

Aufklärung von Struktur-
Eigenschaftswchselwirkungen von
nanopartikelbasierenden Pd-Ag-Katalysatoren bei
der selektiven Hydrierung von Acetylen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Herrn M.Sc. Sven Scholz
geb. am 23.10.1989 in Elsterwerda

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn

2. Gutachter: Prof. Dr. Dirk Enke

Tag der öffentlichen Verteidigung: 8. Juni 2021

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn für die Betreuung dieser wissenschaftlichen Arbeit bedanken. Durch seine Bereitschaft diese außeruniversitär angefertigte Dissertation zu begutachten und die mir überlassene Gestaltungsfreiheit des industrienahen Themas legte er den Grundstein für diese Arbeit. Hervorheben möchte ich dabei seine freundliche Art und die große Geduld, die er mir in den vergangenen Jahren entgegenbrachte.

Einen besonderen Dank richte ich an alle meine Kollegen von Shell Catalysts & Technologies Leuna GmbH und insbesondere meinen Kollegen im Forschungsbereich für das kollegiale Zusammenarbeiten, die Zuarbeit im Bereich Analytik und katalytische Testung, das großartige Arbeitsklima, die moralische Unterstützung durchzuhalten und die Freude im Promotions- und Arbeitsalltag. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Dr. Andreas Klemt für die Bereitstellung des Themas und der Doktorandenstelle sowie das entgegengebrachte Vertrauen. Andreas stand mir als Mentor und Vorgesetzter stets mit Rat und Tat zur Seite. Gar nicht genug danken, kann ich Tobias Herzfeld für die intensive Betreuung meiner Promotionsarbeit. Tobias hat mir bei der Einarbeitung und der praktischen Arbeit geholfen, lieferte mir viele Denkansätze, stand für unzählige wissenschaftliche Gespräche bereit und hat zudem diese Dissertation umfanglich Korrektur gelesen. Auch schätze ich seine angenehme menschliche Art.

Weiteren Dank möchte ich Prof. Dr. Alfred Blume und Dr. Andreas Kerth für die Ermöglichung der Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung und Diskussionen zum Verhalten von Mizellaggregaten aussprechen. Auch danke ich Dr. Daniel Teichmann, Dr. Frank Böhme, Dr. Jens Schneider, Dr. Peter Naumann und meinen Eltern für viele wissenschaftliche und motivierende Gespräche sowie das Korrekturlesen der Dissertation.

Letztlich besteht das Leben nicht nur aus wissenschaftlicher Arbeit, sodass ein riesiger Dank meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden gilt. Eure Unterstützung hat mir stets den Rückhalt, die Lebensfreude und das nötige Durchhaltevermögen während des Studiums und der Promotion gegeben.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	II
Inhaltsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
1.1. Selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethen	1
1.2. Silberpromotierte Palladiumkatalysatoren	1
1.3. Zielstellung der Dissertation	2
2. Theoretischer Teil	3
2.1. Ethen als Grundchemikalie	3
2.2. Selektive Hydrierung von Acetylen	5
2.2.1. Industrielle Prozesse	5
2.2.2. Reaktionen und Mechanismen der selektiven Hydrierung von Acetylen	8
2.3. Katalysatoren zur Selektivhydrierung	15
2.3.1. Pd-Katalysatoren	15
2.3.2. Pd-Ag-Katalysatoren	19
2.3.2.1. Übersicht	19
2.3.2.2. Herstellung	22
2.3.2.3. Trägersysteme	24
2.3.2.4. Thermische Nachbehandlung und Aktivierung	28
2.3.3. Weitere multimetallische Pd-Katalysatoren	32
2.3.4. Pd-freie Katalysatoren	34
2.4. Präparation von Edelmetallnanopartikeln mithilfe von Mizellen	35
3. Experimenteller Teil	38
3.1. Herstellung von Pd-Ag-Katalysatoren – Standardpräparation	38
3.1.1. Präparation einer bimetallischen Nanopartikeldispersion	39
3.1.2. Trängung der Dispersion auf poröse Formkörper	40
3.1.3. Thermische Nachbehandlung des Tränggutes	41
3.2. Charakterisierungsmethoden	42
3.2.1. CO-Chemisorption	42

Inhaltsverzeichnis

3.2.2. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR).....	43
3.2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	44
3.2.4. Röntgenbeugung (XRD) - Phasenanalyse	44
3.2.5. Dynamische Lichtstreuung (DLS)	44
3.2.6. Schüttdichtebestimmung.....	45
3.2.7. Wasserporenvolumen.....	45
3.2.8. Zentrifugieren der Nanopartikeldispersion.....	45
3.2.9. Bestimmung des Trockenrückstandes	46
3.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	46
3.3.1. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	46
3.3.2. Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA)	47
3.4. Katalytische Testung – Selektivhydrierung von Acetylen.....	48
3.4.1. Bench Top Reactor System (BTRS)	48
3.4.2. Katalysatortyp 1 – oxidiertes Katalysator	51
3.4.3. Katalysatortyp 2 – Regeneration eines gebrauchten Katalysators	51
3.4.4. Katalysatortyp 3 – simulierte Regeneration eines frischen Katalysators.....	52
3.4.5. Katalysatortyp 4 – Reduktion eines frischen Katalysators	52
4. Auswertung und Diskussion	53
4.1. Präparation der Nanopartikeldispersion	53
4.1.1. Pd:Ag-Verhältnis.....	53
4.1.2. Pd:Ag-Metallgehalt	60
4.1.3. Natriumdodecylsulfat-Konzentration	61
4.1.4. Temperatur beim Erhitzen der Nanopartikeldispersion.....	62
4.1.5. Dauer des Erhitzens der Nanopartikeldispersion	64
4.1.6. Nanopartikelabtrennung durch Zentrifugieren	68
4.2. Tränkung auf poröse Formkörper.....	69
4.2.1. Tränkvolumen.....	69
4.2.2. pH-Wert der Tränklösung.....	70
4.2.3. Selektive Abscheidung der Metallnanopartikel aus überstehender Tränklösung ..	71
4.3. Thermische Nachbehandlung des Tränkgutes	73

Inhaltsverzeichnis

4.3.1. Trocknung.....	73
4.3.2. Kalzinierung unter Luft.....	74
4.3.3. Reduktive Nachbehandlung.....	78
4.3.4. Inerte Nachbehandlung.....	82
4.3.5. Waschen des Katalysators	84
4.4. Mechanismus der mizellstabilisierten Nanopartikelbildung und -abscheidung.....	85
4.5. Katalyse – selektive Acetylenhydrierung unter C_2 <i>tail end</i> -Bedingungen	89
4.5.1. Katalysatortyp 1 – Oxidierter Katalysator	89
4.5.2. Katalysatortyp 2 – Regeneration eines gebrauchten Katalysators	92
4.5.3. Katalysatortyp 3 – simulierte Regeneration eines frischen Katalysators.....	97
4.5.4. Katalysatortyp 4 – Reduzierter Katalysator	98
4.5.5. Katalytische Langzeittestungen	100
4.5.6. Grünölbildung	101
4.6. Phasenverhalten von bimetallic Pd-Ag-Nanopartikeln	103
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	107
Literaturverzeichnis.....	110
Index- und Abkürzungsverzeichnis	115
Abbildungsverzeichnis	117
Tabellenverzeichnis.....	122
Anhang A – Katalysatorenübersicht	123
A 1 Präparation einer bimetallic Nanopartikeldispersion	123
A 2 Tränkung der Dispersion auf poröse Formkörper	124
A 3 Thermische Nachbehandlung des Tränkgutes	125
A 4 Katalytische Testung.....	126
Lebenslauf.....	127
Veröffentlichungen	128
Eidesstattliche Versicherung.....	129

1. Einleitung

1.1. Selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethen

Ethen gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien der Welt und wird mit 146 Mio. Tonnen pro Jahr hergestellt. Prognosen sagen voraus, dass die jährliche Ethenproduktion um drei bis vier Prozent steigen wird.^[1] Zum Großteil wird Ethen durch Steamcracken von Naphtha (leichte Benzinfraktion) gewonnen. Aus Steamcrackern stammende ethenreiche Produktgemische enthalten bis zu zwei Volumenprozent Acetylen. Da Acetylen maßgeblich Reaktionen bei der Weiterverarbeitung von Ethen stört (z.B. Polymerisation zu Polyethylen), muss der Acetylen-Anteil auf unter 1 ppmv reduziert werden. Hierfür bietet sich die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethen an, wobei die größte Bedeutung der Hydrierung des reinen C₂-Schnittes zukommt – C₂ *tail end*-Hydrierung genannt. Neben der Reduzierung des Acetylenanteils wird gleichzeitig der Ethenanteil im Produktstrom erhöht. Die totale Hydrierung von Acetylen zu Ethan gilt es ebenso zu verhindern, wie die Hydrierung des im Überschuss vorliegenden Ethens zu Ethan, da Ethen das höherwertige Produkt ist.^[2, 3]

1.2. Silberpromotierte Palladiumkatalysatoren

Das Edukt Acetylen möglichst selektiv und vollständig zum Produkt Ethen umzusetzen, welches bereits im Überschuss vorliegt, erfordert zwingend den Einsatz eines hochselektiven Katalysators. Hierbei haben sich in den letzten Jahrzehnten Palladium-Silber-Trägerkatalysatoren in der Industrie sowie der Forschung durchgesetzt.^[3] Das aktive Zentrum stellt hier Palladium dar, welches das aktivste Metall für die Selektivhydrierung von Acetylen ist. Unpromotiertes Palladium ist jedoch zu unselektiv und unterliegt einer raschen Katalysatordeaktivierung, weshalb Silber als Promotor hinzugefügt wird. Silber hingegen ist inaktiv und bewirkt durch die Verdünnung der Palladiumoberfläche eine Selektivitätssteigerung bei verringerter Aktivität.^[4] Problematisch ist neben dem Erreichen hoher Ethenselektivitäten die starke Oligomerisierungsneigung von Acetylen, wodurch sich C₄-Produkte bis hin zu langkettigen Kohlenwasserstoffen – dem sogenannten Grünöl – am Aktivzentrum bilden und ablagern. Folglich kommt es zu einer unselektiven und deaktivierenden Verkokung, sodass die Standzeit des Katalysators selten über ein Jahr hinausgeht und eine Regeneration bzw. Reaktivierung des Katalysators notwendig wird. Deswegen stellen die Langzeitstabilität sowie die Regenerierbarkeit wichtige Qualitätskriterien für den Katalysator dar.^[3, 5]

1.3. Zielstellung der Dissertation

Die Neuentwicklung eines nanopartikelbasierenden Palladium-Silber-Trägerkatalysators für die Selektivhydrierung unter C_2 *tail end*-Bedingungen und dessen systematische Untersuchung stellen die Motivation dieser Arbeit dar. Weiterhin besteht das Ziel grundlegende Erkenntnisse über die thermische Behandlung industrieller Katalysatoren für die Selektivhydrierung zu gewinnen. Der zu entwickelnde Katalysator soll einen etablierten, industriellen Referenzkatalysator, welcher ein promotierter Palladium-Trägerkatalysator mit 0,035 Ma.-% Palladium ist, in seiner katalytischen Leistungsfähigkeit signifikant übertreffen. Dabei muss der Katalysator möglichst einfach und günstig unter großtechnischen Bedingungen herzustellen sein sowie Flexibilität bei der Präparation bieten, um als Untersuchungsmaterial für Palladium-Silber-Trägerkatalysatoren zu dienen.

Um die Promotierung der Palladiumaktivzentren durch Silber sicherzustellen, liegt der Fokus der Entwicklung auf der Verknüpfung von Palladium und Silber in bimetallic Nanopartikeln, welche durch bifunktionelle Mizellen erzeugt werden. Hierbei handelt es sich um eine modifizierte Synthese von Yang et al.^[6], bei der Natriumdodecylsulfat (SDS) als Stabilisator und Reduktionsmittel dient und eine trinkbare, wässrige Dispersion entsteht. Diese kolloidale Dispersion wird auf zylindrische, industrielle Aluminiumoxid-Formlinge aufgetragen und das Tränkgut thermisch nachbehandelt.

Somit ergibt sich eine dreistufige Katalysatorherstellung, bei der ausgehend von einer Standardpräparation in jeder Stufe Präparationsparameter systematisch variiert und untersucht werden. Neben physikalisch-chemischen Charakterisierungsmethoden kommen ebenfalls elektronenmikroskopische Untersuchungen der Katalysatoren zum Einsatz. Basierend auf den Voruntersuchungen werden einige Katalysatoren unter industrienahen Bedingungen gegen den industriellen Referenzkatalysator katalytisch getestet, wobei neben dem Langzeitverhalten bei Testzeiten von bis zu 22 Tagen die Bewertung der katalytischen Performance in Abhängigkeit von der vorherigen thermischen Nachbehandlung im Vordergrund steht. Des Weiteren sollen der Mechanismus der mizellstabilisierten Nanopartikelbildung und -abscheidung sowie das Phasenverhalten der bimetallic Edelmetallnanopartikel auf dem Katalysator beleuchtet werden.

2. Theoretischer Teil

2.1. Ethen als Grundchemikalie

Ethen als meist erzeugte organische Grundchemikalie besitzt eine Vielzahl wirtschaftlich und technologisch bedeutsamer Folgeprodukte wie z. B. Polyethylen, Ethylenoxid oder Styrol. Allein die Herstellung von Polyethylen (PE) verbraucht derzeit 62 % der weltweiten Ethenproduktion, gefolgt von Ethylenoxid mit 15 %, welches zu Ethylenglykol und Polyethylenterephthalat (PET) weiterverarbeitet wird, und Ethandichlorid als Vorläufer von Polyvinylchlorid (PVC) mit 9 %.^[7] Schätzungen gehen aufgrund der steigenden Nachfrage nach Kunststoffen wie PE, PET und PVC von einer bis zu 4 %igen, jährlichen Steigerungsrate aus, sodass die Weltjahresproduktion auf 200 Mio. Tonnen Ethen im Jahr 2025 steigen wird.^[1]

Das produzierte Ethen stammt mehrheitlich aus thermischen Spaltprozessen (Cracken) bzw. der Mitteltemperaturpyrolyse, wobei im europäischen und asiatischen Raum eher leicht siedende Erdölfraktionen wie Naphtha (30 – 220 °C) eingesetzt werden. In amerikanischen und arabischen Crackern werden zumeist Gemische aus Ethan, Propan und Butan verwendet. Global gesehen stammt Ethen zu 44 % aus Naphtha und zu 50 % aus Ethan/Propan/Butan.^[1] Weitere technische Ethenquellen sind die Dehydrierung von Ethan, die Umsetzung von Methanol aus Synthesegas und die Dehydratisierung von Ethanol (aus Bioethanolproduktion).

Das thermische Spalten von Naphtha erfolgt in sogenannten Steamcrackern (Abb. 1). Dort wird Naphtha zusammen mit Wasserdampf in der Konvektionszone des Steamcrackerofens auf etwa 600 °C vorgeheizt und anschließend im Ofen auf 800 bis 900 °C gebracht, wodurch das Naphtha unter Bildung von Radikalen gespalten wird.^[8, 9]

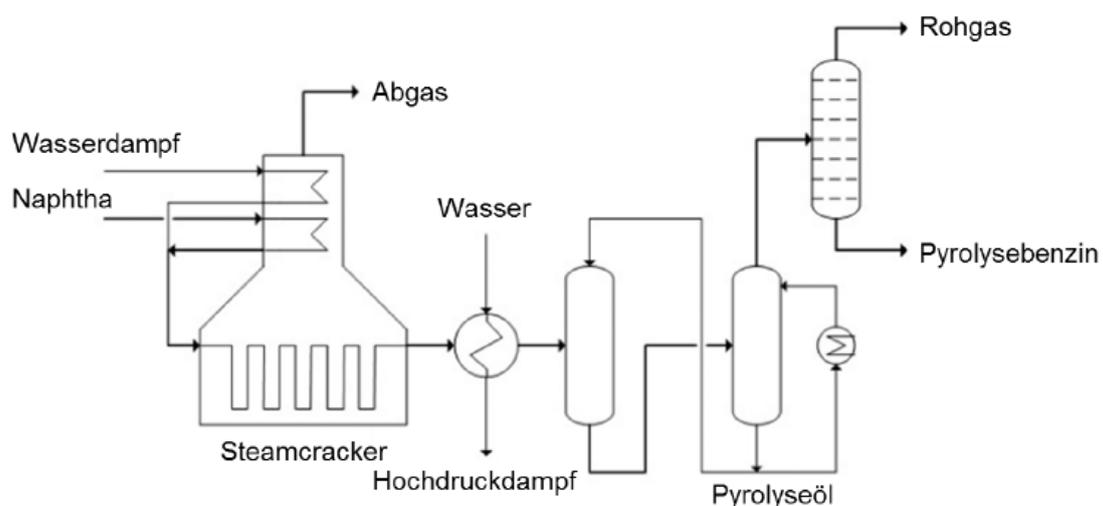


Abb. 1: Verfahrensfließbild eines Naphtha-Streamcrackers^[8]

Theoretischer Teil

Die Wasserdampfeinspeisung führt zu einer Partialdruckerniedrigung der organischen Bestandteile, wodurch Polymerisationen des Naphthas sowie Koks- und Teerbildung in den Reaktorrohren minimiert werden. Die Spalttemperaturen von über 750 °C sind nötig, damit die freie Bildungsenthalpie $\Delta_B G$ von Ethen kleiner als die des Ethans wird. Die Bildung von Ethen ist dann gegenüber Acetylen und Ethan thermodynamisch begünstigt. Da jedoch die Spaltung der Kohlenwasserstoffe in ihre Elemente C und H thermodynamisch noch günstiger ist und insbesondere entstandene Alkene wie Ethen sehr reaktiv sind, muss die Reaktionszeit sehr kurz sein. Die Verweilzeit des Naphthas in der Heizzone des Steamcrackers beträgt deshalb maximal 0,5 s, beim Ultrakurzzeit-Cracken unter 0,3 s. Mit höherer Temperatur und kürzerer Verweilzeit nimmt die Crackschärfe zu, was den Anteil an gewünschtem Ethen im Spaltgas erhöht.^[8, 9] So kommen Naphtha-Streamcracker auf bis zu 31 % Ethenausbeute, während die Ethenausbeute von Ethan gespeisten Crackern sogar bei bis zu 78 % liegt.^[1]

Nach dem Austritt des Spaltgases aus dem Ofen wird es binnen 0,1 s in einem Wasserquencher auf 400 °C heruntergekühlt, wobei eine erhebliche Menge Hochdruckdampf generiert wird. Im Anschluss wird das Gas in einem Ölquencher auf 200 °C weiter gekühlt und das Quenchöl mitsamt gebildetem Pyrolyseöl in einer folgenden Waschkolonne rückgewonnen. Das 100 °C heiße Kopfprodukt der Waschkolonne wird in einer weiteren Kolonne in ethenreiches Rohgas und Pyrolysebenzin, welches aufgrund seines hohen Aromatenanteils zur Benzol- und Toluolgewinnung dient, getrennt.^[9] Wie in Abb. 2 zu sehen ist, setzt sich der Produktstrom des Steamcrackers typischerweise aus 28 Vol.-% Pyrolysebenzin und 72 Vol.-% Rohgas zusammen. Neben Ethen mit 30 Vol.-% treten vor allem Methan und Propen mit 15 bzw. 14 Vol.-% als gasförmige Produkte auf.^[9]

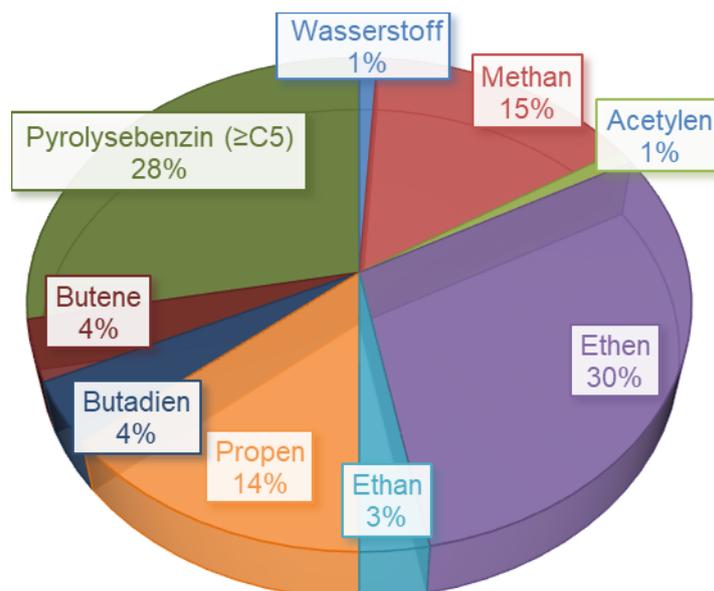


Abb. 2: Zusammensetzung des Spaltgases eines Naphtha-Streamcrackers (in Vol.-%)^[9]

Mit einer hohen Crackschärfe lässt sich das Verhältnis von Propen zu Ethen verringern oder, je nach Bedarf an Olefinen, mit niedriger Crackschärfe erhöhen. Propen wird nach der Abtrennung aus dem gereinigten Rohgas (siehe Abb. 3) beispielsweise für die Polymerisation zu Polypropylen verwendet und stellt mit 100 Mio. Tonnen Jahresproduktion (2016) das zweitwichtigste Wertprodukt des Steamcrackens dar.^[1] Das entstehende Methan wird zusammen mit Wasserstoff hauptsächlich zur Befeuerung des Steamcrackerofens verwendet. Problematisch ist der Anteil an Acetylen von bis zu 2 Vol.-% im Rohgas, weil Acetylen bei der Weiterverwendung des Ethens als Katalysatorgift fungiert und deshalb aus dem Ethenstrom entfernt werden muss. Denn Acetylen reagiert relativ leicht mit metallischen Aktivzentren zu explosiven Metallacetylen und führt neben der Deaktivierung des Katalysators zu unerwünschten oligomeren Nebenprodukten und Kettenabbrüchen bei Polymerisationen des Ethens (z.B. zu Polyethylen). Daher haben Polymerisationsanlagen als Hauptabnehmer von Ethen Spezifikationsanforderungen von kleiner 1 ppmv Acetylen.^[3]

Die Beseitigung von Acetylen aus dem Ethenstrom kann über drei Verfahren erfolgen.^[9] Die erste Möglichkeit besteht in einer Tieftemperaturrektifikation, bei der Acetylen bei etwa -80 °C und erhöhtem Druck als Sumpfprodukt aus der Destillation des C₂-Schnittes anfallen würde. Reines Acetylen neigt jedoch zum explosionsartigen Selbstzerfall, sodass dieses Verfahren aus sicherheitstechnischen Gründen heute nicht mehr durchgeführt wird. Bei dem zweiten Verfahren handelt es sich um die Extraktion des Acetylen, welche derzeit in 19 Anlagen weltweit Anwendung findet. Mittels geeigneter Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon, Methanol, Acetylaceton oder Dimethylformamid wird Acetylen selektiv ausgewaschen. Allerdings bereiten die Rückgewinnung der Lösungsmittel sowie deren gesundheitliche Gefahren und die Polymerbildung an den Reaktorwänden Probleme. Etabliert hat sich deswegen der dritte Prozess mit 252 Anlagen weltweit, die Selektivhydrierung von Acetylen.^[3] Dabei wird Acetylen entgegen der ersten beiden Verfahren nicht in Reinform erhalten, sondern im Beisein von Ethen an einem Katalysator selektiv hydriert. Dies erhöht die Ethenausbeute des Gesamtprozesses.

