfernt [3].
  - Durch mit Chlorid- oder Hydrogencarbonationen beladene Anionenaustauscher werden neben Nitrat auch Sulfat-Ionen entfernt [4].
- Biologische Verfahren: Die Denitrifikation durch Mikroorganismen überführt Nitrat selektiv zu Stickstoff. Durch Wachstum der Mikroorganismen fallen beträchtliche Mengen Klärschlamm an, die entsorgt werden müssen. Im Anschluß an diesem Prozeß ist eine Nachreinigung und Desinfektion nötig, um die Kontamination des Trinkwassers durch Bakterien zu verhindern [5].



- Reduktive Verfahren:
  - Bei der Reduktion von Nitrat zu Ammonium an Platin oder  $\text{MnO}_2$  wird Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet. Ammonium wird durch Zusatz äquimolarer Mengen von Magnesium und Phosphat als unlösliches Magnesiumammoniumphosphat [6] ausgefällt und so aus dem Wasser entfernt [7].
  - Nitrat kann durch eine an Kupfer-Ionen homogen katalysierte Reaktion zu Ammonium reduziert werden, wobei als Reduktionsmittel  $\text{FeSO}_4$  eingesetzt wird, welches zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reagiert [8].

Bei allen diesen Verfahren wird zwar Nitrat aus dem Trinkwasser entfernt, es handelt sich hierbei jedoch nur um eine Problemverlagerung, da Ausfällungsprodukte bzw. Klärschlamm entsprechend entsorgt werden müssen.

Eine Alternative zu diesen Verfahren bietet die katalytische Nitratreduktion (KNR) zu Stickstoff. Bei dem KNR-Verfahren wird Nitrat an Zweitmetall-dotierten Edelmetallkatalysatoren ( $\text{PdMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu Stickstoff reduziert [9], [10],[11]. Als Reduktionsmittel wird Wasserstoff verwendet, in neueren Arbeiten wird auch Ameisensäure eingesetzt [12]. Je nach Selektivität der Reaktion wird Ammonium als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet. Ein allgemeines Reaktionsschema ist in Abb. 1.1 dargestellt.

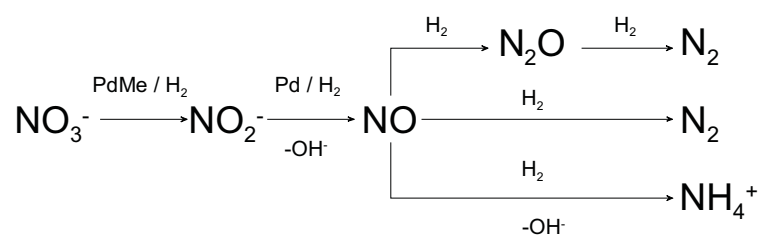


Abb. 1.1: Reaktionsschema der katalytischen Nitratreduktion

Die Vorteile dieses Verfahren liegen vor allem darin, daß keine Rückstände in Form von Schlamm o.ä. anfallen und eine technisch einfache Durchführung möglich ist. Ein weiterer Vorteil gegenüber den biologischen Verfahren könnte auch in den erzielbaren möglichen höheren Durchsätzen liegen. Das Verfahren wird im Kapitel "Katalytische Nitratreduktion" näher beschrieben.

## **Kapitel 2**

### **Zielsetzung**

Für eine Katalysatoroptimierung sind genaue Kenntnisse über dessen Struktur und Wirkungsweise nötig [13]. Die vorliegende Arbeit soll durch eingehende Studien zum Chemisorptionsverhalten verschiedener Sondenmoleküle dazu beitragen, ein tieferes Verständnis der Nitratreduktion zu erlangen. Insbesondere sollen Bimetallkatalysatoren hinsichtlich ihrer Partikelbildung und Einflüsse des Zweitmetalls auf das Erstmetall Palladium untersucht werden.

Als Modellkatalysatoren werden dabei PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren verwendet. Für die Herstellung der PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wird hierbei die Präparation nach der sogenannten "Controlled Surface Reaction" angewendet, die zu einer definierten Bimetallpartikelbildung führen soll [14]. Die durch ihr chemisorptives Verhalten charakterisierten Katalysatoren sind auch hinsichtlich ihrer katalytischen Leistung in der Nitrathydrierung zu untersuchen. Die Ergebnisse sowohl der Charakterisierung als auch der Nitratreduktion sollen miteinander verglichen werden, d.h. mögliche Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufgezeigt werden.

## Kapitel 3

### Heterogene Katalyse

#### 3.1 Einleitung

Bei *heterogen* katalysierten Reaktionen findet die Reaktion in der Regel an der Oberfläche eines festen Katalysators statt, während die Reaktanden als Gase oder gelöst in Flüssigkeiten vorliegen. Im Gegensatz hierzu finden *homogen* katalysierte Reaktionen in einer einheitlichen Gas- oder Flüssigphase statt. Folgende Teilschritte treten bei heterogen katalysierten Reaktionen auf [15]:

1. Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zur äußeren Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren des Katalysators, d.h. zur inneren Oberfläche
3. Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche
4. Reaktion an der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Produkte aus dem Poreninnern heraus
7. Diffusion der Produkte vom Katalysator durch die Grenzschicht in den gasförmigen Produktstrom bzw. in die Flüssigkeit

Dabei ist der langsamste Teilschritt dieser Reaktionsreihenfolge der geschwindigkeitsbestimmende und bildet die meßbare, sogenannte effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Für heterogene Katalysatoren im industriellen Einsatz gelten die folgenden Entwicklungsziele:

- Beschleunigung einer Reaktion, wobei die Aktivität als ein Maß dafür dient, wie schnell eine Reaktion in Gegenwart eines Katalysators abläuft [16].

$$r_{akt} = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanden}}{\text{Volumen bzw. Katalysatormasse} \cdot \text{Zeit}} \quad (3.1)$$

- Beeinflussung der Selektivität einer Reaktion, bei der aus einem Ausgangsstoff unterschiedliche Produkte erzielt werden können. Die Selektivität dient als Maß dafür, wieviel Ausgangsstoff zum gewünschten Produkt umgesetzt wird [16].

$$S = \frac{c_{\text{Produkt}}}{c_{\text{Ausgangsstoff}}} \quad (3.2)$$

- Katalysatorstabilität: Ein Aktivitätsverlust mit zunehmender Einsatzdauer kann bei Anwesenheit von kohlenstoffhaltigen Reaktanden durch Verkokung einhergehen. Desweiteren kann eine Katalysatoroberfläche durch z.B. Schwefelverbindungen vergiftet werden. Eine Sinterung der Katalysatoroberfläche bei hohen Temperaturen durch Bildung größerer Partikel oder Ablösung (Leaching) von aktiven Metallen verursacht ebenfalls einen Aktivitätsverlust [16].

In der Mehrzahl bestehen heterogene Katalysatoren aus Metallen, Metalloxiden, -chloriden oder -sulfiden. Zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen eignen sich besonders Metalle, die zu Wertigkeitsänderungen neigen, z.B. Kupfer, Eisen, Vanadium und Mangan. Edelmetalle wie Silber, Platin und Palladium werden häufig für Hydrierungsreaktionen eingesetzt [15]. Durch Zusatz von Aktivatoren (Promotoren) läßt sich die Aktivität eines Katalysators erhöhen, wie z.B.  $K_2O$  im  $Fe/Al_2O_3$ -Katalysator [17]. Die Trägerung von Metallen durch z.B.  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$  gewährleistet zum einen eine große Metalloberfläche je Masseneinheit des Metalls, zum anderen wird die Sinterungstendenz der Metalle geringer [15].

### 3.2 Präparation von Metall-Trägerkatalysatoren

Die Herstellungsbedingungen bei der Präparation von Katalysatoren beeinflussen sowohl die physikalischen Eigenschaften wie die aktive Oberfläche, das Porengefüge und die Festigkeit, als auch die Phasenzusammensetzungen von Metall-Legierungen. Für

eine reproduzierbare Katalysatorherstellung müssen alle Einzelschritte festgelegt und die Bedingungen eingehalten werden [17].

Bei der Präparation erfolgt zunächst die Beladung von Trägermaterial mit Metallsalzen (Katalysatorvorläufer bzw. Precursor). Durch Calcinierung eines Katalysatorvorläufers läßt sich oftmals durch Änderung der Phasenzusammensetzung die katalytische Wirksamkeit steigern. Thermisch labile Verbindungen werden in Oxide zersetzt, die bei der Zersetzung entstandenen Verbindungen können durch Festkörperreaktion in andere Verbindungen überführt werden, amorphe Bereiche wandeln sich durch Rekristallisation in kristalline Bereiche um und verschiedene Modifikationen können umgelagert werden [17]. Die Aktivierung oxidischer Katalysatorvorläufer erfolgt durch Reduktion mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder auch mit Alkoholdämpfen zum Katalysator. In einer langsamen Induktionsperiode bilden sich kleine Metall-Nuclei. Bei genügender Anzahl metallischer Keime läuft die Reduktion schneller und mit Wärmeentwicklung ab. Um ein Sintern durch zu starke Wärmeentwicklung zu verhindern, wird mit verdünnten Reduktionsgasen gearbeitet, z.B. mit 5% H<sub>2</sub>/Ar [17].

Bei der Präparation unterscheidet man zwischen Fällungs- und Tränk- oder Imprägnierkatalysatoren. Fällungskatalysatoren werden zunächst als amorphe oder kristalline Niederschläge oder Gele ausgefällt und durch Trocknung und Aktivierung in den fertigen Katalysator überführt. Durch die Fällungsbedingungen lassen sich Kristallinität, Porosität und die chemische Zusammensetzung des Niederschlags beeinflussen [18].

Das Tränken eines porösen Trägers mit einer Lösung, in der die aktive Komponente enthalten ist, ist eines der gebräuchlichsten Verfahren zur Katalysatorherstellung. Die ionische Aktivkomponente wird durch Adsorption aus wäßriger Lösung auf den Träger gebracht. Hierbei wird das Trägermaterial in die Lösung einer ionischen Aktivkomponente hineingetaucht und anschließend die überschüssige Menge abdekantiert oder abfiltriert. Bei der "Incipient Wetness Method" (IWM) wird die aufzutränkende Substanz in soviel Flüssigkeit gelöst, wie der Träger aufnehmen kann [19]. Tränkkatalysatoren haben gegenüber Fällungskatalysatoren den Vorteil, daß durch Auswahl von Trägern mit definierter Porenstruktur und spezifischer Oberfläche Katalysatoren mit optimalen Stofftransporteigenschaften erhalten werden können [16].

### 3.3 Wirkungsweise von heterogenen Katalysatoren

Seit einer ersten phänomenologischen Beschreibung von Berzelius [16] sind mehrere Theorien zur Wirkungsweise von heterogenen Katalysatoren aufgestellt worden, die die katalytischen Eigenschaften von Festkörpern erklären. Da die vorliegende Arbeit als Ziel hat, bei der Aufklärung der katalytischen Eigenschaften von Bimetallkatalysatoren für die Nitratreduktion beizutragen, sollen die nächsten Abschnitte in die Vorstellungen der Wirkungsweise von heterogenen Katalysatoren einführen.

#### 3.3.1 Aktive Zentren

Eng verknüpft mit dem Namen Taylor ist der Begriff des *aktiven Zentrums* [20]. Taylor ging davon aus, daß aktive Zentren eines Katalysators durch ungesättigte Koordinatienen von Atomen an der Oberfläche dargestellt werden [21], die ursprünglich als Stellen mit hohen Adsorptionswärmen betrachtet wurden. Wenig später korrigierte Taylor seine Überlegungen aufgrund der Feststellung, daß in einem Katalysator unterschiedliche aktive Zentren unterschiedliche Reaktionen oder Teilschritte katalysieren können. Dieses Konzept erklärt, daß verschiedene Katalysatorgifte und -inhibitoren unterschiedliche Effekte auf verschiedene Reaktionen ausüben und damit zur Beeinflussung der Selektivität beitragen [22].

#### 3.3.2 Geometrischer Faktor

Taylors Konzept der aktiven Zentren führte zu Überlegungen zur Heterogenität der Katalysatoroberfläche, wobei die Anordnung der aktiven Zentren von Einfluß sein sollten. Balandin erklärte, daß die Bindung zwischen zwei Atomen in einem Molekül gespalten werden kann, wenn die Atome an zwei verschiedene aktive Zentren adsorbiert sind. Umgekehrt wird eine Bindung geknüpft, wenn beide Atome an einem aktiven Zentrum gebunden sind. Nach diesen Vorstellungen findet eine Reaktion nur dann statt, wenn die Geometrie der Aktivzentren mit der der reagierenden Moleküle übereinstimmt (Prinzip der geometrischen Korrespondenz, Multiplet-Theorie) [23].

Die Oberfläche von polykristallinen Feststoffen ist sehr heterogen, d.h. neben niedrig und hochindizierten kristallographischen Flächen, Ecken und Kanten sind Strukturdefekte in Form von Terrassen-, Stufenversetzungen und Fehlstellen vorhanden. In einigen Arbeiten werden katalytisch aktive Oberflächenbereiche bestimmten kristallo-

graphischen Flächen zugeordnet, so verläuft z.B. der Zerfall von  $\text{NH}_3$  an Kupfer[111]-Flächen wesentlich aktiver als an [100]-Flächen [24].

Bei struktursensitiven Reaktionen hängt die Geschwindigkeit von der Kristallfläche ab [22]. Hierbei wird eine bestimmte Anordnung der Metallatome benötigt. Strukturinsensitive Reaktionen dagegen laufen an einzelnen Metallatomen ab [25].

### 3.3.3 Elektronischer Faktor

Neben den Überlegungen zu einer bestimmten geometrischen Anordnung von aktiven Zentren sind auch elektronentheoretische Vorstellungen entwickelt worden. Der Grundgedanke hierbei war, daß bei der Adsorption eines Substrats ein Elektronenübergang vom Katalysator zum Substrat oder umgekehrt stattfindet, der zu reaktionsfähigen Ionen bzw. Radikalen führt.

Aktive Übergangsmetalle zeichnen sich durch unvollständig besetzte d-Bänder bzw. durch eine hohe Dichte von mit Elektronen besetzbaren Quantenzuständen in den d-Bändern aus. Deswegen korrelierte Beeck die katalytische Hydrieraktivität mit dem prozentualen d-Charakter [26].

### 3.3.4 Bimetall-Katalysatoren

Die vorherigen Überlegungen bezogen sich zunächst auf monometallische Katalysatoren. Durch Zugabe eines Zweitmetalls, eines Promotors, zum monometallischen Katalysator sind jedoch häufig Änderungen in der Aktivität und Selektivität zu beobachten. Die Wirkungsweise solcher Bimetallkatalysatoren werden wie bei den monometallischen Katalysatoren durch geometrische und elektronische Effekte erklärt.

Unterscheiden sich zwei Metalle A und B in ihren Adsorptionseigenschaften, so wird eine Katalysatoroberfläche aus beiden Metallsorten bestehend andere Adsorptionseigenschaften besitzen, als eine Oberfläche aus reinem A oder B. Ist B inaktiv und hat keinerlei Einfluß auf die elektronische Struktur von A, so spricht man von einer "Verdünnung" der Oberfläche A durch B, da die Atomsorte B die Anzahl zusammenhängender Atome A erniedrigt [27]. Benötigt das zu adsorbierende Molekül eine bestimmte Anzahl oder Anordnung der Atomsorte A, wird die zugefügte Atomsorte B in diesem Bimetallkatalysator die Adsorption vermindern. Dieser Fall wird auch als geometrischer oder Ensemble-Effekt bezeichnet [28].

Für die Chemisorption von Wasserstoff an RuCu-Oberflächen wird ein Ruthenium-Ensemble von 3-4 Atomen [29] vermutet, teilweise wird sogar eine Ensemble-Größe bis zu 9 Atomen diskutiert [30]. Die Menge an chemisorbiertem Wasserstoff wird also abnehmen, je mehr Kupfer sich an der Oberfläche von RuCu-Legierungspartikeln befindet und damit die Anzahl der zur Chemisorption fähigen Ruthenium-Ensemble abnimmt.

Übt die Atomsorte B einen elektronischen Effekt auf A aus, z.B. durch Elektronenübergänge von B nach A bzw. umgekehrt, so wird dies als Liganden-Effekt bezeichnet [31]. Zum Nachweis von elektronischen Effekten kann z.B. die Chemisorption von Kohlenmonoxid an bimetallic Oberflächen eingesetzt werden. Übt in einer Legierung AB die Komponente B einen elektronischen Effekt auf die Komponente A aus, so sollte sich dies auf die Bindungsverhältnisse zwischen dem Atom A und dem Kohlenmonoxid auswirken und im IR-Spektrum durch eine veränderte Wellenzahl nachweisbar sein [32]. Ein Elektronentransfer von B nach A, z.B. ein Übergang von 5s-Elektronen des Zinns in die 4d-Orbitale des Palladiums in PdSn-Legierungen, stärkt die Bindung von Palladium zum Kohlenstoff und schwächt gleichzeitig die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoff-Atom. Die Frequenz der Streckschwingung dieser Bindung verschiebt sich daher zu niedrigeren Wellenzahlen. Eine Wellenzahlerhöhung muß dagegen nicht durch einen Elektronenübergang von A nach B resultieren und damit einer Stärkung der Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff bedeuten. Eine Frequenzerhöhung kann durch eine verstärkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter linear gebundener Kohlenmonoxid-Moleküle verursacht werden. Wird durch partielle Desorption von Kohlenmonoxid die Bedeckung und damit die Wechselwirkung verringert, so nimmt auch die Schwingungsfrequenz ab [33].

Elektronische Effekte in Bimetallkatalysatoren können auch durch die Bestimmung von Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid an Bimetallkatalysatoren nachgewiesen werden. Prinsloo und Gravelle z.B. haben die Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid an geträgerten NiCu-Legierungen unterschiedlicher Bedeckungsgrade an Kohlenmonoxid gemessen und dabei festgestellt, daß mit steigendem Kupfer-Gehalt die Adsorptionswärme zunimmt. Dieses wurde so interpretiert, daß die unbesetzten d-Orbitale des Nickel durch die 4s-Elektronen des Kupfer aufgefüllt werden, wobei die Ni-CO-Bindung gestärkt wird [34].



## Kapitel 4

# Überblick über Zinn- und Kupfer-haltige Bimetallkatalysatoren

### 4.1 Zinn-haltige Bimetallkatalysatoren

PdSn-Katalysatoren werden bei der Cyclisierung von Acetylen zu Benzol [35], bei der Hydrogenolyse von chlorierten Kohlenwasserstoffen [36] oder bei der Hydrierung von Ethylen zu Ethan [37] eingesetzt.

Die Rolle des Zinns in Bimetallkatalysatoren wird sowohl elektronischen als auch geometrischen Effekten zugeschrieben. PdSn-Legierungen auf Pd[111]-Flächen zeigen in Röntgenphotoelektronen-spektroskopischen Untersuchungen (XPS) einen Valenzelektronenübergang von Zinn zu Palladium [35]. Mößbauer-Studien weisen ebenfalls einen Übergang von s-Elektronen des Zinns in die d-Orbitale des Palladiums nach [38]. Das System der PdSn-Legierung zeigt ein komplexes Phasendiagramm mit den Zusammensetzungen Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn, PdSn, PdSn<sub>2</sub>, PdSn<sub>3</sub> und PdSn<sub>4</sub> [39]. Sales et al. [40] verglichen die katalytische Aktivität und Selektivität der Hydrierung von Hexa-1,5-dien zu 1-Hexen mit den bei Mößbauer-Experimenten gefundenen PdSn-Phasen. Es zeigte sich, daß sich zwar die Aktivität bei Verwendung der PdSn-Katalysatoren verglichen mit dem Pd-Katalysator verringerte, die Selektivität zu 1-Hexen sich aber verbesserte. Sie schlossen auf einen geometrischen Effekt durch Verdünnung der Palladium-Oberfläche durch Zinn-Atome, wodurch sich die Pd-Pd-Abstände ändern und dadurch eine multiple Adsorption des Hexa-1,5-dien vermindert wird. Die Selektivität nahm besonders zu, wenn sich bei der Reduktion die Legierungsphasen Pd<sub>3</sub>Sn und Pd<sub>2</sub>Sn bildeten.

Im Gegensatz zu PdSn-Katalysatoren sind PtSn-Katalysatoren wesentlich eingehender in ihrer Struktur und katalytischen Eigenschaft untersucht worden. TPR-Untersuchungen, d.h. Untersuchungen durch Temperatur-programmierte Reduktion, an geträgerten PtSn-Katalysatoren, die durch Reduktion der Metallsalze erhalten worden waren, zeigten, daß das Zinn in diesen Katalysatoren bei geringen Gehalten nicht zu Sn(0) reduziert werden konnte, da die ionischen Zinn-Spezies eine starke chemische Wechselwirkung mit dem Träger aufwies [41]. Nach anderen Untersuchungen lag Zinn nur oder weitgehend ionisch als  $\text{Sn}^{2+}$  vor [42], [43], [44], welches durch Wechselwirkung mit dem Trägermaterial stabilisiert wurde. Mößbauer-Untersuchungen an PtSn-Katalysatoren, die durch die CSR-Präparationsweise, die im Kapitel 5 erklärt wird, erhalten wurden, zeigten dagegen, daß Zinn vollständig mit Platin legiert vorlag [45].

## 4.2 Kupfer-haltige Bimetallkatalysatoren

PdCu-Katalysatoren sind für die Hydrierung von Acetylen [46], Konversion von n-Hexan [47] sowie für die Oxidation von Kohlenmonoxid [48] eingesetzt worden. Die Selektivität eines Palladium-Katalysators in der Methanolsynthese konnte durch Kupfer-Zusatz erhöht werden [49].

Bimetallische PdCu-Partikel wurden in der Literatur mittels EXAFS, XPS, SEM/EDX und XRD charakterisiert und nachgewiesen. Hingegen konnte eine Bimetallbildung durch XRD-Untersuchungen auf Grund der Überlagerung von Reflexen der PdCu-Partikel und des teilkristallinen Trägers nicht nachgewiesen werden [50], [51], [52], [53].

Insgesamt vier kupferhaltige Phasen können in einem PdCu-Katalysator auftreten. Demnach bilden sich neben geordneten Legierungen der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  und  $\text{CuPd}$  auch ungeordnete Legierungen in Form von "zwei-" und "dreidimensionalen" Kupferabscheidungen auf der Palladiumoberfläche [54]. Diese Kupferabscheidungen sind von Bodnar et al. [54] in Katalysatoren nachgewiesen worden, die durch reduktive Abscheidung von Kupfer aus einer kupferhaltigen Lösung auf geträgerte Palladium-Katalysatoren mittels Wasserstoff hergestellt worden sind. Eine "dreidimensionale" oder bulk-Schicht zeichnet sich durch Wechselwirkungen unterhalb der Kupferatome aus. Bei "zweidimensionalem" oder adsorbiertem Kupfer auf einer Palladiumoberfläche überwiegen die katalytisch erwünschten Wechselwirkungen zwischen den

Kupfer- und Palladiumatomen. Die Bildung von bulk- bzw. adsorbiertem Kupfer auf Palladiumoberflächen führt zur Ausbildung einer sogenannten "Cherry"-Struktur, d.h. es bilden sich Metallpartikeln mit einem Palladium-reichen Kern, der von Kupfer oder einer Kupfer-reichen Legierung umgeben ist.

Die Rolle des Kupfers in PdCu-Katalysatoren wird nach heutigen Erkenntnissen vorwiegend geometrischen Effekten zugeordnet. Demnach wird die Palladiumoberfläche durch Kupferatome "verdünnt", d.h. große zusammenhängende Palladium-Bereiche an der Partikeloberfläche werden durch Kupferatome aufgeteilt und verkleinert. Die Möglichkeit der Adsorption von Sondenmolekülen wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid an solch einer bimetalischen Oberfläche wird gegenüber der reinen Palladiumoberfläche vermindert, da Kupferatome Palladium-Atome abdecken und somit blockieren [55]. Andererseits kann durch die Bildung bimetallicher Ensembles die Voraussetzung für eine Mehrfachadsorption im Sinne der Multiplett-Theorie Balandins gegeben sein.

Ein Ligandeneffekt, wie er früher von Rienäcker et al. [24] beim Ameisensäurezerfall an PdCu-Katalysatoren im Sinne einer Auffüllung des 4d-Bandes des Palladium durch die Elektronen des Kupfer diskutiert wurde, wird heute weitgehend ausgeschlossen.

Allerdings wird für RuCu-Katalysatoren eine vermehrte Adsorption von Kohlenmonoxid an Katalysatoren mit geringen Kupfer-Gehalten gegenüber der Adsorption am reinen Ruthenium-Katalysator durch einen Ligandeneffekt erklärt. Die vermehrte Adsorption soll demnach durch elektronische Wechselwirkungen des Kupfers mit dem Rutheniums verursacht werden, welche schwächere Adsorptionszentren im monometallicem Katalysator in stärkere überführt, an denen dann eine Kohlenmonoxid-Chemisorption erfolgen kann [56].

## Kapitel 5

### Katalysatorpräparation

Die in dieser Arbeit zur katalytischen Nitratreduktion eingesetzten PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sind nach folgenden Präparationsschritten hergestellt worden:

- Modifizierung der Palladium-Oberfläche durch Umsetzung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Katalysatorpulver mit Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> nach der Methode der "Controlled Surface Reaction" [14].
- Dotierung der Palladium-Oberfläche durch Imprägnierung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Katalysatorpulver mit SnCl<sub>2</sub>- bzw. CuCl<sub>2</sub>-Lösungen.
- Coimprägnierung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers mit PdCl<sub>2</sub>- und CuCl<sub>2</sub>-Lösungen.

Die Bimetallkatalysatoren sind anschließend durch reduktive Aktivierung der Katalysatorvorläufer mittels 5% H<sub>2</sub>/Ar erhalten worden.

#### 5.1 Verwendetes Trägermaterial

Als Trägermaterial bei der Katalysatorpräparation sind Aluminiumoxide mit unterschiedlichen BET-Oberflächen, Porenvolumina und Korngrößen verschiedener Herkunft verwendet worden. Das Trägermaterial der Solvay Deutschland GmbH mit der Bezeichnung BR 5472/4 ist ungeglüht verwendet worden, während das Trägermaterial der Fa. Martinswerk vor der Präparation 24 h im Muffelofen bei 1273 K geglüht worden ist und im folgenden die Bezeichnung HL 1000 trägt. Die Verwendung dieses Trägermaterials zeigte in früheren katalytischen Testungen zur Nitratreduktion im

Vergleich zu anderen Trägermaterialien aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bessere katalytische Eigenschaften [57]. Die Eigenschaften der verwendeten Trägermaterialien sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Tab. 5.1: BET-Oberfläche, Porenvolumina und Partikelgrößen der verwendeten Aluminiumoxide. 1: Fa. Solvay, 2: Fa. Martinswerk.

Träger	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Porenvolumen/ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	Partikelgröße/ $\mu\text{m}$
BR 5472/4 <sup>1</sup>	159	0.35	5.5
HL 1000 <sup>2</sup>	36	0.2	2.5

## 5.2 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatoren

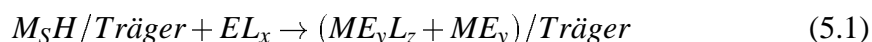
Die Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatoren, die bei der Präparation von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Katalysatoren als Ausgangsmaterial dienten, wurden nach der Fällungsmethode hergestellt.

20 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BR 5472/4 oder HL 1000) wurden in verdünnter Natronlauge (8 g NaOH-Plättchen auf 400 ml aqua dest.) 15 min suspendiert. Anschließend wurden 200 ml einer 1.38 %igen Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>-Lösung zur Suspension dazugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Suspension auf 353 K erwärmt und ca. eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die Farbe der Suspension veränderte sich in dieser Zeit von hellgelb nach dunkelbraun. Wenn sich die Suspension nicht weiter verfärbte, wurde mittels einer G4-Fritte abgesaugt und der Rückstand bei 353 K 16 h im Trockenschrank getrocknet. Zur Aktivierung des Katalysatorvorläufers wurde dieser in einem Röhrenofen 2 h bei 673 K ( $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ ) in einer 5% H<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre reduziert (Flow = 80 ml/min). Der Palladium-Gehalt beträgt 5 Gew.-% bzw. 469  $\mu\text{mol/g}$ .

## 5.3 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Eine aussichtsreiche Methode, um hochaktive und selektive Bimetallkatalysatoren herzustellen, stellt eine Präparation unter Anwendung der *Controlled Surface Reaction* (CSR) [14] dar. Es handelt sich hierbei allgemein betrachtet um eine Reaktion von Organometallverbindungen EL mit Metall-Wasserstoff-Spezies M<sub>5</sub>H an der Oberfläche,

mit dem Ziel der Bildung von intermetallischen Bindungen [58]. Die Methode stellt eine gezielte Promotierung des Erstmetalls dar (Gl. 5.1), sofern eine Adsorption bzw. Reaktion der Organometallverbindung mit dem Träger ausgeschlossen werden kann.

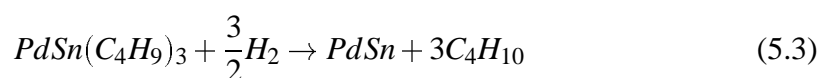
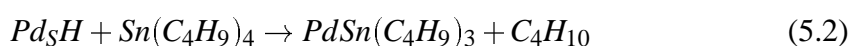


Diese Präparationsmethode läßt sich auf verschiedene Metalle anwenden, z.B. Rhodium [59], Nickel und Palladium [60]. Als Organometallverbindungen können  $E(n-C_4H_9)_4$  mit  $E = Ge, Sn, Pb$  verwendet werden [61].

Nach Angaben von Ferretti et al. [62] kann bei stöchiometrischem Umsatz ein theoretisches Verhältnis von  $Sn(C_4H_9)_x / Rh_S = 1$  nicht erreicht werden, sondern nur von 0.8. Bei überstöchiometrischer Zugabe von  $Sn(n-C_4H_9)_4$  soll zunächst eine Bildung einer MSn-Legierung erfolgen, die wiederum mit noch vorliegendem  $Sn(n-C_4H_9)_4$  reagieren kann [63].

Eine mögliche Reaktion von Hydroxyl-Gruppen verwendeter Trägermaterialien mit  $Sn(n-C_4H_9)_4$  findet nur bei sehr langer Reaktionszeit statt [64]. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, hohe Reaktionstemperaturen, hohe Zinntetraalkyl- Konzentrationen und lange Reaktionszeiten zu vermeiden [65].

Die Modifizierung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatoren ist nach Gl. 5.2 mit  $Sn(n-C_4H_9)_4$  und anschließender Reduktion mittels 5% H<sub>2</sub>/Ar (Gl. 5.3) durchgeführt worden.



Für einen stöchiometrischen (theoretischen) Umsatz zu Pd<sub>5</sub>H:Sn = 1 war zunächst eine Bestimmung der Anzahl der Palladium-Atome an der Oberfläche (Palladium-Dispersität) des Ausgangskatalysators notwendig. Die Bestimmung der Palladium-Dispersität wurde mittels Chemisorption von Wasserstoff durchgeführt und wird an späterer Stelle beschrieben.

5g frisch reduziertes Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatorpulver wurde in einen mit Helium gefüllten Kolben gegeben, um Sauerstoff bei der Reaktion auszuschließen. Anschlie-

ßend wurde von Helium auf einen 5% H<sub>2</sub>/Ar-Gasstrom umgestellt und eine Lösung aus gewünschter Menge Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> und 50 ml n-Hexan zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator getropft. Bei einer 1:1-Umsetzung werden bei einer Palladium-Disperstät von 34.9 % 0.1722 g Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Suspension zum Sieden gebracht und eine Stunde unter Rückfluß gehalten. Der Feststoff wurde unter Helium-Atmosphäre mit einer G4-Fritte vom Lösungsmittel abgetrennt und getrocknet. Anschließend wurde der Katalysatorvorläufer in einen Röhrenofen überführt und bei 573 K ( $\Delta T = 10$  K/min) 30 min mit 5% H<sub>2</sub>/Ar (Flow = 80 ml/min) reduziert.

Der Begriff "CSR-Präparation" bezieht sich im engeren Sinne nur auf die Reaktion zwischen den Pd<sub>5</sub>H-Spezies und Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> und bezieht nicht die Formierung der Bimetallpartikel durch die reduktive Aktivierung ein. Dennoch sollen PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die nach der Präparationsabfolge der Controlled Surface Reaction mit anschließender reduktiver Aktivierung erhalten worden sind, zur Vereinfachung die Bezeichnung (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren erhalten.

Zur Kontrolle, ob die in dieser Arbeit angewendeten Präparationsbedingungen auch zu einer möglichen Reaktion von Trägermaterial und Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> geführt haben könnten, wurde die beschriebene CSR-Präparation mit Palladium-freien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt. Eine anschließende AAS-Analyse dieser Blindprobe ergab statt eines Sollgehaltes von 2 Gew.-% Zinn nur 0.02 Gew.-% Zinn, so daß davon ausgegangen werden kann, daß unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nur Pd<sub>5</sub>[Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>x</sub>]-Spezies erhalten wurden.

#### 5.4 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatorpulver ist durch Imprägnierung mit Sn<sup>2+</sup>- bzw. Cu<sup>2+</sup>-Lösungen dotiert worden (*modified incipient wetness method*).

Zur Herstellung von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurden 5 g eines frisch reduzierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysators mit einer 0.1 molaren salzsauren Lösung von SnCl<sub>2</sub> durch tropfenweise Zugabe getränkt. Für die Präparation von PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurde eine wäßrige CuCl<sub>2</sub>-Lösung verwendet. Bei Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des

Typs BR 5472/4 wurde in 1.75 ml die gewünschte Menge Metallsalz gelöst, bei Verwendung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Typs HL 1000 wurde die gewünschte Menge Metallsalz in 1 ml gelöst. Nach jeder Zugabe wurde das Pulver durchmischt, um eine gleichmäßige Verteilung der Metallsalz-Lösung zu gewährleisten. Nach Beendigung der Zugabe wurde das feuchte Pulver im Trockenschrank 16 h bei 353 K getrocknet. Der Katalysatorvorläufer wurde 30 min bei 573 K ( $\Delta T = 10$  K/min) mit 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (Flow = 80 ml/min) reduziert.