2.2. Selektive Hydrierung von Acetylen

2.2.1. Industrielle Prozesse

Zur katalytischen Beseitigung des Acetylen aus dem Rohgas existieren drei Möglichkeiten der Selektivhydrierung: die Hydrierung des Rohgases, die *front end*-Hydrierung und die *tail end*-Hydrierung. Die *tail end*-Hydrierung ist mit 174 Anlagen weltweit am meisten vertreten, gefolgt von der *front end*-Hydrierung mit 69 und der Rohgas-Hydrierung mit 9 Anlagen.^[3] Sie unterscheiden sich in der Positionierung des Hydrierreaktors und damit in der Zusammensetzung des Feeds. Ein allgemeines Fließbild zur Aufarbeitung des Steamcracker-Rohgases bis zum Ethen zeigt Abb. 3.

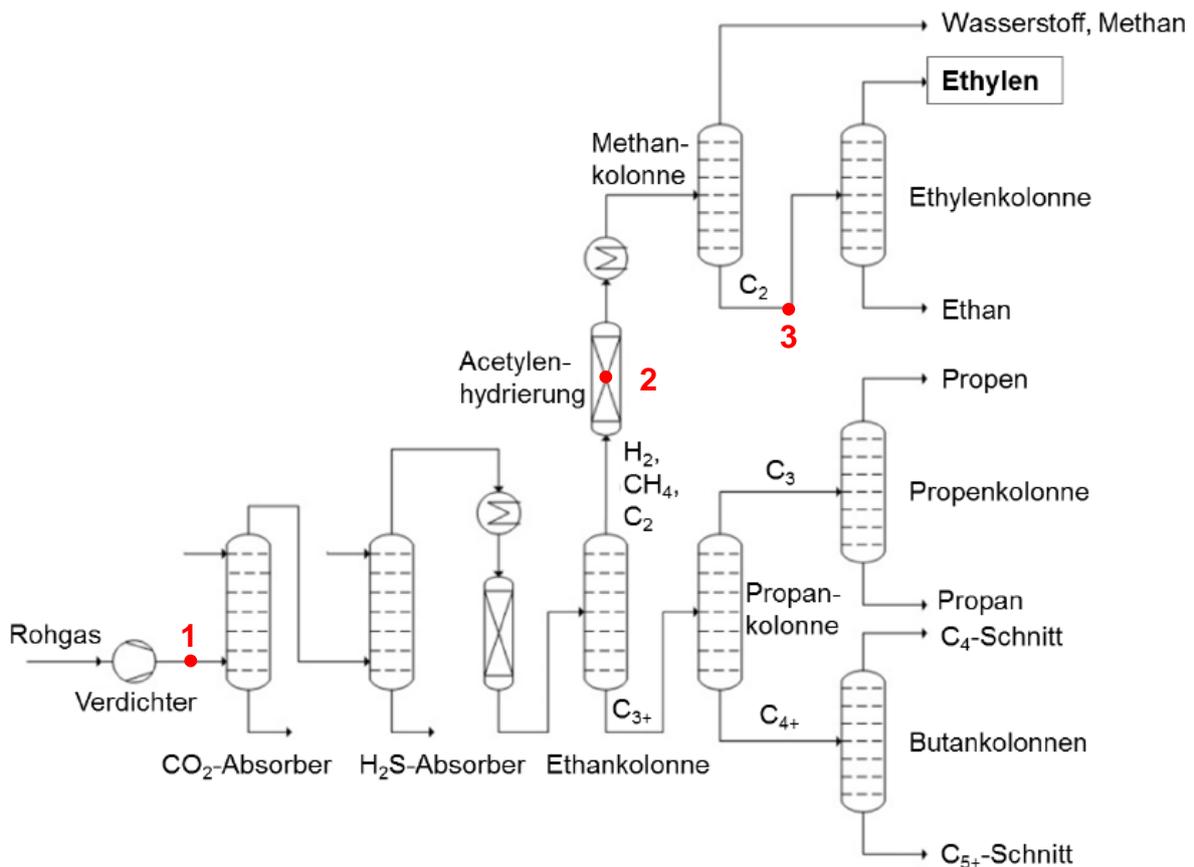


Abb. 3: Fließbild zur Aufarbeitung des Steamcracker-Rohgases bis zum Ethen^[8], Positionen der (1) Rohgashydrierung, (2) *front end*-Hydrierung, (3) *tail end*-Hydrierung

Zunächst wird das aus dem Steamcracker stammende Rohgas auf 35 bar komprimiert. An dieser Stelle (1 in Abb. 3) kann bereits die Rohgashydrierung erfolgen, welche vor allem bei stark schwefelhaltigen Feeds genutzt wird. Zum Einsatz kommen Nickelkatalysatoren, welche Schwefelvergiftungen durch ihre hohe Masse an Aktivkomponente tolerieren, jedoch bezüglich der Reaktion vergleichsweise unselektiv sind und zu einer starken Polymerbildung mit resultierender Katalysatordeaktivierung neigen. Dann folgt die Sauergaswäsche, welche CO₂ und H₂S vollständig entfernt, und die Trocknung des Gasstromes über Molekularsieben zur Entfernung von Wasser. Wurde bis hierhin keine Rohgashydrierung durchgeführt, gibt es an dieser Position zwei verschiedene Varianten je nachdem, ob die Hydrierung am vorderen Ende (*front end*) oder am hinteren Ende (*tail end*) der Ethenaufarbeitung erfolgt.^[8, 9]

Trennt man über eine Ethankolonne von dem getrockneten Rohgas den C₃₊/C₄₊-Schnitt ab, lässt sich an dieser Position (2 in Abb. 3) die *front end*-Hydrierung durchführen. Im Gasstrom befinden sich der C₂-Schnitt (und in einigen Anlagen auch der C₃-Schnitt) sowie Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffmonoxid, wobei im Überschuss an Wasserstoff mit einem Anteil von bis zu 35 mol-% gearbeitet wird. Die Abwesenheit von Schwefelkomponenten macht hier den Einsatz von selektiveren Palladiumkatalysatoren möglich.^[3] Da der Wasserstoffüberschuss die Weiterreaktion von Ethen zu Ethan begünstigt und das Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis nicht

Theoretischer Teil

steuerbar ist, erreicht man geringere Selektivitäten im Vergleich zur *tail end*-Selektivhydrierung. Demgegenüber steht der Vorteil, dass die Verkokung bzw. die Bildung von oligomeren Nebenprodukten stark verringert wird und der Katalysator längere Standzeiten absolviert. Zur Verbesserung der Selektivitäten wird Kohlenstoffmonoxid genutzt, welches bereits im Feed vorliegt oder zu dosiert wird. Es vergiftet den Palladiumkatalysator selektiv und hebt die Selektivität durch Verringerung der Hydrieraktivität an. Nach dem *front end*-Hydrierreaktor erfolgt die Aufarbeitung des acetylenfreien Gasstroms analog dem Fließbild in Abb. 3 über eine Methan- und eine Ethylenkolonne.^[8]

Bei Anlagen mit einem *tail end*-Hydrierreaktor (Stelle 3 in Abb. 3) wird das getrocknete Rohgas zunächst in einer Ethankolonne vom C₃₊-Schnitt und anschließend in einer Methankolonne von Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid getrennt. Das Feed eines *tail end*-Hydrierreaktors besteht somit aus dem reinen C₂-Schnitt. Durch die Zugabe von Wasserstoff am Eingang des Hydrierreaktors werden Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisse von 1,2 bis 2,2 zu 1 eingestellt.^[2] Die gezielte Einstellung der Stöchiometrie ermöglicht gegenüber der *front end*-Hydrierung höhere Selektivitäten zu Ethen und eine kontrolliertere Betriebsweise, da Hotspots aufgrund der stark exothermen Hydrierungen vermieden werden. Problematisch ist die hohe Oligomerisierungsneigung von Acetylen, welche bei geringen Überschüssen an Wasserstoff zur starken Verkokung und der einhergehenden Deaktivierung führt.^[3] Trotz hochselektiver promotierter Palladiumkatalysatoren sind die Standzeiten häufig unter einem Jahr, weshalb ein Katalysator während seiner Lebenszeit mehrfach regeneriert wird. Um Ausfallzeiten bei der in situ-Regeneration des Katalysators zu verhindern, werden für die *tail end*-Selektivhydrierung mindestens zwei parallele Reaktoren eingesetzt.^[2]

Das *tail end*-hydrierte Gas wird von gebildeten C₄₊-Bestandteilen befreit und danach Ethan und Ethen voneinander getrennt. Wie auch bei Propan und Propen erfolgt die Trennung mittels Tieftemperaturrektifikation. Während die Alkene ihrer Weiterverwendung zugeführt werden, werden die Alkane in das Feed des Steamcrackers zurückgeführt. Durch die gleichzeitige Hydrierung des C₂- und C₃-Schnittes nach der *front end*-Verfahrensweise werden bereits Propin und sein Isomer Propadien (bis zu 1 Vol.-%) zu Propen umgesetzt.^[2] Bei Naphtha-Steamcrackern ist es nach der *tail end*-Verfahrensweise zusätzlich notwendig eine C₃-Selektivhydrierung durchzuführen, da Propin ähnlich dem Acetylen bei der Folgechemie stört. Sowohl *front end*- als auch *tail end*-Hydrierungen werden mehrheitlich in adiabaten Festbettreaktoren durchgeführt, welche ein bis vier Katalysatorbetten aufweisen und mit Zwischenkühlung arbeiten. Daneben sind auch isotherme Rohrreaktoren verbreitet. Die Betten der Hydrierreaktoren bestehen aus geträgerten Palladiumkatalysatoren (Pellets oder Kugeln im Millimetermaßstab) und arbeiten in Temperaturbereichen von 40 bis 150 °C.^[2]

Theoretischer Teil

Die 7 wesentlichen Reaktionen lassen sich in die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethen (G 1), den unselektiven Hydrierungen von Ethen oder Acetylen zu Ethan (G 2 und G 3) sowie von Acetylen zu C₄-Produkten (G 4, G 5 und G 6) und der Oligomerisierung von Acetylen zu C₆₊-Produkten (G 7) unterteilen.^[3] Die gebildeten C₄-Produkte sind 1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten sowie 1,3-Butadien. Letzteres dient als Oligomerisierungsbaustein zur Bildung von Grünöl (G 7).^[11-13] Grünöl ist ein komplexes Produktgemisch aus Paraffinen, Olefinen, Diolefinen und BTX-Aromaten, welches neben der Verringerung der Selektivität zu einer Deaktivierung des Katalysators durch Blockieren aktiver Zentren führt.^[13, 14] Die unselektiven Hydrierungen senken hingegen nur die Selektivität. Vor allem gilt es die Hydrierung von Ethen (G 2) zu verhindern, da das Wert- und Zielprodukt Ethen im Überschuss vorliegt.

Neben den Reaktionen spielt aber auch die Adsorption und Desorption der Reaktionsgase an den Katalysatoraktivzentren eine wichtige Rolle. Nach Ponec und Bond^[15] ist die Adsorption von Acetylen an Palladium ca. 2000-mal stärker als die Adsorption von Ethen. Somit führt die Bindungsstärke von Acetylen an einer Palladiumoberfläche zu einer thermodynamischen Kontrolle der Selektivität. Auch Untersuchungen von Tamaru^[16] und Bond et al.^[4] zeigen, dass Acetylen erheblich stärker als Ethen an Palladiumoberflächen adsorbiert. Solange Acetylen im Reaktionsgas vorhanden ist, sind die Hydrierung von Acetylen und die Polymerisation zu Grünöl dominant. Erst nach vollständigem Umsatz des Acetylens wird Ethen zu Ethan hydriert. Bei geringen Konzentrationen an Acetylen erzielt man die höchsten Ethenausbeuten, da die Polymerisationen verringert werden. Sheridan^[17] kommt ebenso zu dem Ergebnis, dass Ethen selbst bei hohen Wasserstoffpartialdrücken das Hauptprodukt der Acetylenhydrierung über Palladium ist. Die Ethanbildung wird durch Adsorption des Acetylens unterdrückt, allerdings steigt mit fortschreitender Deaktivierung die Ethanbildung an.

Diese Beobachtung lässt sich mit Ergebnissen von Al-Ammar et al.^[18, 19] erklären. Hier wurde die Adsorption von ¹⁴C-Acetylen und ¹⁴C-Ethen an Palladium, Rhodium und Iridium bei 298 K untersucht, wobei zwei Hydrierzentren festgestellt wurden. Das erste Aktivzentrum befindet sich direkt am Metall und adsorbiert die Reaktionsgase dissoziativ, weshalb Acetylen hier bevorzugt bindet. Das zweite Aktivzentrum liegt auf der Oberfläche der abgelagerten Kohlenwasserstoffe vor, welche mit zunehmender Bildung zur Deaktivierung führen. Hier adsorbieren Ethen und Acetylen unabhängig voneinander, deswegen wird stets aus Ethen auch Ethan gebildet. McGown et al.^[20] postulieren ebenfalls die Existenz mehrerer Aktivzentren. Sie fanden bei der Hydrierung von Acetylen in Gegenwart von Ethen und Kohlenstoffmonoxid, dass die Ethanbildung unabhängig vom Acetylen- und Ethenpartialdruck erfolgt.

Theoretischer Teil

Die Adsorption von Acetylen und Ethen am Katalysator kann dissoziativ und assoziativ erfolgen, weshalb über spektroskopische Methoden eine Reihe von Oberflächenspezies festgestellt wurden (Abb. 5 und Abb. 6).^[12, 21]

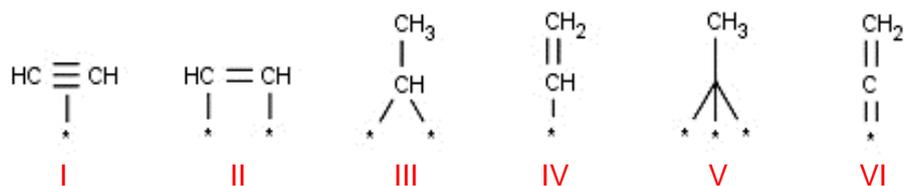


Abb. 5: Adsorbierte Acetylenespezies auf einer Palladiumoberfläche^[21]

Acetylen adsorbiert assoziativ als π -gebundene (I) oder di- σ -gebundene (II) Spezies. Durch die erste Hydrierung der di- σ -gebundenen Form (II) entsteht die Vinylspezies (IV), welche durch Anlagerung eines zweiten Wasserstoffatoms zu Ethen hydriert werden kann. Adsorbiert Acetylen hingegen dissoziativ, wird die Vinylidenspezies (VI) gebildet, die als Vorläufer von Oligomeren und Grünöl diskutiert wird.^[12] Dementgegen berechnen Nakatsuji et al.^[22] quantenchemisch sowie Vincent und Gonzales^[23] per kinetischen Betrachtungen die Vinylidenspezies (VI) als Intermediat der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethen. Die Ethyliden- (III) und Ethylidin-Form (V) sind Vorläufer der Ethanbildung und können aus der π -gebundenen Form (I) oder der Vinylspezies (IV) unter Reaktion mit dissoziativ gebundenem Wasserstoff gebildet werden. Sie treten ebenfalls bei der dissoziativen Adsorption von Ethen an Palladiumoberflächen auf (Abb. 6).

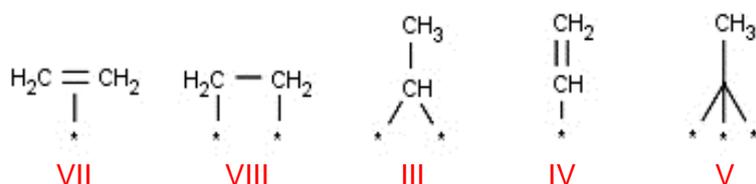


Abb. 6: Adsorbierte Ethenspezies auf einer Palladiumoberfläche^[21]

Ähnlich wie bei den Acetylen-Adsorbaten treten bei Ethen assoziativ adsorbierte Typen wie die π -gebundene (VII) und die di- σ -gebundene Spezies (VIII) auf. Weiterhin ist die Bildung einer Vinylspezies (IV) durch Dissoziation von Ethen an der Oberfläche möglich.

Ausgehend von den Oberflächenadsorbaten benötigt es noch Wasserstoff als Reaktionspartner für die selektiven und unselektiven Hydrierreaktionen. Hier kommen zwei Reaktionsmechanismen in Frage, der Eley-Rideal-Mechanismus und der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Ohne endgültigen Beleg wird der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus als wahrscheinlicher angesehen.^[10, 23, 24] Nakatsuji et al.^[22] konnten über theoretische Berechnungen für einen Eley-Rideal-Mechanismus als auch zwei Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen zeigen, dass der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus über zwei Stufen am wahrscheinlichsten abläuft. Eine simultane Addition von zwei Wasserstoffatomen

Theoretischer Teil

gilt als unwahrscheinlich, weil die Aktivierungsenergie mit 28 kJ/mol höher ist als die Aktivierungsenergie über zwei Stufen mit 7 kJ/mol.

Die eigentliche selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethen (G 1) läuft nach dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus ab, welcher eine spezielle Form des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für Hydrierungen darstellt.^[25] Zunächst adsorbieren Acetylen und molarer Wasserstoff unter Dissoziation an der Katalysatoroberfläche. Es folgt die reversible Addition eines Wasserstoffatoms an das Acetylen. In einem weiteren Schritt bindet das zweite Wasserstoffatom irreversibel am Intermediat, wodurch sich adsorbiertes Ethen bildet, welches durch Verdrängung des stärker adsorbierenden Acetylens in die Gasphase desorbiert. Der Horiuti-Polanyi-Mechanismus entspricht dem Mechanismus I in Abb. 7.

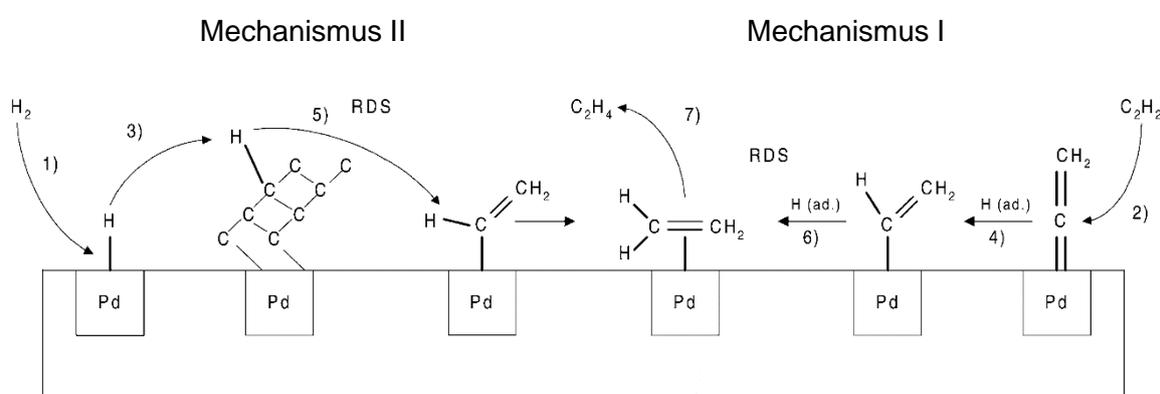


Abb. 7: Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit Wasserstofftransfer (Mechanismus II) und der Horiuti-Polanyi-Mechanismus (Mechanismus I) nach Vincent und Gonzalez^[23]

Vincent und Gonzalez^[23] untersuchten den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der Acetylenhydrierung an Pd/ γ - Al_2O_3 -Katalysatoren im Temperaturbereich von 100 bis 225 °C. Daraus postulierten sie zwei Mechanismen (siehe Abb. 7):

Mechanismus I

Bei niedrigen Temperaturen adsorbiert Acetylen dissoziativ als Vinylidenspezies und wird über eine stufenweise Wasserstoffaddition hydriert, was dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus mit einer Aktivierungsenthalpie von 29 kJ/mol entspricht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS = *rate determining step*) ist die zweite Adsorption eines Wasserstoffatoms.

Mechanismus II

Bei hohen Temperaturen läuft die Hydrierung über einen Wasserstofftransfer von Kohlenstoffablagerungen auf die adsorbierte Vinylspezies ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Wasserstofftransfer ist ein endothermer Prozess und deswegen erst bei hohen Temperaturen dominant. Die Aktivierungsenthalpie wird mit 168 kJ/mol angegeben.

Theoretischer Teil

Pachulski^[24] beschäftigte sich in seiner Dissertation mit umfangreichen kinetischen Betrachtungen zur C_2 *tail end*-Selektivhydrierung und stellte das erste kinetische Modell für einen technischen Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator auf, welches auf dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bzw. dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus basiert. So existieren laut Pachulski zwei aktive Zentren – jeweils eines zur Acetylenhydrierung und eines zur Ethenhydrierung. Entgegen den Ergebnissen von Vincent und Gonzalez^[23] ist die Addition des ersten Wasserstoffatoms für die Acetylenhydrierung geschwindigkeitsbestimmend. Ein Novum des kinetischen Modells von Pachulski ist die Berücksichtigung der Butenbildung, welche bis zu 16 % des umgesetzten Acetylen ausmachen kann und damit gegenüber älteren Modellen den realen Reaktoren näherkommt. Da die Grenze des Modells bei mindestens 2000 ppmv Acetylen liegt, ist es für die typische C_2 *tail end*-Katalyse mit Ausnahme von Katalysatorbetten, die dem *clean up* (Beseitigung des restlichen Acetylen auf kleiner 5 ppm) dienen, aussagekräftig. Bei der Kinetik der Selektivhydrierung lässt sich zudem keine Stofftransport- oder Wärmetransportlimitierung feststellen.

Zur Betrachtung der Aktivzentren und Mechanismen hydrierten Margitfalvi et al.^[26, 27] deuteriertes Acetylen in Gegenwart und Abwesenheit von Ethen an Palladium *black*. In Gegenwart von Ethen war eine höhere Hydrieraktivität festzustellen. Die Deuteriumverteilung im Zielprodukt Ethen bewies, dass Deuterium bzw. Wasserstoff für die selektive Hydrierung auch aus dissoziiertem Acetylen (C_2H_x , $x < 2$) stammen. Solche wasserstoffarmen Acetylenpezies werden als Vorläufer von Oligomeren und Kohlenstoffablagerungen genannt. Daneben existieren auch assoziiertes Acetylen (Abb. 8 I und II) sowie die dissoziativ gebundene Ethylidinspezies (Abb. 8 V) an der Oberfläche. Durch ergänzende Untersuchungen der Oberflächenspezies mit ¹⁴C-markierten Molekülen konnten Margitfalvi et al.^[26, 27] ein Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von Acetylen postulieren (siehe Abb. 8).

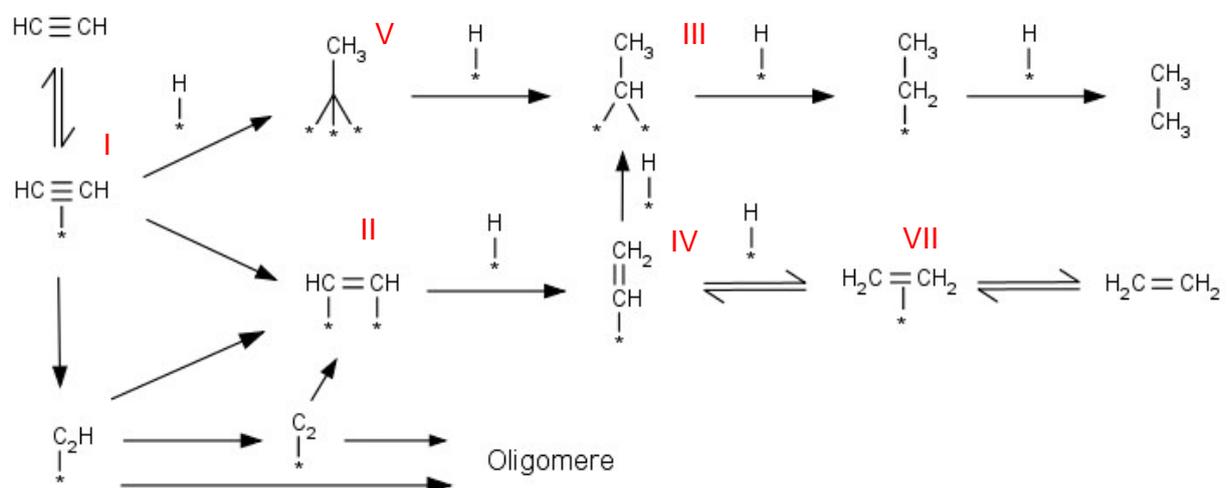


Abb. 8: Reaktionsnetzwerk der Selektivhydrierung von Acetylen nach Margitfalvi et al.^[26, 27]

Theoretischer Teil

Die durch Dissoziation von Acetylen gebildete Ethylidinspezies (V) gilt als Vorläufer der direkten Ethanbildung und wurde nur bei geringen Acetylenpartialdrücken nachgewiesen, weil drei freie benachbarte Palladiumatome zur Bindung benötigt werden. Bevorzugt reagieren dissoziiert gebundene (wasserstoffarme) Acetylenformen zu Oligomeren und verursachen durch Blockierung aktiver Zentren eine Katalysatordeaktivierung. Hingegen reagiert assoziiert gebundenes Acetylen (I und II) selektiv über eine Vinylspezies (IV) zu assoziiert gebundenem Ethen (VII) - insbesondere bei hohen Partialdrücken. Die mögliche Hydrierung von Ethen zu Ethan (Hydrierung der Vinylspezies IV zu Ethylidenspezies III) wird vollständig unterdrückt.

Borodziński, Cybulski und Golebiowski^[28, 29] identifizierten über kinetische Untersuchungen an einer Palladiumoberfläche sogar drei Typen von Aktivzentren (Abb. 9), die sich durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen bereitwillig auf dem aluminiumoxidgeträgerten Palladium während der Einlaufphase des Katalysators bilden. Die Aktivzentren A1 und A2 sind sehr selektiv für die Hydrierung von Acetylen zu Ethen, während das Aktivzentrum E nur für die Hydrierung von Ethen zu Ethan aktiv ist. Am Typ A1 adsorbieren die Edukte Acetylen und Wasserstoff. Das Aktivzentrum A2 bildet sich nur an Kohlenstoffablagerungen, welche einen Wasserstofftransfer auf benachbarte adsorbierte Acetylspezies ermöglichen. Obwohl der Typ E nur für die Ethenhydrierung aktiv ist, kann an diesem Zentrum auch Acetylen adsorbieren und die unselektive Hydrierung blockieren.

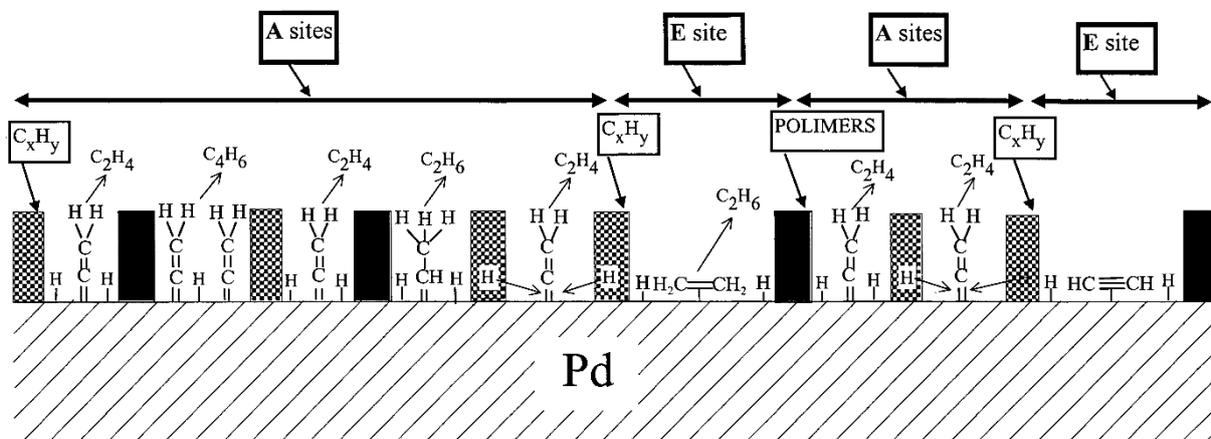


Abb. 9: Typen von Aktivzentren an einer Palladiumoberfläche nach Borodziński und Cybulski^[29]

Ein vierter postulierter Aktivzentrentyp befindet sich auf dem Träger, was die Autoren für α - Al_2O_3 ausschließen, jedoch auf γ - Al_2O_3 als möglich erachten. Bei diesem Typ wird ein Wasserstoffatom von Palladium zum Aktivzentrum des Trägers transferiert, wobei kohlenstoffhaltige Ablagerungen den Wasserstofftransfer verstärken.^[28]

Da bei der Selektivhydrierung von Acetylen zu einem nicht unerheblichen Teil Di- und Oligomerisierungen auftreten, müssen auch deren Bildungsmechanismen betrachtet werden. So beschäftigten sich Ahn et al.^[13] mit dem Deaktivierungsverhalten von Pd/SiO₂-

Theoretischer Teil

Katalysatoren und der Zusammensetzung der entstandenen C₄-Produkte. Die Menge gebildeter Butene korreliert mit der Katalysatoraktivität, woraus die Autoren schlussfolgern, dass derselbe Mechanismus wie für die Hydrierung von Acetylen zu Ethen zugrunde liegt. Dagegen verläuft die Bildung von Butadien über ein Maximum, sodass es sich um ein Intermediat handeln muss. Zunächst wird Butadien aus zwei Acetylenmolekülen gebildet (*step 3* in Abb. 10), kann aber zu Butenen hydriert (*step 4* in Abb. 10) oder durch Einschub von C₂-Bausteinen zu Grünöl oligomerisiert werden (*step 5* in Abb. 10).

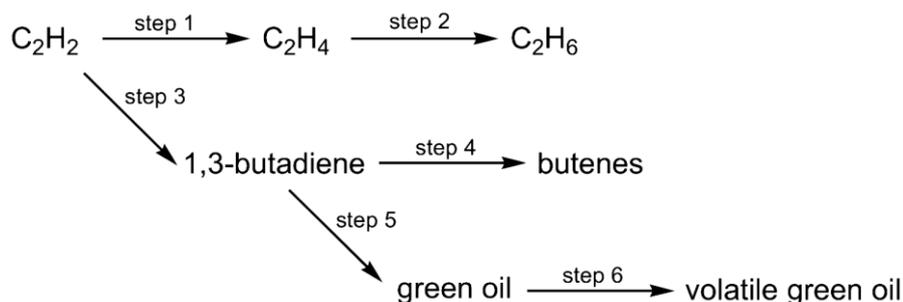


Abb. 10: Oligomerisierung von Acetylen zu C₄-Produkten und Grünöl nach Ahn et al.^[13]

Zu einem frühen Zeitpunkt bleibt die Acetylendimerisierung zu Butadien von der Deaktivierung unbeeinflusst, die Folgehydrierung zu Butenen wird jedoch verringert. Hierdurch steigt der Butadienanteil bis zum Maximum an. Ab einem späteren Zeitpunkt der Deaktivierung wird die Butadienbildung ebenfalls reduziert, da viele aktive Zentren blockiert werden. Deshalb gilt Butadien als Vorläufer und Sondenmolekül der Grünölbildung.^[13, 30]

Die C₆-Bestandteile Hexen, Hexadien und Benzol werden von Kuhn et al.^[30] als Kriterium für die Deaktivierung und die Grünölbildung von industriellen Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren beschrieben. Anhand der Bildung von C₆-Nebenprodukten in einem 100 h-Test konnten die Autoren die Langzeitstabilität der Katalysatoren über 100 h hinaus voraussagen. Spektroskopische Untersuchungen der Zusammensetzung des Grünöls ergaben, dass es neben der C₄-Fraktion paraffinische C₈-C₁₀-Produkte sowie länger-kettige Olefine enthält.^[14] Durch hohe Temperaturen geht abgelagertes Grünöl teilweise in die Gasphase über und wird von der Oberfläche entfernt (*step 6* in Abb. 10). Verbleibt Grünöl auf dem Katalysator kann es über einen Wasserstofftransfer per *spill over* die Aktivität erhöhen.^[13]

Sarkany et al.^[31] stellten fest, dass der Acetylenumsatz durch Kohlenstoffablagerungen unbeeinflusst bleibt, da sowohl Acetylen als auch Ethen durch die organische Schicht migrieren können. Mit zunehmender Deaktivierung durch Grünöl sinkt aber die Selektivität, weil der Wasserstofftransfer zunimmt und die Hydrierung zu Ethan begünstigt wird. Dementgegen machen Larsson et al.^[32] nicht die Menge an Kohlenstoffablagerungen für die Selektivität verantwortlich, sondern den Wasserstoffpartialdruck der Reaktion. Bei geringer Wasserstoffbedeckung wird paradoxerweise mehr Ethan gebildet und die Selektivität zu Ethen sinkt. Mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck steigt die Koksbildung an, erreicht ein

Maximum und fällt mit weiter steigendem Partialdruck wieder ab. Dies wird über die Bildung einer halbhydrierten Acetylenpezies C_2H_3 erklärt, welche neben der Hydrierung zum Ethen zur Koksbildung geeignet ist. Unter Dimerisierung formt sich eine C_4H_6 -Spezies, welche bei geringen Partialdrücken zu schädlichen und bei höheren Partialdrücken zu harmlosen Koksablagerungen weiter reagieren kann.

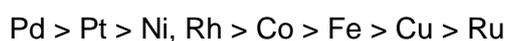
Nach Ahn et al.^[33] verläuft die Deaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen über drei Stufen. In Stufe 1 wird in großer Menge relativ leichtes Grünöl gebildet, welches sich an oder in der Nähe der Aktivzentren ablagert. Die Aktivität sinkt nur geringfügig. In Stufe 2 wird das leichte Grünöl zu schwerem Grünöl polymerisiert sowie teilweise auf den Träger übertragen. Erst in Stufe 3 deaktiviert der Katalysator durch Blockierung von Poren und Verminderung der Wasserstoffdiffusion deutlich.

2.3. Katalysatoren zur Selektivhydrierung

2.3.1. Pd-Katalysatoren

Palladiumkatalysatoren finden bei der Selektivhydrierung breite Anwendung, da es das selektivste und aktivste Metall für die Selektivhydrierung ist, wie Bond et al.^[4] und Sheridan^[17] bereits 1958 bzw. 1945 herausstellen konnten. Bailey und King^[34] erklären dies über einen elektronischen und einen geometrischen Effekt. Der elektronische Einfluss ergibt sich durch die Anzahl an freien d-Orbitalen des Übergangsmetalle für die Adsorption von Acetylen. Sie fungieren als Elektronenakzeptoren und regulieren die Bindungsstärke der Adsorbate an der aktiven Oberfläche. Hierfür gibt es ein Optimum, da durch zu stark gebundene Adsorbate kein weiterer Umsatz möglich ist und bei zu schwacher Adsorption die Aktivität infolge geringer Bedeckung bzw. Kontaktzeit am Aktivzentrum sinkt. Der geometrische Effekt, welcher in der Literatur auch als Ensemble-Effekt bezeichnet wird^[24, 30, 35-37], beruht auf der räumlichen Anordnung der Aktivzentren. Je nach Konfiguration ändern sich die Aktivierungsenergien der Hydrierstufen und damit die ablaufenden Reaktionspfade.

Für die katalytische Eignung der Übergangsmetalle von der 8. bis 10. Gruppe des PSE stellten Bailey und King^[34] folgende Reihe auf:



Aus dieser Reihenfolge lässt sich begründen, dass in der Vergangenheit und auch heute noch vereinzelt Nickelkatalysatoren für die Selektivhydrierung eingesetzt werden. Die schlechtere Aktivität und Selektivität gleicht der fast 3 Größenordnungen geringere Preis gegenüber Palladium teilweise aus.^[38] Um das teure Palladium bestmöglich zu nutzen, verwendet man Schalenkatalysatoren mit schmalen Randschichten an Palladium. Nach Bos et al.^[21] werden so Stofftransportlimitierungen vermieden. Zudem führen dickere Schalen zu geringerer

Aktivität und Selektivität, weil sich der Weg der Reaktionsgase bis zum Aktivzentrum verlängert und dabei mehr Zeit für Nebenreaktionen zur Verfügung steht.

Ein weiteres entscheidendes Maß für die Selektivität von Palladiumkatalysatoren ist die Dispersität des Edelmetalls, welche einen geometrischen Effekt darstellt. Sarkany et al.^[39] fanden für eine steigende Dispersität bzw. für kleinere Palladiumpartikel, dass die unselektive Ethanbildung zurückgeht. Als Erklärung führen die Autoren an, dass für die Bildung einer Ethylidenspezies (Vorläufer von Ethan) drei benachbarte Palladiumatome notwendig sind. Bei kleinen Partikeln existieren vermehrt Ecken, Stufen und kleinere Palladiumebenen, wodurch diese Konfiguration seltener auftritt.

Im Gegensatz dazu stellten Ruta et al.^[40] für kleinere Partikel höhere Kohlenstoffablagerungen fest, welche zu stärkerer Deaktivierung führen. Sie untersuchten die Acetylenhydrierung an 8 bis 13 nm großen Palladiumpartikeln. Ab 11 nm Partikelgröße sind die Aktivität und Selektivität größenunabhängig. Unterhalb dieser Mindestgröße sind die Katalysatoren sowohl inaktiver als auch unselektiver. Eine mögliche Erklärung liefern Tew et al.^[41], die für kleinere Palladiumnanopartikel postulieren, dass weniger Wasserstoff pro Palladiumatom adsorbiert werden kann und die Bildung von β Pd-H-Phasen minimiert wird. Durch die geringere lokale Verfügbarkeit von Wasserstoff wird die Bildung von Oligomeren begünstigt und die Ethanbildung gehemmt. Die Oligomere blockieren die aktiven Zentren und stellen selbst Hydrierzentren dar, welche aber auch zu unselektiven Reaktion neigen. Außerdem ist bei kleineren Partikeln das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis größer, wodurch der Anteil an Oberflächenwasserstoff zu *bulk*-Wasserstoff steigt.

Zu ähnlichen Resultaten gelangten Semagina et al.^[42] durch Untersuchungen der Hydrierung von 1-Hexin an ungeträgerten Palladiumnanopartikeln der Größen 6, 8, 11, 13 und 14 nm. Erst ab 11 nm Partikelgröße sind nennenswerte Umsätze zu verzeichnen. Ab hier steigt die Aktivität um etwa eine Größenordnung an. Hingegen ist die Selektivität zu 1-Hexen größenunabhängig. Kleinere Partikel bilden bevorzugt Olefine und neigen zur Isomerisierung zu 2-Hexen, während größere Partikel eher die Totalhydrierung zu Hexan katalysieren. Die Autoren schließen daher für die Hydrierung auf den Ensemble-Effekt bzw. die Konfiguration der Palladiumatome als ausschlaggebend. Wie Zhang et al.^[43] belegten, ist die Palladiumbeladung des Katalysators ausschlaggebend für die Aktivität. Auf Pd/Al₂O₃-Katalysatoren mit definiert erzeugten Nanopartikeln stieg die Aktivität von 0,01 bis 0,04 Ma.-% Pd an, wobei aufgrund größerer Nanopartikel der Katalysator mit 0,03 Ma.-% Pd die höchste Aktivität aufwies. Mit höheren Aktivitäten sanken gleichzeitig die Selektivitäten.

Ein weiterer Effekt, der die Selektivitäten beeinflusst, ist die Bildung von Hydrid- und Kohlenstoffphasen in den Palladiumnanopartikeln. Dies zeigten Teschner et al.^[44] anhand der selektiven Hydrierungen von Acetylen, Propin und 1-Pentin an einer Palladiumoberfläche

Theoretischer Teil

(Abb. 11). Unter Dissoziation der Feedmoleküle kommt es zur Insertion von Kohlenstoffatomen in oktaedrische Zwischenräume im kubisch flächenzentrierten Palladiumgitter. Die resultierenden Pd-C_x-Phasen verhindern eine Wasserstoffeinlagerung in tiefere Palladiumschichten und begünstigen die selektive Hydrierung der Alkine zu Alkenen. In Abwesenheit von Kohlenstoff kommt es zur Bildung von β Pd-H-Phasen durch Migration des Wasserstoffes in tiefere Schichten. Solcher *bulk*-Wasserstoff begünstigt die totale Hydrierung zu Alkanen, da er energiereicher als Oberflächenwasserstoff ist und die lokale Wasserstoffverfügbarkeit am Aktivzentrum höher ist. Weiterhin konnten Teschner et al.^[44] eine Änderung der elektronischen Struktur der Palladiumoberfläche durch Kohlenstoff mittels in situ XPS-Messungen nachweisen.