### 5.5 (CIWM)-PdCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren

Durch gemeinsame Imprägnierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Pd}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen sind (CIWM)-PdCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren hergestellt worden (*coimpregnated incipient wetness method*).

5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Typs HL 1000 wurden durch tropfenweise Zugabe einer wässrigen Lösung aus  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{CuCl}_2$  coimprägniert. In 1 ml aqua dest. wurden 166.6 mg  $\text{PdCl}_2$  und die gewünschte Menge  $\text{CuCl}_2$  gelöst. Nach jeder Zugabe wurde das Pulver durchmischt, um eine gleichmäßige Verteilung der Metallsalz-Lösung zu gewährleisten. Nach Beendigung der Zugabe wurde das feuchte Pulver im Trockenschrank 16 h bei 353 K getrocknet. Ein Teil des Katalysatorvorläufers wurde 2 h bei 773 K im Muffelofen calciniert. Beide Katalysatorvorläufer wurden 30 min bei 573 K ( $\Delta T = 10$  K/min) mit 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (Flow = 80 ml/min) reduziert. Der Palladiumgehalt beträgt 5 Gew.-%. Zur Vereinfachung sollen für die Palladium- und Kupfer-Gehalte die Einheiten in at.-% angegeben werden:  $(n_{\text{Pd}})/(n_{\text{Pd}}+n_{\text{Cu}}) \cdot 100$  bzw.  $(n_{\text{Cu}})/(n_{\text{Pd}}+n_{\text{Cu}}) \cdot 100$ .



## Kapitel 6

### Charakterisierung der Partikelbildung

Nitrat adsorbiert nur an Zweitmetall-dotierten Palladium-Oberflächen [10],[66]. Daraus ergibt sich die Fragestellung, wie eine Oberfläche strukturell beschaffen sein muß bzw. inwieweit das Palladium durch das Zweitmetall elektronisch verändert wird, um die Adsorption von Nitrat zu ermöglichen. Zur Aufklärung von Strukturwirkungsbeziehungen ist es erforderlich, eine Kombination von verschiedenen Charakterisierungsmethoden anzuwenden, um gesicherte Informationen zur Bildung und Struktur der modifizierten Palladium-Partikel zu bekommen.

Physikalische Methoden zur Untersuchung von Struktur und Phasenaufbau sind beispielsweise die Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM), die Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse (XAFS). Offen bleiben dagegen Fragen zu elektronischen und geometrischen Einflüssen, welche durch die Chemisorption von Molekülen an der Katalysatoroberfläche bestimmbar sind. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Bildung und Struktur der Bimetallkatalysatoren vorgestellt, die Ergebnisse aus Chemisorptionsuntersuchungen werden im darauffolgenden Kapitel beschrieben. Beides zusammen soll ein möglichst genaues Bild von der Struktur der Katalysatoren und insbesondere der Oberfläche geben und in einen Zusammenhang mit Aktivitäten und Selektivitäten der Nitratreduktion gestellt werden [16].

## 6.1 Partikelgrößenbestimmung

Bei den verwendeten Trägerkatalysatoren interessiert zunächst der durchschnittliche Partikeldurchmesser  $d_p$  bzw. die Partikelgrößenverteilung, die durch die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) ermittelt werden kann. Hierbei wird das Probenmaterial, welches sich auf einem Kupfer-Netz als Probenhalter befindet, durchstrahlt und auf einem Negativ abgebildet. Für die Auswertung wird ein Größenintervall  $\Delta d$  festgelegt. Meist wird ein Intervall von  $\Delta d = 1$  nm angewendet. Durch Auszählen eines geeigneten Ausschnitts der Katalysatoroberfläche, welcher 500 bis 1000 Partikel zeigen sollte, wird die Anzahl der Partikel  $n_i$  bestimmt, die sich innerhalb eines Größenintervalls  $d_i$  befinden. Die Auftragung der Partikelanzahl  $n_i$  als Funktion des Größenintervalls  $d_i$  ergibt die Partikelgrößenverteilung. Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_p$  wird nach Gl. 6.1 durch den Quotienten  $\sum n_i d_i / \sum n_i$  bestimmt [67].

$$d_p = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (6.1)$$

TEM-Untersuchungen zur Ermittlung von Partikelgrößen sind gleichermaßen für Monometall- als auch für Bimetallträgerkatalysatoren geeignet. Die Grenze dieser Methode bei Bimetallkatalysatoren liegt darin, daß keine Information über die Zusammensetzung der Bimetallpartikel erhalten werden kann. Es ist nicht ersichtlich, ob die Partikel aus einer Legierung oder aus den einzelnen Metallen gebildet werden. Erst die Kombination mit energiedisperser Röntgenemission (EDX) macht eine Bestimmung der Metallzusammensetzung möglich [67].

### 6.1.1 Experimentelle Durchführung

Die bimetalischen Proben wurden in einem 5% H<sub>2</sub>/Ar-Gasstrom (Flow: 80 ml/min) bei 573 K (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben: 673 K) 30 min reduziert und in einem Helium-Strom bei dieser Temperatur 60 min eluiert. Die Aufnahmen dieser Proben sind mit einem Transmissionselektronenmikroskop des ACA Berlin mit einer Beschleunigungsspannung von 90 kV und z.T. mit einem Transmissionselektronenmikroskop der Universität Gießen mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV und einer Punktauflösung von 2 Å erstellt worden.

### 6.1.2 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Abb. 6.1 zeigt die Partikelgrößenverteilung eines Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators, der nach der Fällungsmethode hergestellt wurde und als Ausgangskatalysator für die CSR-Präparation von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren diente. Die Durchmesser der Palladium-Partikel liegen zwischen 3 und 8 nm, wobei der häufigste Partikeldurchmesser im Größenintervall zwischen 4 und 5 nm zu finden ist. Der mittlere Partikeldurchmesser  $d_p$ , der nach Gl. 6.1 bestimmt wird, beträgt  $d_p = 5.1$  nm.

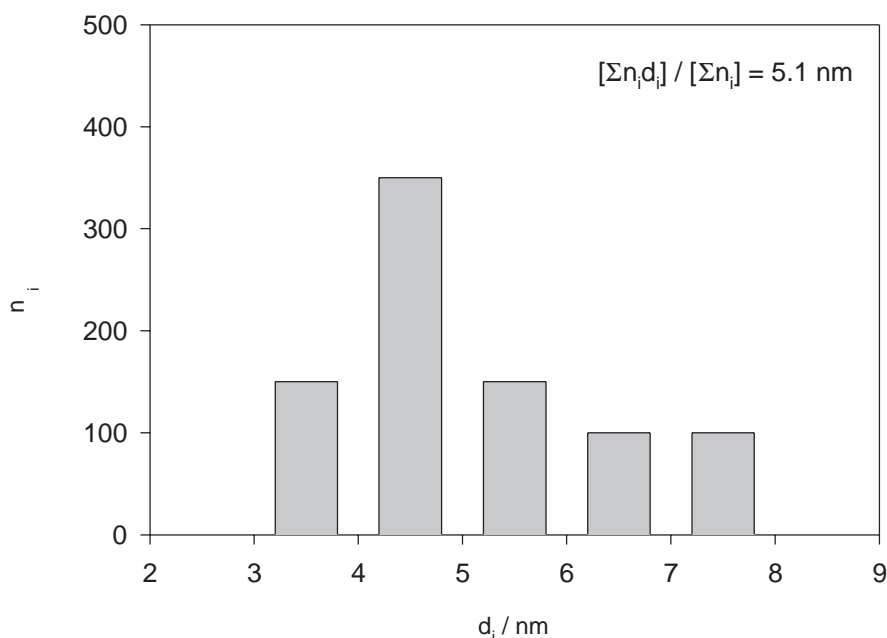


Abb. 6.1: Aus TEM-Aufnahmen bestimmte Partikelgrößenverteilung eines Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit 502  $\mu\text{mol/g}$  Pd. Präparation: Fällung, Träger: BR5472/4, Reduktion mit 5% H<sub>2</sub>/Ar.

### 6.1.3 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die Partikelgrößenverteilung der Bimetallpartikel eines (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit 502  $\mu\text{mol/g}$  Palladium und 97.7  $\mu\text{mol/g}$  Zinn ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die Bimetallpartikeldurchmesser liegen in einem Bereich zwischen 4 und 10 nm und sind im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator größer. Dies drückt sich auch im

mittleren Teilchendurchmesser mit  $d_p = 6.4$  nm aus.

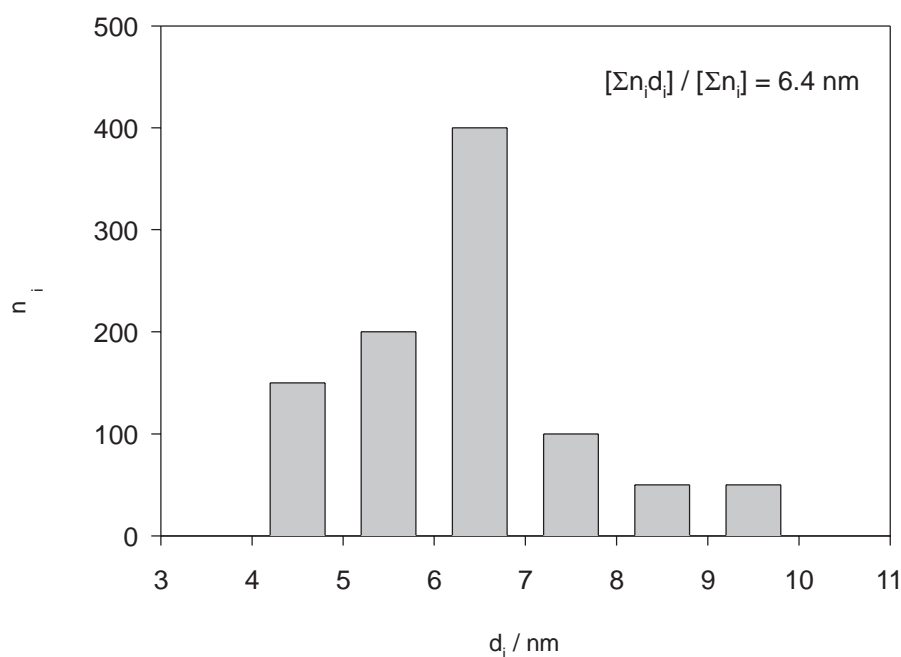


Abb. 6.2: Aus TEM-Aufnahmen bestimmte Partikelgrößenverteilung eines PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit 502  $\mu\text{mol/g}$  Pd und 97,7  $\mu\text{mol/g}$  Sn. Präparation: Fällung/CSR, Träger: BR5472/4, Reduktion mit 5% H<sub>2</sub>/Ar.

In Tab. 6.1 sind die mittleren Teilchendurchmesser in Katalysatoren steigenden Zinn-Gehaltes aufgeführt. Deutlich ist die Vergrößerung der Katalysatorpartikel vom monometallischen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator bis zu Zinn-Gehalten von 210  $\mu\text{mol/g}$  zu erkennen. Da der Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator bei einer um 100 K höheren Temperatur reduziert worden ist, ist eine Zunahme des Partikeldurchmessers reiner Palladium-Partikel durch Sinterung während der Reduktion des Katalysatorvorläufers sehr unwahrscheinlich. Es liegt daher nahe, die Zunahme des mittleren Teilchendurchmessers der Bildung bimetallischer Partikel unter Zunahme der Metallpartikelgröße zuzuschreiben.

Tab. 6.1: Aus TEM-Aufnahmen berechnete mittlere Partikelgrößen von PdSn-Katalysatoren mit steigendem Zinn-Gehalt. Der Palladium-Gehalt beträgt jeweils  $502 \mu\text{mol/g}$ . Präparation: Fällung/CSR, Träger: BR5472/4.

$n_{\text{Sn}}/$ $\mu\text{mol/g}$	$d_p/$ nm
0.0	5.1
50.5	6.1
97.7	6.4
210.6	6.9

#### 6.1.4 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Der Einfluß einer vor der reduktiven Aktivierung mit 5% H<sub>2</sub>/Ar erfolgten Calciniierung bei 773 K eines PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufers ist aus Tab. 6.2 ersichtlich. Die Metall-Gehalte betragen 58 at.-% Palladium und 42 at.-% Kupfer. Katalysator **a** wurde vor der reduktiven Aktivierung bei 353 K getrocknet, während Katalysator **b** vor der Aktivierung bei 773 K calciniert worden ist. Durch Calciniierung wird der mittlere Teilchendurchmesser von  $d_p = 11.9 \text{ nm}$  auf  $d_p = 16.2 \text{ nm}$  erhöht. Hierbei wird vermutet, daß die Partikel des Katalysatorvorläufers bereits vor der reduktiven Aktivierung gesintert sind.

Tab. 6.2: Einfluß der Katalysatorvorbehandlung auf die mittleren Partikeldurchmesser  $d_p$  von PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit 58 at.-% Pd und 42 at.-% Cu. Präparation: CIWM. Träger: HL 1000. Katalysator **a** ist vor der reduktiven Aktivierung bei  $T = 353 \text{ K}$  getrocknet, **b** bei  $T = 773 \text{ K}$  calciniert worden.

Katalysator	$d_p/$ nm
a	11.9
b	16.2

## 6.2 Temperatur-programmierte Reduktion

Die Reduktion vom Katalysatorvorläufer zum Katalysator kann durch die Methode der temperatur-programmierten Reduktion (TPR) verfolgt werden. Dabei wird der Verbrauch eines Reduktionsgases wie z.B. Wasserstoff in Abhängigkeit einer linearen Temperaturerhöhung aufgezeichnet [68]. Aus dem Verbrauch des Reduktionsgases, wie z.B. Wasserstoff kann der Reduktionsgrad bestimmt werden. Nur unter sehr günstigen Bedingungen, wie z.B. einheitliche Partikel, kann die TPR die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang und weitere mechanistische Informationen liefern [69].

Die temperatur-programmierte Reduktion wird bei definierten Bedingungen wie Gasgeschwindigkeit, Konzentration des Reduktionsgases, Endtemperatur und Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt. Dabei kann jede der genannten Größen Einfluß auf die Partikelbildung nehmen und damit letztlich auch auf die Katalysatoraktivität und -selektivität. Desweiteren können Wechselwirkungen vom Katalysatorvorläufer zum Trägermaterial, zu weiteren ionischen Spezies und Metallen und deren Verteilung auf dem Träger einen Einfluß auf die Reduzierbarkeit des Katalysatorvorläufers haben [70].

Für die dissoziative Adsorption von Wasserstoff werden in Bezug auf nachfolgende Reaktionen zwei Grenzfälle diskutiert [13]:

1. Nuclei von reduzierten Metallpartikel werden über die ganze Oberfläche verteilt schnell gebildet und bilden eine Schicht reduzierten Metalls. Der Reduktionsverlauf wird mit zunehmender Schichtdickenbildung langsamer, weil die Reaktion mit dem z. B. als Oxid vorliegendem Katalysatorvorläufer im Partikelinneren durch die Metallschicht behindert wird.
2. Es wird zunächst ein Nucleus aus reduziertem Metallatomen gebildet, der als Katalysator für die weitere Dissoziation dient. Atomarer Wasserstoff diffundiert in benachbarte Bereiche oder ins Gitter und reduziert dortiges Oxid. Es resultiert ein dreidimensionales Nucleus-Wachstum bis die gesamte Oberfläche reduziert ist. Die weitere Reduktion verläuft dann wie der erste Grenzfall.

Um zu vermeiden, daß es innerhalb der Katalysatorschüttung zu Konzentrationsgradienten an Wasserstoff kommt, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Monti und Baiker [71] haben einen Bereich definiert (Gl. 6.2), in dem die Konzentration des

Reduktionsgases  $c_0$ , die Anfangszahl reduzierbarer Species  $n_0$  und die Flußrate  $F$  in einem bestimmten Verhältnis stehen, um optimale Reduktionsprofile erhalten zu können.

$$K = \frac{n_0}{F \cdot c_0} \quad (6.2)$$

Die charakteristische Zahl  $K$  sollte Werte zwischen 55 s und 140 s annehmen, wenn eine Aufheizrate zwischen 0.1 und 0.3 K/s gewählt wird. Für zu kleine Werte ist die Sensivität zu niedrig, für zu hohe Werte ist die Menge an Reduktionsgas zu groß.

### 6.2.1 Experimentelle Durchführung

Zur Untersuchung der Katalysatoren nach der Methode der temperatur-programmierten Reduktion wurde das Gerät AMI-1 der Fa. Altamira, USA eingesetzt. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 6.3 gezeigt.

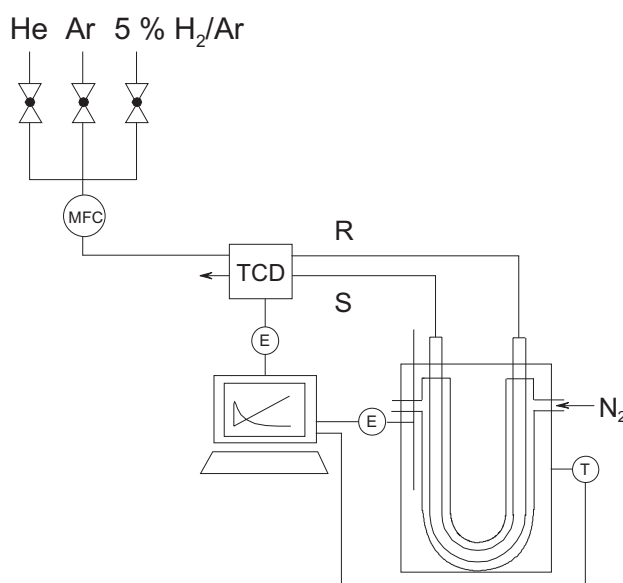


Abb. 6.3: Schematische Darstellung der Apparatur AMI-1 der Fa. Altamira für die Aufnahme von TPR-Profilen. TCD: Wärmeleitfähigkeitsdetektor, R: Referenzgas, S: Samplegas, T: Thermoelement, E: Elektronische Steuerung, MFC: Mass Flow Controller.

In einem Quarzglasreaktor mit Doppelmantel wurden 0.2 g Katalysatorprobe (Korngröße 0.4 - 1.25 mm) eingewogen. Zur Einstellung der Anfangstemperatur von 223 K

wurde der Reaktor im Argon-Strom mit einem kalten Stickstoff-Strom gekühlt. Anschließend wurde die Probe in einem 5% H<sub>2</sub>/Ar-Strom (F = 80 ml/min) mit der Aufheizrate von 10 K/min bis zum Erreichen der Endtemperatur aufgeheizt. Die Endtemperatur betrug für Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren 673 K, für Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren 773 K und für PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren 573 K.

Die Abnahme der Wasserstoffkonzentration im H<sub>2</sub>/Ar-Strom durch die Reduktion der Katalysatorprobe wurde mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor aufgezeichnet. Eine Wasserstofffreisetzung bei erhöhter Temperatur durch Abgabe von im Palladium-Gitter absorbiertem Wasserstoff wurde durch negative Werte im Profil erfaßt.

### 6.2.2 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die im Trockenschrank bei 353 K getrockneten Katalysatorvorläufer enthalten PdCl<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub>. Die Katalysatorvorläufer, die bei 773 K calciniert wurden, können PdO und CuO, aber auch [Pd<sup>IV</sup>O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]- bzw. [CuOCl]-Spezies enthalten [72].

Die TPR-Profile dieser Katalysatorvorläufer sind in den Abb. 6.4 und 6.5 dargestellt. In beiden Abbildungen sind jeweils die monometallischen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer mit unterschiedlichen Kupfer-Gehalten miteinander verglichen. Bei den getrockneten wie auch bei den calcinierten Katalysatorvorläufern zeigt sich, daß der Temperaturbereich der Wasserstoffaufnahme und damit die Reduktion im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer mit steigendem Kupfer-Gehalt zu höheren Temperaturen verschoben wird. Für den monometallischen Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer wird in beiden Reihen für eine vollständige Reduktion die höchste Temperatur benötigt.

Das TPR-Profil des monometallischen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufers in Abb. 6.4 zeigt ein Maximum bei 350 K und eine Schulter bei 380 K. Bei ca. 520 K deutet sich eine weitere Wasserstoffaufnahme an. Das TPR-Profil des monometallischen Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufers dagegen weist zwei Peaks mit Maxima bei 546 K und 675 K auf. Die Reduktion der bimetalischen PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer setzt bei einer höheren Temperatur ein als bei dem monometallischen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer und einer niedrigeren als bei dem Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer. Aus der simultanen Reduktion ist zu schließen, daß die Palladium(II)- und Kupfer(II)-Spezies in Kontakt miteinander stehen und sich gegenseitig in ihrem Reduktionsverhalten beeinflussen. Eine Erklärung hierfür könnte eine Legierungsbildung sein. Die höhere Reduktions-



temperatur für  $\text{PdCl}_2$  zu Palladium und die niedrigere für  $\text{CuCl}_2$  zu Kupfer kann aber auch andere Ursachen haben.  $\text{CuCl}_2$  kann auch durch Wasserstoff reduziert werden, welcher durch an bereits formierte Palladium-Zentren aktiviert wird, so daß die Reduktion zu Kupfer bei niedrigerer Temperatur erfolgt als mit molekularem Wasserstoff [73]. Die höhere Reduktionstemperatur für die Palladium(II)-Spezies kann zudem dadurch bedingt sein, daß an der Oberfläche der Katalysatorvorläufer-Partikel Kupfer(II)-Spezies

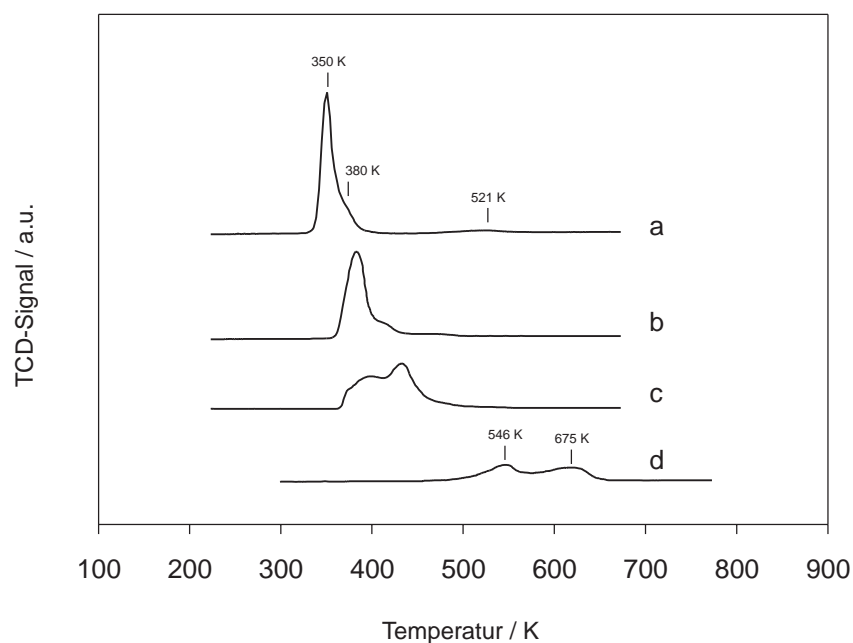


Abb. 6.4: TPR-Profile von **a** 100 at.% = 5 Gew.-%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , **b**  $\text{Pd}(70.1 \text{ at.}\%)\text{Cu}(29.9 \text{ at.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ , **c**  $\text{Pd}(58 \text{ at.}\%)\text{Cu}(42 \text{ at.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ , **d** 100 at.% = 2 Gew.-%  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Träger: HL 1000, Präparation: CIWM. Die Katalysatorvorläufer sind vor der TPR im Trockenschrank bei  $T = 353 \text{ K}$  getrocknet worden.

deponiert sind, die die Reduktion von Palladium(II)-Spezies im Inneren verzögern. TPR-Experimente mit  $\text{RuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorläufern wiesen ebenfalls einen einzelnen Reduktionspeak bei einer Temperatur auf, die weder reinen Ruthenium-Spezies zugeordnet werden kann, welche bei niedrigerer Temperatur reduziert werden, noch reinen Kupfer-Spezies, die bei höherer Temperatur als das bimetallische System redu-

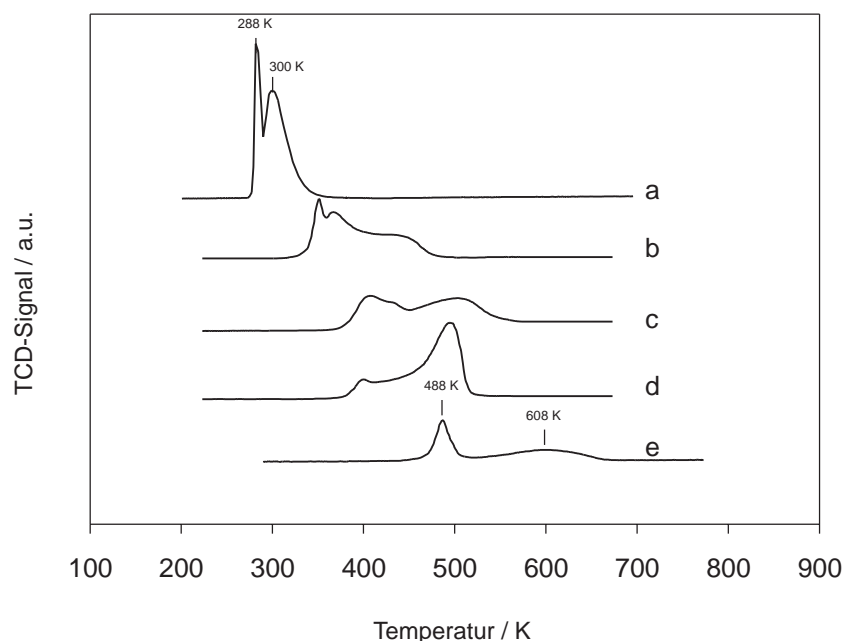


Abb. 6.5: TPR-Profile von **a** 100 at.% = 5 Gew.-% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **b** Pd(83.2 at.%)Cu(16.8 at.%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **c** Pd(70.1 at.%)Cu(29.9 at.%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **d** Pd(58 at.%)Cu(42 at.%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **e** 100 at.% = 2 Gew.-% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Träger: HL 1000, Präparation: CIWM. Die Katalysatorvorläufer sind vor der TPR im Muffelofen bei T = 773 K calciniert worden.

ziert werden. Dennoch ist bekannt, daß Ruthenium und Kupfer keine Legierung bilden. Erst zusätzliche IR-spektroskopische Experimente konnten zeigen, daß die bimetallichen Partikel aus einem Ruthenium-reichen Kern mit einer äußeren Kupfer-Schicht bestanden [74]. Der gemeinsame Reduktionspeak für Palladium- und Kupfer-Spezies muß deshalb nicht zwangsläufig durch eine Legierungsbildung interpretiert werden.

Die TPR-Profile der calcinierten Katalysatorvorläufer (Abb. 6.5) unterscheiden sich zum Teil deutlich von denen der nur getrockneten Katalysatorvorläufer. Das TPR-Profil des calcinierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufers zeigt, daß die Reduktion bei niedrigeren Temperaturen beginnt als bei dem getrockneten Katalysatorvorläufer. Im Profil der calcinierten Probe ist eine Strukturierung mit zwei Maxima bei 288 K und 300 K zu erkennen. Die durch die Calcinierung erleichterte Reduktion vom Katalysa-

torvorläufer zum Metall kann zwei Gründe haben. Zum einen liegt der Katalysatorvorläufer nicht mehr als  $\text{PdCl}_2$  vor, sondern als  $\text{PdO}$ , welches bei niedrigeren Temperaturen reduziert wird. Denkbar ist auch ein Vorliegen von  $[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]$ -Spezies [72]. Eine weitere Folge der Calciniierung ist eine Zunahme der Partikeldurchmesser gegenüber dem nur getrockneten  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorläufer, die vermutlich leichter als kleinere Partikel reduziert werden können. Die stärkere Strukturierung im Vergleich zum TPR-Profil des getrockneten  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorläufers kann durch eine Wasserstoff-Abgabe bedingt sein. Die durch die vorangehende Calciniierung entstandenen größeren Palladium-Partikel absorbieren mehr Wasserstoff als die Palladium-Partikel, dessen Katalysatorvorläufer nur getrocknet wurde. Das gebildete  $\beta$ - $\text{PdH}$  zerfällt unterhalb 300 K [75] und kann deshalb als Wasserstoff-Abgabe durch Ausbildung eines Minimums im Profil registriert werden.

Auch die Reduktion des calcinierten  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorläufers beginnt gegenüber dem getrockneten bei niedrigerer Temperatur. Bei diesem Katalysatorvorläufer zeigt das TPR-Profil zwei Reduktionspeaks, deren Maxima bei 488 K und 608 K liegen. Wie bei dem  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorläufer kann auch bei dem  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorläufer die erleichterte Reduzierbarkeit durch größere Partikel oder/und dem Vorliegen von  $\text{CuO}$  bzw.  $[\text{CuOCl}]$ -Spezies verursacht sein.

Die TPR-Profile der bimetallischen Katalysatorvorläufer zeigen einen breiteren Temperaturbereich für die der Reduktion als die der getrockneten Katalysatorvorläufer. Mit zunehmendem Kupfer-Gehalt verschieben sich die Maxima zu höheren Temperaturen. Die Maxima der TPR-Profile der Katalysatorvorläufer mit 29.9 at.-% und 42.0 at.-% Kupfer liegen in einem Temperaturbereich, in welchem bereits der monometallische  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorläufer reduziert wird. Vermutlich hat die Calciniierung bewirkt, daß sich ein Teil der Kupfer(II)-Spezies nicht mehr in Nachbarschaft zum Palladium befindet und vermutlich als Kupfer(II)-Spezies auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt, welche nicht mehr durch am Palladium aktivierten Wasserstoff reduziert werden. Gleiches wird auch in einer Arbeit von Leon y Leon et al. angenommen [55].

Eine Zunahme von Kupfer an der Katalysatoroberfläche von  $\text{PdCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, die vor der reduktiven Aktivierung calciniert wurden, ist durch Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) [76] nachweisbar. In Tab. 6.3 sind die  $\text{Cu}:\text{Pd}$ -Verhältnisse von  $\text{PdCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit 42 at.-% Kupfer dargestellt, dessen Katalysatorvorläufer nur getrocknet bzw. calciniert worden waren. Die Calciniierung bewirkt ein größeres  $\text{Cu}:\text{Pd}$ -Verhältnis an der Katalysator-Oberfläche. Das kann zwei Gründe ha-

ben: zum einen können Kupfer-Spezies Palladium an der Oberfläche abdecken. Zum anderen könnten Kupfer-Partikel auf der Trägeroberfläche gespreitet sein, wobei sich das Cu:Pd-Verhältnis erhöht.

Tab. 6.3: Einfluß auf die Cu:Pd-Verhältnisse an der Oberfläche durch die Vorbehandlung der (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer ermittelt durch XPS-Experimente.

Vorbehandlung	Cu:Pd
getrocknet	0.75
calciniert	1.12

### 6.3 Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse

Bei der Charakterisierung von Katalysatoren kann die Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse wertvolle Informationen über die lokale Struktur um ein Atom X liefern. Dabei können die Art der Nachbaratome Y, deren durchschnittliche Anzahl  $N_{X-Y}$  um das Atom X und die Atomabstände  $R_{X-Y}$  ermittelt werden. Bei der Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse werden die Rumpfelektronen der Atome angeregt. EXAFS (extending X-ray absorption fine structure) beruht auf dem Photoeffekt, der beim Zusammenstoß eines Elektrons z.B. der K-Schale mit einem Röntgenphoton ausreichender Strahlung entsteht. Das entstehende Spektrum stellt die Absorption der Röntgenstrahlung in Funktion von der Photonenenergie dar. Das Spektrum weist nach der Absorptionskante im Bereich höherer Energien eine Feinstruktur auf, die durch Interferenzen zwischen den auslaufenden und den von den Nachbaratomen zurückgestreuten Wellen zustandekommt. Aus dieser Feinstruktur können durch Modellierung des experimentell erhaltenen Spektrums die Koordinationsparameter  $N_{X-Y}$  und  $R_{X-Y}$  berechnet werden [77]. Die Betrachtung des Nahkantenbereiches NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure) kann zusätzlich Informationen über die Symmetrie und lokale Struktur eines betrachteten Atoms liefern [20].

Hansen et al. [78] haben mit EXAFS PdPt-Katalysatoren untersucht und aus den erhaltenen Daten geschlußfolgert, daß in Katalysatoren mit einem Pd:Pt-Verhältnis = 3:1 Partikel aus reinem Palladium vorhanden sind aufgrund relativ hoher  $N_{Pd-Pd}$ -Werte. Für die (CIWM)-PdCu-Katalysatoren ist daher ebenfalls durch Anwendung der Röntgenabsorptions-Spektroskopie eine Aussage zur Metall-Nahordnung erwartet worden.

#### 6.3.1 Experimentelle Durchführung

Die XAFS-Messungen sind am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) mit einem Si[311]-Doppelkristall-Monochromator in Transmission bei 100 K durchgeführt worden. Für die Aufnahme der Palladium-K-Kante bei 24352 eV ist eine Argon-gefüllte Ionisierungskammer und für die Kupfer-K-Kante bei 8980.4 eV sind Stickstoff- und Argon-gefüllte Ionisierungskammern eingesetzt worden. Zusätzlich konnten am ESRF Grenoble mittels Fluoreszenz-Messung bei Raumtemperatur Daten durch Messung an der Kupfer-K-Kante erhalten werden. Die Katalysator-Proben sind zuvor bei 573 K reduziert und in einer mit Argon gefüllten Glovebox in Kunststoff-Ringe mit einem Durchmesser von 1 cm und

einer Höhe von 0.3 cm eingefüllt worden. Die Kunststoff-Ringe dienten der Stabilität des Pulvers, da es nicht möglich war, das Pulver unter Luftauschluß zu Preßlingen zu verarbeiten. Die Ringe wurden mit Sauerstoff-undurchlässigem Nesco-Film versiegelt.

### 6.3.2 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die Abb. 6.6 zeigt durch Modellierung und Fourier-Transformation erhaltene Plots aus EXAFS-Spektren an der Palladium-K-Kante (Abb. 6.6a) und der Kupfer-K-Kante (Abb. 6.6b) eines Katalysators mit 58 at.% Palladium und 42 at.% Kupfer, der vor der reduktiven Aktivierung getrocknet wurde.

Die erhaltenen Daten sind zusätzlich in Tab. 6.4 aufgeführt. Demnach konnte für die erste Palladium-Palladium-Koordinationsosphäre ein Abstand von  $R = 2.74 \text{ \AA}$  und für die erste Palladium-Kupfer-Koordinationsosphäre ein Abstand von  $2.65 \text{ \AA}$  festgestellt werden. Der Abstand entspricht damit dem Abstand einer fcc-strukturierten PdCu-Legierung von  $2.67 \text{ \AA}$  [79]. Palladium wird in der ersten Koordinationsosphäre von durchschnittlich 6.6 Palladium-Atomen umgeben, d.h. die Koordinationszahl  $N_{\text{Pd-Pd}}$  beträgt 6.6. Die Zahl der Palladium umgebenden Kupfer-Atome beträgt  $N_{\text{Pd-Cu}} = 1.8$ , woraus sich ein Pd:Cu-Verhältnis von 3.7 errechnet. Verglichen mit dem Atomverhältnis aus der Katalysatorzusammensetzung von  $58 : 42 \text{ at.\%} = 1.4$ , kann man feststellen, daß nicht alles Kupfer mit Palladium benachbart vorliegen kann und deshalb auch unlegiertes Palladium vorliegen sollte.

Bei einem atomarem Pd:Cu-Verhältnis von 5.0 wird dagegen ein Pd:Cu-Verhältnis von 5.4 erreicht. Da gleichzeitig die Koordinationszahl der Palladium-Atome auf 9.1 ansteigt, kann dies bedeuten, daß größere Palladium-Partikel vorliegen. Die Kupfer-Atome dagegen scheinen sich vollständig in einer Nachbarschaft zu Palladium zu befinden.

Die Werte für die Katalysatoren, die vor der reduktiven Aktivierung calciniert worden sind, sind in Tab. 6.5 aufgeführt. Im Katalysator mit einem atomarem Pd:Cu-Verhältnis von 1.4 ist die Koordinationszahl  $N_{\text{Pd-Cu}}$  größer geworden, d.h. Palladium wird von mehr Kupfer-Atomen umgeben als in dem Katalysator, dessen Katalysatorvorläufer vor der reduktiven Aktivierung getrocknet wurde. Die der reduktiven Aktivierung vorangegangene Calciniierung scheint eine Legierungsbildung bei diesem Katalysator gefördert zu haben, während im Katalysator mit Pd:Cu = 5.0 die Calcinie-

zung zu einer Separierung von Kupfer und Palladium geführt zu haben scheint.

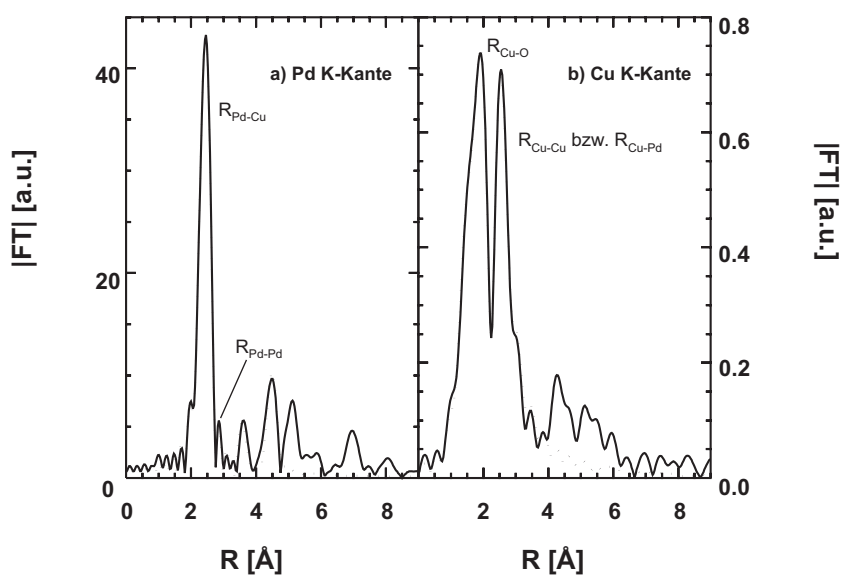


Abb. 6.6: Fourier-Transform Plots aus EXAFS-Daten eines PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit 58 at.% Palladium und 42 at.% Kupfer. a: Palladium-K-Kante. b: Kupfer-K-Kante. Träger: HL 1000, Präparation: CIWM. Reduktion erfolgte nach Trocknung des Katalysatorvorläufers. –: Experimentelle Daten, . . . : Fit

Tab. 6.4: Daten aus EXAFS-Palladium-K-Kanten von (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Träger: HL 1000, Präparation: CIWM. Reduktion erfolgte nach Trocknung des Katalysatorvorläufers.

Pd:Cu	Bindung	N	R/ Å	N <sub>Pd-Pd</sub> /N <sub>Pd-Cu</sub>
1.4	Pd-Pd	6.6	2.74	3.7
	Pd-Cu	1.8	2.65	
5.0	Pd-Pd	9.1	2.75	5.4
	Pd-Cu	1.7	2.67	

Tab. 6.5: Daten aus EXAFS-Palladium-K-Kanten von (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Träger: HL 1000, Präparation: CIWM. Reduktion erfolgte nach Calcinierung des Katalysatorvorläufers.

Pd:Cu	Bindung	N	R/ Å	N <sub>Pd-Pd</sub> /N <sub>Pd-Cu</sub>
1.4	Pd-Pd	7.2	2.72	2.6
	Pd-Cu	2.8	2.66	
5.0	Pd-Pd	8.3	2.75	7.5
	Pd-Cu	1.1	2.65	

Die Fourier-Transformation des Cu-K-Kanten-EXAFS-Spektrums in Abb. 6.6b zeigt Peaks für Cu-O-Koordinationen mit  $R_{\text{Cu-O}} = 1.91 \text{ \AA}$  und Cu-Cu- bzw. Cu-Pd-Koordinationen mit  $R_{\text{Cu-O}} = 2.5 \text{ \AA}$ . Die gleichzeitige Abwesenheit von Pd-O-Koordinationen läßt vermuten, daß Kupfer in Wechselwirkung mit Sauerstoff-Atomen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> steht. Aus den Ergebnissen läßt sich schlußfolgern, daß sich zwar eine PdCu-Legierung gebildet hat, daß aber noch zusätzlich Cu- und CuO-Phasen vorliegen.



## 6.4 Charakterisierung von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mittels <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie

Für Festkörper mit bestimmten Elementen wie Eisen, Zinn oder Platin eignet sich die Mößbauer-Spektroskopie zur Bestimmung von Oxidationszuständen und Legierungsphasen [13], [80].

Für die Charakterisierung sind im wesentlichen zwei aus dem Mößbauer-Spektrum erhaltene Parameter wichtig: die Isomerieverschiebung  $\delta$  und die Quadrupolaufspaltung  $\Delta$  [81]. Die Isomerieverschiebung wird durch Coulombsche Wechselwirkungen zwischen Atomkern und dem umgebenen elektrischen Feld, in erster Linie durch die s-Elektronen hervorgerufen. Ändert sich das Coulombsche Feld, so ändert sich auch die Isomerieverschiebung, die demnach die s-Elektronendichte widerspiegelt. Aus der Isomerieverschiebung kann auf den Valenzzustand der untersuchten Spezies geschlossen werden und bei Vorliegen von Legierungen auch auf Legierungsphasen. Ist das elektrische Feld am Kernort inhomogen, so spalten sich die Kernenergieniveaus in Subniveaus in Folge des Quadrupolmoments auf. Aus dieser Information kann auf eine durch verschiedene Liganden des untersuchten Atomkerns nicht-kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen geschlossen werden. Sie liefert bei der Charakterisierung einer Probe eine zusätzliche Information.

Bei der Charakterisierung von Katalysatoren findet die <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektroskopie die häufigste Anwendung [82], ebenfalls häufig werden zinnhaltige Katalysatoren mit der <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopisch untersucht, wie z.B. PtSn-Katalysatoren [83].

Die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie erfaßt den Gesamtgehalt an Zinn und nicht nur Zinn, welches sich an der katalytisch interessanten Partikel-Oberfläche befindet. Demzufolge ist eine Differenzierung zwischen Zinn an der Katalysator-Oberfläche Sn<sub>S</sub> und Zinn im Katalysator-Partikel anhand der <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie nicht möglich. Dieses kann erst im Zusammenhang mit Oberflächen-sensitiven Methoden, wie z.B. die Chemisorption geeigneter Sondenmoleküle geklärt werden.

### 6.4.1 Experimentelle Durchführung

0.25g PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorpulver wurden in speziellen U-förmigen Reaktoren mit einem dünnwandigen Probenbereich und Hähnen (Abb. 6.7) eingewogen und mittels temperatur-programmierter Reduktion am Gerät AMI-1 der Fa. Altamira, USA

von 298 K bis 573 K in einem 5% H<sub>2</sub>/Ar-Gasstrom (Flow=80 ml/min) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min reduziert. Nach 30 min Reduktion wurden die Proben im Helium-Strom 60 min bei dieser Temperatur eluiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die reduzierten PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurden nach Schließen der Hähne am Reaktor unter Luftauschluß in Kapseln eingeschmolzen und anschließend zur <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Messung eingesetzt. Die Messungen wurden mit einem Wissel- und einem SM 2201-Spektrometer mit Proportionalzählrohr und einer Ca<sup>119m</sup>Sn-Quelle mit einer Aktivität von 320 MBq bei Raumtemperatur an der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin-Adlershof durchgeführt.

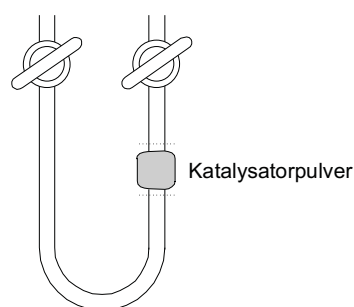


Abb. 6.7: Für die in situ-<sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Experimente verwendeter U-Reaktor mit Hähnen. An den gestrichelten Linien ist abgeschmolzen worden.

Zur Dekonvolierung der erhaltenen Spektren ist ein Lorentz-Fit mit vier Singulets und drei Dubletts verwendet worden, bei dessen Berechnung für drei Singulets Isomer-verschiebungen  $\delta = 1.48, 1.73$  und  $2.56$  mm/s relativ zu SnO<sub>2</sub> vorgegeben wurden. Die aus der Literatur bekannten Werte sind vorgegeben worden, um die gebildeten Legierungsphasen genauer quantifizieren zu können. In Tab. 6.6 sind aus der Literatur bekannte Zuordnungen von Isomerieverschiebungen identifizierter Zinn-Spezies aufgeführt [40],[81].

Tab. 6.6: Isomerieverschiebungen  $\delta$  relativ zu  $\text{SnO}_2$  unterschiedlicher Zinn-Spezies nach 1[40] und 2[81].

$\delta$ / mm/s	Sn-Spezies	$\delta$ / mm/s	Sn-Spezies
$\sim 0.0^{(1)}$	Sn(IV)	$> 1.9^{(1)}$	$\text{PdSn}_{x \geq 1}$
1.48 <sup>(1)</sup>	$\text{Pd}_3\text{Sn}$	2.1 <sup>(2)</sup>	Sn(0)
1.73 <sup>(1)</sup>	$\text{Pd}_2\text{Sn}$	$> 3.0^{(2)}$	Sn(II)

#### 6.4.2 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Abb. 6.8 zeigt ein <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektrum eines (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit 503  $\mu\text{mol/g}$  Palladium und 134  $\mu\text{mol/g}$  Zinn und dessen Lorentz-Fit. Nach der reduktiven Aktivierung des nach der CSR-Präparation hergestellten Katalysators können insgesamt sieben verschiedene Zinn-Spezies (a bis g) beobachtet werden.

Die Tab. 6.7 führt die Isomerieverschiebungen  $\delta$  der Zinn-Spezies relativ zu  $\text{SnO}_2$  und deren Quadrupolaufspaltungen  $\Delta$  dieses Katalysators auf. Zugleich wird durch Vergleiche mit Literaturwerten eine Zuordnung dieser Zinn-Spezies gegeben.

Tab. 6.7: Zuordnung der Zinn-Spezies nach [40] und [81] und deren berechnete Anteile an der Gesamtmenge Zinn in (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 503  $\mu\text{mol/g}$  Pd und 134  $\mu\text{mol/g}$  Sn. Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/CSR.

Bezeichnung	$\delta$ / mm/s	$\Delta$ / mm/s	Sn-Spezies	Anteil/ %
a	0.31	0.94	$\text{SnO}_2(\text{a})$	31.1
b	0.47	0.02	$\text{SnO}_2(\text{b})$	11.8
c	1.48	—	$\text{Pd}_3\text{Sn}$	27.7
d	1.73	—	$\text{Pd}_2\text{Sn}$	13.4
e	1.99	—	$\text{PdSn}_{x \geq 1}$	11.0
f	2.56	—	Sn(0)	4.6
g	3.43	2.05	Sn(II)	0.7

Zunächst läßt sich feststellen, daß sowohl ionische ( $\delta = 0.31, 0.47, 3.43$  mm/s) als auch kovalente ( $\delta = 1.48, 1.73, 1.99$  mm/s) Zinn-Spezies in diesem Katalysator vorlie-

gen und die reduktive Aktivierung mit 5% H<sub>2</sub>/Ar bei 573 K unvollständig geblieben ist.

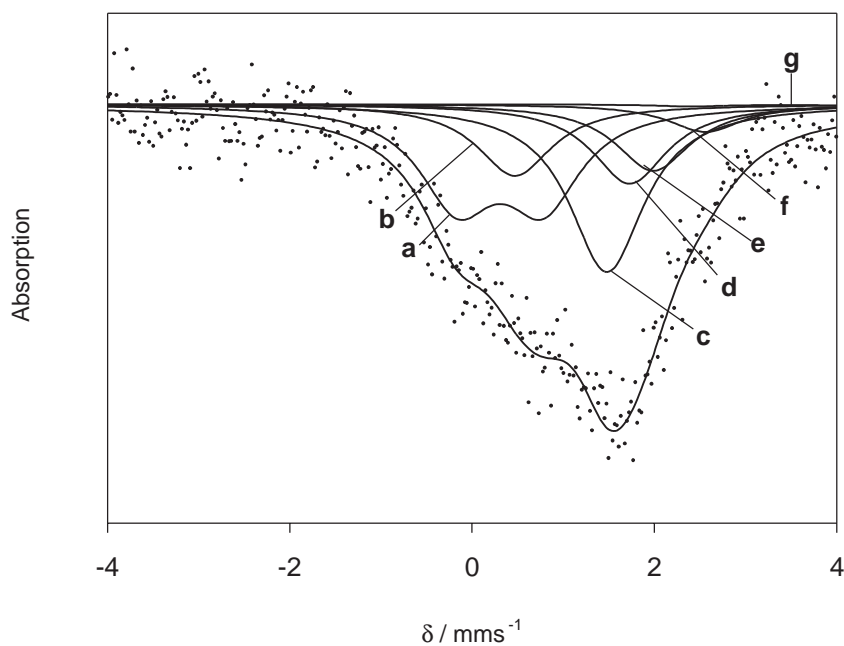


Abb. 6.8: <sup>119</sup>Sn-Mössbauer-Spektrum von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 503 μmol/g Pd und 134 μmol/g Sn. Einwaage: 0.132g, Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/CSR. . . . : Meßpunkte, - : Fit

Die Teilspektren mit Isomerieverschiebungen von  $\delta = 0.31$  und  $0.47$  mm/s werden verschiedenen SnO<sub>2</sub>-Spezies zugeordnet, die sich in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung befinden. Die geringere Quadrupolaufspaltung des SnO<sub>2</sub>(b) deutet auf eine symmetrischere Umgebung des Sn<sup>4+</sup> hin als die des SnO<sub>2</sub>(a). Sales et al [40] bezeichnen die Spezies SnO<sub>2</sub>(a) als SnAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Anteil von ionischem Sn<sup>4+</sup> umfaßt ca. 43 % der Gesamtmenge an Zinn in diesem Katalysator. Ionisches Sn<sup>2+</sup> ist dagegen nur in sehr geringem Maße gebildet worden.

Die Teilspektren mit Isomerieverschiebungen im Bereich zwischen  $\delta = 1.0$  und  $1.93$  mm/s werden Zinn-Spezies zugeordnet, die verglichen mit ionischen Spezies einen größeren Anteil an 5s-Valenzelektronen besitzen. Nach Sales et al. [40] sind dies Zinn-Spezies, die mit Palladium legiert vorliegen. Je größer die Isomerieverschie-

bung ist, desto weniger steht Zinn in einer elektronischen Wechselwirkung mit Palladium. Die einzelnen Phasen können durch Literaturvergleich [40] mit den Zusammensetzungen  $\text{Pd}_x\text{Sn}$  mit  $x = 1, 2$  und  $3$  identifiziert werden. Isomerieverschiebungen oberhalb  $1.9 \text{ mm/s}$  deuten auf  $\text{PdSn}_{x \geq 1}$ -Phasen hin, in denen der Zinn-Anteil gegenüber dem Palladium-Anteil überwiegt. Neben der gewünschten Bildung von  $\text{PdSn}$ -Legierungsphasen ist es auch zu einer Bildung von metallischem  $\text{Sn}(0)$  gekommen. Die bei der Präparation von (CSR)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren entstandenen Legierungsphasen bzw. Zinn-Spezies sind in Tab. 6.8 aufgeführt.

Tab. 6.8: Durch  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektroskopie gefundene Mengen an  $\text{PdSn}$ -Legierungsphasen und Zinn-Spezies in (CSR)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/CSR.

$n_{\text{Sn}}/$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{Pd}_3\text{Sn}}/$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{Pd}_2\text{Sn}}/$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{PdSn}_{x \geq 1}}/$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{Sn}(0)}/$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{Sn(IV)a}}/$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{Sn(IV)b}}/$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{Sn(II)}}/$ $\mu\text{mol/g}$
50	1.2	10.4	2.5	0.4	23.3	12.3	0.0
106	21.5	0.0	1.2	24.3	20.7	31.8	6.4
134	37.1	17.6	14.7	6.2	41.7	15.8	0.9
210	45.2	28.1	25.2	5.9	56.5	42.6	6.5

Da aus praktischen Gründen eine vollständige anaerobe Präparation der CSR-Katalysatoren nicht angestrebt wurde, ist die Anwesenheit von ionischen Zinn-Spezies nicht überraschend. Daß eine anaerobe Arbeitsweise zu einer vollständigen Legierungsbildung führen kann, zeigen Arbeiten über  $\text{RhSn}$ - bzw.  $\text{PtSn}$ -Katalysatoren von Millet et al. [84] und Claus [45].

Die in dieser Arbeit untersuchten  $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorproben sind, wie eingangs beschrieben, direkt nach der reduktiven Aktivierung im Reaktor eingeschmolzen und ohne Luftkontakt Mößbauer-spektroskopisch untersucht worden, so daß eine nachträgliche Oxidation ausgeschlossen werden kann. Mit großer Wahrscheinlichkeit haben sich die ionischen Zinn-Spezies unmittelbar nach der CSR-Präparation gebildet, als der entstandene Katalysatorvorläufer  $\text{Pd}_5\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_{x < 4}$  vom Lösungsmittel n-Hexan abfiltriert und in den Reduktionsofen überführt wurde und kurzzeitig einem Kontakt mit Luft ausgesetzt war. Vermutlich wandert ein Teil der aufgetragenen Zinn-Spezies während der Lufteinwirkung von der Palladium-Oberfläche zum Träger, wo es dort nicht mehr reduziert werden kann. Hingegen lassen sich oxidierte Zinn-Spezies, die auf dem Palladium-Partikel verbleiben und in Wechselwirkung mit Palladium(0) bzw.

PdO stehen, leicht reduzieren.

Die geringe Menge an unlegiertem Zinn(0) wird vermutlich von den Zinn-Spezies gebildet, die unmittelbar in Palladium-Nähe verbleiben, mit diesen aber keine Legierung bilden.

### 6.4.3 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die bei der Präparation von (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren entstandenen Legierungsphasen bzw. Zinn-Spezies sind in Tab. 6.9 aufgeführt.

Tab. 6.9: Durch <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie gefundene Mengen an PdSn-Legierungsphasen und Zinn-Spezies in (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/MIWM.

n <sub>Sn</sub> / μmol/g	n <sub>Pd<sub>3</sub>Sn</sub> / μmol/g	n <sub>Pd<sub>2</sub>Sn</sub> / μmol/g	n <sub>PdSn<sub>x≥1</sub></sub> / μmol/g	n <sub>Sn(0)</sub> / μmol/g	n <sub>Sn(IV)a</sub> / μmol/g	n <sub>Sn(IV)b</sub> / μmol/g	n <sub>Sn(II)</sub> / μmol/g
42	16.0	0.0	8.8	0.04	6.5	9.4	1.3
84	20.5	0.0	21.0	3.6	16.3	13.4	9.5
126	26.8	3.8	16.4	4.9	29.4	16.3	28.7
168	20.7	8.8	16.2	10.6	26.3	33.2	52.7
252	12.1	0.0	21.2	14.7	73.8	55.6	76.3

Mittels der <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie können in (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren trotz der reduktiven Aktivierung noch ionische Zinn-Spezies wie Sn(II) und Sn(IV) in zwei unterschiedlichen Umgebungen gefunden werden. Legiertes Zinn kann hauptsächlich den Phasen Pd<sub>3</sub>Sn und PdSn<sub>x≥1</sub>, in geringen Anteilen auch Pd<sub>2</sub>Sn zugeordnet werden. Zudem liegt Zinn auch als unlegiertes Sn(0) vor.

Es ist auffällig, daß bei der MIWM-Präparation von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren eine zunehmende Dotierung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatoren mit Sn<sup>2+</sup>-Ionen nach der Reduktion nicht zu einer vermehrten Bildung einer Legierung kommt. Stattdessen steigen mit zunehmender Dotierung die Mengen an unlegiertem Sn(0) und an ionischen Sn(II) und Sn(IV) an.

CSR-präparierte Katalysatoren enthalten Zinn in einem höheren Maße in Form einer PdSn-Legierung als durch Tränkung hergestellte Systeme. Der Grund liegt in unspezifischen Wechselwirkungen der Zinn-Ionen mit der Palladium- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche,

d.h. durch die Tränkung können die Zinn-Ionen auf der gesamten Oberfläche des Ausgangskatalysators verteilt werden. Vermutlich können die ionischen Zinn-Spezies, die sich auf der Trägeroberfläche befinden, nicht durch aktiven Wasserstoff reduziert werden, der an Palladium-Ensembles gebildet wird. Die Imprägnierung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit Sn<sup>2+</sup>-Lösungen und die anschließende Aktivierung führt im Gegensatz zur CSR-Präparation zu relativ hohen Anteilen ionischer Sn(II)-Spezies, die mit ansteigendem Zinn-Gehalt zunehmen. Wo sich diese ionischen Sn(II)-Spezies befinden, ist durch die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Untersuchungen nicht klärbar.

## 6.5 Zusammenfassung

### 6.5.1 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Durch die Präparation von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nach der CSR-Variante wird eine Vergrößerung der Katalysatorpartikel gegenüber dem verwendeten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator von 5.1 nm bis z.B. 6.9 nm bei einem Zinn-Gehalt von 210.6 μmol/g erzielt. Die Vergrößerung ist vermutlich auf die Bildung einer Legierung zurückzuführen.

Mittels <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie kann gezeigt werden, daß trotz reduktiver Aktivierung teilweise ionische Sn(IV)-Spezies zugegen sind, die als SnO<sub>2</sub> in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen. Der Anteil dieser Spezies am Gesamt-Zinn-Gehalt steigt mit der Zinn-Menge an. Dagegen werden verhältnismäßig geringe Mengen an ionischen Sn(II)-Spezies gebildet. PdSn-Legierungsphasen werden in der Zusammensetzung Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn und PdSn<sub>x≥1</sub> gebildet. Der Gehalt an PdSn-Legierungsphasen steigt mit dem Gesamt-Zinn-Gehalt an. Zusätzlich werden geringe Mengen an unlegiertem Sn(0) gebildet.

### 6.5.2 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Auch in (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren können ionische Sn(IV)-Spezies nachgewiesen werden, deren Anteil an der Gesamt-Zinn-Menge mit dem Zinn-Gehalt ansteigt. Im Gegensatz zu den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren kann mit steigendem Zinn-Gehalt eine erhebliche Zunahme an ionischen Sn(II)-Spezies ermittelt werden. An Legierungsphasen werden im wesentlichen Pd<sub>3</sub>Sn und PdSn und nur wenig Pd<sub>2</sub>Sn gebildet, wobei im Vergleich zu den (CSR)-Katalysatoren erwartungsgemäß weniger Legierungsphasen gebildet werden. Im Vergleich zu den (CSR)-Katalysatoren kann durch vermehrte Zinn-Zugabe kaum eine zunehmende Legierungsbildung, wohl aber eine im Vergleich zu den (CSR)-Katalysatoren höhere Sn(0)-Anteile nachgewiesen werden.

### 6.5.3 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Der Einfluß einer der reduktiven Aktivierung vorangehenden Calcinierung besteht zum einen aus einer Vergrößerung der Metallpartikel.



Zum anderen kann gezeigt werden, daß sich die TPR-Profile calcinierter Katalysatorvorstufen mit steigendem Kupfer-Gehalt dem Profil reiner Cu-Katalysatorvorstufen nähert. Mittels XPS wird eine Anreicherung von Kupfer an der Katalysator-Oberfläche nachgewiesen. Durch EXAFS kann eine PdCu-Legierungsbildung bei sowohl den vor der reduktiven Aktivierung getrockneten als auch calcinierten Katalysatorvorstufen nachgewiesen werden. Aus den Ergebnissen kann man schlußfolgern, daß die Partikel aus Palladium-reichen Kernen, die an der Oberfläche mit einer PdCu-Legierung bzw. reinem Kupfer überzogen sind, bestehen. Daneben kann sowohl isoliertes Kupfer als auch Kupferoxid nachgewiesen werden.

## Kapitel 7

### Charakterisierung der Partikeloberfläche

Für die katalytische Aktivität eines Metallträgerkatalysators spielt nicht die Gesamtoberfläche eines Katalysators eine Rolle, sondern vor allem die Anzahl der aktiven Metallzentren, also die Orte, an denen eine Reaktion abläuft. Die Bestimmung der spezifischen Metalloberfläche eines geträgerten Katalysators kann mittels Chemisorption geeigneter gasförmiger Sondenmoleküle durchgeführt werden, die ausschließlich auf der Metalloberfläche in definierter Stöchiometrie und nicht auf der Trägeroberfläche chemisorbieren. Als Gase werden meist Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid und Lachgas eingesetzt [85].

Allgemein wird der Vorgang der Stoffaufnahme von Phase 1 in Phase 2 *Sorption* genannt. Werden die aufgenommenen Stoffmengen an der Phasengrenzfläche, hier Katalysatoroberfläche, festgehalten, so wird dies *Adsorption* genannt. Der Übertritt in das Phasennere wird dagegen als *Absorption* bezeichnet. Bei der reversiblen *Physisorption* erfolgt die Stoffaufnahme an der Katalysatoroberfläche nur aufgrund zwischenmolekularer Kräfte, wobei Adsorptionenthalpien um 50 kJ/mol freigesetzt wird. Die Bindung von Stoffteilchen an der Oberfläche wird dagegen *Chemisorption* genannt, die irreversibel verläuft und bei der die Adsorptionenthalpie Werte um 500 kJ/mol erreichen kann [86].

Für die Stöchiometrie der irreversiblen Adsorption wird die durchschnittliche Anzahl von Oberflächen-Metallatomen, an denen ein Sondenmolekül gebunden wird, zugrunde gelegt [85]. Die Stöchiometrie von Wasserstoff an Palladium wird mit 1.0 angegeben [85], [87]. Weniger eindeutig sind die Verhältnisse für Kohlenmonoxid. Wie in Abb. 7.1 dargestellt ist, kann das Molekül entweder a) einfach am Metallatom,



sein kann, weil die Anzahl der zur Wasserstoff-Chemisorption geeigneter Palladium-Ensembles geringer geworden ist. Kohlenmonoxid als Sondengas zur Ermittlung von Palladium-Zentren in bimetallischen Katalysatoren sollte jedoch geeigneter sein, weil mit steigendem Zweitmetallgehalt an der Palladium-Oberfläche die Anzahl benachbarter Palladium-Atome abnimmt und damit die Wahrscheinlichkeit zunimmt, daß Kohlenmonoxid ausschließlich linear an Palladium gebunden wird und somit die stöchiometrischen Voraussetzungen zur Bestimmung der Metalloberfläche besser definiert sind.

Die aktive Oberfläche  $A_{akt}$  ist nach Gl. 7.1 aus der chemisorbierten Menge  $n_i$  eines eingesetzten Gases  $i$ , der Adsorptionsstöchiometrie  $S$  und der Flächendichte, also der durchschnittlichen Zahl  $n_m$  der Metalloberflächenatome pro  $m^2$  gegeben [85].

$$A_{akt} = \frac{n_i \cdot S}{a_m} \quad (7.1)$$

In Tab. 7.1 sind für einige Metalle die Flächendichte, also die durchschnittliche Zahl der Oberflächenatome pro  $m^2$  aufgeführt.

Tab. 7.1: Flächendichte  $a_m$  einiger Metalle von polykristallinen Oberflächen [85]

Metall	$a_m \cdot 10^{19}/$ Atome/ $m^2$
Kupfer	1.47
Nickel	1.54
Palladium	1.27
Platin	1.25
Silber	1.45

Ein möglicher Zweitmetalleinfluß auf die Sorptionseigenschaften einer Metalloberfläche kann durch vergleichende Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an bimetallischen und monometallischen Oberflächen ermittelt werden. Bei den in dieser Arbeit angewendeten und an späterer Stelle beschriebenen Bedingungen adsorbieren Wasserstoff und Kohlenmonoxid nicht irreversibel an Zinn- oder Kupfer-Zentren, so daß man bei Veränderungen der Sorptionseigenschaften Rückschlüsse auf den Einfluß der Zweitmetalle auf Palladium ziehen kann.

Die Modifizierung der Palladium-Oberfläche mit Zinn oder Kupfer kann bestehen in

1. einer "Verdünnung" der Palladium-Oberfläche durch Verkleinerung zusammenhängender Palladium-Bereiche durch Zinn- oder Kupfer-Atomen, bzw. aus
2. Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des Palladiums durch die Zweitmetall-Atome.

Im ersten Fall spricht man von einem Ensemble-Effekt, im zweiten von einem Liganden-Effekt [27], [31].

## 7.1 Chemisorption von Wasserstoff

Die Chemisorption von Wasserstoff wurde zunächst für die Bestimmung der Palladium-Dispersität von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatoren eingesetzt, um daraus die Menge an Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> bei der CSR-Präparation berechnen zu können. Zwar eignet sich die Verwendung von Wasserstoff als Sondengas bei bimetallic Katalysatoren nicht zur Bestimmung der Palladium-Dispersität, dennoch können durch Vergleiche der irreversiblen Chemisorption wie auch der Absorption von Wasserstoff in das Palladium-Gitter unter Bildung von  $\beta$ -PdH von monometallic mit bimetallic Katalysatoren Hinweise auf die Palladium-Modifizierung erhalten werden.

### 7.1.1 Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Bestimmung der Wasserstoffaufnahme von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdSn- bzw. PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren erfolgte volumetrisch in Form der Messung von Wasserstoff-Isothermen (Abb. 7.2) nach der "Backsorption-Technik" [91]. Dabei wird zunächst die aus irreversiblen wie reversiblen Anteilen bestehende Gesamtadsorptionsisotherme aufgenommen. Der reversible Anteil kann durch Anlegen von Vakuum entfernt werden, wobei an der Oberfläche der irreversible Anteil verbleibt. Durch eine erneute Aufnahme einer Isotherme ist diese gegenüber der ersten um den Betrag des irreversiblen Anteils vermindert. Im Isothermenverlauf bei der Adsorption von Wasserstoff an Palladium kann ein Sprung deutlich werden, welcher die Absorption von Wasserstoff unter Bildung von  $\beta$ -PdH in das Palladium-Gitter darstellt. Die Wasserstoffabsorption ist druck- und temperaturabhängig [6].

Die Messungen wurden mit einer Adsorptionsapparatur Autosorb 1C der Fa. Quantachrome in einem U-förmigen Durchflußreaktor durchgeführt. Durch Ausheizen bei 393 K im Vakuum erfolgte zunächst die Entfernung von Feuchtigkeit und anderen flüchtigen Stoffen an der zu untersuchenden Katalysatorprobe (0.2 g, Korngröße 0.4 - 1.25 mm). Anschließend wurde die Probe im Gasstrom mit 5% H<sub>2</sub>/Ar reduziert.

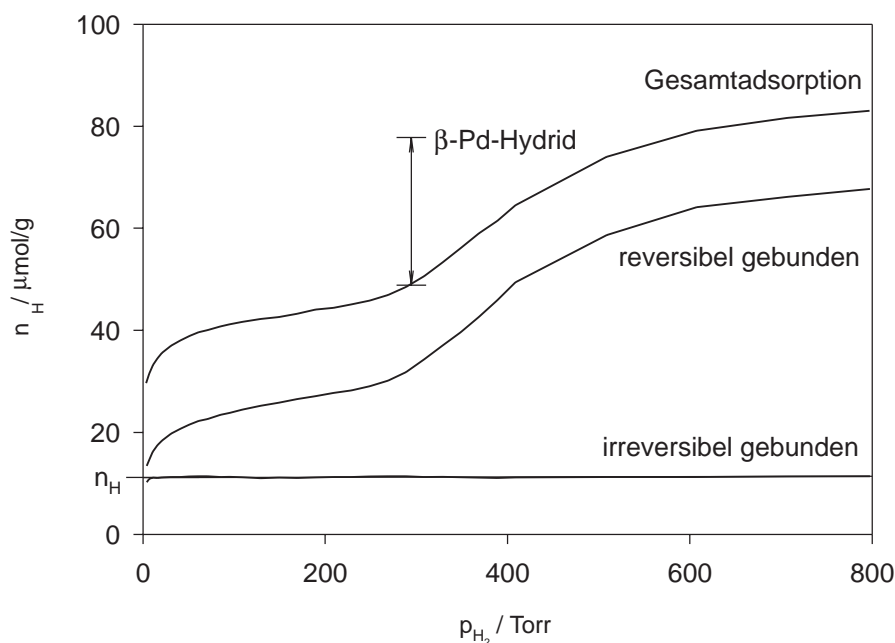


Abb. 7.2: Typische Wasserstoff-Sorption an einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator nach der Methode der Backsorption-Technik.