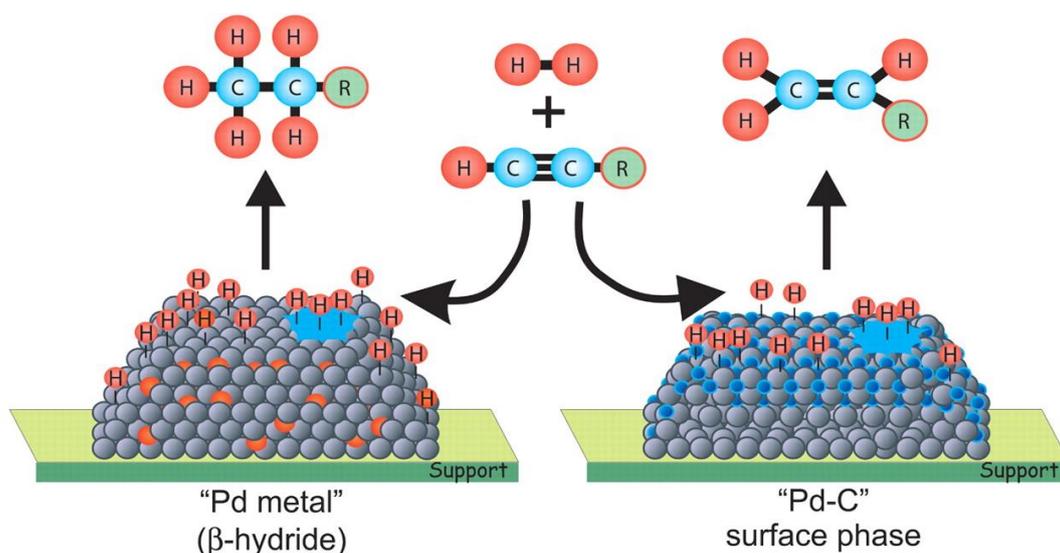


Abb. 11: Einfluss von Pd-C_x- und β Pd-H-Phasen auf die Selektivität der Alkin-Hydrierung nach Teschner et al.^[44]

Aus einer weiteren Arbeit von Teschner et al.^[45] geht hervor, dass Pd-C_x-Phasen die Stabilität von Oberflächen- und oberflächennahem Wasserstoff ändern. Der Übergang von *bulk*-Wasserstoff zu Oberflächenwasserstoff wird verlangsamt, weshalb die selektive Hydrierung von der Menge an *bulk*-Wasserstoff unbeeinflusst bleibt. Nach Moses et al.^[46] führt Oberflächenwasserstoff zur Verringerung der Selektivität und erhöht die Aktivität, da an der Palladiumoberfläche die Bildung von Ethylidenspezies (Ethan-Vorläufer) durch Oberflächenwasserstoff begünstigt wird. Kohlenstoffablagerungen erhöhen die Menge an Oberflächenwasserstoff und können aber durch oxidative Behandlung ausgebrannt werden. Evakuieren verringert ebenfalls die Menge an Oberflächenwasserstoff und bessert somit die Selektivität.

Auch Studt et al.^[47] konnten anhand von DFT-Rechnungen für Palladiumkatalysatoren Selektivitätssteigerungen bei der Hydrierung von Acetylen durch oberflächennahen Kohlenstoff (Pd-C_x), Legierungen (Pd-Me) und Palladiumhydrid-Phasen (β Pd-H) ermitteln.

Theoretischer Teil

Der Effekt beruht auf der Schwächung der Ethen-Adsorptionsstärke am Palladiumaktivzentrum, wodurch gebildetes Ethen leichter von der Oberfläche desorbiert. Für Legierungen und Kohlenstoff-Phasen ist der Effekt stärker ausgeprägt als für β -Hydrid-Phasen. Kohlenstoff adsorbiert besonders stark an Pd (211)-Zentren, gefolgt von der Migration in oktaedrische Lücken im Palladiumgitter. Deutlich schlechter adsorbiert Kohlenstoff an Pd (111)-Zentren und migriert in tetraedrische Lücken des Gitters. Bei beginnender Kohlenstoffablagerung werden zunächst Stufen am Palladiumpartikel besetzt. Zunehmend erfolgt die Insertion von oberflächennahem Kohlenstoff in oktaedrischen Lücken und später die Migration in tiefere Schichten des Palladiums. Dementgegen besetzt Wasserstoff stets oktaedrische Lücken und weitet das Palladiumgitter um etwa 3,5 % auf.

Ziemecki et al.^[48] erstellten ein Schema zur Bildung und Zersetzung von Pd-C_x- und β Pd-H-Phasen (Abb. 12). Demnach bilden sich Pd-C_x-Phasen unter Dissoziation von Ethen, Acetylen und Kohlenstoffmonoxid an einer Palladiumoberfläche bei erhöhten Temperaturen. Erst erfolgt die Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Substanzen und dann die Diffusion in das Palladiumgitter. Dabei können in den oktaedrischen Lücken des Palladiums bis zu 13 Ma.-% Kohlenstoff eingelagert werden.

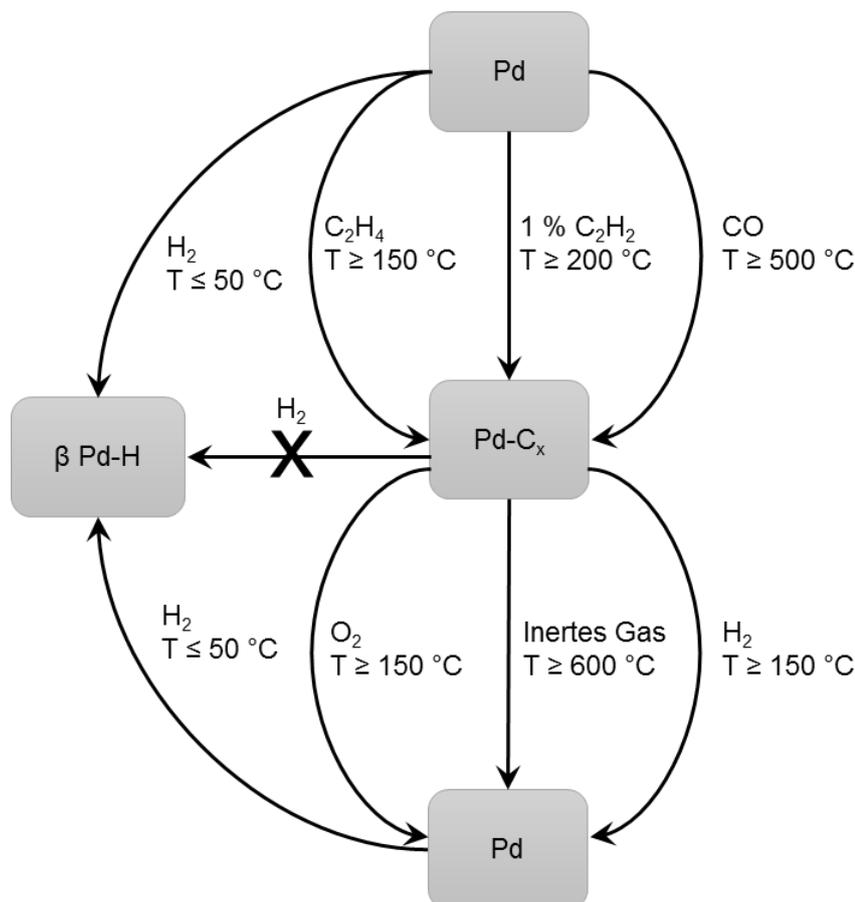


Abb. 12: Schema zur Bildung und Zersetzung von Pd-C_x- und β Pd-H-Phasen nach Ziemecki et al.^[48]

Diese Pd-C_x-Phasen sind metastabil und zersetzen sich in Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre bei über 150 °C und in inerter Atmosphäre bei über 600 °C. Aus der reinen Palladiumphase können β Pd-H-Phasen in einer Wasserstoffatmosphäre bei unter 50 °C entstehen. Die Bildung von β Pd-H-Phasen aus Pd-C_x-Phasen ist dagegen nicht möglich.

2.3.2. Pd-Ag-Katalysatoren

2.3.2.1. Übersicht

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben hat sich Palladium als ideales Metall für die Selektivhydrierung herausgestellt. Durch Promotierung des Palladiums, insbesondere mit Metallen der 11. Gruppe des PSE, können deutliche Vorteile hinsichtlich Selektivität und Langzeitstabilität erreicht werden. Als bestes Promotermetall hat sich in Forschung und Industrie Silber etabliert.^[34]

Bereits 1957 begann DOW Chemical Pd-Ag-Katalysatoren für die Selektivhydrierung industriell einzusetzen, andere Firmen folgten bis in die 80er Jahre hinein. Auch heute sind Pd-Ag-Katalysatoren in nahezu allen Anlagen vertreten.^[2, 3] Die Palladiumbeladung beträgt in der Regel unter 500 ppm bzw. 0,05 Ma.-%, während der Silberanteil je nach Hersteller variiert und bis zu 0,2 Ma.-% beträgt. Die Vorteile des bimetallichen Systems werden auf elektronische sowie geometrische Effekte des Silbers zurückgeführt, da Silber für die Selektivhydrierung selbst nicht aktiv und nur als Promoter auf Palladium wirken kann.^[24, 35, 49]

Vorrangig ist in der Literatur die geometrische Isolierung von Palladiumzentren durch Silber als Promotereffekt beschrieben. Von Khan et al.^[50, 51] wurden Pd-Ag-Modellkatalysatoren mit geordneten Legierungen untersucht, welche mehrheitlich Silber an der Nanopartikeloberfläche aufweisen. Silber besitzt eine geringere Oberflächenenergie als Palladium und segregiert daher an die Oberfläche.^[52] Mit steigendem Silberanteil werden Palladiumatome an der Oberfläche zunehmend isoliert bis ausschließlich einzelne Palladiumatome an der Oberfläche vorliegen. Für die unselektive Hydrierung zu Ethan über eine dreifachbindende Ethylidinspezies und die Dimerisierung zu Butadien oder Butenen werden aber benachbarte Palladiumatome benötigt. Durch die Promotierung steigt daher die Ethenselektivität bei der selektiven Hydrierung stark an, während die Aktivität durch weniger aktive Palladiumzentren fällt. Nach einer Behandlung der Katalysatoren in einer Wasserstoffatmosphäre kehrt sich das Migrationsverhalten um und die Nanopartikel bestehen aus einer Palladiumoberfläche und einem Silberkern. Ein Effekt der auf der energetisch günstigen Wechselwirkung von Palladium und Wasserstoff beruht. Das Silber im Kern verhindert die Migration von Wasserstoff in tiefere Schichten, wodurch die Totalhydrierung zu Ethan minimiert wird und die Selektivität steigt.^[51]

Zur Untersuchung des geometrischen Effektes von Silber betrachteten Wouda et al.^[53] eine bei 820 K behandelte Pd₆₇-Ag₃₃ (111)-Oberfläche mittels eines Rastertunnelmikroskopes und verglichen die Häufigkeiten der Palladiumatomkonfigurationen an der Oberfläche mit berechneten Werten (Abb. 13).

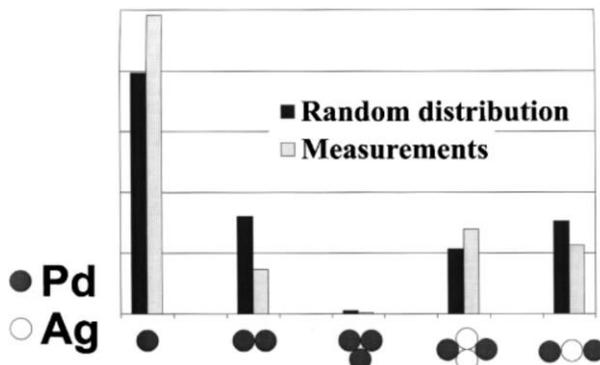


Abb. 13: Häufigkeiten verschiedener Palladiumzentren einer Pd₆₇-Ag₃₃ (111)-Oberfläche nach Wouda et al.^[53]

In guter Übereinstimmung mit den Berechnungen sind durch Silber isolierte Palladiumatome der größte Teil. Dahinter folgen in der Häufigkeit nahezu gleichauf drei Konfigurationen, bei denen zwei benachbarte Palladiumatome, entweder direkt benachbart oder durch Silberatome getrennt, vorliegen. Drei direkt benachbarte Palladiumatome liegen nahezu nicht vor. Darum läuft der unselektive Reaktionspfad über eine dreifachgebundene Oberflächenspezies an einem Palladium-Silber-Katalysator vermindert ab.

Pachulski^[24] zeigte in seiner Dissertation anhand von industriellen Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren, dass die Promotierung durch Silber bereits mit kleinen Mengen effektiv erfolgen kann. Der Katalysator C mit 0,015 Ma.-% Silber erwies sich bei der C₂ *tail end*-Selektivhydrierung langzeitstabiler als die Katalysatoren A und B mit bis zu 0,189 Ma.-% Silber, was er auf die Verdünnung des Palladiums durch Silber und der Tatsache zurückführt, dass auf Katalysator C Silber an der Nanopartikeloberfläche angereichert vorliegt. Entscheidend für eine effektive Promotierung ist die nanoskalige Nähe und Anordnung von Palladium und Silber, wie es für den Katalysator C am ehesten gegeben ist. Weiterhin waren nach der Regeneration der Katalysatoren keine Verluste in der katalytischen Performance festzustellen, was eine industrielle Notwendigkeit darstellt.

Auch Kuhn et al.^[54] untersuchten die katalytische Leistung von industriennahen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren für die selektive Hydrierung von Acetylen. Durch Zugabe von Silber erhöht sich die Langzeitstabilität der Katalysatoren. Außerdem wird die Bildung von Oligomeren (C₄₊) und Grünöl sowie deren Ablagerung auf dem Katalysator verringert. Die Autoren kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass Silber zur Isolierung der Palladiumaktivzentren und zur Verringerung von Palladiumoberflächenatomen führt. Dadurch steigt die Selektivität bei gleichzeitig geringerer Aktivität an.

Pei et al.^[55] präparierten Pd-Ag/SiO₂-Katalysatoren mit isolierten Palladiumaktivzentren durch hohe Überschüsse an Silber und der resultierenden Verdünnung der Palladiumoberfläche. Bei der Selektivhydrierung ließen sich Umsätze bis 100 % zwischen 80 und 320 °C Reaktionstemperatur und Selektivitäten nahe 100 % erreichen. Damit sich isolierte Palladiumzentren bilden, müssen die Katalysatoren bei hohen Temperaturen (500 °C) reduziert werden. Hierdurch segregiert Silber nach außen und die Metalle liegen zu 100 % reduziert vor. Dann übt der Promoter Silber einen geometrischen Effekt und einen elektronischen Effekt aus, da jeweils nur eine Bindungsstelle für Gasmoleküle existiert und Silber für eine Elektronenanreicherung am Palladium sorgt. Beide Effekte resultieren in höheren Selektivitäten gegenüber unpromotierten Palladiumkatalysatoren.

Praserthdam et al.^[56] erklären höhere Selektivitäten von Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren anhand von vier Aktivzentrentypen (Abb. 14). Die drei Aktivzentrentypen (1) bis (3) existieren auf der Palladiumoberfläche und bleiben von Silber unbeeinflusst.

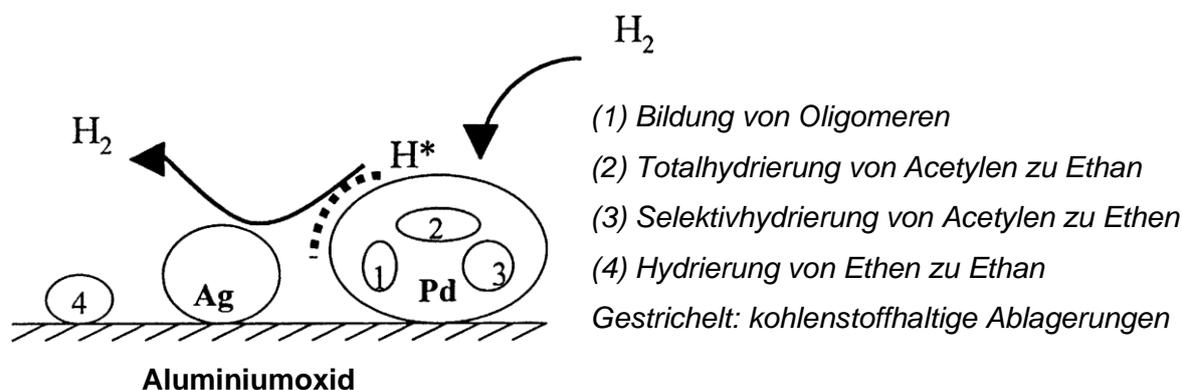


Abb. 14: Vier Typen von Aktivzentren auf Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren nach Praserthdam et al.^[56]

Der vierte Aktivzentrentyp (4) befindet sich auf dem Aluminiumoxid-Träger und ist zur Hydrierung von Ethen zu Ethan geeignet. Kohlenstoffhaltige Ablagerungen sorgen für einen Wasserstofftransfer vom Palladium zum Träger, der die unselektive Hydrierung zu Ethan begünstigt. Der Wasserstofftransfer wird durch Silber unterdrückt, wodurch Typ (4) an Aktivität verliert und die Selektivität des Gesamtsystems steigt.

Anhand von DFT-Berechnungen konnten Studt et al.^[38] selektivitätsbegünstigende, energetische Vorteile durch die Silberpromotierung bei der selektiven Hydrierung von Acetylen feststellen (Abb. 15). Einen markanten Unterschied ergibt die exotherme Adsorptionsenergie von Acetylen an Pd (111) [schwarz] und Pd-Ag (111) [rot], welche für die Pd-Ag-Oberfläche kleiner ist, aber für eine leichte Hydrierung ausreicht. Darin begründet sich die geringere Aktivität von silberpromotierten Katalysatoren. Ausgehend von adsorbiertem Acetylen durchlaufen sowohl der Palladium- als auch der Palladium-Silber-Katalysator beide Hydrierstufen zum Ethen mit Aktivierungsbarrieren, die deutlich geringer sind als die zur

Desorption von Acetylen nötige Energie. Acetylen und die Intermediate binden daher sehr stark an beiden Oberflächen. Wurde aus Acetylen Ethen gebildet, liegt es als Oberflächenadsorbat vor, welches leicht durch das stärker bindende Acetylen verdrängt wird. Eine Weiterreaktion des Ethens zu Ethan ist energetisch ungünstig, da die erste Aktivierungsbarriere der Hydrierung mindestens der Desorptionsenergie von Ethen entspricht. Liegt die Aktivierungsbarriere für Pd (111) etwa gleich mit der Desorptionsenergie, ist sie für Pd-Ag (111) höher. Daher wird an Pd-Ag (111)-Oberflächen Ethen bevorzugt desorbiert, anstatt hydriert zu werden. Somit spielt die Ethanbildung für Palladium-Silber-Katalysatoren bei Ethenüberschüssen eine untergeordnete Rolle, woraus höhere Selektivitäten resultieren.

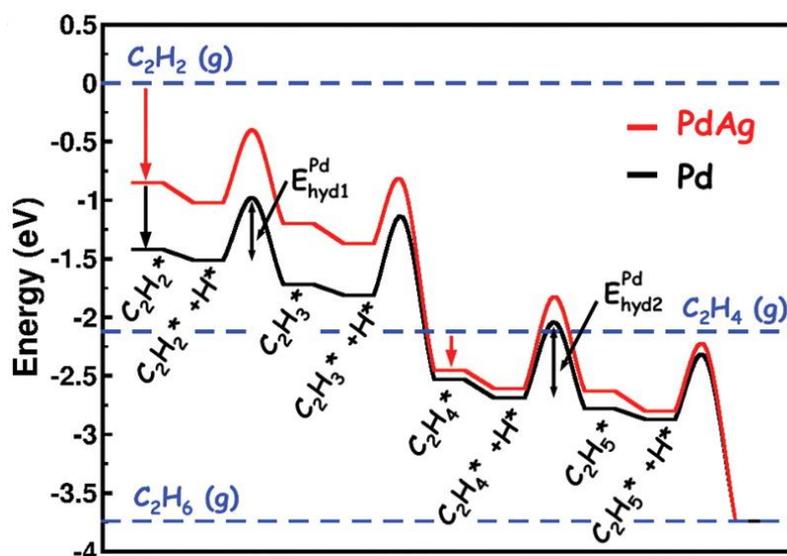


Abb. 15: Potenzielle Energie der Hydrierung von Acetylen zu Ethan mit allen Zwischenstufen an einer Pd- und Pd-Ag-Oberfläche nach Studt et al.^[38]

Aus Untersuchungen zur Deaktivierung eines Pd-Ag/SiO₂-Katalysators schlussfolgerten Ahn et al.^[33], dass im Gegensatz zu reinen Palladiumkatalysatoren die Bildung des Oligomerbausteins Butadien (*step 3* in Abb. 10 in Kap. 2.2.2.) deutlich vermindert wird. Die Deaktivierung verläuft langsamer und das gebildete Grünöl ist auf diesem Katalysator mobiler, da Silber stark adsorbierende Koordinationszentren (z.B. drei benachbarte Palladiumatome) blockt und durch elektronische Einflüsse die Bindung von Butadien an Palladiumzentren schwächt. Neben der höheren Standzeit bewirkt Silber durch Verringerung von C₄₊-Produkten eine Erhöhung der Selektivität.