Für die monometallischen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurde eine Reduktionstemperatur von 673 K und für die bimetallischen Katalysatoren eine Reduktionstemperatur von 573 K eingestellt. Nach erfolgter Reduktion wurde die Probe bei jeweils gleichen Temperaturen in einem Helium-Strom eluiert, um sämtlichen Reduktionswasserstoff von der Probe zu entfernen. Vor der Wasserstoffdosierung wurde der Probenreaktor evakuiert. Für die Wasserstoff-Isothermen sind Meßpunkte mit Gleichgewichtsdrücken von ca. 4 bis 800 Torr eingestellt worden. Die Messung der Wasserstoff-Sorption erfolgte bei 373 K. Nach Beendigung der Wasserstoffdosierung wurde der Probenreaktor bei 373 K evakuiert, um den reversibel gebundenen Wasserstoff zu entfernen. Anschließend erfolgte die Aufnahme der zweiten Wasserstoff-Isotherme. Die Monoschicht der Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff wurde durch Extrapolation des Sättigungsbereiches der Differenzisotherme auf den Y-Achsenabschnitt mit der adsorbierten Menge an Wasserstoff  $n_H$  ermittelt (Abb. 7.2).

### 7.1.2 Vorversuch

Zur Überprüfung, ob bei einer Temperatur von 373 K eine Adsorptionsstöchiometrie  $Pd_S:H = 1$  ausgebildet wurde, wurde die aus der Wasserstoff-Chemisorption berechnete Oberfläche des Palladiums mit der spezifischen Oberfläche nach BET verglichen. Dazu wurde ungeträgertes Palladium, sogenanntes "Palladium-black" eingesetzt. Zunächst wurde die Oberfläche durch wiederholte Sinterungsvorgänge bei 673 K zur Konstanz gebracht und deren Fläche nach BET bei 77 K mit Stickstoff ermittelt. Im selben Probenreaktor und ohne Luftkontakt konnte anschließend die Wasserstoff-Chemisorption bei 373 K ermittelt werden. Tab. 7.2 zeigt, daß zwischen der spezifischen Oberfläche  $A_{BET}$  und der spezifischen Oberfläche  $A_{akt,H}$  eine sehr gute Übereinstimmung besteht und man deshalb davon ausgehen kann, daß bei der Sorptionstemperatur von 373 K an "Palladium-black" und als Folgerung daraus auch an  $Pd/Al_2O_3$ -Katalysatoren eine vollständige Wasserstoff-Monolage mit einer Adsorptionsstöchiometrie 1.0 ausgebildet wird.

Tab. 7.2: Vergleich von spezifischer Oberfläche  $A_{BET}$  und aktiver Oberfläche  $A_H$  von ungeträgertem Palladium zur Überprüfung der Ausbildung einer Wasserstoff-Monolage an Palladium-Oberflächen bei  $T = 373$  K.

$A_{BET}/$ $m^2/g$	$A_{akt,H}/$ $m^2/g$
0.259	0.260

### 7.1.3 Bestimmung der Palladium-Dispersität und der aktiven Oberfläche der $Pd/Al_2O_3$ -Ausgangskatalysatoren

Für die monometallischen  $Pd/Al_2O_3$ -Ausgangskatalysatoren kann mittels der Wasserstoff-Chemisorption nach Gl. 7.2 die Palladium-Dispersität berechnet werden, d.h. es kann eine Aussage getroffen werden, in welchem Verhältnis die von Wasserstoff zugänglichen Palladium-Atome an der Partikeloberfläche zum Palladium-Gesamtgehalt stehen.

$$D_{Pd} = \frac{n_H}{n_{Pd}} \cdot 100 \quad (7.2)$$



Für einen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit einem Palladium-Gesamtgehalt von 502 μmol/g und einer chemisorbierten Menge an Wasserstoff von 175 μmol/g ergibt sich unter Annahme einer Wasserstoffmonolage und einer Adsorptionsstöchiometrie von 1.0 eine Palladium-Dispersität von 34.9 %.

Die aktive Oberfläche berechnet sich nach Gl. 7.1 aus der Menge der chemisorbierten Wasserstoff-Atome  $n_H$ , der Flächendichte  $a_m$  und der Adsorptionsstöchiometrie  $S$  von Wasserstoff an Palladium. Für die chemisorbierte Menge an Wasserstoff von 175 μmol/g am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator ergibt sich damit eine aktive Oberfläche  $A_{akt}$  von 8.3 m<sup>2</sup>/g.

#### 7.1.4 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Im Folgenden ist der Einfluß von Zinn auf Palladium in PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit variierendem Zinn-Gehalt auf die Chemisorption und die Absorption von Wasserstoff bei einer Adsorptionstemperatur von 373 K dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Katalysatorreihe, die ausgehend von einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator präpariert worden ist, so daß in den PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nur die Zinn-Menge variiert, die Palladium-Oberfläche in ihrer Größe aber als konstant betrachtet wird.

In Abb. 7.3 ist eine deutliche Abnahme von chemisorbierten Wasserstoff  $n_H$  an (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit steigendem Zinn-Gehalt im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator zu sehen. Die Menge des absorbierten Wasserstoffs  $n_{Hydrid}$  nimmt ebenfalls mit steigendem Zinn-Gehalt ab.

Die Zahl der Pd-Zentren an der Katalysator-Oberfläche des Zinn-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators kann mit der Annahme einer Adsorptionsstöchiometrie Pd:H = 1.0 direkt bestimmt werden [85]. Die Menge an chemisorbiertem Wasserstoff  $n_H = 175 \mu\text{mol/g}$  bedeutet, daß die Zahl der für Wasserstoff zugänglichen Palladium-Zentren  $n_{Pd_s}$  pro Gramm Katalysator 175 μmol/g beträgt.

Die starke Abnahme der Wasserstoff-Chemisorption durch geringe Zinn-Gehalte wird in der Literatur einer Legierungs-Bildung zugeschrieben. Agnelli et al. [92] haben einen drastischen Rückgang der chemisorbierten Wasserstoff-Menge an NiSn/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, die nach der CSR-Präparation hergestellt worden sind, im Vergleich zu einem Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator beobachtet, ebenso Lieske und Völter [93] an PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Die durch die reduktive Aktivierung gebildete Legierung konnte bereits

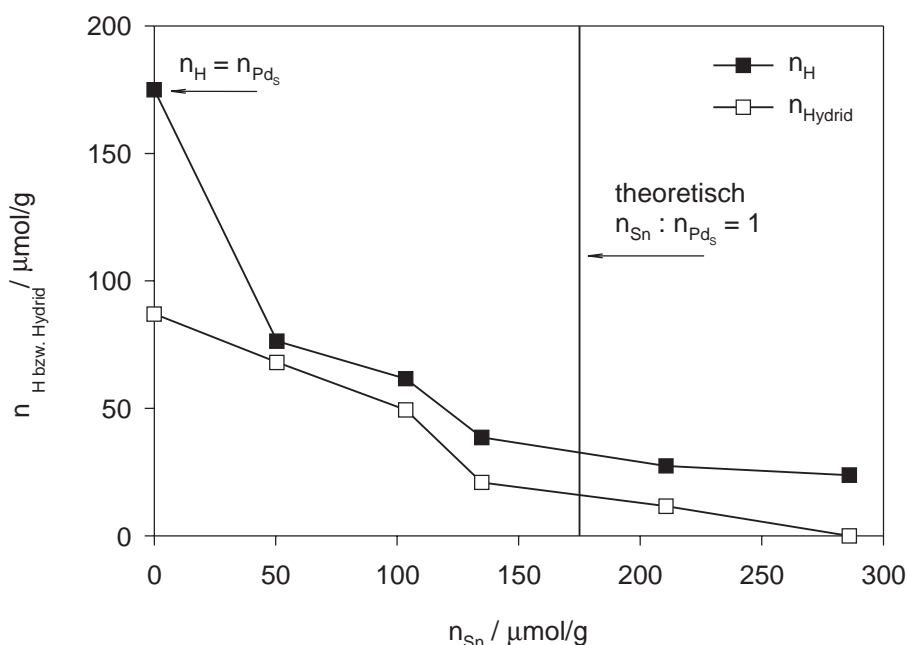


Abb. 7.3: Wasserstoff-Chemisorption an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 373 K.  $n_{\text{Pd}} = 502 \mu\text{mol/g}$ , Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/CSR.

durch die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie an diesen Katalysatoren nachgewiesen werden.

Eine stöchiometrische Umsetzung von Pd<sub>5</sub>-Atomen mit Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> sollte bei einer 1:1-Reaktion dazu führen, daß sich kein unmodifiziertes Palladium an der Oberfläche befindet und dementsprechend kein Wasserstoff mehr chemisorbiert wird. Dennoch ist in Abb. 7.3 zu sehen, daß bei einem Zinn-Gehalt von 175  $\mu\text{mol/g}$  Wasserstoff sowohl chemisorbiert als auch absorbiert wird. Die  $\beta$ -PdH-Bildung wird erst bei einem Zinn-Gehalt von 286  $\mu\text{mol/g}$  vollständig unterdrückt, dennoch wird an diesem Katalysator weiterhin Wasserstoff chemisorbiert. Vermutlich existieren hier noch kleine Palladium-Partikel oder -Bereiche, die nicht durch Zinn modifiziert worden sind, die aber zu klein sind, um Wasserstoff zu absorbieren. Nandi et al. [94] haben gezeigt, daß in Palladium-Partikeln mit einem kleineren Durchmesser als  $d_p = 1 \text{ nm}$  kein  $\beta$ -PdH mehr gebildet wird.

Die experimentellen Ergebnisse der Wasserstoff-Chemisorption an (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zeigen, daß die Palladium-Oberfläche nach der reduktiven Aktivierung nicht gleichmäßig durch Zinn bedeckt ist. Entsprechend konnten durch die an diesen Katalysatoren durchgeführte <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie neben mit Palladium legiertem Zinn auch ionische Sn(IV)-Spezies nachgewiesen werden. Möglicherweise ist nach der Präparation ein Teil der aufgetragenen Zinn-Butyl-Spezies oxidiert worden, wobei eine Abwanderung von der Palladium-Oberfläche zur Trägeroberfläche stattgefunden hat. Die ionischen Sn(IV)-Spezies sind vermutlich durch den Träger stabilisiert. Eine weitere Möglichkeit kann aus einem Eindringen von Zinn in den Palladium-Bulk bestehen. Sowohl eine Abwanderung von Zinn-Spezies auf die Trägeroberfläche, als auch ein Eindringen in den Palladium-Bulk hat keinen Einfluß mehr auf die Wasserstoff-Chemisorption.

#### 7.1.5 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die Verminderung der Wasserstoff-Chemisorption an PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren bei 373 K, die durch Tränken mit einer wäßrigen SnCl<sub>2</sub>-Lösung und anschließender Reduktion mit 5% H<sub>2</sub>/Ar modifiziert worden sind, ist in Abb. 7.4 dargestellt. In dieser Abbildung ist ebenfalls die durch Absorption gebildete Menge an Hydrid aufgetragen. Die am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator chemisorbierte Menge von 161 µmol/g stellt die Zahl der für die Wasserstoff-Chemisorption zugänglichen Palladium-Zentren dar, wobei die Anzahl mit steigendem Zinn-Gehalt an der Oberfläche abnimmt. Bei einem Zinn-Gehalt von 161 µmol/g wäre theoretisch ein Verhältnis  $n_{\text{Pd}_s} : n_{\text{Sn}_s} = 1$  erreicht, d.h. jedes Palladium-Atom würde mit einem Zinn-Atom benachbart vorliegen. Sowohl die bestehende Chemisorption als auch Absorption zeigen aber an, daß größere Anteile von Palladium an der Katalysator unmodifiziert vorliegen als in den CSR-Katalysatoren.

Die Verminderung der Wasserstoff-Chemisorption an den Palladium-Zentren durch Zinn-Atome kann einerseits bedeuten, daß Zinn-Spezies Palladium-Zentren abdecken und für eine Wasserstoff-Chemisorption unzugänglich machen, andererseits kann durch eine PdSn-Legierungsbildung die Anzahl für eine Wasserstoff-Chemisorption geeigneter Palladium-Ensemble vermindert werden, weil die Palladium-Oberfläche durch die Legierungsbildung verdünnt wird.

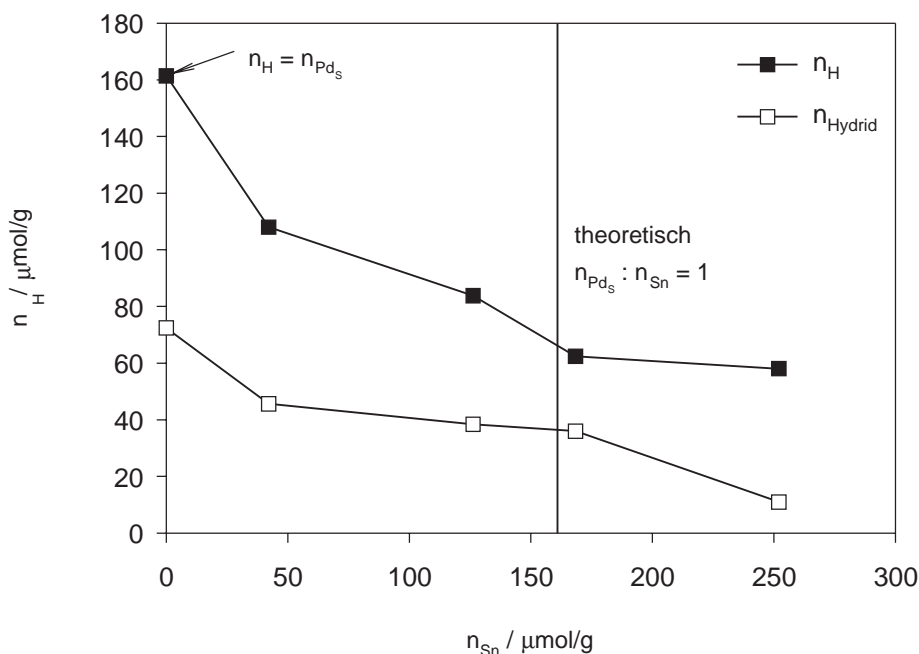


Abb. 7.4: Wasserstoff-Chemisorption und -Absorption an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 373 K. Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/MIWM.

Aus den <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Messungen an diesen PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ist bekannt, daß sehr hohe Anteile von ionischen Zinn-Spezies vorhanden sind. Die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie kann keine Aussage darüber geben, wo sich diese Spezies befinden. Es kann vermutet werden, daß die Zinn(IV)-Spezies durch Wechselwirkung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisiert werden und deshalb keinen Einfluß auf die Chemisorptionseigenschaften des Palladiums ausüben. Die Präparation der (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren hat zur Folge, daß mit ansteigendem Zinn-Gehalt vermehrt Zinn(II)-Spezies gebildet werden. Es kann sein, daß diese sich an den Rändern der Palladium-Partikel befinden und auch durch Wechselwirkungen mit dem Träger stabilisiert werden.

Zum besseren Vergleich der Wasserstoff-Chemisorption an den (CSR)- und (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorreihen sind diese bezogen auf die Wasserstoff-Beladung des jeweiligen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysators in Abb. 7.5 dargestellt.

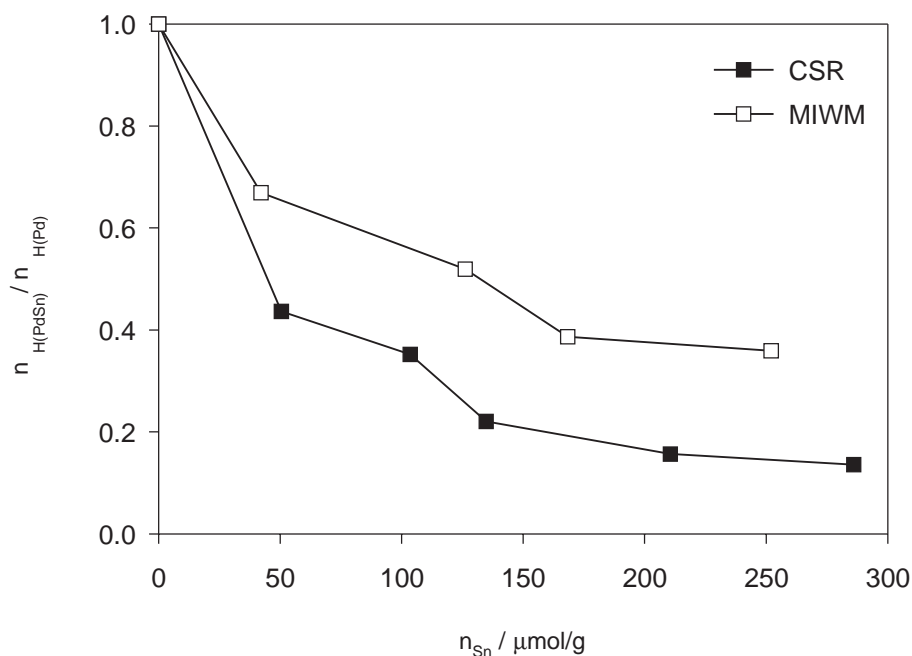


Abb. 7.5: Abnahme der Wasserstoff-Chemisorption bei  $T = 373 \text{ K}$  mit der Promotierung durch Zinn. Vergleich zwischen CSR- und MIWM-Präparation. Träger: BR 5472/4

Deutlich ist die unterschiedliche Modifizierung der Palladium-Oberflächen durch die CSR-Präparation sowie Nachimprägnierung mit Zinn-Spezies auf die Wasserstoff-Chemisorption zu erkennen. Die CSR-Präparation ist erwartungsgemäß effektiver in der Modifizierung der Palladium-Oberfläche, d.h. es wird mehr von den auf die Katalysator-Oberfläche gebrachten Zinn-Spezies auf der Metall-Oberfläche fixiert.

### 7.1.6 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die Wasserstoff-Chemisorption an Palladium-Zentren und die Wasserstoff-Absorption von (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sowohl getrockneter als auch calcinierter Katalysatorvorläufer mit steigendem Kupfer-Gehalt ist in Abb. 7.6 dargestellt. Als Trägermaterial wurde HL 1000 verwendet, welches eine geringere BET-Oberfläche als das BR 5472/4-Material aufweist. Die Folge ist eine geringere Dispersität des Palladiums, weshalb diese verglichen mit den PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren auf BR 5472/4 geringere

Mengen an Wasserstoff chemisorbieren.

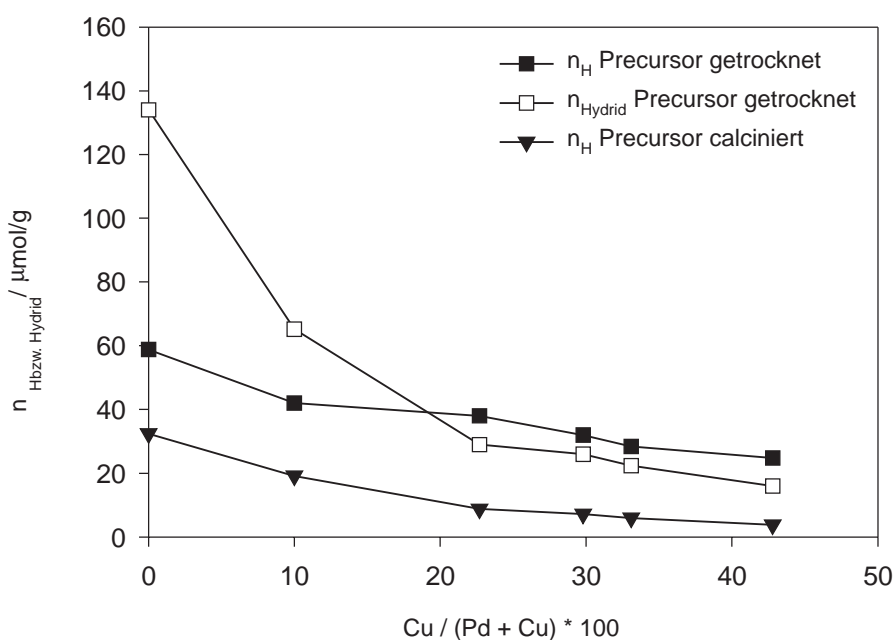


Abb. 7.6: Wasserstoff-Chemisorption an PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 373 K. Träger: HL 1000, Präparation: CIWM, Reduktion erfolgte nach Trocknung bei 353 K bzw. nach Calcinierung bei 773 K der Katalysatorvorläufer.

Die Mengen an chemisorbiertem Wasserstoff an den vor der reduktiven Aktivierung getrockneten und an den calcinierten PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nehmen mit zunehmendem Kupfer-Gehalt ab. Die Abnahme verläuft zwar bei beiden Katalysatorreihen ähnlich, diese unterscheiden sich jedoch in den Wasserstoff-Mengen. Die Katalysatoren, deren Katalysatorvorläufer getrocknet wurden, chemisorbieren mehr Wasserstoff als die Katalysatoren, die vor der reduktiven Aktivierung calciniert wurden. Desweiteren wird von letzterer Katalysatorreihe kein Wasserstoff absorbiert. Die Abnahme der Wasserstoff-Chemisorption am monometallischen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator sowie an den PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit calcinierten Katalysatorvorläufern im Vergleich zur Katalysatorreihe mit den getrockneten Katalysatorvorläufer kann zwei Ursachen haben: Zum einen nimmt durch die Calcinierung die Oberfläche ab, d.h. die Partikel werden größer, zum anderen kann die Modifizierung der Palladium-Oberfläche

durch Kupfer verstärkt sein. Aus der gleichzeitigen vollständigen Unterdrückung der Wasserstoff-Absorption der vor der reduktiven Aktivierung calcinierten Katalysatoren kann gefolgert werden, daß Kupfer entweder die Palladium-Oberfläche abdeckt oder/und daß die Calciniierung eine PdCu-Legierung gefördert hat.

## 7.2 Chemisorption von Kohlenmonoxid

Der Einfluß des Zweitmetalls auf die Palladium-Oberfläche kann außer mittels Sorption von Wasserstoff auch durch Chemisorption von Kohlenmonoxid untersucht werden. Kohlenmonoxid chemisorbiert bei den in dieser Arbeit angewendeten Bedingungen selektiv nur an Palladium-Zentren der PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, nicht aber an Zinn oder Kupfer. Während für die Adsorption von Wasserstoff bekannt ist, daß ein Palladiumcluster mit einer Mindestgröße erforderlich ist, ist dieses nach dem gegenwärtigen Erkenntnisstand für die Kohlenmonoxid-Adsorption nicht notwendig. Eine Modifizierung der Palladium-Oberfläche mit Zinn oder Kupfer bewirkt deshalb eine Verminderung der chemisorbierten Menge ausschließlich durch Abnahme von Palladium-Zentren. Beeinflußt wird weiterhin der Anteil an verbrückt gebundenen Kohlenmonoxid zugunsten linear gebundenem (Abb. 7.7).

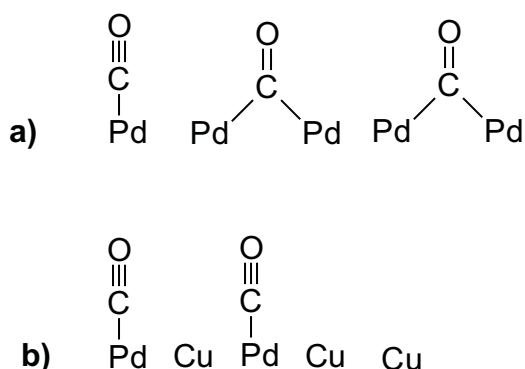


Abb. 7.7: Verdünnung einer Palladium-Oberfläche durch Kupfer-Atome und die daraus resultierende Zunahme des linear gebundenen Kohlenstoffs.

Bei bekannter Stöchiometrie kann aus der chemisorbierten Menge an Kohlenmonoxid direkt auf die nicht-modifizierte Palladium-Oberfläche geschlossen werden. In der Literatur wird angenommen, daß ein auf der Palladium-Oberfläche aufgetragenes Zweitmetallatom einen Adsorptionsplatz des Kohlenmonoxids blockiert, wobei dies als "1:1-site-blocking" bezeichnet wird [55]. Zusammen mit der Wasserstoff-Chemisorption kann mittels Chemisorption von Kohlenmonoxid halbquantitativ auf die Belegung der Palladium-Oberfläche mit Zweitmetallatomen geschlossen werden.



Die Beschreibung der Bindung M-CO führt zu Bindungsordnungen zwischen 1 und 2 für die M-C-Bindung und zwischen 2 und 3 für die C-O-Bindung [95]. Die Bindungsverhältnisse von chemisorbiertem Kohlenmonoxid an Metalloberflächen sind in Abb. 7.8 dargestellt.

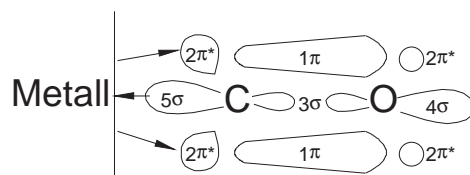


Abb. 7.8: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse des an einer Metalloberfläche adsorbierten Kohlenmonoxids [32]

Dem Metall wird durch den Liganden Kohlenmonoxid eine negative Formalladung zugeführt ( $\sigma$ -Donator-Wechselwirkung, "Hinbindung"), welche durch mesomeren Ladungsausgleich verringert werden kann, indem das Metall aus dem Vorrat freier d-Elektronenpaare in das  $\pi^*$ -Molekülorbital des Kohlenmonoxids rückkoordiniert ( $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkung, "Rückbindung") [95].

Erhält das Metall von einem Zweitmetall zusätzlich Elektronen, so wird sich dies auf die Bindungsstärke zwischen dem Metall- und dem Kohlenstoff-Atom bzw. dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoff-Atom auswirken. Das negative Metall-Atom wird verstärkt Elektronen in das  $\pi^*$ -Molekülorbital des Kohlenmonoxids verschieben, wobei die M-C-Bindung gestärkt, die C-O-Bindung aber geschwächt wird [96].

Hinweise auf elektronische Faktoren bzw. Ligandeneffekte in Bimetallkatalysatoren können deshalb mittels Chemisorption von Kohlenmonoxid erhalten werden.

### 7.2.1 Experimentelle Durchführung

Die Messungen der CO-Chemisorption wurden mit einer Apparatur AMI-1 der Fa. Altamira durchgeführt (Abb. 7.9). 0.2 g Katalysatorprobe (Korngröße 0.4 - 1.25 mm) wurde in einem U-förmigen Durchflußreaktor in einem 5%  $H_2/Ar$ -Gasstrom mit einer Heizrate von 10 K/min bis zur gewünschten Endtemperatur aufgeheizt. Die Endtemperatur betrug bei  $Pd/Al_2O_3$ -Proben 673 K und bei  $PdSn/Al_2O_3$ - bzw.  $PdCu/Al_2O_3$ -Proben 573 K. Nach Erreichen der gewählten Temperatur wurde diese 30 min konstant

gehalten. Anschließend wurde mit Helium bei dieser Temperatur 60 min eluiert, um sämtlichen Reduktionswasserstoff zu entfernen. Hiernach wurde im Helium-Strom auf die gewählte Adsorptionstemperatur von 273 K abgekühlt.

Kohlenmonoxid wurde als 21% CO/He-Gasmischung durch Verwendung einer 500  $\mu\text{l}$ -Dosierschleife im Pulsbetrieb auf die Katalysatorprobe gegeben. Die von der Probe nicht-chemisorbierte Menge an Kohlenmonoxid konnte mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor aufgezeichnet und hieraus durch Integration der chemisorbierte Anteil pro Puls errechnet werden.

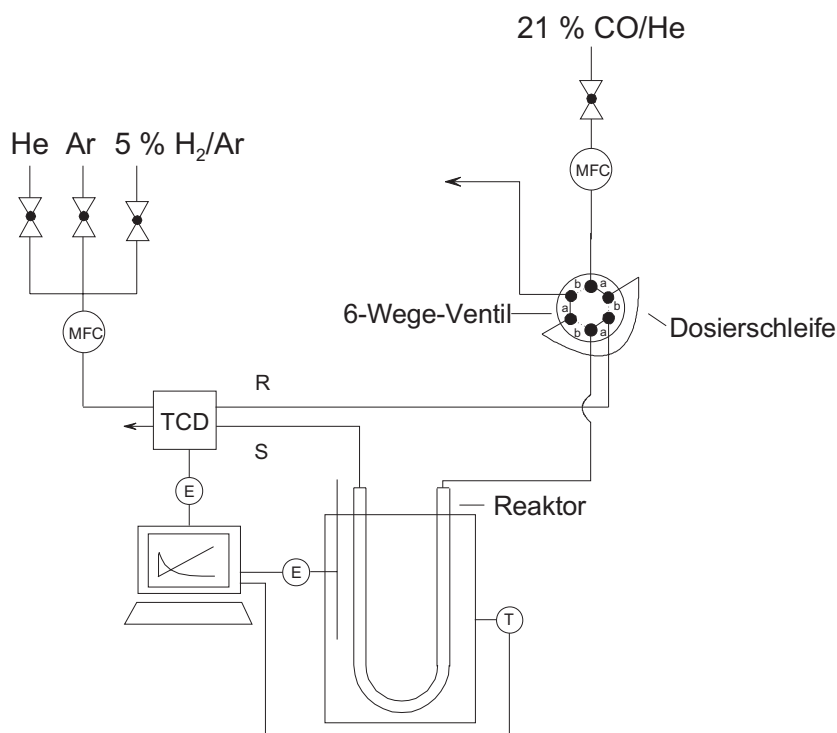


Abb. 7.9: Schematische Darstellung der Apparatur AMI-1 der Fa. Altamira für die experimentelle Bestimmung von Kohlenmonoxid-Chemisorption. Ventilstellung a: Schleife wird mit CO/He gefüllt. b: Pulsbetrieb. R: Referenzgas, S: Samplegas, E: elektronische Steuerung, T: Thermoelement, MFC: Mass Flow Controller.

### 7.2.2 Vorversuch

Um sicher zu gehen, daß Kohlenmonoxid bei den beschriebenen Bedingungen ausschließlich an der Palladium-Oberfläche der geträgerten Katalysatoren chemisorbiert und nicht zusätzlich am  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder an Zinn- bzw. Kupfer-Partikeln, wurde Kohlenmonoxid in einem Blindversuch jeweils auf eine reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, eine  $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw. auf eine  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe gepulst. Es zeigte sich, daß bei den angewendeten Bedingungen Kohlenmonoxid weder an Zinn- oder Kupfer-Partikeln noch am  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chemisorbiert und damit sichergestellt ist, daß mittels Kohlenmonoxid nur Palladium-Zentren erfaßt wurden.

### 7.2.3 $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren

Der Einfluß von Zinn auf die Chemisorption an Palladium-Zentren in  $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren der CSR- und der MIWM-Präparationsart ist anhand der Abnahme der Kohlenmonoxid-Chemisorption im Vergleich zum  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangskatalysator in Abb. 7.10 zu erkennen.

Die zinnfreien  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren weisen bei beiden  $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorreihen die höchsten Beladungen an Kohlenmonoxid auf. Bei der (CSR)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorreihe erfolgt eine lineare Abnahme der Chemisorption, während bei den (MIWM)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren schon geringe Zinn-Gehalte einen sehr großen Einfluß auf die Chemisorption von Kohlenmonoxid ausübten. Durch die  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Untersuchungen ist bekannt, daß die reduktive Aktivierung nach der Präparation bei den (MIWM)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren nur zu einem geringen Teil zu einer Bildung einer  $\text{PdSn}$ -Legierung geführt hat. Diese Legierungsbildung ist bei den (CSR)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wesentlich stärker ausgeprägt, dennoch nimmt die Beladung mit Kohlenmonoxid an diesen Katalysatoren weniger stark ab. Die Modifizierung der Palladium-Zentren in den MIWM-Katalysatoren kann demnach nicht oder nur zu einem geringen Teil durch die Legierungsbildung verursacht worden sein. Eine Erklärung für das gefundene Phänomen könnte der Einfluß von  $\text{Sn(II)}$ -Ionen sein, deren Anzahl bei den (CSR)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die  $\text{Sn(II)}$ -Ionen sollten an der Palladium-Oberfläche deponiert sein und nicht auf dem Träger. Wie jedoch bereits früher in Abb. 7.4 gezeigt wurde, haben aber  $\text{Sn(II)}$ -Ionen offensichtlich keinen großen Einfluß auf die Wasserstoff-Chemisorption.