2.3.2.2. Herstellung

Den hohen Preisen der Edelmetalle geschuldet, werden Pd-Ag-Katalysatoren wie auch Pd-Katalysatoren als Imprägnierkatalysatoren hergestellt, wobei die Zugänglichkeit der Metalle und die effektive Interaktion von Palladium und Silber im Vordergrund stehen. In der Literatur werden sowohl diffusionskontrollierte Imprägnierungen (*wet impregnation*) als auch trockene Imprägnierungen (*incipient wetness impregnation*) auf anorganische Träger beschrieben, die

mitunter mehrstufig erfolgen. Der Tränkung des Trägermaterials folgt stets die thermische Nachbehandlung und die Aktivierung der Katalysatoren (siehe Kap. 2.3.2.4.).^[34, 57]

Dabei setzten Bos et al.^[21], Pachulski et al.^[5] und Kuhn et al.^[54] auf Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit Schichtdicken von maximal 350 µm, womit sie im Bereich von industriellen Katalysatoren liegen und auf eine Vermeidung der Porendiffusionslimitierung abzielen. Denn kommt es zu Kohlenstoffablagerungen in den Poren, kann sich die Diffusionslimitierung verschärfen und bis zum Blockieren der Poren führen. Je weiter außen sich die Aktivzentren auf dem Katalysatorformkörper befinden, desto höher ist die intrinsische Selektivität und Standzeit des Katalysators.

Erfolgt die Tränkung mit Silber- und Palladiumionen (als Salze) auf einen anorganischen Träger ohne Hilfsmittel, treten nur geringe Wechselwirkungen zueinander auf, und die räumliche Verteilung ist zufällig. Kuhn et al.^[54] erhöhten daher das Silber-Palladium-Verhältnis auf bis zu 95:5, um eine gute Promotierung des Palladiums zu erhalten. Gegenüber dem silberfreien Katalysator sinkt der ermittelte Wert für die CO-Chemisorption von 1,92 µmol/g_{Kat} auf 0,16 µmol/g_{Kat} CO durch Verdünnung der Palladiumoberfläche. Die Tränkung von Palladium- und Silbernitrat erfolgte simultan durch eine *incipient wetness impregnation* (auch Co-Imprägnierung genannt), bei der das Wasserporenvolumen des Trägers vollständig mit Tränklösung gefüllt wurde. Durch Verringerung des eingesetzten Tränkvolumens auf 40 % des Wasserporenvolumens konnte eine Schichtdicke von 300 µm gezielt eingestellt werden, da nur das äußere Volumen der Formkörper benetzt wurde. Die Diffusion der Ionen wurde auf diesen Raum begrenzt, wodurch die Interaktion der Edelmetalle verbessert werden konnte.^[49]

Eine gezieltere Abscheidung von Palladium und Silber lässt sich durch eine Oberflächenreduktionsmethode erhalten, die Lee et al.^[58] mit der Co-Imprägnierung verglichen. Dabei wird erst Palladium ionisch auf einen Träger aufgetränkt und nach Trocknen sowie Kalzinieren durch Einleiten von Wasserstoff reduziert. Anschließend wird Silber ionisch aufgetränkt, welches sich selektiv an der reduzierten Palladiumoberfläche abscheidet. Bereits geringe Mengen Silber bewirken eine effektivere Modifikation der Aktivzentren. So werden unselektive Palladiumensembles geometrisch blockiert und den Aktivzentren mehr Elektronendichte zugeführt, wodurch die Selektivität der oberflächenreduzierten Katalysatoren höher als die der co-imprägnierten Katalysatoren ist.

Die Bildung bimetallischer Nanopartikel stellt eine weitere Möglichkeit zur Präparation promotierter Aktivzentren dar. Damle et al.^[59] erzeugten legierte Palladium-Silber-Nanopartikel in einem Stearinsäurefilm, in welchem zunächst Silberionen an Stearationen gebunden werden. Nach der Reduktion mit Hydrazin werden Palladiumionen zugegeben und es wird nochmals reduziert. Zu diesem Zeitpunkt liegen Palladium-, Silber- und bimetallische Partikel

(Schale Palladium, Kern Silber) vor. Durch Erhitzen auf 100 °C formen sich legierte Palladium-Silber-Nanopartikel innerhalb des Stearinsäurefilms.

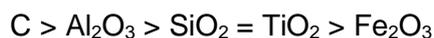
Son et al.^[60] stellten Pd-Ag/SiO₂-Nanopartikel durch die Kombination einer reversen Mizellsynthese und einem Sol-Gel-Prozess her. Zuerst werden Palladium- und Silberionen in den reversen Mizellen (in org. Lösungsmittel) durch Hydrazin reduziert. Anschließend werden die bimetallicen Nanopartikel durch Zugabe von Tetraethylorthosilicat (TEOS) und einer Base in ein Kieselsäuregel eingebettet. Durch Erhöhung der Konzentrationen von Palladium- und Silbernitrat stieg die Nanopartikelgröße an, wobei Nanopartikel im Bereich von 1 bis 5 nm hergestellt wurden. In ähnlicher Weise erzeugten Heshmatpour et al.^[61] mono- und bimetalliche Nanopartikel in reversen Mizellen.

Auch die Bildung bimetallicher Nanopartikel in Mizellen in wässrigem Medium wird in der Literatur beschrieben. Yang et al.^[6] sowie Wang et al.^[62] präparierten bimetalliche Pd-Ag-Nanopartikel sowie Pd-Nanopartikel durch Reduktion und Stabilisierung in Natriumdodecylsulfat-Mizellen (SDS = *sodium dodecyl sulfate*). Dabei werden Palladium- und Silberacetat in eine Natriumdodecylsulfat-Lösung gegeben und die Lösung bei 130 °C für 9 h erhitzt. Das Erhitzen führt teilweise zur Hydrolyse von Natriumdodecylsulfat-Molekülen in Dodecanol und Natriumhydrogensulfat. Dodecanol ist in der Lage die Palladium- und Silberionen zu reduzieren, wobei zunächst Palladium vollständig reduziert wird und erst danach die Reduktion des unedleren Silbers erfolgt. Die gebildeten Metallnanopartikel werden durch die verbliebenen Mizellen stabilisiert und haben daher einen definierten mittleren Durchmesser von etwa 4 nm. Das Palladium-Silber-Verhältnis in den Nanopartikeln entspricht den eingesetzten Konzentrationen. Wird der Ansatz 15 h statt 9 h bei 130 °C erhitzt, bilden sich zwei getrennte Phasen. An diesem Punkt sind die Mizellen mehrheitlich hydrolysiert und die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) wird unterschritten. Die Edelmetallpartikel liegen in der hydrophoben Phase vor, welche Dodecanol und durch dessen Oxidation entstandenes Dodecanal und Laurinsäure enthält.

2.3.2.3. Trägersysteme

Die Träger der Edelmetallkatalysatoren machen häufig über 99 Ma.-% des Katalysators aus. Durch ihre Texturen, Phasen und spezifischen Oberflächen sowie Interaktionen mit dem Aktivzentrum üben sie eine wichtige Rolle in der Selektivhydrierung aus. Die meist untersuchten Materialien in der Literatur sind anorganische Oxide wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und Titandioxid sowie kohlenstoffhaltige Träger wie Aktivkohlen oder Nanotubes. Während die Vor- und Nachteile der Systeme in der Wissenschaft kontrovers diskutiert werden, haben sich Aluminiumoxid-Träger seit Jahrzehnten im industriellen Einsatz bewährt, da sie den besten Kompromiss aus katalytischer Leistung, Kosten und mechanischer Stabilität bieten.^[3, 63-65]

Einen Vergleich von bimetallic Pd-Ni-Katalysatoren auf γ - Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 und TiO_2 -Trägern für die selektive Hydrierung von Butadien liefern Hou et al.^[66] Ein direkter Trägereinfluss auf die Hydrieraktivität war nicht nachzuweisen, jedoch unterscheiden sich je nach Art des Trägers die Metallpartikelgrößen, die für die Aktivität entscheidend sind. Kleinere Nanopartikel wie im Falle von CeO_2 bewirken durch ihr größeres Oberfläche-Volumen-Verhältnis höhere Aktivitäten als größere Partikel wie für TiO_2 . Weitere Differenzen zeigten sich für die 1-Buten-Selektivität im Teilumsatzbereich. So bewirkten SiO_2 und Al_2O_3 höhere Selektivitäten, was die Autoren auf starke Metall-Träger-Wechselwirkungen zurückführen. Dementgegen verursachen Sauerstoffdefekte bei den CeO_2 , ZrO_2 und TiO_2 -Trägern schlechtere Selektivitäten. Kulagina et al.^[67] entwickelten eine universelle Methode zur Abscheidung von kleinen Palladiumnanopartikeln auf einer Vielzahl oxidischer Träger, anorganischen Salzen und Kohlenstoffträger in basischer Suspension. Die präparierten Katalysatoren wurden zur Hydrierung von Maleinsäure verwendet. Dabei stieg die Hydrieraktivität der Katalysatoren für Träger mit geringerer Polarisierbarkeit wie folgt:



Unabhängig vom Träger ließen sich die Palladiumpartikel bei unter 120 °C in Wasserstoff reduzieren und waren polykristallin. In Versuchen zur Sinterung bei 300 °C waren keine klaren Tendenzen erkennbar. Wie Penner et al.^[68] am Reduktionsverhalten von Platinnanopartikeln auf Al_2O_3 , SiO_2 und CeO_2 in einer Wasserstoffatmosphäre bei bis zu 800 °C nachweisen konnten, tritt das Sintern wie auch die Bildung von Legierungen erst bei höheren Temperaturen auf. Trotz der chemischen Unterschiede der Träger ist das Reduktionsverhalten der Katalysatoren vergleichbar. Mit steigender Reduktionstemperatur wachsen die Nanopartikel und es bilden sich komplexere Pt-Me Strukturen (Me = Si, Al, Ce). Zunächst formen sich Legierungen mit der Zusammensetzung Pt_3Me , welche mit höherer Reduktionstemperatur an Platinanteil verlieren und stärker in ihrer Kristallografie variieren.

Eine Reihe von Arbeitsgruppen befasste sich mit dem Einfluss der Aluminiumoxid-Phasen bei Pd(-Ag)/ Al_2O_3 -Katalysatoren. Zumeist wird Boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$ basierendes Material eingesetzt, welches durch Kalzinieren bei etwa 450 °C in γ - Al_2O_3 , bei etwa 750 °C in δ - Al_2O_3 , bei etwa 950 °C in θ - Al_2O_3 und letztlich bei etwa 1050 °C in α - Al_2O_3 übergeht (Abb. 16).^[69] Die Modifikation α - Al_2O_3 wird auch aus Gibbsite, Bayerit, Diaspor und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel durch entsprechend hohe Kalzinierungstemperaturen erhalten, wobei jedoch andere Zwischenstufen auftreten.^[69] Von niedrigen zu hohen Temperaturen steigen die Porendurchmesser, die mechanische Festigkeit und die Gerüstichte, während die spezifische Oberfläche und die Azidität des Materials sinken.^[64]

Theoretischer Teil

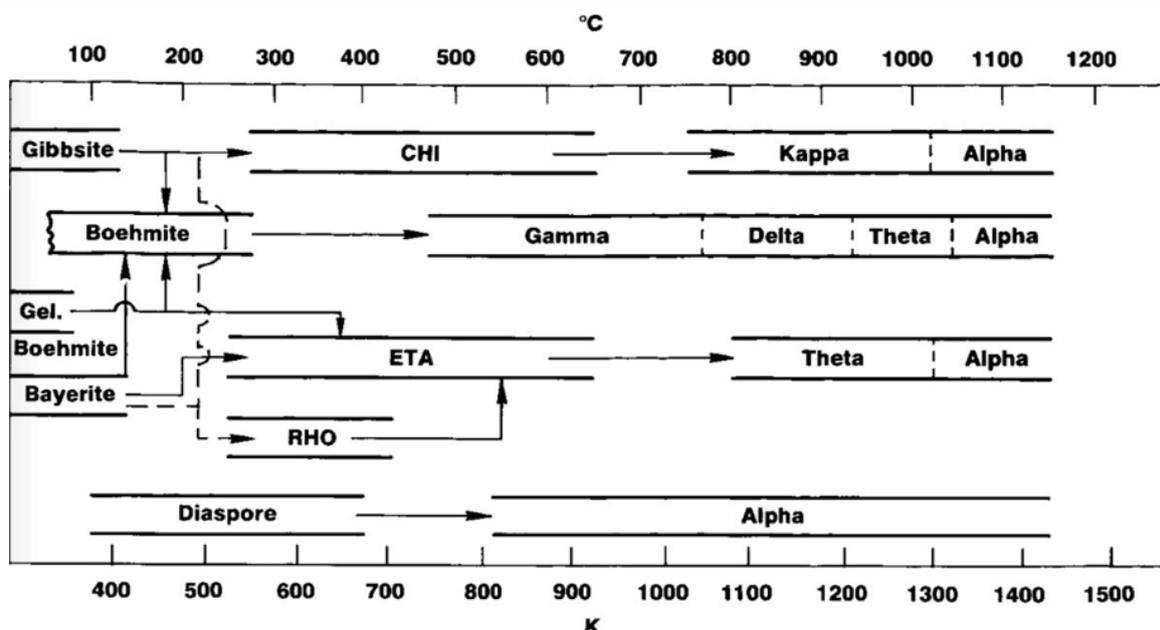


Abb. 16: Thermische Phasenumwandlungen von Aluminiumhydroxiden zu Aluminiumoxiden nach Wefers und Misra^[69]

Asplund^[70] arbeitete über die Alterung von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Al₂O₃-Phasen bei der selektiven Hydrierung von Acetylen. Bei α -Al₂O₃ traten mit fortschreitender Deaktivierung durch Ablagerungen vor allem Diffusionslimitierungen auf, die die Aktivität und Selektivität negativ beeinflussten. Bei γ -Al₂O₃ lief die Koksbildung fünfmal schneller ab, weshalb hier eine stärkere Deaktivierung und eine vermehrte Ethanbildung (Folge des Wasserstofftransfers durch Koks) stattgefunden hat. Der Autor favorisierte daher α -Al₂O₃ als geeigneten Träger. Da die Koksbildung insbesondere an der äußeren Schale auftrat, ließ sich die mit der Deaktivierung beschleunigte Ethanbildung verringern, indem die Katalysatorformlinge als Split (zerkleinerte Bruchstücke) eingesetzt wurden.

Mithilfe einer Kalzinierungsreihe von 900 bis 1100 °C erhielten Komeili et al.^[65] Pd/Al₂O₃ und Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren, deren Träger von gamma-, über delta- und theta- bis alpha-Aluminiumoxid verschiedene Phasen aufwies. Am aktivsten und selektivsten für die Selektivhydrierung von Acetylen war bei den unpromotierten Palladiumkatalysatoren ein bei 1050 °C kalzinierter Träger (hauptsächlich δ - und θ -Phase). Durch die Promotierung mit Silber waren bei den bimetalischen Katalysatoren die Selektivitäten höher, die Aktivitäten und der Trägereinfluss geringer. Komhom et al.^[71] untersuchten ebenfalls Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Acetylen, bei denen γ -Al₂O₃ zuvor bei 1100 °C und bei 1175 °C kalziniert wurde. Mit längerer Haltezeit und höherer Temperatur wiesen die Proben einen steigenden α -Al₂O₃-Anteil von 0 bis 100 Ma.-% auf. Das Optimum der Ethenselektivität und der Aktivität lag bei 64 Ma.-% α -Al₂O₃ (erhalten bei 1100 °C für 4 h), da hier von beiden Phasen positive Effekte wirkten. Der α -Al₂O₃-Anteil verringert die Adsorptionsstärke von Ethen und erhöht damit die Selektivität. Die Übergangsphasen (γ - oder θ -Al₂O₃) erleichtern die

Reduktion von Palladium, besitzen eine höhere spezifische Oberfläche und führen zu einer höheren Palladiumdispersität. Bei vergleichbaren Bedingungen kamen Ravanchi et al.^[64] ebenfalls zu dem Schluss, dass 1100 °C die optimale Kalzinierungstemperatur des Aluminiumoxid-Trägers ist. In der Spanne von 1080 bis 1150 °C wurden mit höheren Temperaturen die Selektivitäten höher, die Aktivitäten allerdings geringer.

Auch die mikroskopische Morphologie des Trägers beeinflusst die Selektivhydrierung, wie Komhom et al.^[63, 72] anhand von verschiedenen Primärpartikelgrößen des Trägers belegten. Die Autoren präparierten Palladiumnanopartikel auf nanokristallinem und mikrokristallinem Aluminiumoxid. Mit höherer Palladiumdispersion bzw. kleineren Nanopartikeln und dem nanokristallinen Träger wurden höhere Ethenausbeuten erzielt, insbesondere wenn eine Reduktion bei 500 °C vorgeschaltet war.

Durch Modifikation des Aluminiumoxidträgers mit Ceroxid^[73] oder Magnesiumoxid^[74] können bei Palladiumkatalysatoren weitere Verbesserungen für die Selektivhydrierung erreicht werden. So untersuchten De Souza Monteiro et al.^[73] den Trägereinfluss von CeO₂ bei Pd/CeO₂/Al₂O₃-Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Butadien. Ceroxid verursacht geringere Reduktionstemperaturen von Palladiumoxid und reduziert die Wasserstoffaufnahme von Palladium. Da eine CeO_x-Spezies auf die Palladiumoberfläche wandert und mit zunehmenden Ceroxid-Anteil die Aktivität für die Butadienhydrierung steigt, gehen die Autoren von der Bildung von Pd-Ce-Aktivzentren an den Kontaktflächen aus. Außerdem steigt die Selektivität für 1-Buten. Mit Pd/MgO/Al₂O₃-Katalysatoren konnten Ma et al.^[74] höhere Aktivitäten und Selektivitäten bei der Selektivhydrierung von Acetylen gegenüber Pd/Al₂O₃ erzielen. Durch das Einbringen von Magnesiumoxid bildeten sich uniforme Palladiumpartikel, die eine spezielle Partikelform mit mehr aktiven Zentren als der Vergleichskatalysator besaßen. Die höheren Selektivitäten resultierten aus der geringeren Trägerazidität (Magnesiumoxid ist basisch) und aus starken Metall-Träger-Wechselwirkungen.

Um den Einfluss der Säure-Base-Eigenschaften des Trägers auf die Selektivhydrierung zu untersuchen, stellten Liu et al.^[75] bei Pd-Ag/Mg_xTi_{1-x}O_y-Katalysatoren durch Variation des Mg/Ti-Verhältnisses die Trägerazidität und -basizität über eine weite Spanne ein. Ein ausgewogenes Mg/Ti-Verhältnis von 1:1 brachte die beste katalytische Leistung mit 83,8 % Ethenselektivität bei > 99 % Umsatz und 70 °C Reaktionstemperatur. Dabei resultiert die hohe Aktivität aus dem Wasserstofftransfer moderat saurer Zentren. Maßgeblich für die Selektivität ist der Legierungsgrad von Palladium und Silber, welcher bei einem neutralen pH-Verhalten des Trägers am höchsten ist. Außerdem steigern basische Zentren und Ti³⁺-Spezies die Elektronendichte am Palladium, was sich zusätzlich selektivitätssteigernd auswirkt.

Panpranot et al.^[76] präparierten diverse Pd/TiO₂-Katalysatoren, um den Einfluss des Verhältnisses von Rutil zu Anatas im Träger auf die selektive Hydrierung von Acetylen zu

betrachten. Mit steigendem Rutilanteil im Träger sinken die BET-Oberfläche, die Palladiumdispersität und die Menge an Ti^{3+} -Spezies. Als Optimum erwies sich die Zusammensetzung des Trägers aus 44 Ma.-% Rutil bzw. 56 Ma.-% Anatas. Ein Überschuss an Anatas führt durch höhere Palladiumdispersitäten zu höheren Umsätzen an Acetylen und verbessert die Selektivität durch das Vorhandensein von Ti^{3+} -Spezies. Die Autoren schlussfolgerten aus dem Zusammenspiel der Ti^{3+} -Spezies und der Palladiumaktivzentren auf eine verringerte Adsorptionsstärke von Ethen am Aktivzentrum, wodurch eine hohe Ethenausbeute resultierte.

Von Kim et al.^[77] wurde ein Vergleich von Pd/SiO₂ und Pd/TiO₂/SiO₂-Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Acetylen durchgeführt. Die Zugabe von Titanoxid verringerte durch Blockierung von Palladium-Mehrfachzentren die Grünölbildung und verlängerte damit die Standzeit des Katalysators. Durch den Einfluss des Titanoxides war das Grünöl zudem leichter (kleinere mittlere Molmasse) und die katalytische Performance blieb auch nach einer Regeneration bestehen, da das Sintern von Palladiumnanopartikeln verhindert wurde.

2.3.2.4. Thermische Nachbehandlung und Aktivierung

Der thermischen Nachbehandlung kommt eine hohe Bedeutung zu, da sie maßgeblichen Einfluss auf die Dispersität (durch Sintern), das Phasenverhalten von Palladium und Silber sowie die Formung von Aktivzentren hat. Daher ist in der Literatur ein breites Spektrum an oxidativen, reduktiven und inerten thermischen Behandlungen zu finden.

Phillips et al.^[78] untersuchten das Phasenverhalten von bimetallic Palladium-Silber-Nanopartikeln nach einer oxidativen Behandlung bei 200 und 450 °C (Abb. 17).