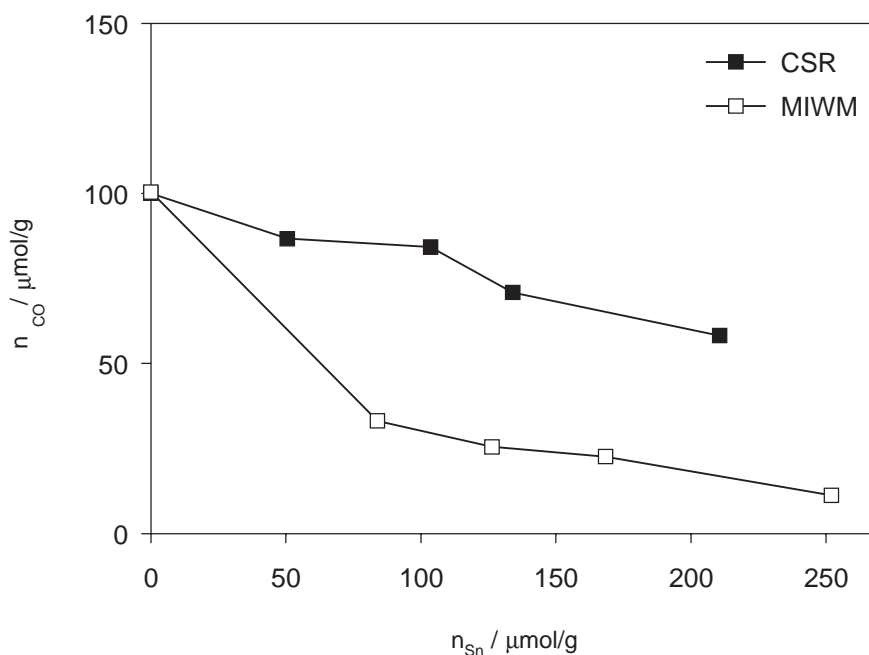


Abb. 7.10: Abnahme der Kohlenmonoxid-Chemisorption mit dem Zinn-Gehalt von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren der CSR- bzw. MIWM-Präparation bei T = 273 K. Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/CSR bzw. Fällung/MIWM.

#### 7.2.4 Halbquantitative Beschreibung der Katalysator-Oberfläche durch Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Chemisorption

Bei der CSR-Präparation werden Pd-H-Spezies an der Katalysator-Oberfläche mit Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> zu Pd<sub>x</sub>[Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>y</sub>]<sub>z</sub> umgesetzt. Es konnte in einer Blindprobe nachgewiesen werden, daß die Umsetzung bei den in dieser Arbeit angewendeten Bedingungen nur möglich ist, wenn der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger mit Palladium belegt ist. Damit ist sichergestellt, daß bei dem Synthese-Schritt nur Pd[SnR]<sub>x<4</sub>-Spezies entstehen. Die anschließende reduktive Aktivierung sollte vor allem zu einer Legierungsbildung bzw. zu einem hohen Modifizierungsgrad der Palladium-Oberfläche führen. Selbst wenn präparativ ein Verhältnis von Palladium und Zinn an der Katalysatoroberfläche von 1.0 eingestellt wurde, lassen die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Ergebnisse der

Wasserstoff-Chemisorption bzw. Absorption darauf schließen, daß immer noch ein Anteil unmodifiziertes Palladium an der Katalysator-Oberfläche zugegen ist. Ausgehend von dieser Erkenntnis soll nun veranschaulicht werden, in welchem Umfang die CSR-Präparation tatsächlich zu einer Modifizierung der Palladium-Oberfläche geführt hat.

Die Gesamtmenge der Palladium-Zentren  $n_{Pd}$  des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysators ergibt sich aus der Menge an chemisorbiertem Wasserstoff  $n_H$  (Gl. 7.3) unter Annahme einer vollständigen Monoschicht und einer Adsorptionsstöchiometrie von 1.0. Die Gesamtmenge an Palladium-Zentren beträgt (siehe Abb. 7.3) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator 175  $\mu\text{mol/g}$ :

$$n_H = 175 \mu\text{mol/g}. \quad (7.3)$$

Die Gesamtmenge an irreversibel gebundenem Kohlenmonoxid am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator beträgt 100  $\mu\text{mol/g}$ . Die Gesamtmenge setzt sich nach Gl. 7.4 aus den Anteilen von linear an Palladium gebundenem Kohlenmonoxid  $n_{Pd-CO}$  und verbrückt an Palladium  $n_{Pd=CO}$  zusammen:

$$n_{Pd-CO} + \frac{n_{Pd=CO}}{2} = 100 \mu\text{mol/g}. \quad (7.4)$$

Es wird davon ausgegangen, daß ein Kohlenmonoxid-Molekül an zwei Palladium-Zentren gebunden ist. Die Gesamtmenge der Palladium-Zentren sollte sich aus der Summe der Anteile des linear und des verbrückt gebundenen Kohlenmonoxids ergeben (Gl. 7.5):

$$n_{Pd-CO} + n_{Pd=CO} = 175 \mu\text{mol/g}. \quad (7.5)$$

Die Menge der Pd-CO-Zentren beträgt nach Gl. 7.6:

$$n_{Pd-CO} = 175 \mu\text{mol/g} - n_{Pd=CO}. \quad (7.6)$$

Gl. 7.6 wird in Gl. 7.4 eingesetzt:

$$(175 \mu\text{mol/g} - n_{Pd=CO}) + \frac{n_{Pd=CO}}{2} = 100 \mu\text{mol/g}. \quad (7.7)$$

Die Anteile an verbrückt  $n_{Pd=CO}$  und linear an Palladium-Zentren gebundenem Kohlenmonoxid  $n_{Pd-CO}$  lassen sich nun ausrechnen. Diese betragen

$$n_{Pd=CO} = 150 \mu\text{mol/g}. \quad (7.8)$$

und

$$n_{Pd-CO} = 25 \mu\text{mol/g}. \quad (7.9)$$

Das bedeutet, daß am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator Kohlenmonoxid überwiegend verbrückt an Palladium gebunden wird.

Es soll nun versucht werden, die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Kohlenmonoxid-Chemisorption mit einem hypothetischen Modell für ein 'site-blocking' von Palladium-Atomen durch Zinn-Atome zu vergleichen. Dabei werden zwei Grenzfälle angenommen:

- Bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid werden durch Zinn-Atome zunächst Palladium-Zentren blockiert, an denen Kohlenmonoxid linear chemisorbiert. In Weg A in Abb. 7.11 auf Seite 69 nimmt die Chemisorption von Kohlenmonoxid an PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren linear mit dem Zinn-Gehalt ab, bis alle Pd-CO-Zentren blockiert sind. Kommt es danach zu einer Blockierung von Pd=CO-Zentren, so wird zunächst keine Abnahme der Chemisorption erfolgen, weil nur eine Überführung der verbrückt gebundenen Kohlenmonoxid-Moleküle in linear gebundene erfolgt. Erst wenn alle Pd=CO-Zentren durch Blockierung in Pd-CO-Zentren überführt worden sind, wird die Chemisorption durch Blockierung der Zentren wieder linear abnehmen.
- Weg B in Abb. 7.11 stellt den umgekehrten Verlauf dar. Zunächst werden die verbrückt an Palladium gebundenen Pd=CO-Zentren durch Zinn in Pd-CO-Zentren überführt, wobei keine Abnahme der Chemisorption beobachtet werden sollte. Anschließend wird die Chemisorption durch ein 1:1-site-blocking der Pd-CO-Zentren durch Zinn linear vermindert.

Aus Abb. 7.11 ist zu sehen, daß die experimentellen Ergebnisse nur bei geringen Zinn-Gehalten in dem erwarteten Bereich des hypothetischen Modells liegen. Bei hohen

Zinn-Gehalten wird die Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Verlauf größer, d.h. die experimentelle Kohlenmonoxid-Chemisorption ist größer als erwartet. Die Modifizierung der Palladium-Oberfläche durch die CSR-Präparation und der anschließenden reduktiven Aktivierung ist nur zu einem Teil gelungen, während ein Teil des Zinns entweder in das Volumen der Palladium-Partikel oder auf die Trägeroberfläche abgewandert ist.

Die Modifizierung der Palladium-Oberfläche in (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ist größer als nach diesem Modell erwartet wird. Wie schon diskutiert, werden hierbei vermutlich die Sn(II)-Spezies eine Rolle dabei spielen, wobei eine Sn(II)-Spezies offenbar mehr als ein Palladium für die Chemisorption von Kohlenmonoxid blockiert.

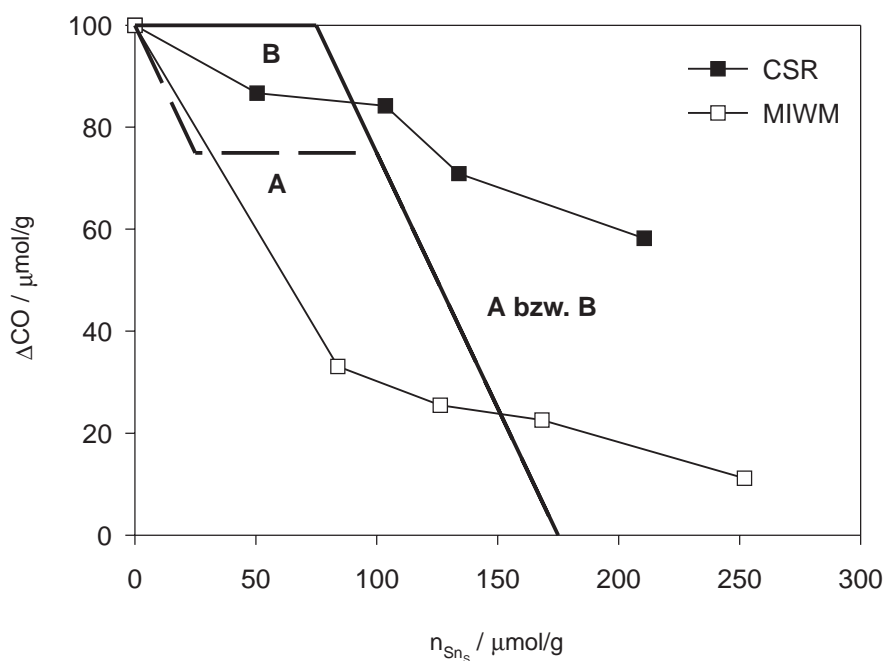


Abb. 7.11: Vergleich des hypothetischen und experimentellen Verlaufs der Kohlenmonoxid-Chemisorption mit zunehmender Zinn-Beladung von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren der CSR- und MIWM-Präparation. Weg A: - - - zunächst Blockierung von Pd-CO. Weg B: - - - zunächst Blockierung von Pd=CO.

### 7.2.5 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

In Abb. 7.12 ist ein Vergleich des irreversibel chemisorbiertem Kohlenmonoxid an (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren dargestellt, deren Katalysatorvorläufer vor der reduktiven Aktivierung mit 5% H<sub>2</sub>/Ar bei 353 K oder bei 773 K calciniert worden sind.

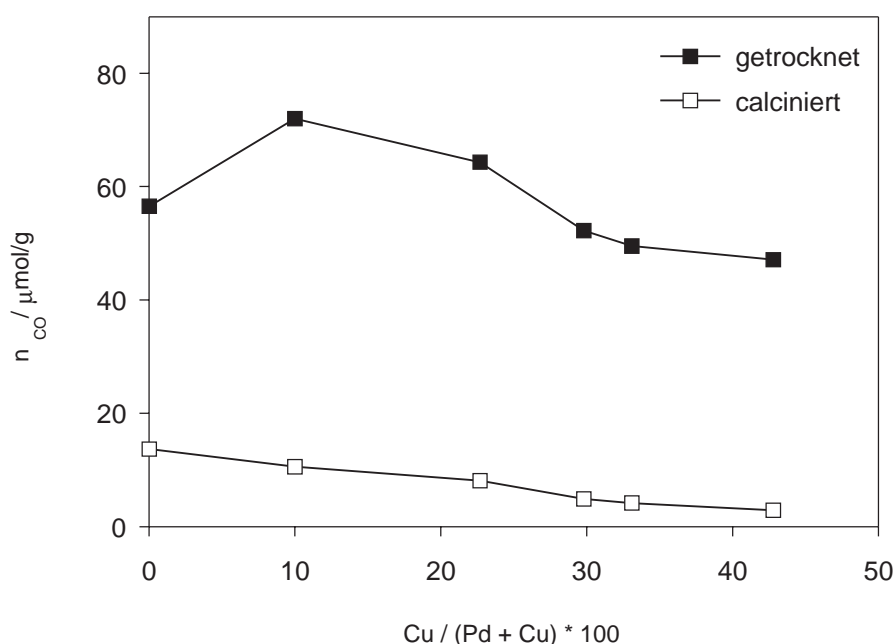


Abb. 7.12: Kohlenmonoxid-Chemisorption an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 273 K. Träger: HL 1000, Präparation: CIWM.

Interessant ist der Verlauf der Menge an irreversibel gebundenen Kohlenmonoxid mit steigendem Kupfer-Gehalt der Katalysatorreihe, deren Katalysatorvorläufer vor der Aktivierung nur getrocknet wurden. Im Vergleich zum Kupfer-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator fördern geringe Kupfer-Gehalte die Chemisorption von Kohlenmonoxid. Erst Kupfer-Gehalte von 30 % und höher haben einen vermindernden Einfluß auf die Chemisorption. Der Grund für die Zunahme könnte eine höhere Palladium-Dispersität sein, da bei der Präparation dieser Reihe nicht ein einheitlicher Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator mit Kupfer-Ionen imprägniert worden ist. Allerdings läßt sich kein gleichartiger



Verlauf der Wasserstoff-Chemisorption (Abb. 7.6) nachweisen. Die Zunahme der Kohlenmonoxid-Chemisorption an Palladium-Zentren könnte auch durch einen Ligandeneffekt des Kupfers bedingt sein. Schwache Adsorptionsplätze, die im Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator Kohlenmonoxid nur reversibel adsorbieren, könnten in den bimetallicen Katalysatoren infolge elektronischer Wechselwirkung mit Kupfer-Atomen Kohlenmonoxid irreversibel chemisorbieren. In der Literatur wird für das Palladium-Kupfer-System kein derartiges Verhalten beschrieben. Aus Arbeiten von Sakakini und Verbrugge [56] ist ein ähnlicher Effekt für die Kohlenmonoxid-Chemisorption an RuCu-Katalysatoren bekannt. Hier haben geringe Kupfer-Mengen zu einer höheren Chemisorptionskapazität von Kohlenmonoxid geführt. XPS-Messungen zeigten zudem, daß geringe Kupfer-Gehalte zu einem Elektronen-Transfer zum Ruthenium führen [97]. Wenn das Palladium elektronenreicher wird, ist die Neigung zu einer Rückbindung in die antibindenden Orbitale des Kohlenmonoxids ausgeprägter und die Pd-C-Bindung wird damit stabiler. Das promotierte Palladium würde somit ein stärkeres Adsorptions-Zentrum bilden als im unpromotierten Zustand.

Eine der Aktivierung vorausgehende Calciniierung bewirkte bei (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ein Partikelwachstum, welches bereits in Tab. 6.2 gezeigt werden konnte. Dieses Partikelwachstum spiegelt sich auch in einem Vergleich der Kohlenmonoxid-Mengen der entsprechenden Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wieder, deren Katalysatorvorläufer entweder getrocknet oder calciniert wurden. Ein Anstieg der Kohlenmonoxid-Mengen an CIWM-Katalysatoren mit geringen Kupfer-Gehalten wird jedoch nicht beobachtet.

Zur Klärung, ob geringe Kupfer-Gehalte einen Liganden-Effekt auf das Palladium ausüben, ist die Menge an chemisorbiertem Kohlenmonoxid an (MIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren experimentell ermittelt worden, die ausgehend von einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator hergestellt worden sind. In Abb. 7.13 ist jedoch zu sehen, daß weder die vor der reduktiven Aktivierung calcinierten noch die nur getrockneten Katalysatoren gegenüber dem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator einen Anstieg in der Menge des irreversibel gebundenen Kohlenmonoxids aufweisen. Ein elektronischer Effekt des Kupfer auf das Palladium ist deshalb wenig wahrscheinlich.

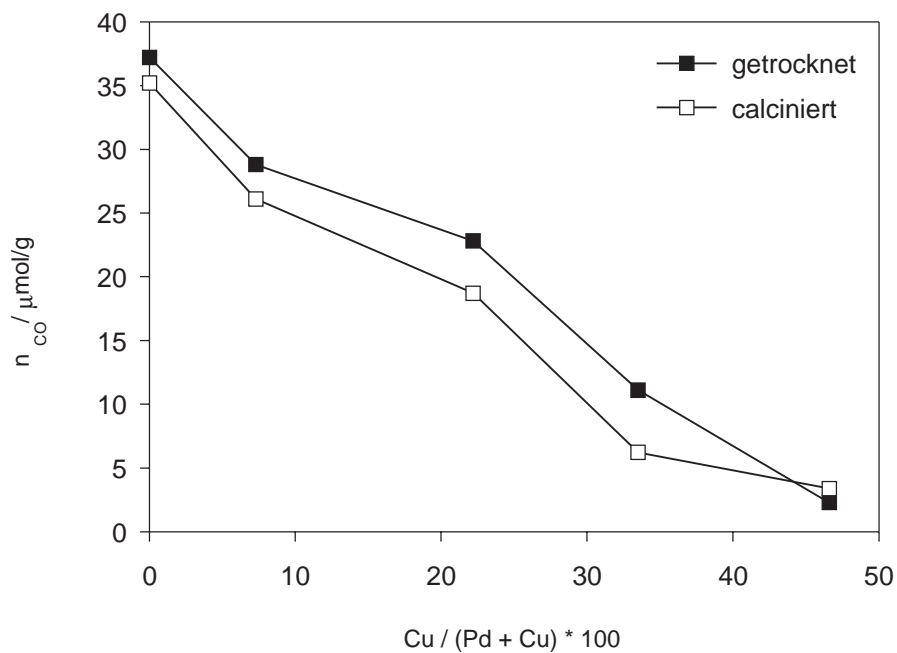


Abb. 7.13: Kohlenmonoxid-Chemisorption an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 273 K. Träger: HL 1000, Präparation: Fällung/MIWM. Die Katalysatorvorläufer sind bei 353 K getrocknet bzw. bei 773 K calciniert.

### 7.3 Differentielle Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid

Durch einen Vergleich differentieller Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid an bimetallicen mit denen an entsprechenden monometallicen Oberflächen kann der Einfluß des Promotors auf das Erstmetall festgestellt werden, wobei mit dieser Methode Aktivzentren unterschiedlicher Adsorptionsstärke erfaßt werden können [98].

#### 7.3.1 Experimentelle Durchführung

Die differentiellen Adsorptionswärmern wurden mit einem Kalorimeter DSC-111 der Fa. Setaram, gekoppelt mit einer konventionellen Flow-Apparatur für Pulschemisorptionsexperimente, ermittelt. Ein Schema ist in Abb. 7.14 zu sehen.

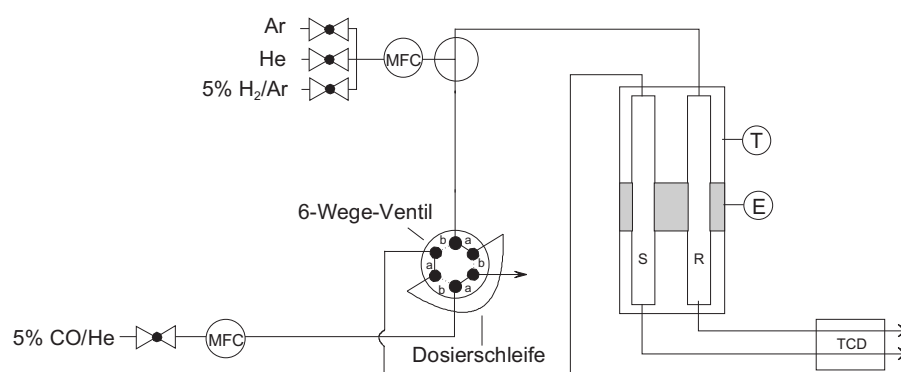


Abb. 7.14: Schema der Apparatur DSC-111 der Fa. Setaram mit angebaute Vorrichtung in Pulsflow-technik. Schalterstellung des Dosierventils a: Dosierung, b: Füllen der Schleife. S: Quarzglasreaktor mit Probe, R: Leer-Quarzglasreaktor als Referenz. Z: Zone mit in Reihe geschalteten Thermoelementen. TCD: Wärmeleitfähigkeitsdetektor. MFC: Mass Flow Controller.

50 mg Katalysatorprobe (Korngröße 0.4 - 1.25 mm) wurden in einem 5%  $H_2/Ar$ -Gasstrom mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min bis zur Reduktionstemperatur aufgeheizt. Die Reduktionstemperatur betrug bei  $Pd/Al_2O_3$ -Proben 673 K und bei  $PdSn/Al_2O_3$ -Proben 573 K. Bei Erreichen der Endtemperatur wurden diese 30 min konstant gehalten. Anschließend wurde mit Helium bei dieser Temperatur 60 min eluiert, um sämtlichen Reduktionswasserstoff zu entfernen. Hiernach wurde die Probe im Helium-Strom auf eine Adsorptionstemperatur von 298 K abgekühlt. Kohlenmonoxid wurde als 5%  $CO/He$ -Gas Mischung durch Verwendung von 250 bzw.

100  $\mu\text{l}$ -Dosierschleifen in Pulsen auf die Katalysatorprobe gegeben. Die von der Probe nicht-chemisorbierte Menge an Kohlenmonoxid konnte mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert und hieraus der chemisorbierte Anteil pro Puls errechnet werden. In Abb. 7.15 ist ein typischer Verlauf von freiwerdender Wärmen  $Q$  pro Puls Kohlenmonoxid dargestellt. Es ist zu sehen, wie der Bedeckungsgrad an Kohlenmonoxid an der Katalysatoroberfläche mit zunehmender Anzahl an Pulsen ansteigt, wobei die freiwerdende Wärme abnimmt. Ist die Chemisorption abgeschlossen, so wird nur noch die durch Physisorption erzeugte Wärme frei.

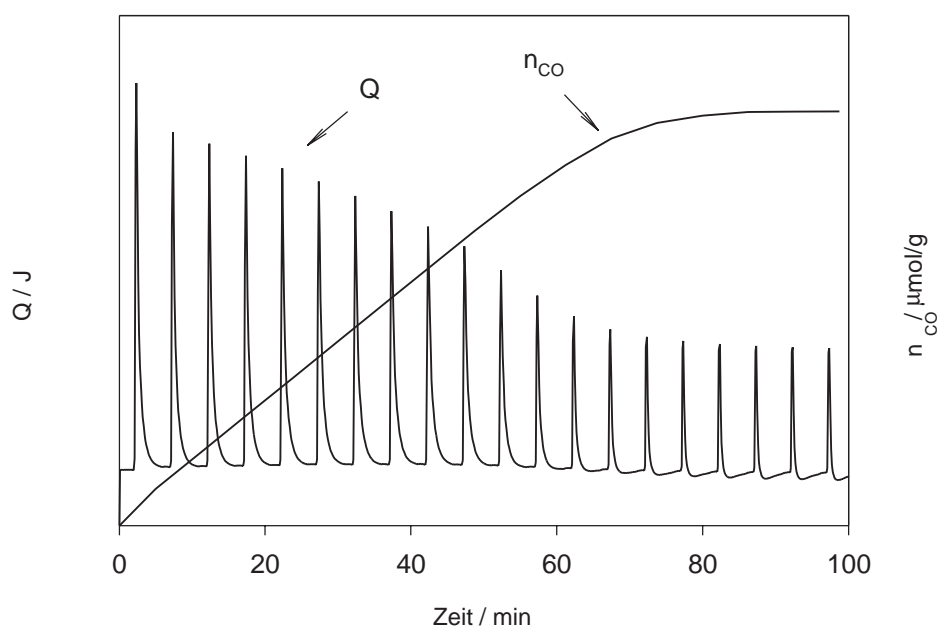


Abb. 7.15: Freiwerdende Adsorptionswärme  $Q$  und chemisorbierte Menge  $n_{\text{CO}}$  an Kohlenmonoxid an Palladium-Zentren pro Puls.

### 7.3.2 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

In Abb. 7.16 sind die Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid an den Palladium-Zentren in (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit unterschiedlichen Zinn-Gehalten im Vergleich zur Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator dargestellt.

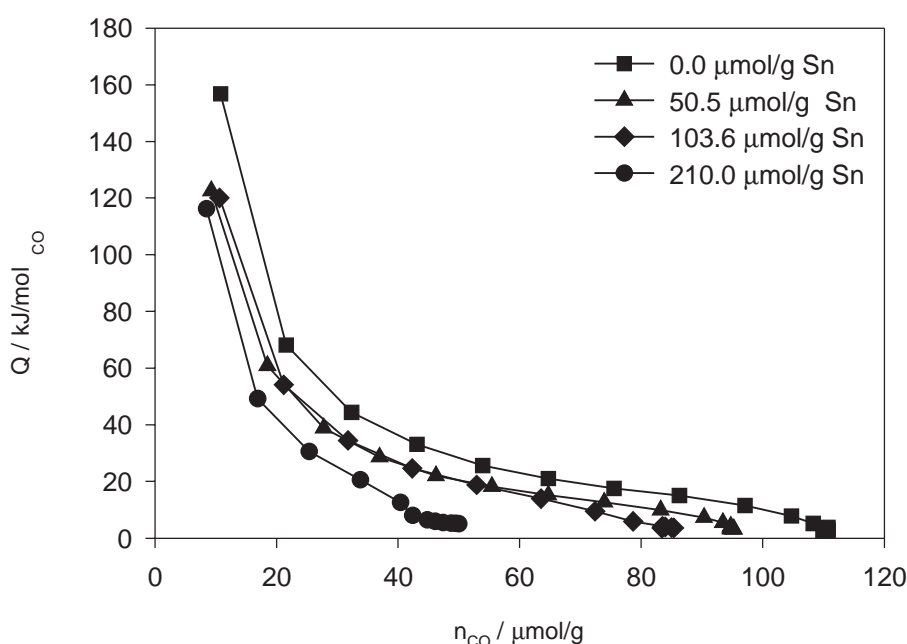


Abb. 7.16: Differentielle Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 298 K in Funktion der chemisorbierten Menge  $n_{CO}$ . Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/CSR.

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß am Sn-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator die höchsten Adsorptionswärmern für die Kohlenmonoxid-Chemisorption gefunden werden. Ebenso wird an diesem Katalysator die größte Menge an Kohlenmonoxid chemisorbiert. Die Modifizierung der Palladium-Oberfläche mit Zinn-Spezies führt zu zwei Effekten: Zum einen wird eine geringere Menge an Kohlenmonoxid chemisorbiert, d.h. die Zahl von Adsorptionsplätzen nimmt ab. Zum anderen wird eine geringere Adsorptionswärme pro adsorbierter Menge Kohlenmonoxid im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator gefunden. Die Verringerung der Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid

an den PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren könnte auf einen elektronischen Effekt hindeuten, den das Zinn auf das Palladium ausübt. Würde die Elektronendichte am Palladium durch eine elektronenziehende Wirkung des Zinns verringert, sollte die Stärke der Pd-C-Bindung abnehmen und infolge dessen die Adsorptionswärme. Die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektren haben dagegen den Hinweis gegeben, daß ein Elektronenübergang aus den 5s-Orbitalen des Zinns in die 4d-Orbitale des Palladiums stattfindet. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Palladium sollte daher zu einer Verstärkung der Pd-C-Bindung und damit zu höheren größeren Adsorptionswärmern führen, wie dies von Prinsloo und Gravelle [34] an Nickel- und Nickel-Kupfer-Systemen gezeigt werden konnte. Die Abnahme der Enthalpien kann aber auch daher bedingt sein, daß die starken Adsorptionszentren an der Palladium-Oberfläche im PdSn-System, die bei der Pulschemisorption zuerst Kohlenmonoxid irreversibel binden, ebenfalls die reaktivsten Zentren für die Reaktion mit Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> darstellen. Möglicherweise sind die stärksten Adsorptionszentren des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator daher nicht mehr für Kohlenmonoxid-Moleküle zugänglich, weil sie bereits durch Zinn bzw. Zinn-Spezies blockiert sind. Möglicherweise deutet aber auch die Tatsache auf einen elektronischen Effekts von Zinn auf Palladium hin, daß trotz steigenden Zinn-Gehalt die Anfangsadsorptionswärmern der PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zwar niedriger als die des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator sind, aber dennoch nahezu konstant bleiben.

### 7.3.3 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die differentiellen Adsorptionswärmern von Kohlenmonoxid an Palladium-Zentren in (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sind in Abb. 7.17 dargestellt.

Auch in dieser Katalysatorreihe weist der Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator sowohl die größte Anzahl von Adsorptionszentren als auch die höchsten Adsorptionswärmern für Kohlenmonoxid an Palladium auf. Der Zusatz von Zinn vermindert die Adsorptionswärmern für die irreversible Chemisorption von Kohlenmonoxid an Palladium-Zentren. Im Unterschied zu den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sind die Anfangsadsorptionswärmern nicht unabhängig vom Zinn-Gehalt, sondern werden mit steigendem Zinn-Gehalt verringert. Im Vergleich zu den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren werden sowohl die Adsorptionsenthalpien von Kohlenmonoxid als auch dessen chemisorbierte Menge an (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit steigendem Zinn-Gehalt stärker verringert.

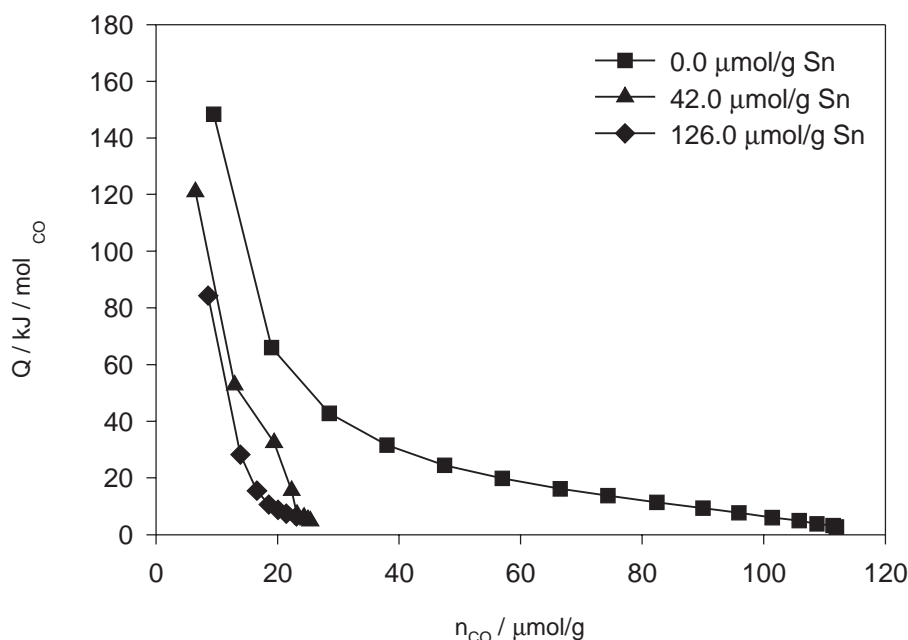


Abb. 7.17: Differentielle Adsorptionswärmen von Kohlenmonoxid an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 298 K in Funktion der chemisorbierten Menge  $n_{CO}$ . Träger: BR 5472/4, Präparation: Fällung/MIWM.

Da die Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysatoren beider Katalysatorreihen sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen, muß die Ursache in unterschiedlichen Wechselwirkungen des Zinns oder der vorliegenden Zinn-Spezies mit Palladium zu suchen sein, bedingt durch die unterschiedliche Präparationsweise.

Wie aus den Ergebnissen der <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Messungen bekannt ist, führt die Präparationsweise der (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren im Vergleich zu (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zu relativ geringen Anteilen an PdSn-Legierungsphasen, dagegen aber zu hohen Anteilen an Sn(II)- und Sn(IV)-Spezies. Die Bildung von Sn(II)-Spezies wird bei der Präparation von (CSR)-Katalysatoren dagegen kaum gefördert. Möglicherweise kann hierin der Grund für den unterschiedlich starken Einfluß des Zinn-Zusatzes auf die irreversible Kohlenmonoxid-Chemisorption liegen. Die in den (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren vorliegenden Sn(II)-Spezies scheinen die Kohlenmonoxid-Chemisorption stark zurückzudrängen, indem sie mehrere Palladium-Zentren für die Kohlenmonoxid-Chemisorption blockieren.

## 7.4 FTIR-Spektroskopie von Kohlenmonoxid

Die Chemisorption wird häufig durch Aufnahme von Infrarotspektren ergänzt [99]. Hierbei werden die Streckschwingungen, auch Valenzschwingungen genannt [100], der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Kohlenmonoxid-Moleküls spektroskopisch erfaßt, wobei linear und verbrückt gebundene Kohlenmonoxid-Spezies im Spektrum leicht zu unterscheiden sind. In Abb. 7.18 ist ein typisches IR-Spektrum von Kohlenmonoxid an Palladium dargestellt.

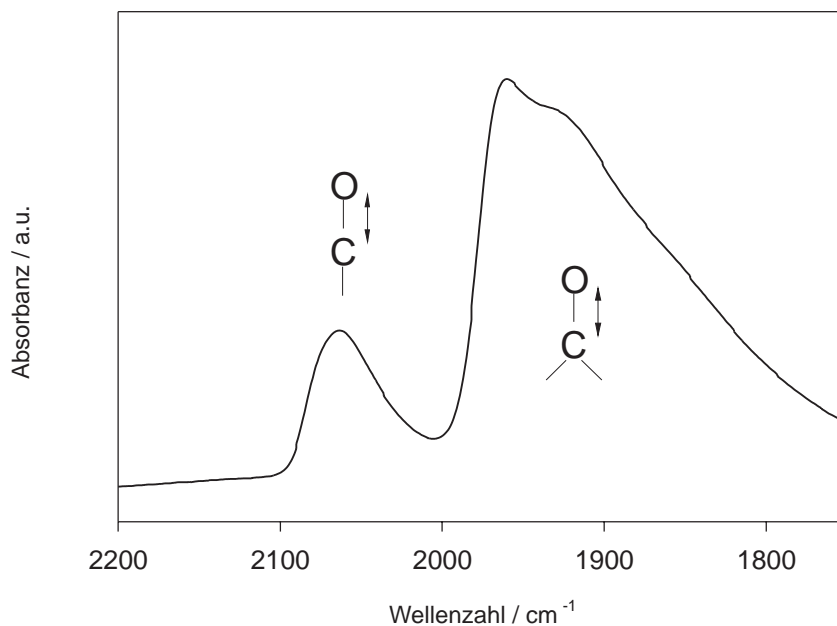


Abb. 7.18: IR-Spektrum von Kohlenmonoxid an Palladium mit Zuordnung der C-O-Streckschwingungen von linearem und verbrückt gebundenem Kohlenstoff.