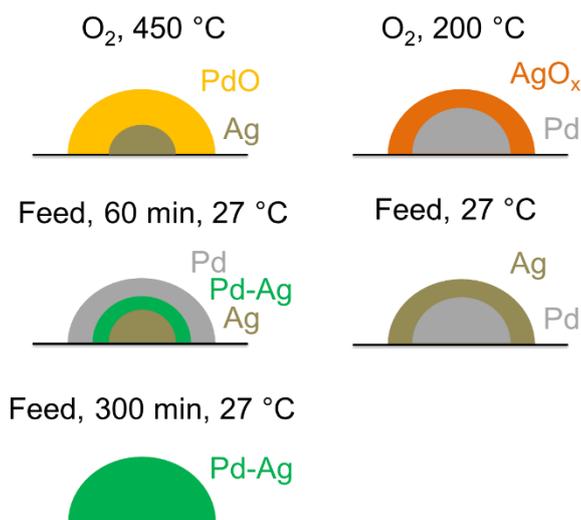


Abb. 17: Phasenverhalten von Palladium-Silber-Nanopartikeln nach einer Oxidation und der Reaktion mit dem Feed (links) bei 450 °C sowie 27 °C und (rechts) bei 200 °C sowie 27 °C; postuliert von Phillips et al.^[78]

Theoretischer Teil

Die dafür hergestellten Pd-Ag/SiO₂-Katalysatoren (2,25 Ma.-% Pd; 2,4 Ma.-% Ag) wurden für die selektive Hydrierung von Butadien eingesetzt. Keinerlei katalytische Aktivität zeigten die bei 200 °C oxidierten Katalysatoren, da die Nanopartikel einen Palladiumkern und eine Silberoxidschale aufwiesen. Unter Reaktionsgas wurde nur Silberoxid reduziert. Es blieb bei einer Anreicherung des inaktiven Silbers an der Oberfläche und eine Legierungsbildung war nicht festzustellen. Im Gegensatz dazu resultierte die Oxidation bei 450 °C in einer Palladiumoxidschale und einem Silberkern. Durch Reduktion unter Reaktionsgas ließ sich Palladiumoxid reduzieren, und mit fortschreitender Zeit bildete sich eine Pd-Ag-Legierung, die das Butadien selektiv hydrierte.

Auch Margitfalvi et al.^[26] kamen zu dem Ergebnis, dass eine Luftkalzinierung mit nachfolgender Reduktion bessere Selektivitäten bei der Selektivhydrierung von Acetylen als eine reine Wasserstoff-Behandlung liefere. Die Autoren sehen den Grund für höhere Selektivitäten in geringeren Ablagerungen von Kohlenwasserstoffen auf dem Katalysator, die die Bildung von Ethan und C₄-Nebenprodukten begünstigen.

Eine andere Erklärung liefern González et al.^[37], die an Pd_{0,8}Ag_{0,2} (111)-Modellsystemen die Oberflächenstrukturen nach reduktiver und inerte Behandlung verglichen (Abb. 18). Je nach Behandlung liegen die Grenzfälle einer palladium- oder silberreichen Oberfläche vor, womit eine differente katalytische Performance einhergehen kann.

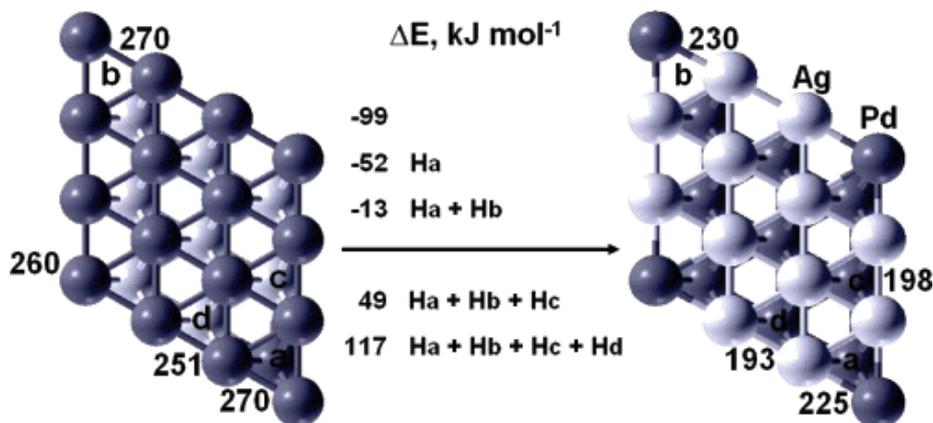


Abb. 18: Oberflächenzusammensetzungen einer Palladium-Silber-Modellstruktur nach reduktiver (links) und inerte Behandlung (rechts) nach González et al.^[37]

Unter Vakuum (bzw. inerte Atmosphäre) segregiert Silber an die Oberfläche und ist nahezu ausschließlich an der Oberfläche vertreten.^[52] Palladium liegt nur in Form von isolierten Atomen an der Oberfläche vor. Durch Erhöhung der Wasserstoffbedeckung auf mindestens 0,25 Monolagen wird Silber in oberflächennahe Regionen verdrängt. An der Oberfläche befinden sich ausschließlich Palladiumatome, da die Interaktion von Palladium und Wasserstoff energetisch günstiger ist. Interstitielle Wasserstoffatome im Palladiumgitter werden durch oberflächennahes Silber ohne Energiebarriere an die Oberfläche freigesetzt.

Theoretischer Teil

Praserthdam et al.^[56], Lamb et al.^[79] und Ngamsom et al.^[80] beschäftigten sich mit der selektiven Hydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren nach thermischen Behandlungen in NO_x, CO_x und O₂-Atmosphäre. Durch die Begasung mit NO₂ und NO bilden sich auf der Palladiumoberfläche Nitrat- und Nitrit-Spezies, welche die Aktivzentren für die direkte Ethanbildung blockieren. Die Ausbeute an Ethen steigt, weil neben der Selektivität auch die Aktivität durch Freilegen von Palladiumzentren (siehe Abb. 19) erhöht wird. Ähnlich bewirken Behandlungen mit O₂, CO und CO₂ zwar höhere Aktivitäten, jedoch verschlechtern sich die Selektivitäten. Denn nur die Adsorption von Stickstoffoxiden unterdrückt die Ablagerung von Kohlenwasserstoffen, die einen Wasserstofftransfer begünstigen und die unselektive Totalhydrierung fördern.

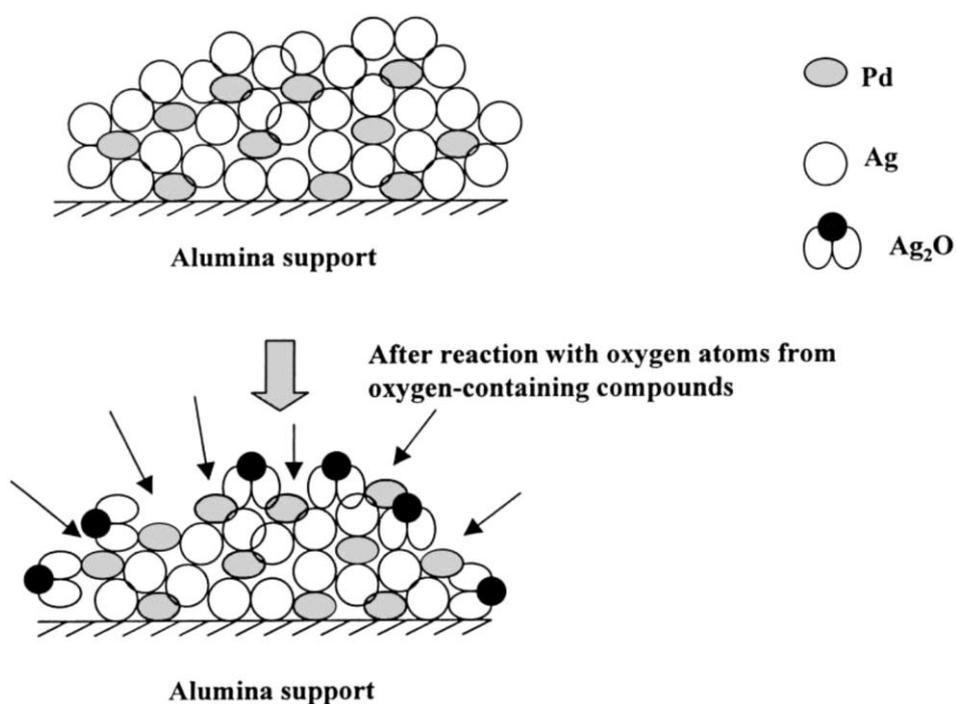


Abb. 19: Schaffung zugänglicher Palladium-Aktivzentren durch oxidative Vorbehandlung von Pd-Ag-Katalysatoren nach Praserthdam et al.^[56]

Wie in Abb. 19 illustriert ist, bewirkt eine oxidative Behandlung eines Pd-Ag-Nanopartikels die Bildung von Silberoxid an der Oberfläche, wodurch zuvor verdeckte Palladiumatome zugänglich werden. An den freigelegten Palladiumzentren, die die Hydrieraktivität erhöhen, chemisorbiert Sauerstoff, welcher durch die reduktive Aktivierung vor Reaktionsbeginn entfernt werden kann. Dagegen lässt sich Silberoxid bei Temperaturen von 40 bis 90 °C nicht reduzieren, weshalb es unter reduktiven Reaktionsbedingungen stabil ist.

Wie sich die Kalzinierung in Luftatmosphäre auf Pd und Pd₇₇-Ag₂₃-Katalysatoren auswirkt, analysierten Chou et al.^[81] mittels Temperaturprogrammierter Reduktion (TPR). Die vermessenen Proben mit 8 nm großen Partikeln wurden zuvor bei Temperaturen von 100 °C bis 600 °C kalziniert. Dabei traten bei unpromotiertem Palladium zwei Peaks auf. Der Erste

stammt von der Reduktion von Palladiumoxid her und erfolgt bei Temperaturen von kleiner als 50 °C in 10 Vol.-% Wasserstoff. Der Zweite resultiert aus der Desorption von Wasserstoff aus Palladiumhydrid und ist infolge der Wasserstoffabgabe negativ. Die Autoren argumentieren, dass Luftsauerstoff bei Kalzinierungstemperaturen unter 100 °C an der Oberfläche der Palladiumpartikel chemisorbiert und sich ab 200 °C Oberflächen-Palladiumoxid bildet. Erst bei hohen Kalzinierungstemperaturen wird *bulk*-Palladiumoxid geformt. Gleichzeitig tritt ab 400 °C eine starke Sinterung der Nanopartikel auf. Die frisch präparierten Pd-Ag-Proben zeigen inhomogen legierte Phasen, welche nach einer Kalzinierung bei über 400 °C homogen werden. Silber bewirkt eine Verschiebung der zwei Peaks um ca. 30 °C zu höheren Temperaturen, da die Einbringung von Sauerstoff in tiefere Palladium-Schichten erleichtert wird, was wiederum eine Reduktion bei höheren Temperaturen verursacht.

Ein gegenteiliges Bild liefern Wang et al.^[82], die Pd-Ag-Gemische und -Legierungen auf das Phasenverhalten in Gegenwart von Sauerstoff über einen weiten Temperaturbereich untersuchten. Höhere Silberanteile verringern die Temperatur, bei der sich Palladiumoxid zersetzt. Je mehr Silber enthalten ist, desto breiter ist zudem der Bereich, in dem Palladiumoxid zu Palladium reduziert wird. Umgekehrt ist der Bereich sehr schmal für palladiumreiche Gemische. Durch Variation des Sauerstoffanteils im Gas konnten die Autoren zeigen, dass Palladiumoxid mit steigendem Sauerstoffgehalt stabiler wird. Im silberfreien System zerfällt PdO unter inerter Atmosphäre bei 450 °C, in Luft jedoch erst bei 800 °C. Zudem findet man beim Erhitzen einer Pd-Ag-Legierung in Luft weniger Palladiumoxid als bei der physikalischen Mischung beider Edelmetalle, da die Legierung die Oxidation unterdrückt.

Über eine nasschemische Reduktionsmethode stellten Chu et al.^[83] 6 bis 7 nm große Pd₇₇-Ag₂₃ und Pd₆₀-Ag₄₀ Nanopartikel her. Die Zusammensetzung der präparierten bimetallic Partikel war inhomogen. Die Oberfläche war reich an Palladium und leicht zu Palladiumoxid zu oxidieren. Durch Erhitzen unter Vakuum reicherte sich Silber durch die niedrigere Oberflächenenergie an der Oberfläche an. Auch Garino et al.^[84] verglichen den Effekt der thermischen Behandlung von Palladium-Silber-Gemischen in Luft und in inerter Atmosphäre. Unter Luftatmosphäre kommt es zur Bildung intermetallischer Phasen (hauptsächlich Ag₃Pd) zwischen 300 und 400 °C. Bei 400 °C war Palladiumoxid nicht detektierbar, jedoch lag die Sauerstoffaufnahme bei 0,2 Ma.-%. Hingegen war unter Argonatmosphäre bei 400 °C keine intermetallische Phase oder Legierung feststellbar. Von Wouda et al.^[85] wurden Untersuchungen zur Sauerstoffadsorption an Pd-Ag(111)-Oberflächen durchgeführt. Trotz hoher Sauerstoffzugabe trat nur eine geringe Beladung mit Sauerstoff auf, die ausschließlich am Palladium stattfand. Als Grund führen die Autoren für die Dissoziation benötigte benachbarte Palladiumatome an, die nur selten vertreten sind. Die Legierung blieb durch Sauerstoffadsorption unverändert.

Mit dem Fokus auf der reduktiven Aktivierung stellten Zea et al.^[86] Pd-Ag/SiO₂ und Pd/SiO₂-Katalysatoren bei der C₂ *front end*-Selektivhydrierung gegenüber. Silberfreie Katalysatoren wurden von einer oxidativ-reduktiven Behandlung nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu zeigten Pd-Ag-Katalysatoren eine höhere Selektivität, wenn sie bei 500 °C anstelle von 100 °C reduziert wurden. Bei CO-DRIFTS-Messungen war eine Verschiebung von verbrückt adsorbiertem CO zu linear adsorbiertem CO erkennbar. Dies gilt als Indikator für höhere Selektivitäten, da sowohl für CO als auch Acetylen weniger Mehrfachbindungsstellen existieren. Durch die Hochtemperaturreduktion trat eine erhebliche Sinterung der Nanopartikel auf, was an einer Verringerung der Summe an adsorbiertem CO festzustellen war. Detaillierter betrachteten Liu et al.^[87] das Sinterungsverhalten von Pd/Al₂O₃-Hydrierkatalysatoren bei hohen Temperaturen. Dabei wurden Bedingungen eines Regenerationsprozesses simuliert, welcher im Allgemeinen aus dem Stripping mit Wasserdampf und dem Herausbrennen des Grünöls mit Luft besteht. Am Frischkatalysator fand erst bei über 600 °C Sinterung über die Ostwald-Reifung und Koaleszenz statt. Auf dem verwendeten Katalysator lag Palladium umhüllt von Grünöl vor. Die Gasifizierung der organischen Bestandteile führt zum Sintern der Palladiumnanopartikel weit unterhalb der Tamman-Temperatur ($\vartheta_{\text{Tamman}} = 641 \text{ °C}$).^[88] Da das Abbrennen von Grünöl zudem exotherm ist, können die Temperaturen im Katalysatorpellet um bis zu 100 °C höher sein als in der Umgebung.

2.3.3. Weitere multimetallische Pd-Katalysatoren

Neben Silber wurden in der Wissenschaft weitere Metalle zur Promotierung von Palladium untersucht, wobei sowohl bi- als auch trimetallische Systeme beschrieben werden. Als direkter Nachbar im Periodensystem der Elemente sind mit Kupfer promotierte Katalysatoren vielfach zu finden.^[89-91] Denn Kupfer lässt sich gezielt auf unselektiven Mehrfachzentren des Palladiums abscheiden und begünstigt daher höhere Selektivitäten als (deplatziertes) Silber. Die Aktivitäten sind ebenfalls höher, da Kupfer im Gegensatz zu Silber für die Hydrierung selbst aktiv ist. An isolierten Palladiumatomen auf Cu (111)-Flächen bilden sich weniger Grünöl und Benzol als an Palladiumflächen. Weiterhin ist die Desorptionsenergie des gebildeten Alkens sowie die Wasserstoffaufnahme von Palladium verringert, wodurch die Selektivität steigt. Allerdings zeigt Silber stärkere Promotierungseffekte auf Palladium als Kupfer, sodass mit Silber promotierte Katalysatoren bei definierter Abscheidung von Silber an Palladium überlegen sind. Als dritter Vertreter der 11. Gruppe des PSE wurde auch Gold als Promoter verwendet. So zeigten bimetallische Pd-Au/Al₂O₃-Katalysatoren hohe Selektivitäten bei vollständigem Umsatz und guter Stabilität. Gegenüber den Einzelmetallen war die katalytische Performance des bimetallischen Systems deutlich besser.^[92]

Herrmann^[35] untersuchte im Rahmen ihrer Forschungen zahlreiche Al_2O_3 -getragerte Metallkombinationen bezüglich der Aktivität und Selektivität für die C_2 *tail end*-Selektivhydrierung. In Screeningversuchen zeigten sich die trimetallischen Systeme Pd-Ag-Mn/ Al_2O_3 und Pd-Pt-Bi/ Al_2O_3 sowie die Palladium-Seltenerd-Kombinationen Pd-Er/ Al_2O_3 , Pd-Eu/ Al_2O_3 und Pd-Y/ Al_2O_3 als vielversprechend. Mangan und Silber verdünnen die aktive Palladiumoberfläche und unterdrücken die Bildung von unselektiven β Pd-H-Phasen, wodurch die Selektivität steigt und die Aktivität etwas fällt. Platin und Bismut bewirken hingegen eine elektronische Modifikation der Aktivzentren, die zu höheren Ethenselektivitäten führt. Kaum promotierende Wirkung auf die Palladiumoberfläche zeigen die Seltenerdmetalle, die hohe Ethenselektivitäten verursachen und daher selbst zur totalen Hydrierung von Acetylen zu Ethan geeignet scheinen. Imamura et al.^[93, 94] beschäftigten sich ebenfalls mit der Promotierung durch Seltenerdmetalle. Bei der Hydrierung von Propin und Propen an Eu- und Yb-Pd/ SiO_2 -Katalysatoren fanden die Autoren, dass die Katalysatoren in Gegenwart des Alkins bzw. Alkens eine enorme Wasserstoffaufnahme aufweisen und die Hydrierung unter Beteiligung des aufgenommenen Wasserstoffes abläuft.

Höhere Selektivitäten und längere Laufzeiten erhielten Ahn et al.^[95] durch Promotierung von Pd/ SiO_2 -Katalysatoren mit Nioboxid- oder Lanthanoxid und einer nachfolgenden Reduktion bei 500 °C. Der Promotierungseffekt, welcher für Lanthanoxid am stärksten ausgeprägt ist, rührt von starken Wechselwirkungen zwischen Palladium und den Oxiden her. Die Wechselwirkungen unterdrücken die Chemisorption von Wasserstoff und erleichtern die Desorption von Ethen. Im Gegensatz zur Promotierung mit TiO_2 oder La_2O_3 zeigen Nb_2O_5 -promotierte Katalysatoren höhere Umsätze als die unpromotierten Palladiumkatalysatoren, da teilweise reduziertes Niob hydrieraktiv ist. Reduziertes Niob tritt vor allem nach einer Reduktion des Katalysators bei 500 °C auf. Kang et al.^[96] konnten auch für Titanoxid-, Nioboxid- und Ceroxid-promotierte Pd/ SiO_2 -Katalysatoren höhere Selektivitäten und Aktivitäten feststellen, wobei Titanoxid den stärksten Effekt zeigte. Die Autoren begründen dies durch elektronische und geometrische Effekte auf der Palladiumoberfläche nach einer Reduktion bei 500 °C. Die oxidischen Promoter verhindern das Sintern von Palladiumnanopartikeln, blockieren die Bildung mehrfachgebundener Acetylenpezies und erleichtern die Desorption von gebildetem Ethen.

Pd-Sn/CNT-Katalysatoren mit einem molaren Verhältnis von mindestens 0,25 Sn/Pd zeigten eine geringere Deaktivierung und ein stabileres Laufverhalten bei der Selektivhydrierung als Pd-Katalysatoren. Dabei lagen Palladium-Zinn-Legierungen vor, die mit steigendem Zinnanteil vermehrt isolierte Palladiumaktivzentren aufwiesen.^[97] Bismut bewirkt ebenfalls eine positive Promotierung von Palladium hinsichtlich der Selektivhydrierung.^[98] Die Alkenselektivität steigt, weil die Adsorptionsenergie des Alkens verringert und die Bildung von unselektiven β Pd-H-Phasen unterdrückt wird. Jedoch verringert Bismut durch Blockieren aktiver Zentren die

Aktivität. Die Promotierung durch Blei wird in der Literatur an den Systemen Pd-Pb/ α -Al₂O₃^[99], Pd-Pb/MCM-41 und Pd-Pb/SiO₂^[100] als hochselektiv beschrieben, wobei jedoch die Toxizität von Blei problematisch ist. Andere vielversprechende Ansätze stellen intermetallische Pd-Ga-Phasen mit definierten, isolierten Palladium-Aktivzentren dar, welche hohe und stabile Selektivitäten über den Testzeitraum liefern.^[101]

2.3.4. Pd-freie Katalysatoren

Aufgrund des hohen und volatilen Preises von Palladium gibt es eine Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen an (alternativen) Palladium-freien Katalysatoren. So identifizierten Studt et al.^[38] geeignete Metalle und Legierungen für die Selektivhydrierung, wobei ein guter Katalysator stets ein Kompromiss aus Aktivität und Selektivität ist. Um hohe Umsätze generieren zu können, muss die Adsorptionswärme für Acetylen möglichst groß sein bzw. einen hohen negativen Wert aufweisen. Für Ethen muss die Adsorptionswärme möglichst klein (nahe Null) sein, damit es leicht desorbieren kann und der Katalysator hohe Selektivitäten erreicht (siehe Abb. 20 A).