Verbrückt gebundenes Kohlenmonoxid wird dem Bandenbereich zwischen 1750 und 2000 cm<sup>-1</sup> zugeordnet, linear gebundenes Kohlenmonoxid dem Bandenbereich zwischen 2000 und 2100 cm<sup>-1</sup>. Je höher die Wellenzahl ist, desto stärker ist die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoff-Atom und umso schwächer ist die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Metall-Atom.



Zu beachten ist aber, daß das Kohlenmonoxid-Molekül ein Dipol ist und es zu Wechselwirkungen benachbarter Kohlenmonoxid-Moleküle kommen kann, die zu einer Erhöhung der Frequenz der Valenzschwingungen beitragen. Um nun einen möglichen elektronischen Effekt des Zweitmetalls nachweisen zu können, müssen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch Verringerung des Bedeckungsgrades von Kohlenmonoxid an der Palladiumoberfläche ausgeschlossen werden [101]. Nur bei geringen Bedeckungen kann aus einer Frequenzverschiebung auf einen Ligandeneffekt geschlossen werden.

#### 7.4.1 Experimentelle Durchführung

40 mg Katalysatorpulver wurden zu einem Preßling verarbeitet und in die IR-Zelle eines Bruker FTIR-Spektrometers mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  eingesetzt. In einem 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Gasstrom wurde die Probe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min reduziert und 30 min nach Erreichen der Reduktionstemperatur gehalten. Die Reduktionstemperatur betrug bei  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorproben 673 K und bei  $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{PdCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben 573 K. Anschließend wurde mit Helium eluiert und auf 298 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Probe durch ein 5%  $\text{CO}/\text{He}$ -Gasgemisch mit Kohlenmonoxid belegt. Anschließend wurde reversibel gebundenes Kohlenmonoxid durch Evakuieren entfernt. Durch stufenweise Temperatur-Erhöhung auf 323, 343, 363 und 383 K und nachfolgender Evakuierung wurde der Bedeckungsgrad schrittweise verringert.

#### 7.4.2 $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren

Die in Abb. 7.19 gezeigten FTIR-Spektren zeigen die Absorbanzen der Valenzschwingungen von an Palladium-Zentren chemisorbiertem Kohlenmonoxid. Kurve **a** stellt das Spektrum von Kohlenmonoxid am monometallischen  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator dar, wobei zwei Peakmaxima bei den Wellenzahlen von  $2063\text{ cm}^{-1}$  und  $1963\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei einer Wellenzahl von  $1921\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Nach Clark und Chester [102] kann das Peakmaximum bei  $2063\text{ cm}^{-1}$  Kohlenmonoxid zugeordnet werden, welches linear an Palladium gebunden ist. Das Peakmaximum bei  $1963\text{ cm}^{-1}$  und die sich anschließende Schulter werden durch verbrückt an Palladium gebundenes Kohlenmonoxid hervorgerufen.

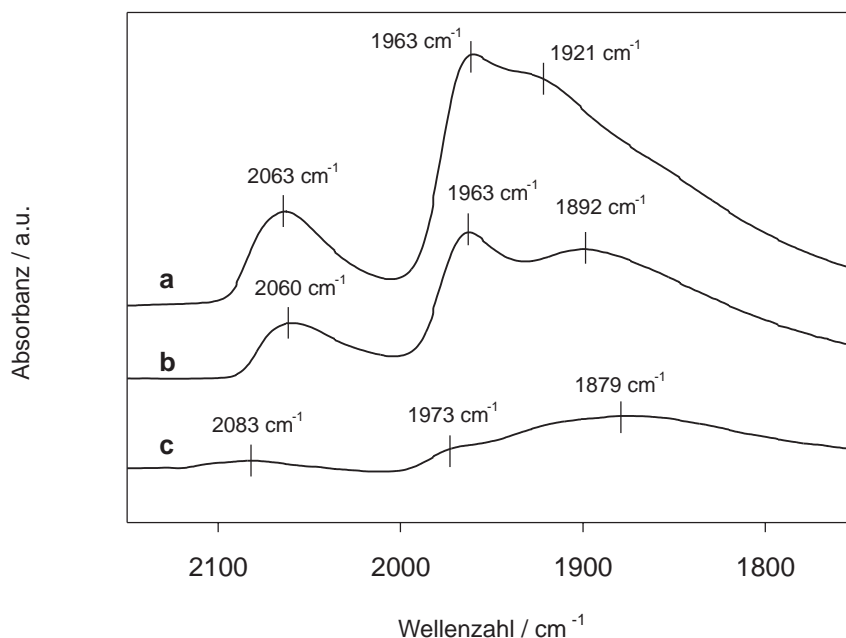


Abb. 7.19: FTIR-Spektren von Kohlenmonoxid an Palladium in **a** Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, **b** (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und **c** (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nach Evakuierung bei T = 298 K. Träger: BR 54372/4, Präparation: **a**: Fällung, **b**: Fällung/CSR, **c**: Fällung/MIWM. Reduktionstemperatur: **a** 673 K, **b**, **c**: 573 K. Metallgehalte: **a**: 502 μmol/g Pd, **b**: 502 μmol/g Pd, 103 μmol/g Sn, **c**: 502 μmol/g Pd, 42 μmol/g Sn.

Kurve **b** zeigt das IR-Spektrum von Kohlenmonoxid an Palladium-Zentren des (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Das Peakmaximum des linear an Palladium gebundenen Kohlenmonoxid ist hier leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt bei 2060 cm<sup>-1</sup>.

Das IR-Spektrum von an Palladiumzentren des (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators (Kurve **c**) adsorbierten Kohlenmonoxids ist nur schwach ausgeprägt, da die Menge des chemisorbierten Kohlenmonoxids im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren stark vermindert ist. Das Maximum bei 2083 cm<sup>-1</sup> der Bande für das linear an Palladium gebundene Kohlenmonoxid ist nur schwach ausgeprägt. Eine Frequenzerhöhung des linear gebundenen Kohlenmonoxids durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen benachbarter Kohlenmonoxid-Moleküle kann ausgeschlossen werden, da nur eine sehr geringe Menge Kohlenmonoxid chemisorbiert wird und die Wahrscheinlichkeit von benachbart

vorliegenden Molekülen gering ist. Eine Erklärung könnte vielmehr ein elektronischer Effekt durch einen Elektronenübergang von Palladium auf Zinn oder Zinn-Spezies, wie z.B.  $\text{Sn}^{2+}$  sein, wie dies bereits im Abschnitt der differentiellen Adsorptionswärmen an diesen Katalysatoren vermutet wurde.

In Abb. 7.20 sind IR-Spektren eines  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und eines (CSR)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators dargestellt, die zum einen nach Evakuierung bei 298 K (Kurven **a1**, **b1**) und nach einer Evakuierung bei 323 K (Kurven **a2**, **b2**) aufgenommen wurden.

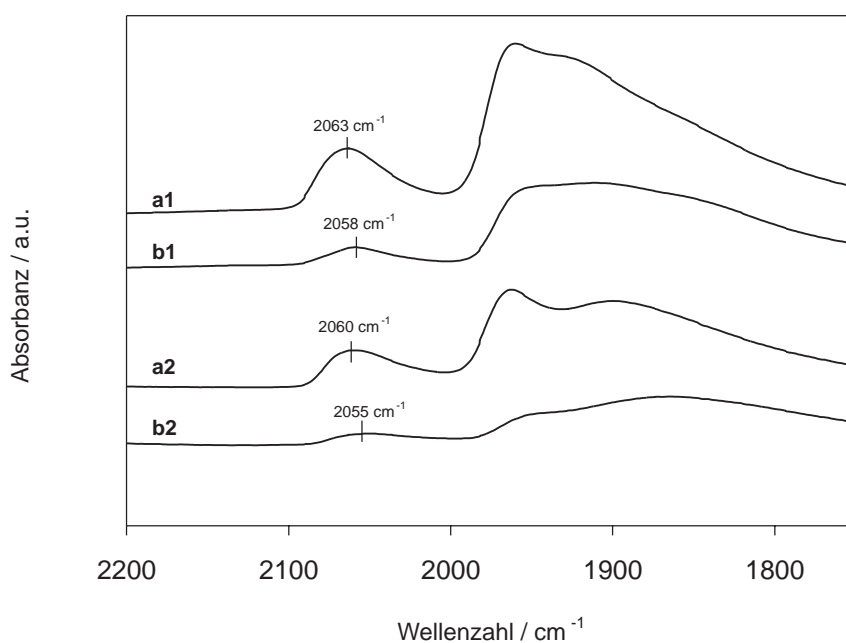


Abb. 7.20: FTIR-Spektren von Kohlenmonoxid an Palladium in **a**  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und **b** (CSR)- $\text{PdSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei verschiedenen Bedeckungsgraden nach Evakuierung bei **1** 298 K und **2** 323 K. Träger: BR 54372/4, Präparation: Fällung/CSR. Metallgehalte: **a**: 502  $\mu\text{mol/g}$  Pd, **b**: 502  $\mu\text{mol/g}$  Pd, 103  $\mu\text{mol/g}$  Sn.

Deutlich ist die Abnahme der Bedeckung zu sehen und auch die Verschiebung der Schwingungsfrequenz der symmetrischen Streckschwingung der C-O-Bindung des linear gebundenen Kohlenmonoxid zu kleineren Wellenzahlen aufgrund geringerer Di-

pol-Dipol-Wechselwirkungen. Das Peakmaximum des linear gebundenen Kohlenmonoxids am PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei 323 K ist dennoch bei kleineren Wellenzahlen als das des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. Dies deutet auf einen Ligandeneffekt im Sinne eines Übergangs von Elektronen des Zinns in die Orbitale des Palladiums hin, wobei die Pd-C-Bindung an (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren gegenüber den Palladium-Ausgangskatalysatoren gestärkt zu sein scheint. Dies steht aber im Widerspruch zu den Ergebnissen zu Untersuchungen der differentiellen Adsorptionswärmen im vorherigen Abschnitt. Hier konnte bei den PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren im Vergleich zum Zinn-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator keine Zunahme der Pd-C-Bindungsstärke nachgewiesen werden, sondern eine Bindungsschwächung. Vermutlich läßt sich dieser Widerspruch mit dem Hinweis auflösen, daß bei den Messungen der differentiellen Adsorptionswärmen kein Unterschied zwischen linear und verbrückt an Palladium gebundenem Kohlenmonoxid gemacht werden kann, während die FTIR-Spektren die unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten des Kohlenmonoxids an Palladium darstellen können. Aufgrund der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Chemisorption konnte auf Seite 68 gezeigt werden, daß zumindest am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator Kohlenmonoxid überwiegend verbrückt gebunden wird. Wahrscheinlich wird der Anteil der Adsorptionswärme von linear gebundenem Kohlenmonoxid von der Adsorptionswärme des verbrückt gebundenem Kohlenmonoxids überdeckt und so keine Bindungsstärkung nachgewiesen werden kann.

Das Verhältnis des linear gebundenen Kohlenmonoxids zum verbrückt gebundenen kann als Maß herangezogen werden, mit dem die Verdünnung einer Palladium-Oberfläche durch ein Zweitmetall charakterisiert werden kann. Soma-Noto und Sachtler [31] konnten dies IR-spektroskopisch von Kohlenmonoxid an einem PdAg-System mit verschiedenen Palladium- zu Silber-Verhältnissen zeigen. In Abb. 7.21 ist die lineare Abnahme des verbrückten gebundenen Anteils R mit steigendem Zinn(0)-Gehalt für (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren dargestellt, welcher sich nach Gl. 7.10 berechnet.

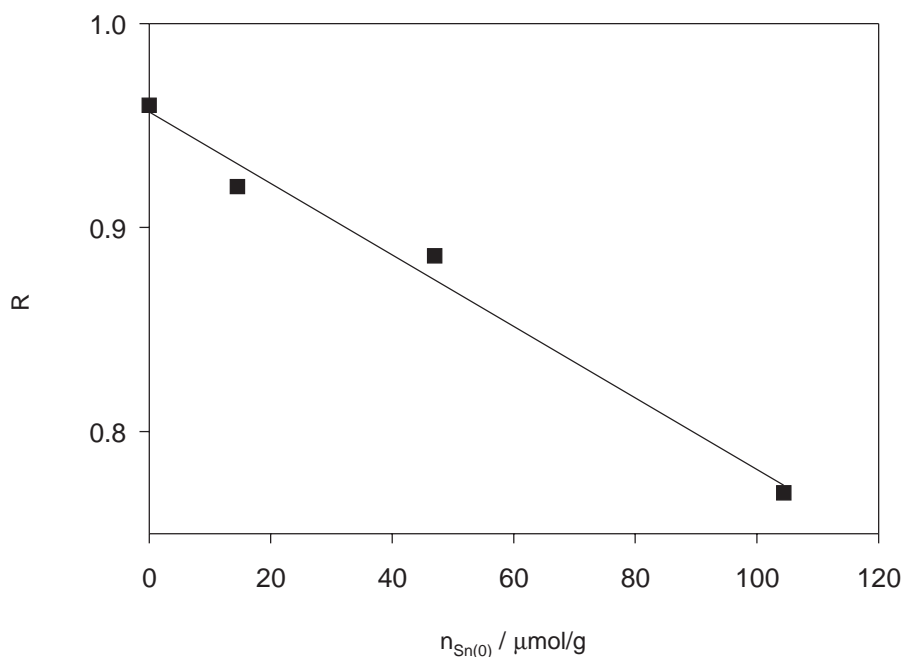


Abb. 7.21: Abnahme des Verhältnisses  $R = A_{\text{CO,verbr}} / (A_{\text{CO,verbr}} + A_{\text{CO,lin}})$  mit zunehmendem Sn(0)-Gehalt von (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Die Sn(0)-Gehalte sind durch Mößbauer-Messungen ermittelt worden (s. Tab. 6.8).

Der Anteil des verbrückt gebundenen Kohlenmonoxids berechnet sich nach Gl. 7.10 berechnet:

$$R = \frac{A_{\text{CO,verbr}}}{A_{\text{CO,verbr}} + A_{\text{CO,lin}}} \quad (7.10)$$

Die Gehalte an Zinn(0) sind aus den Ergebnissen der <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Messungen ermittelt worden. Für diese Korrelation wurde angenommen, daß die Sn(II) bzw. (IV)-Spezies nur auf dem Trägermaterial anwesend sind und die Palladium-Oberfläche nicht modifizieren. Der steigende Zinn-Gehalt an der Palladium-Oberfläche modifiziert diese in der Weise, daß zusammenhängende Palladium-Ensembles kleiner werden und damit die Möglichkeit für Kohlenmonoxid verbrückt an Palladium zu chemisorbieren geringer wird.

### 7.4.3 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die FTIR-Spektren von Kohlenmonoxid an Palladium-Zentren in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, deren Katalysatorvorläufer getrocknet bzw. calciniert worden sind, sind in Abb. 7.22 dargestellt.

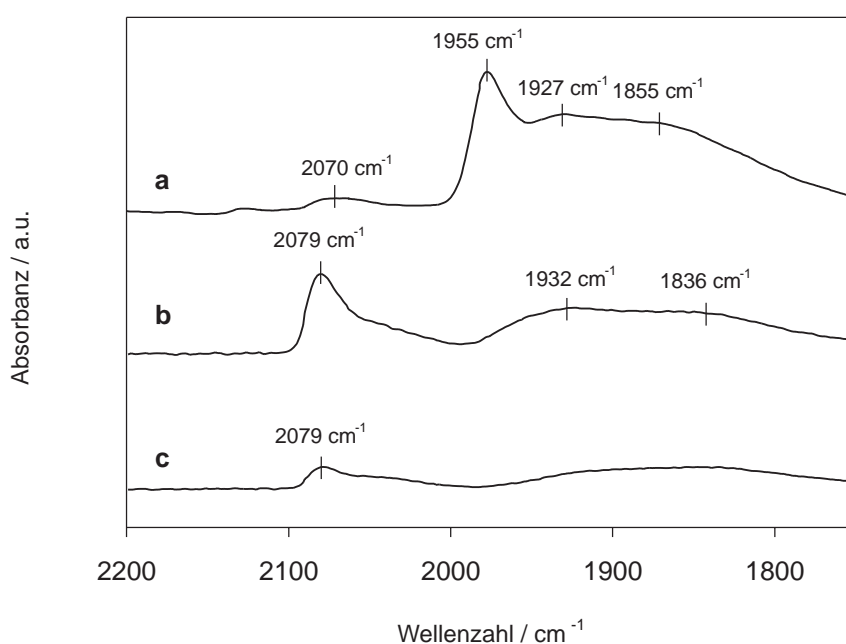


Abb. 7.22: FTIR-Spektren von Kohlenmonoxid an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren bei 298 K. **a**: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **b**: PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Katalysatorvorläufer vor Reduktion getrocknet, **c**: PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Katalysatorvorläufer vor Reduktion calciniert. Träger: HL 1000, Präparation: CIWM.

Kurve **a** stellt das Spektrum von Kohlenmonoxid an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dar. Die Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids ist nur schwach ausgebildet und weist ein Maximum bei 2070 cm<sup>-1</sup> auf. Der Bandenbereich von verbrückt koordiniertem Kohlenmonoxid ist stärker ausgeprägt und weist Wellenzahlen bei 1955, 1927 und 1855 cm<sup>-1</sup> auf. Das Spektrum von Kohlenmonoxid an einem PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (Kurve **b**), dessen Katalysatorvorläufer nur getrocknet wurde, zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum Spektrum von Kohlenmonoxid an dem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Im Vergleich

von Spektrum **a** hat sich in **c** das Verhältnis des linear zu verbrückt gebundenen Kohlenmonoxids sowie das Peakmaximum des linear an Palladium gebundenen Kohlenmonoxids verändert. Das Maximum der Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids befindet sich nun bei  $2079\text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenz des linear gebundenen Kohlenmonoxids zu höheren Wellenzahlen läßt nicht auf eine Beeinflussung des Kupfers auf die Bindungsverhältnisse im CO-Moleküle schließen, sondern kann auch auf einer vermehrten Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander [33],[103] beruhen, da vermehrt Kohlenmonoxid linear gebunden wird, welches untereinander wechselwirken kann. Die Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids ist im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator stärker ausgeprägt, dagegen hat der Bandenbereich des verbrückt gebundenen Kohlenmonoxids abgenommen. Die Palladium-Oberfläche ist durch Kupfer verdünnt worden, d.h. die Anzahl großer Palladium-Ensemble, an denen Kohlenmonoxid verbrückt chemisorbieren kann, ist geringer geworden. Eine entsprechendes Ergebnis ist auch von Skoda et al. diskutiert worden [104].

Der Einfluß einer Calciniierung des Katalysatorvorläufers ist bereits in den vorherigen Abschnitten diskutiert worden und bewirkt im wesentlichen eine Partikelvergrößerung und eine Ausbildung einer Kupfer-Schicht auf Palladium-Partikeln. Die Zahl der aktiven Zentren für eine Chemisorption von Kohlenmonoxid nimmt insgesamt ab, wie durch die Abb. 7.12 gezeigt wurde. Das FTIR-Spektrum an dem (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (Kurve **c**), dessen Katalysatorvorläufer calciniert wurde, ist deshalb nur noch schwach ausgeprägt. Im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ist eine Abnahme des verbrückt gebundenen Kohlenmonoxids zugunsten des linear gebundenen zu verzeichnen. Das Maximum der Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids hat sich wie in Kurve **b** zu einer höheren Wellenzahl verschoben. Auch hier kann als Ursache die zunehmende Wechselwirkung der linearen gebundenen Kohlenmonoxidmoleküle untereinander gesehen werden.

## 7.5 Zusammenfassung

### 7.5.1 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator kommt es bei PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bimetallsystemen zu einer starken Abnahme sowohl der Wasserstoff-Chemisorption als auch -Absorption. Trotzdem wird auch bei einer theoretischen Pd<sub>5</sub>:Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>-Umsetzung von 1 und darüber hinaus noch unmodifiziertes Palladium gefunden, welches selbst bei hohen Zinn-Gehalten zugegen ist. Diese Palladium-Partikel sind jedoch so klein, daß kein  $\beta$ -PdH mehr gebildet werden kann. Die Menge des chemisorbierten Kohlenmonoxid an den bimetalischen Katalysatoren nimmt dagegen in einem geringeren Maße ab. Vermutlich wird zunächst verbrückt an Palladium-Zentren gebundenes Kohlenmonoxid in linear gebundenes Kohlenmonoxid überführt, was in einer geringeren Abnahme an Kohlenmonoxid resultieren sollte. Ebenso nimmt die Anfangsadsorptionenthalpie des Kohlenmonoxids an den stärksten Palladium-Zentren der bimetalischen Katalysatoren im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator ab. Mit steigendem Zinn-Gehalt verändert diese sich aber kaum. Diese konstanten Anfangsadsorptionenthalpien könnte auf einen elektronischen Effekt des Zinns auf das Palladium hinweisen. FTIR-Spektren von Kohlenmonoxid an den bimetalischen Katalysatoren geben einen Hinweis auf elektronische Effekte, weil die Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist und damit eine Bindungsstärkung durch einen Elektronenübergang von Zinn in die Palladium-Orbitale aufweist.

### 7.5.2 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Sowohl die Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid als auch die Wasserstoff-Absorption wird im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator verringert. Im Vergleich zu den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wird die Wasserstoff-Sorption jedoch in einem geringeren Umfang vermindert, was darauf hindeutet, daß in (MIWM)-Katalysatoren mehr unmodifiziertes Palladium vorliegt. Dagegen wird im Vergleich zu den (CSR)-Katalysatoren die Chemisorption von Kohlenmonoxid wesentlich stärker herabgesetzt. Auch nimmt die Adsorptionenthalpie des Kohlenmonoxids an den Palladium-Zentren stärker mit steigendem Zinn-Gehalt ab. Die starken Adsorptionsplätze



des Palladiums werden vermutlich durch die ansteigende Anzahl von ionischen Zinn-Spezies geschwächt und insgesamt blockiert. Die Untersuchung mittels FTIR von Kohlenmonoxid an (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zeigt, daß kein elektronischer Effekt im Sinne eines Elektronenübergangs vom Zinn auf das Palladium nachzuweisen ist. Es deutet sich dagegen an, daß Elektronen vom Palladium auf die Zinn-Spezies übertragen werden könnten.

### 7.5.3 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

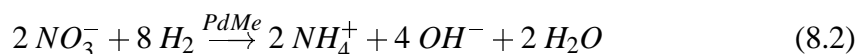
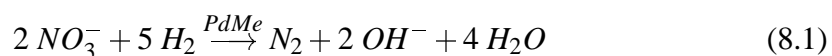
Bei den Katalysatoren, deren Katalysatorvorläufer vor der reduktiven Aktivierung getrocknet wurden, wird die Wasserstoff-Sorption gegenüber dem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator relativ gering herabgesetzt. Dies deutet auf große Bereiche von unmodifiziertem Palladium hin. Dagegen fördern geringe Kupfer-Gehalte zunächst die Chemisorption von Kohlenmonoxid. Dies läßt einen elektronischen Effekt des Kupfers auf das Palladium vermuten, der durch FTIR-Messungen jedoch nicht bestätigt werden konnten. So konnte eine Stärkung von Adsorptionszentren für Kohlenmonoxid an (MIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit geringen Kupfer-Gehalten nicht festgestellt werden. Bei Katalysatoren, deren Katalysatorvorläufer vor der reduktiven Aktivierung calciniert worden sind, wird die Wasserstoff-Chemisorption vermindert, zugleich wird die  $\beta$ -PdH-Bildung trotz Partikelwachstum vollständig unterdrückt. Eine der reduktiven Aktivierung vorangehende Calciniierung fördert demnach das Partikelwachstum und eine verstärkte Legierungsbildung bzw. Anreicherung des Kupfer an der Palladium-Oberfläche.

## Kapitel 8

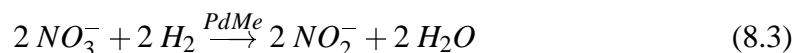
### Katalytische Nitratreduktion

#### 8.1 Einleitung

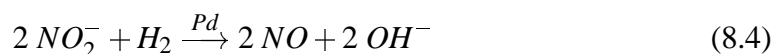
Die Nitrathydrierung an Edelmetall-Katalysatoren führt entweder zu Stickstoff (Gl. 8.1) oder zu Ammonium (Gl. 8.2), dessen Bildung bei der Aufbereitung von Wasser unerwünscht ist.

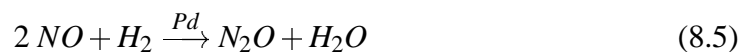


Die Hydrierung verläuft schrittweise. In einem ersten Schritt nach Gl. 8.3 wird Nitrat zu Nitrit reduziert. Aus Adsorptionsuntersuchungen ergaben sich Hinweise, daß für diesen Hydrierschritt bimetallische Ensembles am Katalysator erforderlich sind [66].



Das intermediär gebildete Nitrit und dessen Folgeprodukte werden anschließend an Palladium-Zentren entweder zu Stickstoff oder zu Ammonium-Ionen hydriert (Gl. 8.4 bis 8.6). Eine Nitrit-Adsorption wird auch an bimetallischen Zentren des Katalysators vermutet [66], eine Reaktion soll nach den hypothetischen Vorstellungen von Prübe jedoch nur an reinen Palladium-Ensembles erfolgen [105]. Diese Hypothese steht damit im Widerspruch von Pintar et al., die von einer Reduktion des Nitrits an bimetallischen Ensembles ausgehen [106], [107], [108]:





In der Gasphase über dem Wasser konnte Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) nachgewiesen werden. Dieses reagiert jedoch ausschließlich zu Stickstoff und nicht zu Ammonium weiter [66]. Weitere mögliche stabile Intermediate bei der Reduktion von Nitrat (Oxidationsstufe +V) zu Stickstoff (Oxidationsstufe 0) oder Ammonium (Oxidationsstufe -III) wie Stickstoffmonoxid (Oxidationsstufe +II) und Stickstoffdioxid (Oxidationsstufe +IV) konnten bislang nicht beobachtet werden, weil diese vermutlich aufgrund starker Adsorption nicht von der Katalysatoroberfläche desorbieren [105]. Neben Wasserstoff ist es auch möglich, Ameisensäure als Reduktionsmittel zu verwenden [12], wobei die Reduktion durch Transferhydrierung stattfinden soll [109].

In einem umfangreichen Katalysatorscreening von Vorlop und Mitarbeitern wurden verschiedene Bimetall-Kombinationen untersucht [110]. Dabei wurde PdCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und PdSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität optimiert [57],[111]. Bei neueren Untersuchungen erwiesen sich auch PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren als aktiv und selektiv [105]. Auf Basis der Ergebnisse katalytischer Testungen ist eine Modellvorstellung zum Verlauf der katalytischen Nitratreduktion entwickelt worden [105]: Die Aktivität soll durch die bimetallichen Ensembles bestimmt sein, weil Nitrat nur an diesen adsorbiert und reduziert werden kann. Die Selektivität wird dagegen durch die monometallichen Palladium-Ensembles bestimmt, da das intermediär entstehende Nitrit und dessen Folgeprodukte nur an Palladium reduziert werden. Zudem soll die Selektivität durch das Verhältnis der Mengen chemisorbierter Mengen an Reduktionsmittel zu Stickstoff-haltige Intermediate bestimmt sein. Ist das Verhältnis groß, wird bevorzugt Ammonium gebildet, ist das Verhältnis klein, kommt es bevorzugt zur gewünschten Stickstoffbildung. Demgegenüber beschreiben Pintar et al. [106], daß Nitrit sowohl an Palladium- als auch an bimetallichen PdCu-Ensembles reduziert werden kann. Ammonium soll nach diesen Vorstellungen durch Reduktion von Nitrit an PdCu-Ensembles gebildet werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden bei den katalytischen Testungen pulverförmig eingesetzt, um Angaben zu Aktivität und Selektivität zu erhalten,

die vergleichbar mit den Charakterisierungsuntersuchungen sind. Für den technischen Einsatz müssen diese Katalysatoren modifiziert werden, d.h. für die Verwendung in Wirbelschicht- oder Rührreaktoren durch Einkapselung in Hydrogelen [11] oder durch Immobilisierung in Hohlfaserdialysatoren [112].

In Abb. 8.1 sind typische zeitliche Verläufe der Konzentrationen von Nitrat, Nitrit und Ammonium dargestellt. Bei  $t_{99\%}$  ist ein Nitrat-Umsatz von 99 % erreicht. Diese Zeit wird bei der Berechnung der mittleren Nitratabbauaktivität zugrundegelegt, die in einem späteren Abschnitt beschrieben wird.

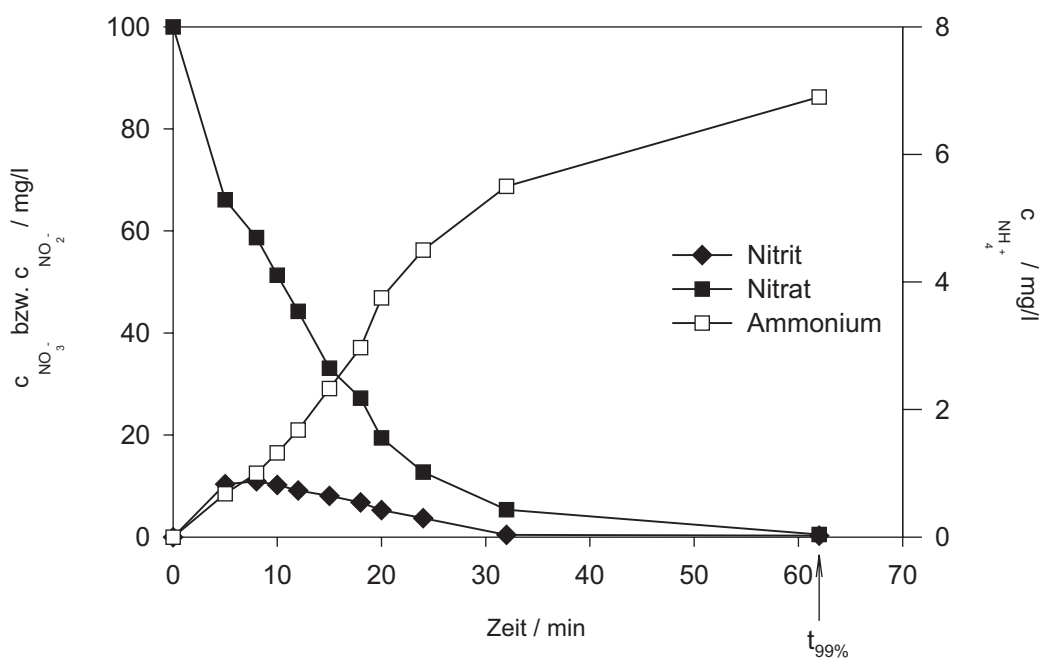


Abb. 8.1: Zeitliche Konzentrationsverläufe von Nitrat, Nitrit und Ammonium.

## 8.2 Experimentelle Durchführung

Die katalytische Nitratreduktion wurde im Batch-Betrieb mit einer Nitratanfängskonzentration von 100 mg/l bei  $\text{pH} = 6$  und 283 K durchgeführt. Ein Schema des Versuchstandes für die katalytische Nitratreduktion ist in Abb. 8.2 dargestellt. 0.25 g Katalysatorprobe wurden in 500 ml deionisiertem Wasser suspendiert, welches zuvor auf eine Temperatur von 283 K gekühlt wurde. Der Reduktionswasserstoff wurde über eine Glasfritte in die Reaktionslösung eingeleitet. Zu Beginn der Messung wurde der pH-Wert mit 0.2 mol/l Salzsäure auf 6 eingestellt und konnte mittels pH-stat-Anlage während der Reaktion konstant gehalten werden. Die Reaktion startet bei Zugabe von 5 ml einer Nitratlösung (1.32 g  $\text{NaNO}_3$  auf 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , bei Verwendung einer Nitritlösung 1.5 g  $\text{NaNO}_2$ ). Die Reaktion nach Gl. 8.1 und Gl. 8.2 ist beendet, wenn keine Salzsäure mehr hinzutitriert werden muß. Während der Messung wurden mit einer Spritze Wasserproben gezogen, die später auf Nitrat-, Nitrit- und Ammonium-Gehalte analysiert wurden.

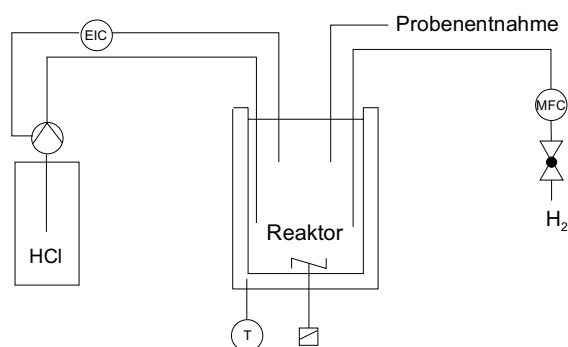


Abb. 8.2: Schematischer Aufbau des Teststandes für die Nitratreduktion. T: Temperatur. EIC: pH-stat. MFC: Mass Flow Controller.

### 8.2.1 Bestimmung von Nitrit und Nitrat

Nitrat und Nitrit wurden simultan nach dem Trennprinzip der Ionenpaarchromatographie mit der High Performace Liquid Chromatography (HPLC) quantitativ bestimmt [113]. Das in der mobilen Phase enthaltene Kation bildet mit Nitrat und Nitrit Ionenpaare, welche auf der unpolaren Säule getrennt werden können. Die stationäre Phase war eine Säule ODS-Hypersil 3  $\mu\text{m}$  (reversed phase Säule), 60 · 4.6 mm von Techlab

Erkerode. Als mobile Phase diente ein Gemisch aus 6 ml n-Octylamin, 100 ml Methanol und 1900 ml Wasser, welches mit Phosphorsäure auf pH = 6 eingestellt wurde. Die Flußrate betrug 1.7 ml/min, das injizierte Probenvolumen 20  $\mu$ l. Die Detektion erfolgte photometrisch bei 210 nm mit einem Shimadzu UV-Vis-Detektor SPD 10 A. Die Retentionszeiten für Nitrit lagen bei 1 min und für Nitrat bei 1.42 min. Aus den Flächeninhalten der aufgezeichneten Peaks wurden die Mengen an Nitrit und Nitrat ermittelt.