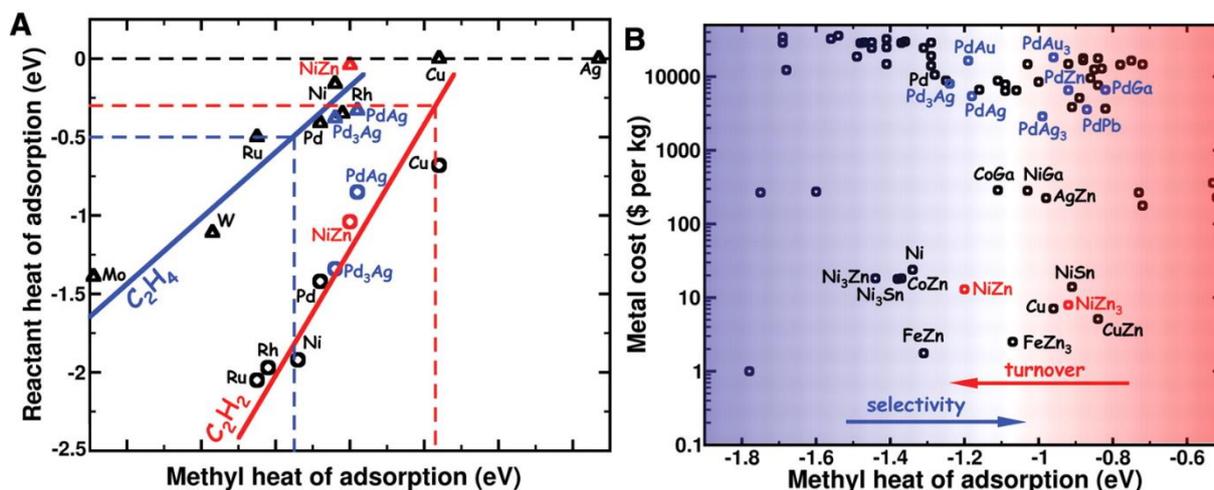
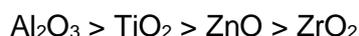


Abb. 20: (A) Adsorptionswärmen von Acetylen (rot, Kreise) und Ethen (blau, Dreiecke) gegen die Adsorptionswärmen einer Methylgruppe; (B) Materialkosten gegen die Adsorptionswärmen einer Methylgruppe^[38]

Bei den DFT-Rechnungen stellten sich neben verschiedenen Pd-Ag-Legierungen auch Pd-Au-, Pd-Pb- und Pd-Ga-Legierungen als geeignet heraus, allerdings gehen mit der Verwendung von Palladium hohe Materialkosten einher. Günstigere edelmetallfreie Systeme sind Cu, Co-Ga, Fe-Zn und Ni-Zn (Abb. 20 B). Zum Beweis der Eignung präparierten die Autoren Ni-Zn-Katalysatoren und verglichen diese mit Pd-Ag-Katalysatoren. Ein Katalysator mit der Metallzusammensetzung NiZn₃ zeigte höhere Selektivitäten im hohen Umsatzbereich als die Pd-Ag-Systeme.

Ebenfalls hohe Selektivitäten bei der selektiven Hydrierung liefern aluminiumoxidgetragene bimetallische Gold-Nickel-Katalysatoren, wie Nikolaev et al.^[102, 103] berichteten. Monometallische Gold- und Nickel-Katalysatoren zeigten nur geringe Aktivitäten bzw. schlechte Stabilitäten bei bis zu 120 °C Reaktionstemperatur. Die bimetallischen Katalysatoren erreichen bei einem molaren 50:50 Gemisch bei 20 bis 64 °C über 80 % Acetylenumsatz und sind deutlich aktiver als Palladium-Silber-Systeme bei stets 100 % Ethenselektivität. Erklärt werden die Synergieeffekte durch partiell positiv geladene Goldatome auf den Nickelnanopartikeln, die sehr selektiv zur dissoziativen Adsorption von Wasserstoff führen und Acetylen anstelle von Ethen bevorzugen. Weiterhin wurden verschiedene Träger getestet, wobei die Aktivitätsreihenfolge wie folgt lautet:



Chen et al.^[104] erforschten Ni-In/SiO₂-Katalysatoren mit einem geeigneten Ni/In-Verhältnis, die deutlich höhere Acetylenumsätze, Selektivitäten und Stabilitäten aufwiesen. Indium promotiert Nickel durch Isolation der Aktivzentren und einer höheren Elektronendichte am Nickel. Zudem wird die Koksbildung durch Polymerisation des Acetylens verringert. Bei zu starker Indium-Promotierung wird die Katalysatoroberfläche zu sauer (Lewis-Acidität), wodurch die Koksbildung drastisch steigt. Nachteile der Katalysatoren stellen die Knappheit und der hohe Preis von Indium dar.

2.4. Präparation von Edelmetallnanopartikeln mithilfe von Mizellen

In diesem Kapitel sollen zu dem in Kap. 2.3.2.2. genannten mizellbasierten Präparationen von Edelmetallnanopartikeln nach Wang et al.^[62] und Yang et al.^[6] weitere Ansätze vorgestellt werden. Mizellen sind für die Katalysatorpräparation von Interesse, da sich Wasser als Dispersionsmittel verwenden lässt und sie für die Diffusion in Meso- oder Makroporen des Trägermaterials klein genug sind. Zudem können die Mizellen als Nanoreaktoren und -stabilisatoren fungieren, wodurch multimetallische Nanopartikel mit großen aktiven Oberflächen definiert geformt werden können.

Zhang et al.^[43] nutzten für eine größenkontrollierte Bildung von Palladiumnanopartikeln den Stabilisator Natriumcarboxymethylcellulose. Dabei wurden Palladiumionen in Gegenwart des Stabilisators im Wasserstoffstrom reduziert. Die erzeugte Dispersion wurde auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ getränkt und nach Trocknen und Kalzinieren (Herausbrennen der Cellulose) ein Pd-NP-Katalysator erhalten, der für die selektive Hydrierung von Acetylen bessere Ergebnisse als ein herkömmlicher Imprägnierkatalysator lieferte. Der mittlere Durchmesser der Nanopartikel lag bei 2,8 nm.

Die Herstellung von stabilisierten Goldnanopartikeln und deren Bildungsmechanismus beschrieben Peng et al.^[105] (Abb. 21). Zunächst mischten die Autoren Anilinlösung und Natriumdodecylsulfat-Lösung (SDS) mit Salzsäure. Nach Zugabe von Goldchlorid bildeten

sich Anilinoligomere und kleine Goldpartikel. Polyanilin interagiert mit den hydrophoben Teilen der Mizellen, wodurch eine Stabilisierung im Zentrum der Mizellen stattfindet. Die hohe Ionenstärke von Salzsäure führt zur Agglomeration der von Polyanilin umlagerten Goldpartikel (Kern-Schale-Anordnung). Weiteres Wachstum führt am getrockneten Material zu dreieckigen Matrices aus Polyanilin, in denen die Goldnanopartikel eingebettet sind.

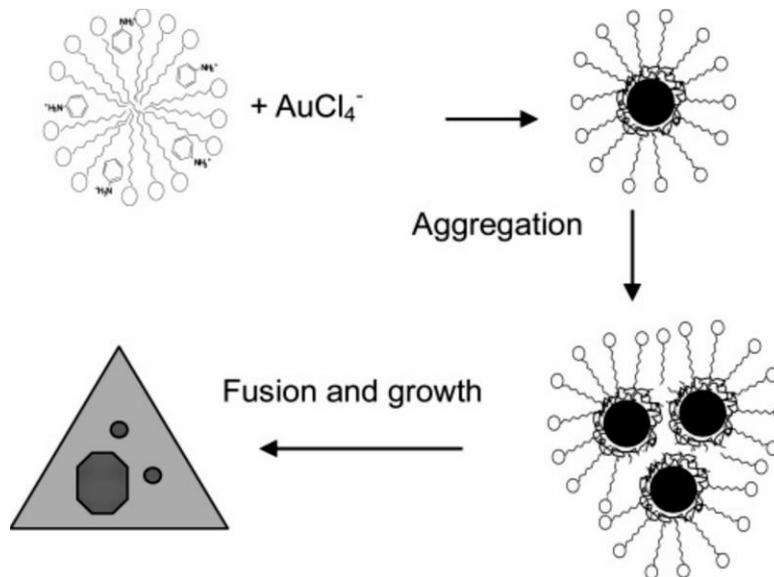


Abb. 21: Mechanismus der Bildung von Polyanilin-Gold-Partikeln mithilfe von Natriumdodecylsulfat-Mizellen^[105]

Für die Bildung von definierten Silbernanopartikeln in Wasser nutzten Sinha et al.^[106] Mizellen aus Lithiumdodecylsulfat mit einer Konzentration von 0,1 mol/l. Nach der Zugabe von Silberionen erfolgt ein Kationenaustausch von Lithium durch Silber an den Kopfgruppen (1, Abb. 22). Durch Erhitzen auf 70 °C kommt es zur Ausbildung einer elektrostatischen Bindung von Wassermolekülen an den Silberkationen (2, Abb. 22), wobei sich die partiell negativ geladenen Sauerstoffatome in Richtung der positiv geladenen Silberkationen orientieren. Letztlich werden die Silberionen nach Entzug des Lösungsmittels durch die negativ geladenen Mizellkopfgruppen reduziert. Durch die Ausbildung inverser Mizellen ist das Wachstum der Silbernanopartikel in der Größe limitiert (3, Abb. 22).

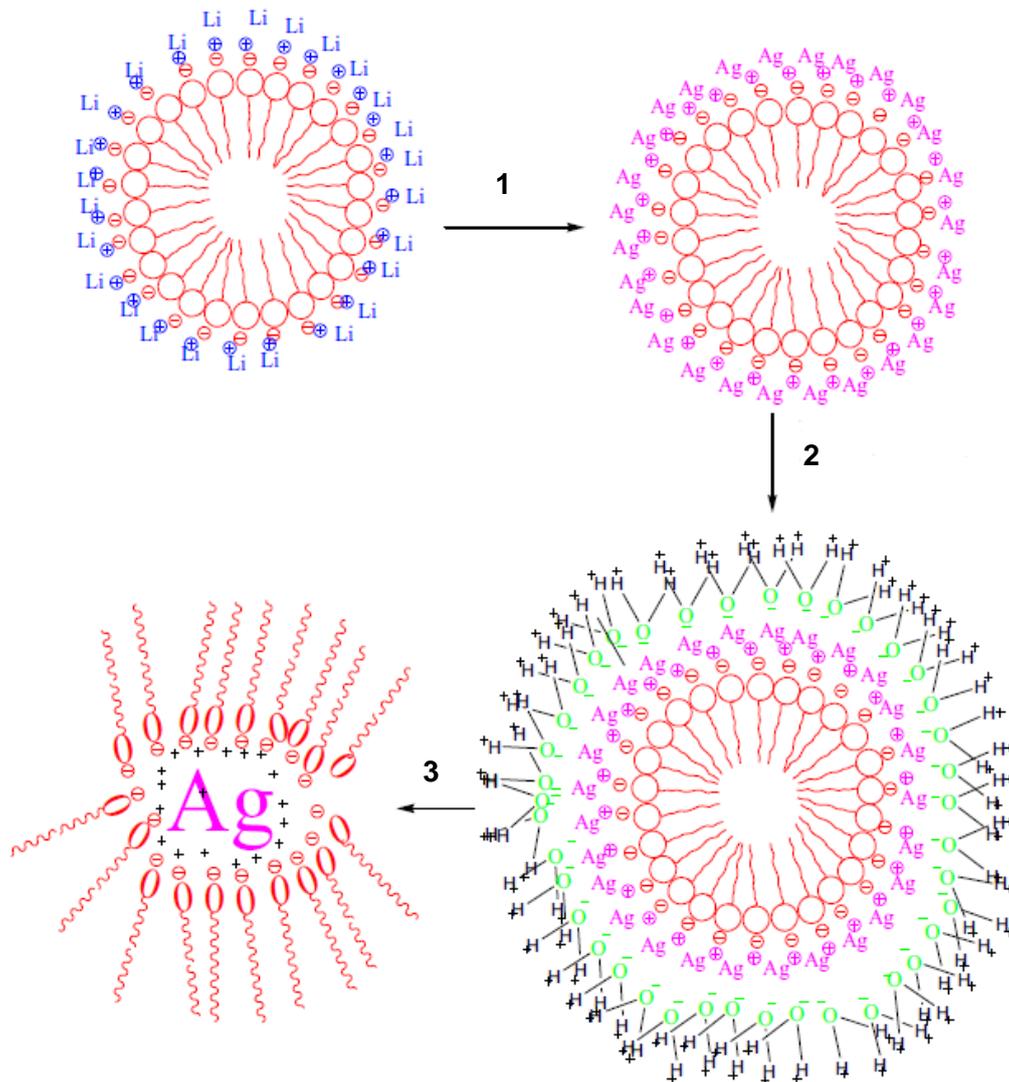


Abb. 22: Mechanismus der Bildung von Silbernanopartikeln mithilfe von Lithiumdodecylsulfat-Mizellen nach Sinha et al.^[106]

Die Konzentration der Mizellmoleküle ist ein wichtiger Faktor für den stabilisierenden Effekt, insbesondere da erst oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (z.B. 8 mmol/l für SDS^[107]) Mizellen geformt werden. Hohe Konzentrationen führen zur Agglomeration bzw. zur Bildung von lamellaren Strukturen. Aber auch durch die Kationenart kann die Agglomeration getrieben sein, wie Garden et al.^[107] anhand von Natriumdodecylsulfat-Mizellen in Gegenwart von Silbernitrat zeigten. Silberionen senken die kritische Mizellbildungskonzentration und lassen die Mizellen zu etwa 50 bis 70 nm großen Aggregaten agglomerieren. Berr et al.^[108] beschäftigten sich mit dem Einfluss von Natrium- und Lithiumionen auf die Aggregation von Dodecylsulfat-Mizellen. Beide Kationen sind durch Abschirmung der Ladungen in der Lage ein Wachstum der Mizellen intra- und intermizellar hervorzurufen. Bei Natriumionen ist der Effekt deutlich stärker ausgeprägt, sodass bei Salzkonzentrationen von über 0,5 mol/l die Mizellen um etwa das Zehnfache wachsen, während Lithiumionen ein nur minimales Wachstum hervorrufen.

3. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Herstellung, die physikalische und chemische Charakterisierung, elektronenmikroskopische Untersuchungen und katalytische Testungen der nanopartikelbasierten Pd-Ag-Katalysatoren näher beschrieben. Alle Katalysatoren dieser Arbeit sind im Anhang A 1 bis A 4 tabellarisch aufgelistet.

3.1. Herstellung von Pd-Ag-Katalysatoren – Standardpräparation

Da in dieser Arbeit zahlreiche Präparationsparameter variiert und optimiert werden, soll an dieser Stelle eine Standardpräparation definiert werden. Sie stellt den Bezugspunkt für Variationen dar und führt zu 200 g des Katalysators *S01-Pd₁Ag₁-Std.* Die Katalysatorbezeichnungen in dieser Arbeit setzen sich aus einer fortlaufenden S-Nummer (hier: *S01*) und dem Alleinstellungsmerkmal des Katalysators (hier: Standardpräparation mit einem Pd:Ag-Verhältnis von 1:1) zusammen. Die Herstellung der Pd-Ag-Katalysatoren erfolgt in drei Teilschritten – (1) der Präparation einer bimetallicen Nanopartikeldispersion, (2) der Tränkung auf Formkörper und (3) der thermischen Nachbehandlung des Tränkgutes (Abb. 23).

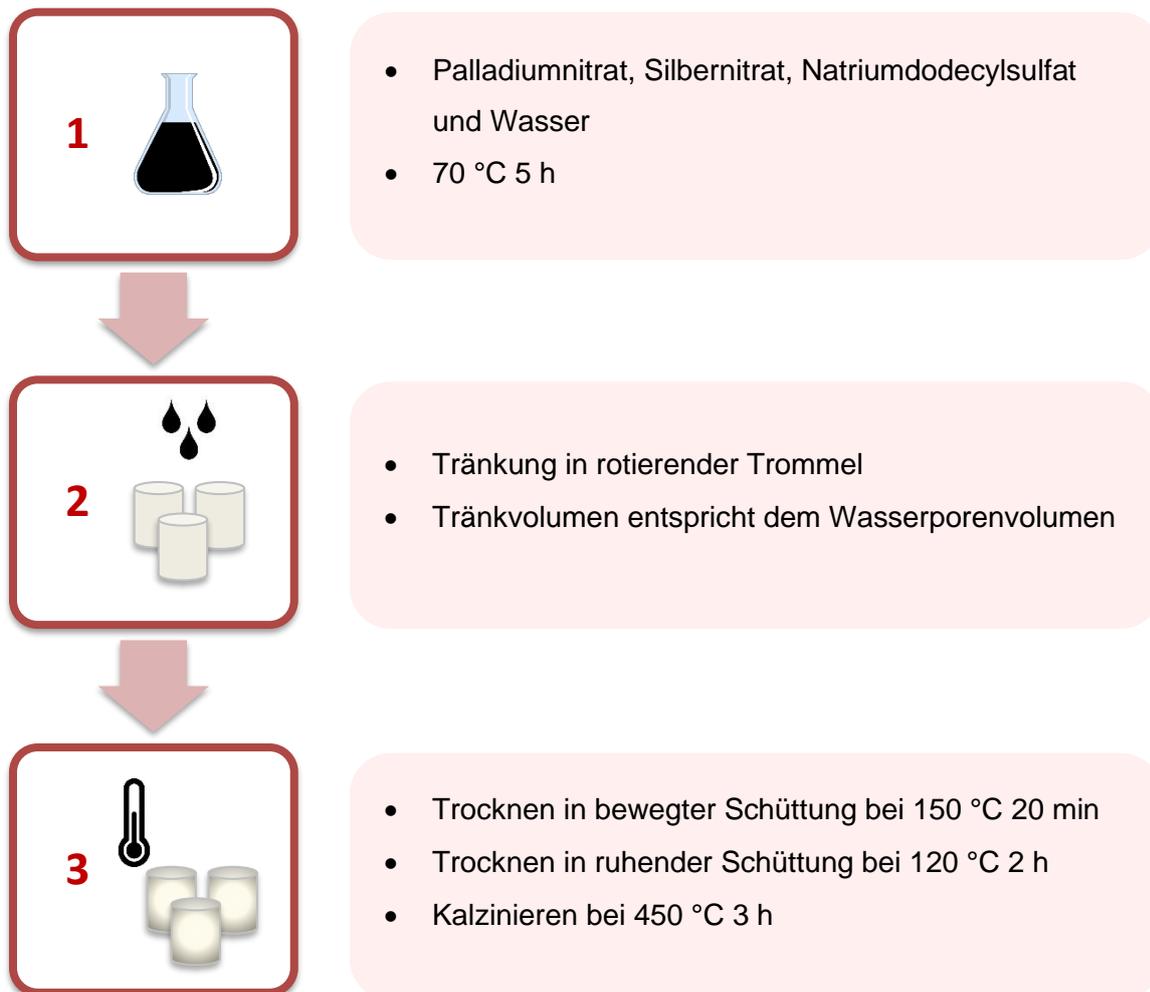


Abb. 23: Schema zur Standardpräparation der Pd-Ag-Katalysatoren

In den folgenden drei Unterkapiteln werden jeweils ein Teilschritt der Standardpräparation für den Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std* mit 0,035 Ma.-% Pd und 0,036 Ma.-% Ag auf α -Al₂O₃-Tabletten sowie davon abweichende Variationen beschrieben.

3.1.1. Präparation einer bimetallicen Nanopartikeldispersion

Teilschritt eins ist die Präparation einer bimetallicen Nanopartikeldispersion, welche an die Synthese von Yang et al.^[6] (beschrieben in Kap. 2.3.2.2.) angelehnt ist. In einen 250 ml Erlenmeyerkolben werden 0,709 g salpetersaure Palladiumnitratlösung (9,88 Ma.-% Pd; 98,1 g/l HNO₃; Heraeus), 0,112 g Silbernitrat (99,9 Ma.-%, kristallin, Heraeus) und 2,163 g Natriumdodecylsulfat (92,5 - 100,5 Ma.-% bezogen auf den Alkylsulfatgehalt, Sigma-Aldrich) gegeben. Das Volumen wird mit destilliertem Wasser auf 75 ml eingestellt, womit sich eine Natriumdodecylsulfat-Konzentration von 0,1 mol/l ergibt. Die Dispersion wird im Erlenmeyerkolben homogenisiert und auf einer Heizplatte unter Rühren für 5 h auf 70 °C erhitzt.