### 8.2.2 Bestimmung von Ammonium

Die Bestimmung von Ammonium erfolgte durch zwei Methoden:

- Hochleistungs-Fließinjektionsanalyse (HP-FIA): Dabei bilden die im Laufmittel enthaltenen Substanzen mit Ammonium einen Komplex, der mit einem Detektor (Shimadzu Fluoreszenzdetektor RF-10A) photometrisch bei 420 nm quantitativ bestimmt wurde [114]. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus je 100 mmol/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 10 mol/l o-Phtalsäureanhydrid und 2 mmol/l 2-Mercaptoethanol. Das Probenvolumen betrug 20  $\mu$ l. Die Retentionszeit betrug 0.9 min. Durch Integration der aufgezeichneten Peaks konnte die Menge Ammonium ermittelt werden.
- Photometrische Bestimmung nach Nessler und Berthelot: Ammoniak bildet mit einer alkalischen Lösung von  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  (Nesslers Reagenz) einen orangebraunen Komplex, der photometrisch bei 425 nm gegen einen Blindwert vermessen werden kann [6]. 5 ml Probe wurden mit 0.1 ml einer Lösung aus 50 g Kaliumnatriumtartrat und 0.2 ml Nesslers Reagenz versetzt und in einer Quarzküvette vermessen. Die Kaliumnatriumtartrat-Lösung wurde aus 50 g Kaliumnatriumtartrat in 100 ml Wasser und 5 ml Nesslers Reagenz hergestellt. Die quantitative Bestimmung erfolgte aus einer vorher aufgenommenen Eichgeraden.

### 8.2.3 Berechnung von Aktivität und Selektivität

Die mittlere Nitratabbauaktivität errechnet sich nach Gl. 8.7 aus der Zeit, bei der ein Umsatz an Nitrat von 99 % erreicht wurde, der eingesetzten Katalysatormenge sowie der Nitrat-Anfangskonzentration:

$$\text{Nitratabbauaktivität} = \frac{m_{NO_3}}{t_{99\%} \cdot m_{Kat}} \quad (8.7)$$

Die in dieser Arbeit definierte Stickstoffbildungsselektivität  $S_{N_2}$  wird nach Gl. 8.8 aus der Endkonzentration an Ammonium und der theoretisch möglichen Menge bei vollständiger Reduktion zu Ammonium  $c_{NH_4^+,100\%}$  berechnet:

$$S_{N_2} = 100 - \left( \frac{c_{NH_4^+}}{c_{NH_4^+,100\%}} \right) \cdot 100 \quad (8.8)$$

### 8.3 Ergebnisse der katalytischen Nitratreduktion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der katalytischen Nitratreduktion der in dieser Arbeit untersuchten PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren vorgestellt.

#### 8.3.1 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Frühere Arbeiten an Bimetallkatalysatoren haben gezeigt, daß die Nitratabbauaktivität bei Verwendung von PdMe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit zunehmendem Zweitmetall-Gehalt durch ein Optimum läuft. Ein von Hörold [57] optimierter PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator für die Nitratreduktion mit Wasserstoff, der durch sukzessive Fällung von Palladium- und Zinn-Salzlösungen und Aktivierung mit einer Natriumborant-Lösung hergestellt wurde, hatte ein Metallverhältnis von Pd:Sn=4. Ein von Prübe [105] optimierter PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, der durch sukzessive Fällung hergestellt wurde, weist bei Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel indes ein Aktivitätsoptimum bei einem Metallverhältnis von Pd:Sn=6 auf.

In Abbildung 8.3 sind die Nitratabbauaktivitäten und die Ammoniumbildung der in dieser Arbeit charakterisierten (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt dargestellt. Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgte mittels 5% H<sub>2</sub>/Ar bei 573 K.

Die Nitratabbauaktivität nimmt zunächst mit zunehmenden Zinn-Gehalt zu. Bei einem Zinn-Gehalt von 135 µmol/g wird eine maximale Aktivität von 610 mg<sub>Nitrat</sub>/[g<sub>Kat</sub>h] erreicht. Höhere Zinn-Gehalte vermindern die Hydrieraktivität, bis die Nitratabbauaktivität bei einem Zinn-Gehalt von 310 µmol/g völlig zum Erliegen kommt. Die Ammoniumbildung sinkt zunächst mit ansteigendem Zinn-Gehalt bis zu einem Zinn-Gehalt von 144 µmol/g, danach werden wieder vermehrt Ammonium-Ionen gebildet. Damit liegt im Bereich des Aktivitätsmaximums ebenso ein Selektivitätsoptimum vor. Die Stickstoffbildungsselektivität für den Katalysator mit 502 µmol/g Palladium und 144 µmol/g Zinn beträgt nach Gl. 8.8 80.3%.

Der Verlauf der Aktivität und Bildung von Ammonium kann auf Grund der Untersuchungen und Vorstellungen wie folgt erklärt werden: Zunächst kann durch Zinn-Zugabe die Aktivität gesteigert werden, weil zunehmend bimetallische Strukturen gebildet werden, die Nitrat adsorbieren, welches zu Nitrit reduziert wird. Die Ergebnisse der <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Messungen unterstützen die Aussage, da steigende Zinn-Gehalte zu vermehrter Bildung von PdSn-Legierungen führen. Die Zunah-



me der bimetallicen Ensembles geht mit einer Abnahme der Palladium-Ensembles einher, was durch die Wasserstoff-Sorption und Kohlenmonoxid-Chemisorption gezeigt werden konnte. Mit Abnahme des Anteils von Palladium-Ensembles auf den Metallpartikeln nimmt aber dann die Fähigkeit ab, das Reduktionsmittel Wasserstoff dissoziativ zu chemisorbieren und das Intermediat Nitrit zu reduzieren. Letzteres kann sowohl durch die Abnahme der Abbauaktivitäten von Nitrit als auch durch die ansteigende max. intermediäre Nitritkonzentration bei der Nitratreduktion Zinn-Gehalt in Abb. 8.4 belegt werden.

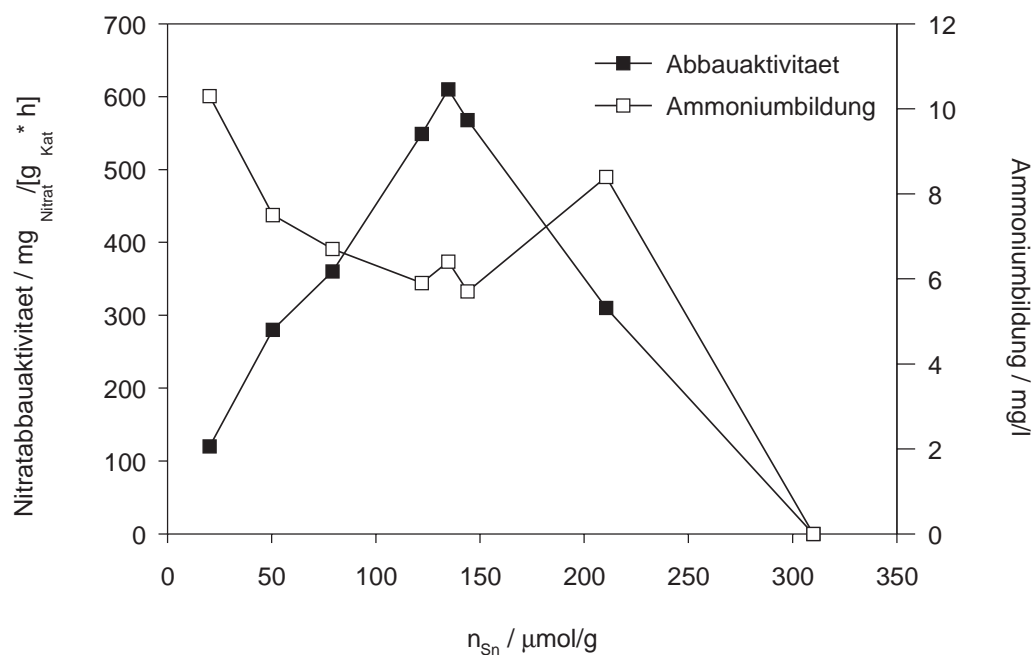


Abb. 8.3: Nitratabbauaktivität und Ammoniumbildung in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt in PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Der Palladium-Gehalt beträgt 502  $\mu\text{mol/g}$ , Trägermaterial: BR5472/4, Präparation: Fällung/CSR, Versuchsbedingungen: T: 283 K, pH: 6, Reduktionsmittel: H<sub>2</sub>.

Am Punkt der maximalen Nitratabbauaktivität liegt demnach ein optimales Verhältnis von bimetallicen und Palladium-Ensembles vor. An diesem Punkt kann Nitrat an den bimetallicen Ensembles adsorbiert und schnell zu Nitrit reduziert werden, für dessen Weiterreduktion eine genügende Anzahl von Palladium-Ensembles zur Verfügung

steht. Wenn das Verhältnis bimetallischer Ensembles zu monometallischer Palladium-Ensembles anwächst, wird zum einen die Weiterreaktion des Nitritintermediats erschwert. Zum anderen stehen zu wenig Palladium-Plätze zur Wasserstoffaktivierung zur Verfügung, so daß es insgesamt zur Abnahme sowohl der Aktivität als auch der Selektivität der Katalysatoren kommt.

Für PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ist mit Wasserstoff als Reduktionsmittel ein etwas anderer Verlauf der Aktivität mit zunehmendem Indium-Gehalt gefunden worden [105]. Experimentell wurde gefunden, daß bei diesem System die Zunahme der bimetallischen Ensembles zu einer stetigen Aktivitätszunahme führt. Dies wird damit begründet, daß neben Nitrat auch Wasserstoff an bimetallischen Ensembles aktiviert werden kann und deshalb die gesamte Fläche an bimetallischen Ensembles für die Nitratreduktion zur Verfügung steht. Eine Aktivierung von Wasserstoff an bimetallischen Ensembles ist aber anzuzweifeln, da wie auf Seite 49 erläutert ein Zweitmetallzusatz die Chemisorption von Wasserstoff an Palladium erniedrigt. Die experimentellen Ergebnisse der Wasserstoff-Chemisorption sind in Abb. 7.3 dargestellt und zeigen eindeutig eine Abnahme der Wasserstoff-Aufnahme mit zunehmendem Zinn-Gehalt. Es kann also bei der Nitratreduktion bei zunehmender Anzahl bimetallischer Ensembles weniger Wasserstoff aktiviert werden. Das führt mangels Reduktionsmittels zu einer Verminderung der Nitratabbauaktivität.

Für den Verlauf der Selektivität mit steigendem Zinn-Gehalt bietet sich folgende Erklärung an: Wird viel Wasserstoff adsorbiert, wird die Bildung von Ammonium-Ionen durch Überreduktion gefördert. Bei einem hohen Anteil bimetallischer Ensembles an der Metallpartikel-Oberfläche nehmen die für die Adsorption von intermediär gebildeten Nitrit und Wasserstoff zur Verfügung stehenden Plätze an Palladium-Ensembles ab, so daß die Wahrscheinlichkeit der zu Stickstoff führenden Kombination zweier Stickstoff-Spezies abnimmt und die Ammoniumbildung deshalb ansteigt.

Die Ergebnisse der Nitratreduktion an (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren fügen sich in von Prübe entwickelten Modellvorstellungen [105] über den Verlauf der Nitratreduktion an PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sehr gut ein und unterstützen diese.

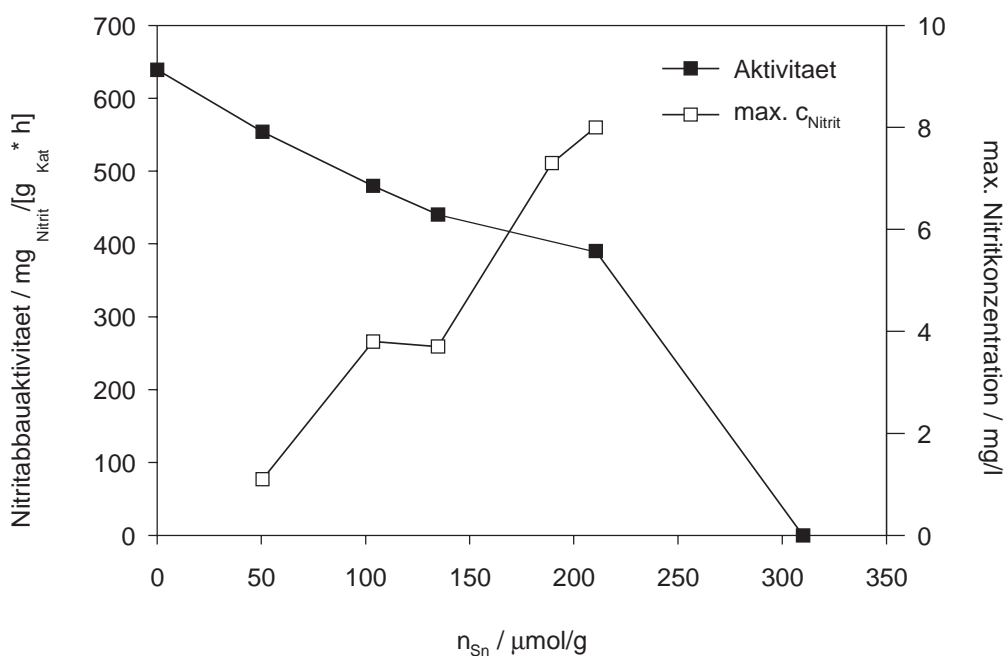


Abb. 8.4: Nitritabbauaktivität und max. Nitritkonzentration bei der Nitratreduktion in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt. Der Palladium-Gehalt beträgt jeweils  $502 \mu\text{mol/g}$ , Trägermaterial: BR5472/4, Präparation: Fällung/CSR, Versuchsbedingungen: T: 283 K, pH: 6, Reduktionsmittel:  $\text{H}_2$ .

### 8.3.2 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

In Abb. 8.5 sind die Nitratabbauaktivitäten und die maximale Ammoniumbildung von (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit zunehmendem Zinn-Gehalt dargestellt.

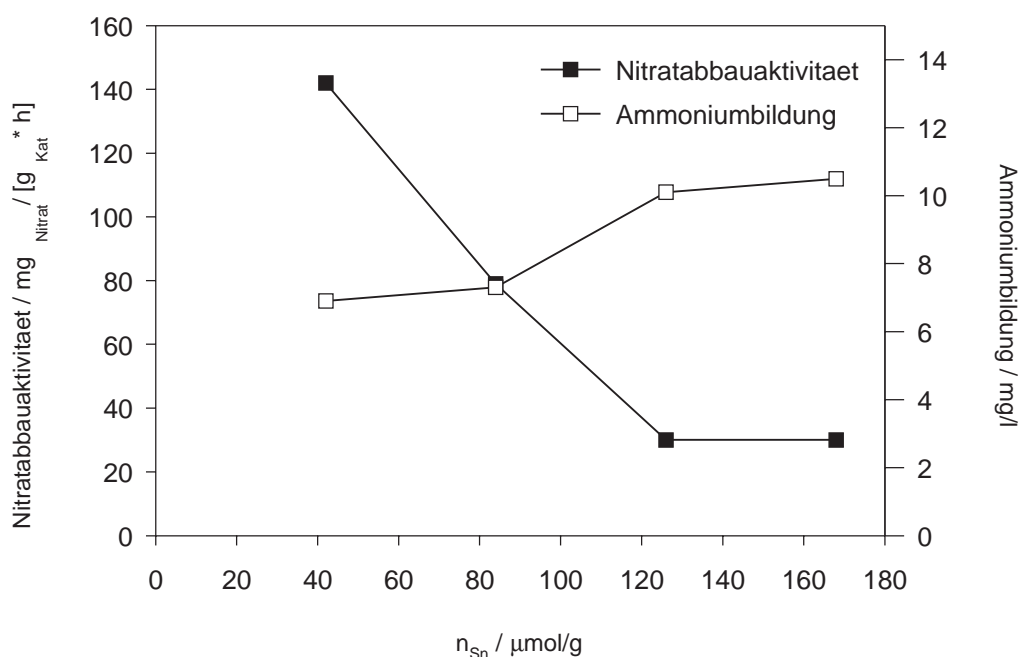


Abb. 8.5: Nitratabbauaktivität und Ammoniumbildung in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt in PdSn-Katalysatoren. Der Palladium-Gehalt beträgt jeweils 469 μmol/g. Präparation: Fällung/MIWM, Träger: BR 5472/4, Versuchsbedingungen: T: 283 K, pH: 6, Reduktionsmittel: H<sub>2</sub>.

Sowohl der Verlauf der Aktivität und der Bildung von Ammonium unterscheiden sich deutlich von dem der (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Die Kurve der Nitratabbauaktivität durchläuft kein Maximum, sondern nimmt mit ansteigendem Zinn-Gehalt ab. Die Ammonium-Konzentration steigt mit zunehmenden Zinn-Gehalt an. Im Vergleich zu den (CSR)-Katalysatoren weisen die (MIWM)-Katalysatoren eine deutlich geringere Aktivität auf. Die höchste Abbauaktivität mit 142 mg<sub>Nitrat</sub>/[g<sub>Kat</sub>h] wird bei einem Zinn-Gehalt von 42 μmol/g erreicht, die Stickstoffselektivität beträgt bei diesem Katalysator 76.2 %.

Die insgesamt relativ geringe Aktivität könnte durch die geringere Ausbildung von PdSn-Ensembles erklärt werden, was bereits im Abschnitt der  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektroskopie erläutert wurde. Durch die  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen konnte zudem festgestellt werden, daß (MIWM)-PdSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit steigendem Zinn-Gehalt vermehrt Sn(II)-Spezies aufweisen, während diese Spezies in den (CSR)-PdSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren nur relativ wenig vorhanden sind. Bei den Chemisorptionsuntersuchungen an diesen Katalysatoren zeigte es sich, daß die Kohlenmonoxid-Chemisorption an (MIWM)-PdSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren sehr vermindert wird. Die Wasserstoff-Chemisorption hat dagegen gezeigt, daß im Vergleich zu den (CSR)-PdSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mehr unmodifiziertes Palladium an der Oberfläche vorliegt. Deshalb wird angenommen, daß die Sn(II)-Spezies die Palladium-Zentren für die Kohlenmonoxid-Chemisorption blockieren. Möglicherweise inhibieren die Sn(II)-Spezies auch die Adsorption von Nitrat und damit dessen Reduktion zu Nitrit. Die Weiterreduktion des Nitrits wird dagegen kaum gehemmt, denn die maximale intermediäre Nitritkonzentration (Abb. 8.6) weist geringere Werte auf als bei den (CSR)-Katalysatoren in Abb. 8.4 auf, da hohe Anteile an Zinn-freien Palladium-Ensembles in den MIWM-präparierten PdSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren vorhanden sind.

Es wird vermutet, daß die Adsorption von Nitrat an bimetallichen Ensembles über ein Sauerstoffatom des Nitrats erfolgt [57],[105]. Prüße [105] beschreibt, daß die Aktivität dann vom Ausmaß der Positivierung des Zweitmetalls abhängig sein soll, wobei die Adsorption des Nitrats um so besser möglich sei, je positiver das Zweitmetall vorliegt. Die Ergebnisse der FTIR- und der  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen der (CSR)-PdSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren weisen darauf hin, daß ein Elektronenübergang vom Zinn zum Palladium stattfinden könnte und das Zinn in den PdSn-Ensembles positiviert vorliegt. Entscheidend für die Wechselwirkung könnte die Art der Palladium-Zinn-Spezies sein. Ionische Sn(II)-Spezies jedoch scheinen die Nitrat-Reduktion zu blockieren.

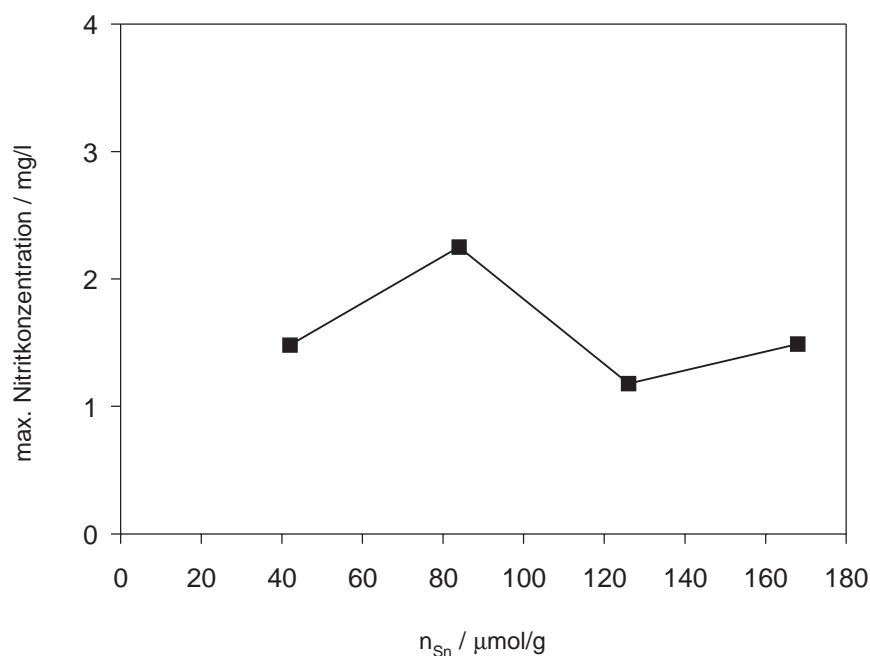


Abb. 8.6: max. intermediäre Nitritkonzentration in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt in PdSn-Katalysatoren. Der Palladium-Gehalt beträgt jeweils  $469 \mu\text{mol/g}$ . Präparation: Fällung/MIWM, Träger: BR 5472/4, Versuchsbedingungen: T: 283 K, pH: 6, Reduktionsmittel:  $\text{H}_2$ .

### 8.3.3 (CIWM)-PdCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren

Für die Nitrathydrierung wurden besonders intensiv PdCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren untersucht [50],[57],[105],[106], [110],[115],[116]. Diese Katalysatoren haben sich aber im Vergleich zu PdSn-Katalysatoren als weniger aktiv erwiesen.

Abb. 8.7 zeigt die Nitratabbauaktivitäten und die Ammoniumbildung von PdCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit ansteigendem Kupfer-Gehalt, deren Katalysatorvorläufer vor der reduktiven Aktivierung bei 353 K getrocknet wurden.

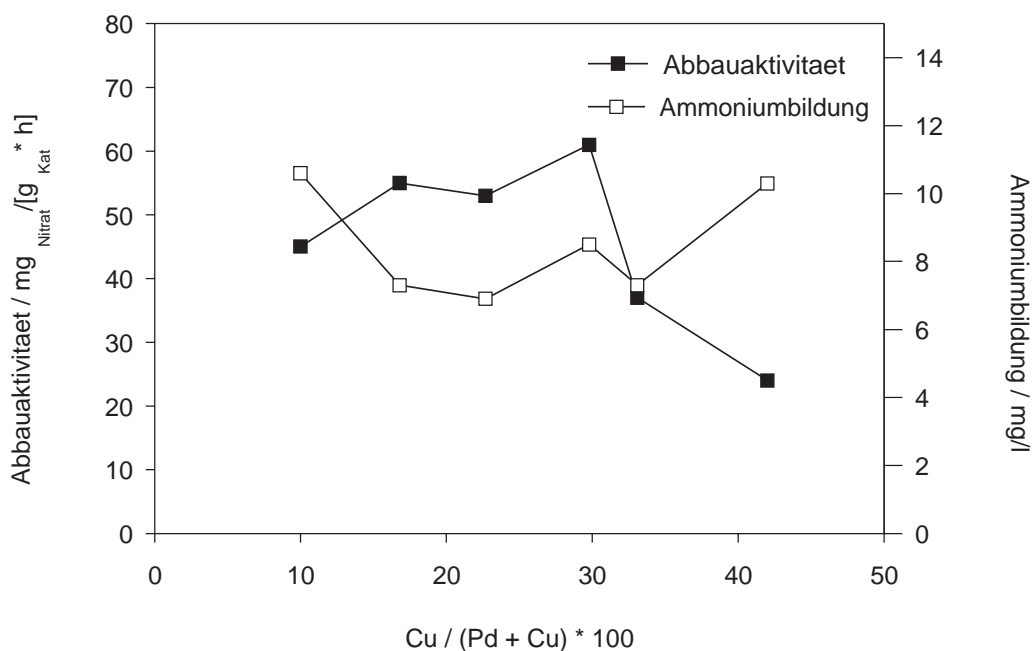


Abb. 8.7: Nitratabbauaktivität und Ammoniumbildung in Abhängigkeit vom Kupfer-Gehalt in PdCu-Katalysatoren. Der Palladium-Gehalt beträgt jeweils 5 Gew.-%. Präparation: CIWM, Träger: HL 1000, Versuchsbedingungen: T: 283 K, pH: 6, Reduktionsmittel: H<sub>2</sub>.

Die Aktivität nimmt bei steigendem Kupfer-Gehalt bis zum Erreichen eines Maximums bei 29.8 at.-% Kupfer und 61 mg<sub>Nitrat</sub>/[g<sub>Kat</sub>h] zu. Höhere Kupfer-Gehalte erniedrigen die Nitratabbauaktivität. Die Selektivität der Ammoniumbildung läßt sich mit der Aktivität nicht korrelieren und durchläuft bei 22.7 at.-% Kupfer und 6.9 mg/l ein Minimum.

Die Auswirkungen einer Calciniierung der Precursor bei 773 K vor der reduktiven Aktivierung auf die Abbauaktivität und Ammoniumbildung ist in Abb. 8.8 dargestellt.

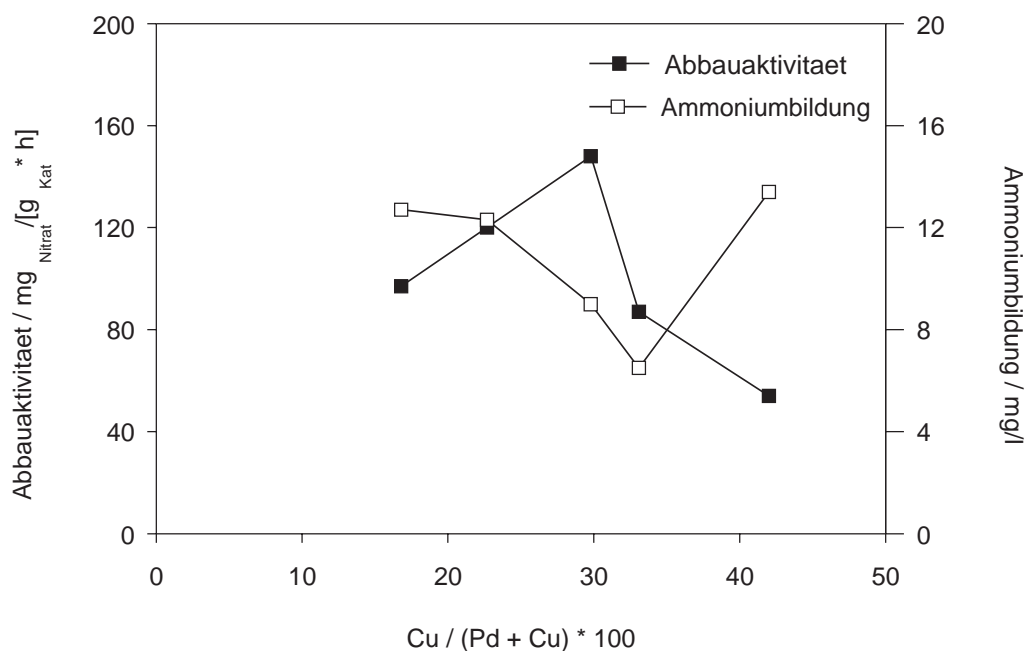


Abb. 8.8: Nitratabbauaktivität und Ammoniumbildung in Abhängigkeit vom Kupfer-Gehalt in PdCu-Katalysatoren. Die Katalysatoren sind vor der reduktiven Aktivierung 2 h bei 773 K an Luft calciniert worden. Der Palladium-Gehalt beträgt jeweils 5 Gew.-%. Präparation: CIWM, Träger: HL 1000, Versuchsbedingungen: T: 283 K, pH: 6, Reduktionsmittel: H<sub>2</sub>.

Die Kurvenverläufe der beiden Katalysatorreihen, die vor der reduktiven Aktivierung getrocknet bzw. calciniert worden sind, ähneln sich. Die Aktivität der Katalysatoren, deren Katalysatorvorläufer calciniert wurden, durchläuft mit steigendem Kupfer-Gehalt ein Maximum bei 29.8 at.-% und beträgt 148 mg<sub>Nitrat</sub>/[g<sub>Kat</sub>h]. Das bedeutet eine deutliche Aktivitätszunahme gegenüber dem Katalysator, dessen Katalysatorvorläufer nicht calciniert wurden. Eine minimale Ammoniumbildung mit 6.5 mg/l weist in dieser Katalysatorreihe ein Katalysator mit einem Kupfer-Gehalt von 33.1 at.-% auf.

Die Calciniierung hat zwar zu einer Aktivitätssteigerung geführt, aber zu keiner Selektivitätsverbesserung, wie in Abb. 8.9 zu sehen ist.



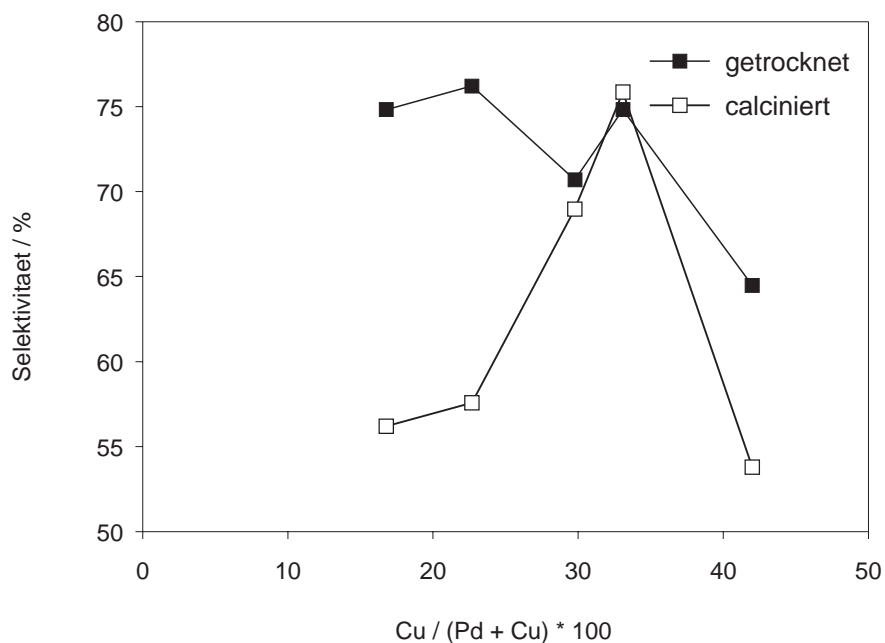


Abb. 8.9: Selektivitäten von (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, deren Precursor vor der reduktiven Aktivierung bei 353 K getrocknet, bzw. 2h bei 773 K calciniert wurden, Präparation: CIWM, Träger: HL 1000. Versuchsbedingungen: T: 283 K, pH: 6, Reduktionsmittel: H<sub>2</sub>.

In [117] ist ebenfalls ein Calciniereinfluß auf die Aktivität von PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufern untersucht worden. Diese Katalysatoren sind wie in dieser Arbeit durch Coimprägnierung von HL 1000 mit Metallsalzlösungen hergestellt worden. Die Katalysatorvorstufen wurden mittels einer Natriumborant-Lösung bei Raumtemperatur aktiviert. Die Calcinierung führte bei diesen Katalysatoren zu einer Aktivitätsverminderung bei Katalysatoren mit hohen Kupfer-Gehalten und zu einer Aktivitätssteigerung bei Katalysatoren mit niedrigen Kupfer-Gehalten. Es wurde vermutet, daß der Anteil von Kupfer-Spezies an der Oberfläche durch die Calcinierung erhöht wird und nach der Reduktion zu einem ungünstigeren Pd:Cu-Verhältnis führt. Bei den mit Natriumborant aktivierten Katalysatoren mit geringen Anteilen von Kupfer-Spezies dagegen schien eine Zunahme der Kupfer-Spezies an der Oberfläche eine Aktivitätssteigerung zu bewirken, weil der Kupferanteil an der Oberfläche vor der Calcinierung zunächst zu niedrig war.

Die Calciniierung der Katalysatorvorläufer der in dieser Arbeit untersuchten (CIWM)-Katalysatoren hat neben einer Anreicherung von Kupfer-Spezies an der Partikeloberfläche zu einer Partikelvergrößerung geführt. Zudem konnte in den auf diesem Weg präparierte Katalysatoren durch Unterdrückung der  $\beta$ -PdH-Bildung eine verstärkte Bildung von PdCu-Legierungspartikeln nachgewiesen werden. Diese wird vermutlich bei Verwendung von Natriumborant zur reduktiven Aktivierung nicht gefördert.

Der für (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren erläuterte Verlauf der Nitratreduktion zu Stickstoff oder Ammonium kann auf die (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren übertragen werden. Die Zunahme an PdCu-Ensembles führt auch hier zu einer Aktivitätssteigerung, wobei zugleich durch Abnahme von Palladium-Ensembles die Überreduktion zu Ammonium gemindert wird. Die Bildung von PdCu-Ensembles konnte wie auf Seite 36 beschriebenen XAFS-Ergebnisse und durch die Zunahme durch die Sorption von Wasserstoff und Chemisorption von Kohlenmonoxid gezeigt werden. Bei sehr hohen Kupfer-Gehalten wird die Aktivität vermindert und die Bildung von Ammonium gefördert. Einerseits kann die Aktivitätsabnahme dadurch erklärt werden, daß zwar Nitrat zu Nitrit reduziert werden kann, die Reduktion von Nitrit aber aufgrund weniger Palladium-Ensembles langsamer wird. Es kann aber auch sein, daß sich an der Katalysator-Oberfläche bei hohen Kupfer-Gehalten nicht nur vermehrt bimetallische Ensemble auf Kosten von Palladium-Ensemble bilden, denn TPR-Messungen deuten auf eine monometallische Schicht auf der Oberfläche der Metallpartikel, die das für die Reduktion von Nitrit und dessen Folgeprodukte nötige Palladium unzugänglich macht. Beide Möglichkeiten würden jedoch zum gleichen Ergebnis führen, daß infolge wenig vorhandener Palladium-Ensembles eine Kombination zweier Stickstoff-Spezies als Zwischenstufe weniger wahrscheinlich wird und es deswegen vermehrt zu einer Bildung von Ammonium kommt.

## 8.4 Zusammenfassung

### 8.4.1 (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Maximale Aktivität der Nitratreduktion erreicht ein Katalysator mit 135  $\mu\text{mol/g}$  Zinn und 502  $\mu\text{mol/g}$  Palladium. Maximale Selektivität von 80.3 % wird hingegen bei einem Zinn-Gehalt von 144  $\mu\text{mol/g}$  Zinn erreicht.

Mit zunehmendem Zinn-Gehalt wird Nitrit freigesetzt, was auf eine langsamere Weiterreduktion schließen läßt, wodurch die Aktivität herabsetzt wird. Es konnte gezeigt werden, daß Aktivität und Selektivität durch das Verhältnis bimetallischer zu reinen Palladium-Ensembles beeinflusst werden und ein Optimum durchlaufen wird. Mit zunehmender Anzahl bimetallischer Ensembles sinkt die Aktivität, da einerseits die Anzahl der für die Wasserstoff-Aktivierung notwendigen Palladium-Zentren herabgesetzt sind und andererseits dadurch auch die Weiterhydrierung der Zwischenstufe Nitrit begrenzt wird. Bei zu hohem Anteil von Palladium-Ensembles kann weniger Nitrat adsorbiert werden, womit die Aktivität sinkt. Nitrit und dessen Folgeprodukte können in diesem Fall an den vermehrt vorliegenden Palladium-Ensembles zu Ammonium überreduziert werden.

### 8.4.2 (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Im Gegensatz zu den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sinkt die Aktivität mit steigendem Zinn-Gehalt, ebenso die Selektivität. Die maximale Aktivität und Selektivität von 76.2 % wird bei einem Katalysator mit 42  $\mu\text{mol/g}$  Zinn und 469  $\mu\text{mol/g}$  Palladium erreicht. Die Verminderung der Aktivität mit dem Zinn-Gehalt ist anders wie bei den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nicht durch eine vermehrte Bildung von bimetallischen Ensembles zu erklären, sondern hängt vermutlich durch die ansteigende Anzahl von ionischen Sn(II)-Spezies zusammen, die mit benachbartem Palladium keine aktive Zentren für die Nitratreduktion bilden. Die Sn(II)-Spezies hindern offensichtlich nur die Nitratreduktion zu Nitrit, nicht jedoch die Nitritreduktion in gleichem Maße, da im Vergleich zu (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren weniger intermediäres Nitrit gefunden werden kann.

### 8.4.3 (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die Aktivität von (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, deren Precursor vor der reduktiven Aktivierung nur getrocknet wurden, durchläuft mit steigendem Kupfer-Gehalt ein Maximum bei 29.8 at.%. Eine maximale Selektivität wird bei 22.7 at.% erreicht. Das Aktivitätsmaximum der Katalysatoren, deren Katalysatorvoläufer vor der reduktiven Aktivierung calciniert wurden, liegt bei 29.8 at.%, ein Selektivitätsmaximum bei 33.1 at.%. Eine der reduktiven Aktivierung vorangehende Calciniierung bewirkt in dieser Katalysatorreihe generell eine Aktivitätssteigerung, verbunden jedoch mit einer Abnahme der Selektivität. Das sollte mit einer Kupfer-Anreicherung durch eine verstärkte Legierungsbildung an der Partikeloberfläche begründet sein. Damit wird das Verhältnis bimetallischer zu reinen Palladium-Ensembles zu hoch und führt auf Kosten der Stickstoff-Bildung zu einer vermehrten Ammonium-Bildung.

## Kapitel 9

### Zusammenfassung

Bei der katalytischen Nitratreduktion zu Stickstoff werden für die Hydrierreaktion Zweitmetall-dotierte Edelmetallkatalysatoren wie PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren eingesetzt. Ein wesentliches Ziel besteht sowohl in der Optimierung der Aktivität als auch in der Selektivität zu Stickstoff. Für eine Katalysatoroptimierung sind deshalb genaue Kenntnisse über die Katalysatorstruktur und -wirkungsweise nötig. Ziel dieser Arbeit war daher, durch Untersuchungen der Bimetallpartikelbildung und des Einflusses der Zweitmetalle Zinn und Kupfer auf das Erstmetall Palladium ein tieferes Verständnis für die Nitratreduktion zu erlangen.

In der vorliegenden Arbeit werden PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die nach verschiedenen Syntheseverfahren hergestellt wurden, auf ihre katalytische Leistung in der Nitrathydrierung in wässriger Lösung verglichen.

Die Präparation von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nach der Methode der Controlled Surface Reaction (CSR) durch Umsetzung von Pd<sub>3</sub>H-Spezies mit Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> führt nach der reduktiven Aktivierung zu einer Legierungsbildung. Eine Vergrößerung der Partikeldurchmesser von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausgangskatalysator kann durch Auswertung von TEM-Aufnahmen gezeigt werden. <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen weisen Legierungsphasen der Zusammensetzung Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn und PdSn<sub>x≥1</sub> nach. Die Auswertung der <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektren zeigt aber auch, daß die Reduktion nicht vollständig zu einer Legierung geführt hat, sondern daß ionische Sn(IV) bzw. Sn(II)-Spezies sowie metallisches Sn(0) zugegen sind. Das Vorhandensein monometallischer Palladium-Bereiche neben bimetallicher Ensembles kann auch durch die Sorption von Wasserstoff an Katalysatoren

gezeigt werden, bei denen durch die Präparation es theoretisch zu einer vollständigen Modifizierung von Palladium mit Zinn hätte führen sollen. Durch die Chemisorption von Kohlenmonoxid kann der Einfluß von Zinn auf Palladium in den CSR-präparierten Katalysatoren gezeigt werden. Zum einen bewirkt eine Zinn-Zugabe eine Abnahme der Kohlenmonoxid-Chemisorption an Palladium aufgrund eines 'site-blockings'. Zum anderen scheint Zinn durch Übergang von Elektronen aus dessen 5s-Orbitalen in die 4d-Orbitale des Palladiums eine Stärkung der Pd-C-Bindung von linear gebundenem Kohlenmonoxid zu verursachen.

Eine Dotierung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit Sn<sup>2+</sup>-Ionen (MIWM) führt nach der reduktiven Aktivierung zwar zu einer Legierungsbildung, aber im Vergleich zu den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in einem geringeren Ausmaß. Dagegen können in diesen Katalysatoren relativ große Anteile an ionischen Sn(IV) und Sn(II)-Spezies gefunden werden, deren Anteile mit Zunahme des Zinn-Gehaltes steigen. Eine Vergleich der Chemisorption von Wasserstoff an CSR- und MIWM-präparierten PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zeigt, daß MIWM-Katalysatoren größere nicht-modifizierte Palladium-Bereiche aufweisen. Überraschenderweise wird die Chemisorption von Kohlenmonoxid an diesen MIWM-Katalysatoren mehr erniedrigt als die an den CSR-präparierten Katalysatoren, obwohl die MIWM-Katalysatoren eine geringe Legierungsbildung aufweisen. FTIR-Spektren lassen sogar die Annahme zu, daß Palladium Elektronen abgibt, wobei dann die Pd-C-Bindung geschwächt wird. Als Ursache könnten die ionischen Sn(II)-Spezies angesehen werden, wobei offenbar ein Sn(II) mehr als ein Palladium-Zentrum für die Kohlenmonoxid-Chemisorption blockiert. Erstaunlicherweise üben diese Sn(II)-Spezies keinen vergleichbaren Einfluß auf die Wasserstoff-Chemisorption an diesen Katalysatoren aus.

In PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die mit Pd<sup>2+</sup>- und Cu<sup>2+</sup>-haltigen Lösungen coimprägnierten (CIWM) und deren Katalysatorvorstufen zum einen getrocknet und zum anderen calciniert wurden, können nach einer reduktiven Aktivierung durch EXAFS-Messungen sowohl eine PdCu-Legierungsbildung als auch isoliert vorliegendes Kupfer gezeigt werden. Durch die Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an diesen Katalysatoren kann auch auf das Vorhandensein monometallischer Palladiumbereiche an der Partikeloberfläche geschlossen werden. Eine Calcinierung der Katalysatorvorstufen führt neben einer Partikelvergrößerung zu einer verstärkten PdCu-

Legierungsbildung aber auch zu einer Anreicherung von Kupfer-Spezies an der Oberfläche. Aus den TPR- und EXAFS-Messungen ist zu vermuten, daß die Partikel aus Palladium-reichen Kernen mit einer Schicht aus einer PdCu-Legierung bzw. reinem Kupfer an der Partikeloberfläche bestehen. Eine vermehrte Legierungsbildung bei den Katalysatoren, deren Vorstufen calciniert wurden, läßt sich auch durch die unterdrückte Wasserstoff-Absorption trotz größerer Partikel vermuten. Der Einfluß des Kupfers auf das Palladium scheint weniger elektronischer Natur zu sein, sondern liegt vielmehr in der Blockierung von Palladium-Zentren für die Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse der katalytischen Nitroreduktion zeigen, daß die Hydrieraktivität und die Selektivität sowohl vom Verhältnis bimetallischer zu monometallischer Palladium-Ensembles als auch von der Art der Zweitmetall-Spezies an der Katalysator-Oberfläche abhängig sind. Für eine hohe Aktivität ist eine große Anzahl bimetallischer Ensembles nötig. Zugleich darf der Anteil monometallischer Palladium-Bereiche an der Oberflächenzusammensetzung nicht zu klein werden, um sowohl die durch Palladium geförderte Wasserstoff-Aktivierung als auch die nur an Palladium stattfindende Reduktion des intermediär auftretenden Nitrits zu gewährleisten. Große Anteile monometallischer Palladium-Ensembles an der Katalysatoroberfläche sind ungünstig für die Selektivität, weil an diesen viel Wasserstoff chemisorbiert werden kann und dieser die im Vergleich geringen Mengen an den Palladium-Ensembles gebildeten Stickstoff-Spezies zu Ammonium überreduziert. Bei einem zu kleinen Anteil monometallischer Ensembles an der Oberfläche nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Kombination zweier Stickstoff-Spezies ab und die Bildung von Ammonium zu.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren ergibt sich folgende Reihenfolge: (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3calc.</sub> > (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3getr.</sub>.

Die z.T. sehr hohen Nitratabbauaktivitäten der (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren lassen sich zum einen durch die Legierungsbildung und am Aktivitätsmaximum durch ein optimales Verhältnis der bimetallischen zu monometallischer Palladium-Ensembles an der Katalysator-Oberfläche erklären. Vermutlich sind die Aktivitäten auch auf einen

elektronischen Effekt von Zinn auf Palladium zurückzuführen, der eine Adsorption bzw. Reduktion von Nitrat an den bimetallichen Ensembles fördern könnte. Ein Katalysator mit einem Palladium-Gehalt von  $502 \mu\text{mol/g}$  und einem Zinn-Gehalt von  $135 \mu\text{mol/g}$  weist eine optimale Aktivität von  $610 \text{ mg}_{\text{Nitrat}}/[\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}] \mu\text{mol/g}$  auf. In diesem Bereich liegt ebenso ein Selektivitätsmaximum von 80.3 %.

Die sehr viel geringere Nitratabbauaktivität der (MIWM)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren kann nicht allein durch ein ungünstiges Verhältnis bimetallicher zu monometallichen Palladium-Ensembles erklärt werden. Zwar wird bei diesen Katalysatoren eine weitaus geringere PdSn-Legierungsbildung als bei den (CSR)-PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren erzielt, jedoch scheinen die mit dem Zinn-Gehalt zunehmenden ionischen Sn(II)-Spezies eine hemmende Wirkung auf die Nitrataktivität auszuüben, nicht aber auf die Weiterreduktion von Nitrit. Sowohl die höchste Aktivität von  $142 \text{ mg}_{\text{Nitrat}}/[\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}]$  wie auch eine maximale Selektivität von 76.2 % weist ein Katalysator mit  $469 \mu\text{mol/g}$  Palladium und  $42 \mu\text{mol/g}$  Zinn auf.

Die Nitratabbauaktivität von (CIWM)-PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren läßt sich durch eine der reduktiven Aktivierung vorangehende Calciniierung steigern. Der Grund liegt vermutlich in der Zunahme der PdCu-Legierung an der Partikeloberfläche. Eventuell hat auch die Zunahme der Partikelgröße einen positiven Einfluß auf die Aktivität. Durch die Calciniierung eines Katalysatorvorläufers mit 29.8 at.-% Kupfer kann nach der reduktiven Aktivierung die Aktivität von  $61 \text{ mg}_{\text{Nitrat}}/[\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}]$  auf  $148 \text{ mg}_{\text{Nitrat}}/[\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}]$  verbessert werden, die Selektivität nimmt aber durch die Vorbehandlung ab.

Mit dieser Arbeit liegen erstmals umfangreiche Untersuchungen zur Charakterisierung von PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren für die Nitratreduktion vor. Für zukünftige Arbeiten bei der Aufklärung der Nitratreduktion sollten basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit die Wechselwirkungen von Nitrat und den bei der Hydrierung auftretenden Intermediate mit der bimetallichen und monometallichen Oberfläche in wäßriger Phase in situ untersucht werden. Es gibt zwar Vorstellungen, wie Nitrat an bimetallichen Ensembles adsorbiert werden, aber konkrete Untersuchungen gibt es hierzu noch nicht. Hierzu könnte Infrarot-Spektroskopie mit ATR-Modus eingesetzt werden. Zum anderen könnte diese Methode auch dazu genutzt werden, um die Nitratreduktion in der Reaktionslösung während der Katalyse zu beobachten.



# Anhang A

## A.1 Symbolverzeichnis

$\delta$	Isomerieverschiebung
$\Delta$	Quadrupolaufspaltung
A	Fläche
$A_{\text{akt}}$	aktive Oberfläche
$A_{\text{BET}}$	spezifische Oberfläche nach BET
$a_{\text{m}}$	Flächendichte
c	allg.: Konzentration
$c_0$	Gaskonzentration
$d_i$	Größenintervall
$D_{\text{Pd}}$	Palladium-Dispersität
F	Gasgeschwindigkeit
K	charakteristische Zahl bei TPR-Untersuchungen
m	Masse
$n_0$	Zahl der reduzierbaren Spezies
$n_i$	Partikelanzahl
$n_x$	Anzahl der Spezies x pro Gramm Katalysator
$N_{\text{X-Y}}$	Koordinationszahl von Y um Atom X
Q	Adsorptionswärme
$r_{\text{akt}}$	Aktivität
R	Relation
$R_{\text{X-Y}}$	Abstand von X zu Y

---

S	allg.: Selektivität
S <sub>N<sub>2</sub></sub>	Stickstoffbildungsselektivität
t	Zeit
t <sub>99%</sub>	Zeit bei einem Umsatz von 99 %
T	Temperatur

## A.2 Abkürzungen

BET	Auswertung nach Brunauer, Emmett und Teller
CIWM	Coimpregnated Incipient Wetness Method
CSR	Controlled Surface Reaction
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FT	Fourier Transformation
IWM	Incipient Wetness Method
IR	Infrarot Spektroskopie
KNR	Katalytische Nitratreduktion
MIWM	Modified Incipient Wetness Method
NEXAFS	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskopie
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
XAFS	X-Ray Absorption Fine Structure
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

## A.3 Chemikalien

### Katalysatorpräparation:

CuCl<sub>2</sub>, Fluka

CuNO<sub>3</sub>, Fluka

n-Hexan, Fluka

NaOH, Fluka

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , Fluka  
 $\text{PdCl}_2$ , Fluka  
 $\text{SnCl}_2$ , Fluka  
 $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ , Fluka

**Testung:**

$\text{NaNO}_2$ , Fluka  
 $\text{NaNO}_3$ , Fluka  
Salzsäure, Fluka

**Analytik:**

$\text{H}_3\text{PO}_4$ , Fluka  
 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Fluka  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Fluka  
Kaliumnatriumtartrat, Fluka  
2-Mercaptoethanol, Fluka  
Methanol, Fluka  
Nesslers Reagenz, Fluka  
n-Octylamin, Fluka  
o-Phtalsäureanhydrid, Fluka

**Gase:**

5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , Reinheit 5.0, Messer-Griesheim  
5%  $\text{CO}/\text{He}$ , Reinheit CO: 3.7, Reinheit He: 5.0, Messer-Griesheim  
21%  $\text{CO}/\text{He}$ , Reinheit CO: 4.7, Reinheit He: 5.0, Messer-Griesheim  
Helium, Reinheit 6.0, Messer-Griesheim  
Argon, Reinheit 5.0, Messer-Griesheim  
Wasserstoff, Reinheit 5.0, Messer-Griesheim

## Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt. *Was Sie schon immer über Umwelt und Wasser wissen wollten*. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, 3. Ausgabe, 1993.
- [2] Senatsverwaltungen für Gesundheit und für Stadtentwicklung und Umweltschutz Berlin. Informationen und Empfehlungen für Gartenfreunde zum Gesundheits- und Umweltschutz, 1994.
- [3] H. Sontheimer, U. Rohmann. Grundwasserbelastung mit Nitrat-Ursachen, Bedeutung, Lösungswege, *gwf-Wasser/Abwasser*, 125(12):599, 1984.
- [4] K. Hagen. *Vom Wasser*, 69:259, 1987.
- [5] U. Rohmann, H. Sontheimer. *Nitrat im Grundwasser*. DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe 1985.
- [6] A.F. Hollemann, E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 91.-100. Ausgabe, 1985.
- [7] Hans Huber GmbH (Erf.: T. Gradl). De 38 30 332, 1988.
- [8] K. van Heecke, O. van Cleemput, L. Baert. *Environmental Pollution*, 63:261, 1990.
- [9] K.-D. Vorlop. Habilitationsschrift, TU Braunschweig, 1993.
- [10] K.-D. Vorlop, T. Tacke. *Chem.-Ing.-Tech.*, 59:836, 1989.
- [11] U. Prüße, S. Hörold, K.-D. Vorlop. *Chem.-Ing.-Tech.*, 69(1):100, 1997.
- [12] U. Prüße, M. Kröger, K.-D. Vorlop. *Chem.-Ing.-Tech.*, 69(1):87, 1997.
- [13] J.W. Niemannsverdriet. *Spectroscopy in Catalysis*. VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1993.

- 
- [14] Yu.I. Yermakov. *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 13:77, 1976.
- [15] E. Fitzer, W. Fritz. *Technische Chemie*. Springer, Berlin, 3. Ausgabe, 1989.
- [16] J. Hagen. *Technische Katalyse*. VCH, Weinheim, 1996.
- [17] R. Krabetz, W.D. Mross. *Heterogene Katalyse und Katalysatoren in: Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 13*. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Ausgabe, 1977.
- [18] R.J. Wijngaarden, A. Kronenberg, K.R. Westerterp. *Industrial Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1998.
- [19] C.N. Satterfield. *Heterogenous Catalysis in Practice*. McGraw-Hill, New York, 1980.
- [20] J.M. Thomas, W.J. Thomas. *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis*. VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1997.
- [21] H.S. Taylor. *Proc. Royal Sci. A*, 108:105, 1925.
- [22] J.M. Thomas. *Angew. Chem.*, 106:963, 1994.
- [23] A.A. Balandin. *Adv. Catal.*, 19:1, 1969.
- [24] G. Rienäcker, J. Völter, S. Engels. *Z.Chem.*, 10:321, 1970.
- [25] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson. *Adv. Catal.*, 20:153, 1969.
- [26] O. Beeck, A.W. Ritchie. *Disc. Faraday Soc.*, 8:159, 1950.
- [27] V. Ponec, W.M.H. Sachtler. *J.Catal.*, 24:250, 1972.
- [28] W.M.H. Sachtler, P. van der Plank. *Surf.Sci.*, 18:62, 1969.
- [29] J.C. Vickermann, K. Christmann. *Surf.Sci.*, 120:1, 1982.
- [30] H. Shimizu, K. Christmann, G. Ertl. *J.Catal.*, 61:412, 1980.
- [31] Y. Soma-Noto, W.M.H. Sachtler. *J.Catal.*, 34:162, 1974.
- [32] F. Hoffmann. *Surf.Sci.Rep.*, 1983, 107.

- [33] A. Crossley, D.A. King. *Surf.Sci.*, 95:131, 1980.
- [34] J. Prinsloo, P.C. Gravelle. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.1*, 76:512, 1980.
- [35] A.F. Lee, C.J. Baddeley, M.S. Tikhov, R.M. Lambert. *Surf.Sci.*, 373:195, 1997.
- [36] R. Burch, L. Garla. *J. Catal.*, 71:360, 1981.
- [37] M. Masai, K. Honda, A. Kurota, S. Ohnaka, Y. Nishikawa, K. Nakahara, K. Kishi, S. Ikeda. *J. Catal.*, 50:419, 1977.
- [38] J.K.A. Clarke, J.F. Taylor. *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1*, 72:917, 1976.
- [39] R.P. Elliot. *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*. McGraw-Hill, 1. Ausgabe, 1965.
- [40] E.A. Sales, J. Jove, F. Nectoux, F. Bozon-Verduraz, M.J. Mendes, 1996. *ISIAME 96 Hyperfine Interactions* 114:1, 1996.
- [41] I.M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen, W.M.H. Sachtler. *J. Catal.*, 63:119, 1980.
- [42] R. Burch. *J.Catal.*, 71:348, 1981.
- [43] B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foger. *J. Catal.*, 88:466, 1984.
- [44] H. Berndt, H. Mehner, P. Claus. *Chem.-Ing.-Techn.*, 67:1332, 1995.
- [45] P. Claus. *Topics in Catalysis*, 5:51, 1998.
- [46] S. Leviness, V. Nair, A.H. Weiss, H. Schay, L. Guzci. *J.Mol.Catal.*, 25:131, 1984.
- [47] A. Malinowski, W. Juszczuk, D. Lomot, Z. Karpinski. *Polish J.Chem.*, 69:308, 1995.
- [48] K.I. Choi, M.A. Vannice. *J.Catal.*, 131:36, 1991.
- [49] C.A. Leon y Leoy, M.A. Vannice. *Appl.Catal.*, 69:305, 1991.
- [50] J. Batista, A. Pintar, M. Ceh. *Catal.Lett.*, 43:79, 1997.

- [51] A.M. Venezia, L.F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, L. Guzzi. *J.Catal.*, 182:449, 1999.
- [52] A. Pintar, J. Batista, I. Areon, A. Kodre. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 118:127, 1998.
- [53] L. Zhu, K.S. Liang, B. Zhang, J.S. Bradley, A.E. DePristo. *J.Catal.*, 167:412, 1997.
- [54] Z. Bodnar, T. Mallat, J. Preto. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 63:459, 1991.
- [55] C.A. Leon y Leoy, M.A. Vannice. *Appl.Catal.*, 69:291, 1991.
- [56] B.H. Sakakini, A.S. Verbrugge. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, 93(8):1637, 1997.
- [57] S. Hörold. Dissertation, TU Braunschweig, 1995.
- [58] V.D. Stytsenko. *Appl.Catal.A:General*, 126:1, 1995.
- [59] J.P. Candy, O.A. Ferretti, G. Mabilon, J.P. Bournonville, A. El Mansour, J.M. Bassett, G. Martino. *J.Catal.*, 112:210, 1988.
- [60] O.A. Ferretti, L.C. Bettega de Pauli, J.P. Candy, G. Mabilon, J.P. Bournonville. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 31:713, 1987.
- [61] B. Didillon, A. El Mansour, J.P. Candy, J.P. Bournonville, J.M. Basset. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 59:137, 1991.
- [62] O.A. Ferretti, C. Lucas, J.P. Candy, J.M. Basset, B. Didillon, F. Le Peltier. *J.Mol.Catal.A:Chem.*, 103:125, 1995.
- [63] M. Agnelli, P. Louessard, A. El Mansour, J.P. Candy, J.P. Bournonville, J.M. Basset. *Catal. Today*, 6:63, 1989.
- [64] B. Didillon, C. Houtman, T. Shay, J.P. Candy, J.M. Basset. *J.Am.Chem.Soc.*, 115:9380, 1993.
- [65] J.L. Margitfalvi, I. Borbath, E. Tfirst, A. Tompos. *Catal. Today*, 43:29, 1998.
- [66] J. Daum. Dissertation, TU Braunschweig, in Vorbereitung.

- [67] P.Gallezot, C. Leclercq in: B. Imelik, J.C. Vedrine. *Catalyst Characterization*. Plenum Press, New York, 1. Ausgabe, 1994.
- [68] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogenous Catalysis, Vol. 2*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1997.
- [69] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B. McNicol. *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 24(2):233, 1982.
- [70] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. de Baas, S.C. Kloet, J.W. Jenkins. *J. Catal.*, 37:424, 1975.
- [71] D.A.M. Monti, A. Baiker. *J.Catal.*, 83:323, 1983.
- [72] H. Lieske, G. Lietz, W. Hanke, J. Völter. *Z.anorg.allg.Chem.*, 527:135, 1985.
- [73] H. Knözinger in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogenous Catalysis, Vol. 2*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1997, 685.
- [74] R. Liu, B. Tesche, H. Knözinger. *J.Catal.*, 129:402, 1991.
- [75] P.C. Aben. *J.Catal.*, 10:224, 1968.
- [76] K. Levsen in: B. Schröder, J.Rudolph. *Physikalische Methoden in der Chemie*. VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1985.
- [77] M. Vaarkamp, D.C. Koningsberger in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogenous Catalysis, Vol. 2*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1997.
- [78] P.L. Hansen, A.M. Molenbroek, A.V. Ruban. *J.Phys.Chem. B*, 101:1861, 1997.
- [79] M. Tischer, I. Mönnich, L. Tröger, H. Berndt. *HASYLAB Jahresbericht*, 1998.
- [80] H. Stroppe. *Physik für Studenten der Naturwissenschaften*. Carl Hanser Verlag, München, 8. Ausgabe, 1990.
- [81] P. Gütlich in: B. Schröder, J.Rudolph. *Physikalische Methoden in der Chemie*. VCH, Weinheim, 1. Ausgabe, 1985.
- [82] L. Guzzi, K. Matusek, M. Eszterle. *J. Catal.*, 60:121, 1974.



- [83] M.C. Hobson Jr., S.L. Goresh, G.P. Kare. *J.Catal.*, 142:641, 1993.
- [84] J.M.M. Millet, J. Toyir, B. Didillon, J.P. Candy, C. Nedez, J.M. Basset. *Hyperfine Interactions*, 108:477, 1997.
- [85] J.R. Anderson, K.C. Pratt. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Academic Press, Sydney, 1985.
- [86] K.-H. Näser, D. Lempe, O. Regen. *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 18. Ausgabe, 1988.
- [87] J.A. Szymura. *Revue Roumaine de Chimie*, 28:597, 1983.
- [88] A. Zecchina, F. Guglielminotti, A. Bossi, M. Camia. *J. Catal.*, 74:255, 1982.
- [89] W. Zou, R.D. Gonzales. *Catal. Lett.*, 12:73, 1992.
- [90] C.L.M. Joyal, J.B. Butt. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 83(9):2757, 1987.
- [91] V. Ragaini, R. Giannantonio, P. Magni, L. Lucarelli, G. Leofanti. *J.Catal.*, 146:116, 1994.
- [92] A. Agnelli, J.P. Candy, J.M. Basset, J.P. Bournonville, O.A. Ferretti. *J. Catal.*, 121:236, 1990.
- [93] H. Lieske, J. Völter. *J.Catal.*, 90:96, 1984.
- [94] R.K. Nandi, P. Georgopoulos, J.B. Cohen, J.B. Butt, R.L. Burwell. *J.Catal.*, 77:421, 1987.
- [95] C. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallchemie*. Teubner, Stuttgart, 3. Ausgabe, 1993.
- [96] G. Blyholder. *J.Phys.Chem.*, 68:2772, 1964.
- [97] M.C. Schoenmaker-Stolk, J.W. Verwijs, J.J.F. Scholten. *Appl.Catal.*, 30:339, 1987.
- [98] A. Auroux in: B. Imelik, J.C. Vedrine. *Catalyst Characterization*. Plenum Press, New York, 1. Ausgabe, 1994.

- [99] J.L.G. Fierro. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 57B:67, 1990.
- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Ausgabe, 1987.
- [101] V. Ponec, G.C. Bond. Catalysis by metals and alloys. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 95, 1995.
- [102] R.J.H. Clark, R.E. Chester. *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 5. Heyden, London, 1978.
- [103] F.J.C.M. Toolenaar, F. Stoop, V. Ponec. *J. Catal.*, 82:1, 1983.
- [104] F. Skoda, M.P. Astier, G.M. Pajonk, M. Primet. *Catal.Lett.*, 29:159, 1994.
- [105] U. Prüße. Dissertation, TU Braunschweig, 1999.
- [106] A. Pintar, T. Kajiuchi. *Acta Chim. Slovenica*, 42(4):431, 1995.
- [107] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi. *Appl.Catal.B: Environmental*, 11:81, 1996.
- [108] A. Pintar, M. Setinc, J. Levec. *J.Catal.*, 174:72, 1998.
- [109] H. Haertner. *Kontakte*, 1:3, 1980.
- [110] T. Tacke. Dissertation, TU Braunschweig, 1991.
- [111] S. Hörold, K.-D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell. *Catal. Today*, 17:21, 1993.
- [112] M. Hähnlein, U. Prüße, J. Daum, V. Morawski, M. Kröger, M. Schröder, M. Schnabel, K.-D. Vorlop. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 118:99, 1998.
- [113] T. Wilke. Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1988.
- [114] S.S. Goyal, D.W. Rains, R.C. Huffaker. *Anal.Chem.*, 60:175, 1988.
- [115] G. Strukul, F. Pinna, M. Marella, L. Meregalli, M. Tomaselli. *Catal. Today*, 27:209, 1996.
- [116] J. Wärna, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula. *Chem. Eng. Sci.*, 49(24):5763, 1994.
- [117] M. Hähnlein. Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1995.

## Danksagung

Bei meinen Betreuern am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Prof. Dr. B. Lücke und Dr. H. Berndt, möchte ich mich für die Anregungen, stete Diskussionsbereitschaft und Aufmerksamkeit besonders und herzlich bedanken.

Für die Übernahme der Gutachten möchte ich mich bei appl. Prof. Dr. A. Brehm und Prof. F. Rößner von der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg und Prof. Dr. K.-D. Vorlop von der TU Braunschweig bedanken.

Vom Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. möchte ich Frau Dr. M.-M. Pohl für die Erstellung der TEM-Aufnahmen und Herrn Dr. P. Druska für die XPS-Messungen freundlich danken.

Mein Dank gebührt auch Frau S. Evert und Frau K. Struve, die mir während der gesamten Zeit mit Rat und Tat bei den Durchführungen der TPR-, CO- und H<sub>2</sub>-Experimente zur Seite standen. Ebenso herzlich möchte ich mich bei Dr. G. Zeehl für das DSC-Auswerteprogramm sowie Frau U. Wolf für die Aufnahme der vielen FTIR-Spektren und bei Frau M. Hoedt für die HPLC-Messungen bedanken.

Mein Dank gilt Herrn Dr. U. Prüße, Herrn Dr. M. Hähnlein und Herrn Dipl.-Chem. J. Daum von der FAL Braunschweig für die Unterstützung bei den katalytischen Testungen und den sehr wertvollen Diskussionen. Bei Dr. M. Hähnlein möchte ich mich herzlich für katalytische Testungen bedanken.

Für die Messungen, Auswertungen sowie den anregenden Diskussionen möchte ich den Herren Dr. M. Menzel und Dr. H. Mehner von der BAM Berlin-Adlershof danken.

Den Herren Dr. M. Tischer und Dr. L. Tröger vom HASYLAB am DESY Hamburg möchte ich sehr herzlich für die Aufnahme der XAFS-Spektren sowie deren komplizierte Auswertung danken.

Meinen besonderen Dank möchte ich Dirk aussprechen, der mir mit seiner Liebe eine sehr wichtige Stütze bei der Erstellung dieser Arbeit war, ebenso meinen Eltern.

## Lebenslauf

geboren am / in 6. Februar 1969 in Oldenburg (Oldb.)  
 Familienstand ledig  
 Staatsangehörigkeit deutsch

### Schulbildung

1975 - 1979 Grundschule auf der Wunderburg, Oldenburg  
 1979 - 1981 Orientierungsstufe Osternburg, Oldenburg  
 1981 - 1983 Cäcilien-schule, Oldenburg  
 1983 - 1985 Realschule Osternburg, Oldenburg  
 1985 - 1988 Liebfrauenschule, Oldenburg

### Studium

1988 - 1990 Studium an der Fachhochschule Ostfriesland  
 Studiengang Chemietechnik  
 1990 - 1995 Studium an der Universität Oldenburg  
 Studiengang Diplom-Chemie  
 2/1995 - 11/1995 Diplomarbeit "Messung und Modellierung von  
 Mehrkomponentenadsorptionsgleichgewichten an  
 dealuminierten Y-Zeolithen"

### Beruflicher Werdegang

12/1995 - 8/1998 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Braunschweig  
 im BMBF-Verbundprojekt "Wasseraufbereitung mittels  
 Metallträgerkatalysatoren"  
 11/1995 - 2/1999 Arbeitsort Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.  
 seit 5/1999 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Angewandte Chemie  
 Berlin-Adlershof e.V. im DFG-Projekt "Funktionalisierung der  
 inneren Oberfläche von MCM-41 durch oxidische Cluster des Chroms  
 und Verwendung als Redoxkatalysator"

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

Oldenburg, 3. Januar 2000