Variation Pd:Ag-Verhältnis (siehe Kapitel 4.1.1. und Anhang A 1 Tabelle 4)

Das molare Pd:Ag-Verhältnis wird in 10 Stufen von 1:0 (silberfrei) bis 1:5 bei konstantem Pd-Gehalt variiert, wodurch sich Silbergehalte der Katalysatoren von 0 Ma.-% bis 0,178 Ma.-% ergeben. Hierfür wird die Einwaage an Silbernitrat entsprechend von 0 g bis 0,56 g verändert.

Variation Pd:Ag-Metallgehalt (siehe Kapitel 4.1.2. und Anhang A 1 Tabelle 5)

Die Pd:Ag-Metallgehalte werden gegenüber dem Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std* um 20 %, 50 % und 100 % erhöht. Das molare Pd:Ag-Verhältnis bleibt konstant bei 1:1. Dafür werden die Einwaagen der Palladiumnitratlösung, des Silbernitrates und des Natriumdodecylsulfates jeweils um 20 %, 50 % und 100 % gegenüber der Standardpräparation erhöht. Somit steigt die Natriumdodecylsulfat-Konzentration auf 0,12 mol/l, 0,15 mol/l bzw. 0,20 mol/l.

Variation Natriumdodecylsulfat-Konzentration (siehe Kapitel 4.1.3. und Anhang A 1 Tabelle 6)

Die Natriumdodecylsulfat-Konzentration wird im Bereich von 0,025 mol/l bis 0,400 mol/l verändert, was gegenüber der Standardpräparation einer Änderung von -75 % bis +300 % Natriumdodecylsulfat entspricht. Präparativ wird die Einwaage an Natriumdodecylsulfat zwischen 0,541 g und 8,652 g angepasst.

Variation Temperatur und Dauer des Erhitzens (siehe Kapitel 4.1.4./4.1.5. und Anhang A 1 Tabelle 7)

Zur Variation der Temperatur wird die Dispersion für 5 h bei 60 °C, 65 °C, 75 °C, 80 °C oder 90 °C statt 70 °C erhitzt. Bei einer konstanten Temperatur von 70 °C wird die Dauer von 5 h auf 2 h bzw. 3,5 h verkürzt oder auf 6,5 h bzw. 8 h verlängert.

3.1.2. Tränkung der Dispersion auf poröse Formkörper

In Teilschritt zwei wird das Volumen der abgekühlten Dispersion auf das Wasserporenvolumen des Trägermaterials von 100 ml aufgefüllt (200 g Träger mit 50 % Wasseraufnahme). Bei dem Trägermaterial handelt es sich um kommerzielle 4,4 x 4,4 mm α -Al₂O₃-Zylinder von Shell Catalysts & Technologies Leuna. In einer rotierenden Polyethylen-Trommel (H 16 cm, \varnothing 19 cm) wird die Dispersion auf 200 g Trägermaterial über eine feinvernebelnde Düse mit Druckluft aufgesprüht. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde mit 200 U/min so gewählt, dass sich eine homogene Tränkung der Formlinge ergibt. Nach ca. 3 min ist das gesamte Volumen aufgebracht und die Drehzahl wird auf 20 U/min reduziert.

Variation des Tränkvolumens (siehe Kapitel 4.2.1. und Anhang A 2 Tabelle 8)

Während bei der Standardpräparation das komplette Wasserporenvolumen (WPV) des Trägermaterials (100 ml bei 200 g) mit Tränklösung gefüllt wird, werden in zwei Versuchen nur 50 % und 75 % des Wasserporenvolumens genutzt. Bei der 75 % WPV-Tränkung wird die Nanopartikeldispersion aus Teilschritt eins unverdünnt aufgesprüht (75 ml bei 200 g). Bei dem 50 % WPV-Versuch muss bereits im Teilschritt eins mit 50 ml statt 75 ml Wasser gearbeitet werden und die resultierende Dispersion unverdünnt aufgesprüht werden.

Variation pH-Wert der Tränklösung (siehe Kapitel 4.2.2. und Anhang A 2 Tabelle 9)

Maßgeblich durch die freie Salpetersäure der Palladiumnitratlösung beeinflusst, besitzt die Tränklösung der Standardpräparation einen pH-Wert von 2,2. In dieser Versuchsreihe werden die pH-Werte der Tränklösungen vor dem Aufsprühen auf den Träger auf pH 2, 4, 6 oder 8 eingestellt. Das Ansäuern auf pH 2 erfolgt durch tropfenweise Zugabe von 2 M Salpetersäure unter Kontrolle über ein pH-Meter. Die pH-Werte 4, 6 und 8 werden durch tropfenweise Zugabe von 1 M Natronlauge erreicht.

Abscheidung von Nanopartikeln aus überstehender Tränklösung (siehe Kapitel 4.2.3. und Anhang A 2 Tabelle 10)

Für die Tränkung aus überstehender Lösung muss die Dispersion aus Teilschritt eins auf das Dreifache verdünnt werden, da bis zu 100 ml im Porenvolumen aufgenommen werden. Zu den 75 ml Dispersion werden 150 ml destilliertes Wasser gemischt und das Gemisch in einem 500 ml Becherglas vorgelegt. Nun werden 200 g Trägermaterial rasch in die Tränklösung gegeben. Mit einem Glasstab wird vorsichtig einmal umgerührt und nach jeweils 10 min ein weiteres Mal. Insgesamt beträgt die Tränkzeit 30 min. Das feuchte Tränkgut wird mittels engmaschigem Sieb von der Suspension abgetrennt und einer thermischen Behandlung entsprechend Kapitel 3.1.3. unterzogen. Die Flüssigkeit wird verworfen.

Außerdem wird in einer Versuchsreihe die SDS-Konzentration im Bereich von 0,025 mol/l bis 0,200 mol/l (berechnet vor dem Verdünnen) variiert. Präparativ wird die Einwaage an Natriumdodecylsulfat zwischen 0,541 g und 4,326 g angepasst.

3.1.3. Thermische Nachbehandlung des Tränggutes

Teilschritt drei beginnt mit der Antrocknung des Tränggutes bei langsamer Rotation der Trommel mit 150 °C heißer Luft (LEISTER Lüfter) für 30 min. Anschließend wird das Tränggut auf einem Blech im Trockenschrank bei 120 °C innerhalb von 2 h vollständig getrocknet. Zur Zersetzung der Organika und der Nitrate folgt eine Kalzinierung bei 450 °C für 3 h auf einem Blech im Muffelofen (Aufheizrate 300 K/h).

Variation der Trocknungsbedingungen (siehe Kapitel 4.3.1. und Anhang A 3 Tabelle 11)

Als Variation zur Standardpräparation werden Trocknungsversuche mit jeweils nur einem Trockenaggregat (keine Kombination) und verschiedenen Zeiten und Temperaturen durchgeführt. So wird das Tränggut in der rotierenden PE-Trommel mit 100 °C, 150 °C, 200 °C oder 250 °C heißer Luft getrocknet. Bei 100 °C erfolgt die Trocknung für 2 h und bei den anderen Temperaturen für 1 h. Die alleinige statische Trocknung auf einem Blech im Trockenschrank wird bei 60 °C für 4 h und bei 120 °C oder 180 °C für jeweils 2 h. Jede Trocknung erreicht über 99 Ma.-% Trockenrückstand (siehe Kapitel 3.2.9.).

Variation der Kalzinierungsbedingungen (siehe Kapitel 4.3.2. und Anhang A 3 Tabelle 12)

Die Kalzinierungsbedingungen werden hinsichtlich des apparativen Aufbaus und der Kalzinierungstemperatur variiert. Im ersten Teil wird je 50 g getrockneter Katalysator (500 g Mutterprobe Typ: S01-Pd₁Ag₁-Std) im Muffelofen auf (z. T. abgedeckten) Blechen, Gittern oder Schalen mit verschiedenen Schütthöhen (Monolage und 2 cm hohe Schüttung) und parallel in einem Quarzglasreaktor (Schüttung: H 5 cm, Ø 3,5 cm) in 10 l/h oder 90 l/h Luftströmung bei 450 °C für 3 h kalziniert. Die Temperaturmessung im von außen per Ofen beheizten Quarzglasreaktor erfolgt mittig in der Schüttung. Im zweiten Teil wird je 50 g getrockneter Katalysator (500 g Mutterprobe Typ: S05-Pd₁Ag_{0,5}) sowohl im Muffelofen als auch im Quarzglasreaktor (50 l/h Luft) bei Temperaturen zwischen 250 °C und 450 °C für 3 h kalziniert.

Reduktive Nachbehandlung (siehe Kapitel 4.3.3. und Anhang A 3 Tabelle 13)

Der Katalysator S05-Pd₁Ag_{0,5} wird zu je 50 g im Quarzglasreaktor (Schüttung: H 5 cm, Ø 3,5 cm) bei 50 l/h Wasserstoffstrom einer Reduktion unterzogen. Die Reduktion erfolgt bei 50 °C, 150 °C, 250 °C oder 450 °C für je 3 h. Das Aufheizen und Abkühlen wird in einem Stickstoffstrom mit 50 l/h und einer Temperaturrampe von 300 K/h vorgenommen.

Inerte Nachbehandlung (siehe Kapitel 4.3.4. und Anhang A 3 Tabelle 14)

Zur Untersuchung der inerten Nachbehandlung werden die beiden im Quarzglasreaktor bei 350 °C und 450 °C luftkalzinierten Katalysatoren S56-Pd₁Ag_{0,5}-Z350_R und S57-Pd₁Ag_{0,5}-Z450_R zu je 50 g im Quarzglasreaktor (Schüttung: H 5 cm, Ø 3,5 cm) bei 50 l/h Stickstoffstrom einer inerten Glühung unterzogen. Die inerte Glühung erfolgt bei 450 °C für je 3 h. Das Aufheizen und Abkühlen wird in einem Stickstoffstrom mit 50 l/h und einer Temperaturrampe von 300 K/h vorgenommen.

Von dem Katalysator S01-Pd₁Ag₁-Std werden zudem in einer inerten Nachbehandlung 50 g im Quarzglasreaktor (Schüttung: H 5 cm, Ø 3,5 cm) in einem Stickstoffstrom mit 50 l/h und einer Temperaturrampe von 300 K/h bis auf 610 °C aufgeheizt und über eine Sauerstoffsonde die Sauerstoffabgabe im Abgas detektiert.

Waschen des Katalysators (siehe Kapitel 4.3.5.)

Als Basis der Waschversuche dient der Katalysator S01-Pd₁Ag₁-Std, von dem je 50 g in einem Siebkorb zweimal bzw. sechsmal gewaschen werden. Hierzu wird der Siebkorb pro Waschgang für jeweils 15 Minuten in 100 ml frisches, destilliertes Wasser gestellt und danach zum Abtropfen aufgehängt. Nach dem letzten Waschgang wird der gewaschene, feuchte Katalysator für 2 h bei 120 °C auf einem Blech im Trockenschrank getrocknet.

3.2. Charakterisierungsmethoden

3.2.1. CO-Chemisorption

Die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid wird mittels einer Puls-Chemisorptionsmethode ermittelt. Verwendet wird hierzu ein TPDRO 1110 (Thermo Fisher Scientific) und ein Reaktorheizstand zur Vorbehandlung der Proben. Zunächst werden 5 g unbehandelte Probe in einen Glasreaktor eingewogen und im Reaktorstand bei 200 °C für 1 h in Wasserstoff reduziert (Aufheizen und Abkühlen mit 10 K/min in H₂; 3 l/h H₂). Nach Abkühlen des Glasreaktors auf Raumtemperatur wird dieser in einem Temperiergefäß auf die Messtemperatur von 0 °C gekühlt und am TPDRO 1110 angeschlossen. Als Trägergas wird Wasserstoff verwendet. In festen Zeitabständen wird über eine Dosierschleife sechsmal CO injiziert und anhand eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors die CO-Konzentration im Gasstrom bestimmt.

Aufgrund der sehr geringen Edelmetallbeladung der Katalysatoren (< 0,1 Ma.-% Pd) wird eine Sättigung der Oberfläche mit CO bereits im ersten Puls erreicht, sodass die fünf folgenden Pulse die gleiche Fläche aufweisen und jeweils der injizierten Menge an CO (\cong Schleifenvolumen) entsprechen. Von der Fläche des letzten Pulses wird die Fläche des ersten Pulses abgezogen. Die Differenz entspricht dem chemisorbierten Kohlenstoffmonoxid,

Experimenteller Teil

welche mittels Kalibrierung auf die Stoffmenge CO (μmol) je Katalysatormasse m_{Kat} umgerechnet werden. Die CO-Werte n_{CO} berechnen sich wie folgt:

$$n_{\text{CO}} [\mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}] = n_{\text{CO, kalib. Fläche}} / m_{\text{Kat}} \quad (\text{G } 8)$$

Als Mittelwert aus zehn Messungen ergibt sich für den Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std* eine CO-Chemisorption von $0,30 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ mit einer Abweichung von $\pm 0,03 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$. Die Messungen der anderen Katalysatoren erfolgt per Doppelbestimmung und Mittelung beider Werte.

In Anlehnung an Pachulski^[24] wird ein Verdünnungsgrad VG der Palladiumoberfläche errechnet, der sich aus dem gemessenen CO-Wert n_{CO} und dem theoretisch maximal möglichen CO-Wert $n_{\text{CO}}^{\text{max}}$ ergibt (siehe G 9 und G 10).

$$\text{VG} [\%] = 100 * (n_{\text{CO}}^{\text{max}} - n_{\text{CO}}) / n_{\text{CO}}^{\text{max}} \quad (\text{G } 9)$$

$$n_{\text{CO}}^{\text{max}} [\mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}] = 5 * w_{\text{Pd}} / (d_{\text{TEM}} * \rho_{\text{Pd}} * N_{\text{A}} * a_{\text{Pd}}) \quad (\text{G } 10)$$

Für die Berechnung des Verdünnungsgrades werden zwei Annahmen getroffen:

- Die Nanopartikel sind ausschließlich kugelförmig und weisen auf allen Proben eine mittels TEM gemessene Größe von $d_{\text{TEM}} = 4,5 \text{ nm}$ auf (Kapitel 3.3.1. bzw. 4.1.1.)
- Kohlenstoffmonoxid ist ausschließlich linear an Palladiumatomen gebunden (keine verbrückten Adsorbate, Silber ist inert)

Damit lässt sich für die Katalysatoren mit $0,035 \text{ Ma.-% Pd}$ (z.B. *S01-Pd₁Ag₁-Std*) ein theoretisch maximal möglicher CO-Wert $n_{\text{CO}}^{\text{max}}$ von $0,68 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ errechnen.^[57]

3.2.2. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens der Katalysatoren wird eine Temperaturprogrammierte Reduktion an einem AutoChem II 2920 (Micromeritics) durchgeführt. Hierbei wird ein Argon/Wasserstoff-Gasgemisch (10 Vol.-% H_2 in Ar) mit einem Volumenstrom von 3 l/h eingesetzt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu erhöhen wird nur der durch eine Schwingmühle (Retsch MM2000, 10 min bei 50% Amplitude) erzeugte Abrieb der Katalysatoren vermessen, da dieser Abrieb bei Pd/Ag-Schalenkatalysatoren edelmetallreicher als das Vollmaterial ist. Aus 8 g Katalysator wird ca. 400 mg pulverförmiger Abrieb erzeugt, wovon genau 300 mg in einen Quarzglasreaktor (U-Rohr) eingewogen werden.

Der Reaktor wird in das AutoChem II 2920 eingebaut und bei unter $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 5 min mit dem Gasgemisch gespült. Dann wird der Reaktor bis auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 10 K/min aufgeheizt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor misst die Änderungen der Wasserstoffkonzentration im Gasstrom durch Abgleich mit einer gasdurchströmten Referenzzelle. Um Effekte durch gebildetes Wasser zu vermeiden ist dem Reaktor eine Kühlfalle nachgeschaltet. Positive Signale des Wärmeleitfähigkeitsdetektors bedeuten eine Wasserstoffaufnahme am Katalysator, negative Signale eine Wasserstoffabgabe.

3.2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung der Katalysatoren wird die Röntgenfluoreszenzanalyse an einem S4 Explorer-Spektrometer (Bruker AXS) durchgeführt. Hierfür werden 20 g Probe in der Schwingmühle (Herzog HSM 100P) innerhalb einer Minute fein gemahlen (d_{50} von 10 bis 20 μm). Danach werden 8 g der gemahlten Probe mit Polyethylen-Binder (Ceridust 130) im Verhältnis 80:20 in einer Mühle (Retsch MM400) intensiv vermischt. Die Mischzeit beträgt mindestens vier Minuten. Anschließend wird das pulvrige Gemisch im Aluminiumtiegel ($\varnothing = 40 \text{ mm}$) in einer Tablettenpresse (Herzog, HTP 40) mit einer Gewichtskraft von 20 t verpresst. Zur Vermeidung von Kontaminationen wird der Tiegel mit einer PE-Folie abgedeckt.

Die erzeugte Tablette wird im Probensampler des Spektrometers positioniert und die Messung per Software gestartet. Hierbei wird entweder eine schnelle Übersichtsmessung für die Bestimmung des Schwefel- und Natriumgehaltes oder eine Methode mit zuvor vermessenen Kalibriersubstanzen für die Edelmetallbestimmung durchgeführt. Über die Strahlung einer Röntgenröhre (Anregung 20 kV, 5 mA) wird im Vakuum die Fluoreszenz in der Probe angeregt. Das Fluoreszenzstrahlenbündel wird durch Beugung an verschiedenen Kristallen in die elementspezifischen Linien aufgetrennt und am Detektor (Durchflusszähler) erfasst. Die Software des Spektrometers ermittelt die Konzentrationen der enthaltenen Elemente, die vor der Ergebnisausgabe auf 100 % normalisiert und mit einer Anpassung auf eine Aluminiumoxid-Matrix (da $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99 \text{ Ma.-%}$) korrigiert werden.

3.2.4. Röntgenbeugung (XRD) - Phasenanalyse

Die XRD-Untersuchungen werden an einem Diffraktometer X'PERT MPD PRO (PANalytical) durchgeführt. Zunächst müssen die Katalysatorproben in einer Mühle (Retsch MM400) fein gemahlen werden ($\sim 5 \mu\text{m}$) und das feine Pulver auf einen Präparatehalter plan aufgestrichen werden. Der Halter wird in den Probensampler des Spektrometers eingesetzt und die Analyse per Software gestartet. An der ausgerichteten Probe erfolgt die Messung mit Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm ($\text{Cu K}\alpha$ - Strahlung, Anregung 30 kV, 10 mA), mit einer Schrittweite von $0,013^\circ$ (2θ) und einer Haltedauer von 0,5 s im Bereich von 20° bis 90° (2θ). Die dabei detektierte Streuintensität wird im Diffraktogramm gegenüber den Streuwinkeln aufgetragen und mit einer Basislinienkorrektur und einer Glättung bearbeitet.

3.2.5. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Dispersionen vor dem Erhitzen und nach 2 h Erhitzen bei 70°C (Präparation analog Kapitel 3.1.1.) werden mithilfe der dynamischen Lichtstreuung auf ihre Verteilung der hydrodynamischen Radien überprüft. Dabei werden sowohl Nanopartikel als auch Mizellen bei der Messung erfasst. Für die dynamischen Lichtstreuungsexperimente wird ein ALV NIBS/HPPS-Spektrometer (ALV-Laser der Vertriebsgesellschaft m.b.H.) und 1 ml

Experimenteller Teil

Einwegküvetten (Brand) verwendet. Die Dispersionen werden in je eine Einwegküvette bis zum Eichstrich pipettiert und die Küvette in das Gerät eingesetzt. Anschließend erfolgen ein Temperieren auf 22 °C, dreimaliges Messen der Lichtstreuung und das Anpassen der Auto-Korrelation. Ist kein signifikanter Unterschied unter den drei Messungen erkennbar, werden die Werte (numerisch gewichtet) gemittelt und als Häufigkeitsverteilung gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen.

3.2.6. Schüttdichtebestimmung

Bei den in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren wird die Schüttdichte SD maßgeblich durch den eingesetzten Träger bestimmt. Daher wird eine fünfmalige Bestimmung der Trägerschüttdichte zur Berechnung der Einwaage für die katalytische Testung verwendet. Hierfür werden 1 kg Aluminiumoxidträger (4,4 x 4,4 mm Tabletten) über einen Kunststofftrichter (aus Polypropylen, $\varnothing_{\text{oben}} = 24 \text{ cm}$, $\varnothing_{\text{unten}} = 4,5 \text{ cm}$, Carl Roth) in einen 2 L Messzylinder ($\varnothing = 9 \text{ cm}$, Carl Roth) geschüttet. Die Schüttdichte errechnet sich unter Verwendung des abgelesenen Volumens V wie folgt:

$$SD \text{ [g/ml]} = 1000 \text{ g} / V \text{ [ml]} \quad (\text{G } 11)$$

Als Mittelwert aus fünf Messungen hat sich eine Schüttdichte von 0,81 g/ml für den Träger der Katalysatoren ergeben. Das im Laborreaktor eingebaute Katalysatorvolumen von 15 ml bedeutet demnach eine Katalysatoreinwaage von 12,15 g (siehe Kapitel 3.4.1.).

3.2.7. Wasserporenvolumen

Für die Bestimmung des Wasserporenvolumens bzw. der prozentualen Wasseraufnahme werden 10 g poröses Material (Träger oder Katalysator) in einem Becherglas eingewogen und 40 ml destilliertes Wasser zugegeben. Das Wasser dringt in das Porensystem ein. Nach 10 Minuten wird das überschüssige Wasser dekantiert und das feuchte Material auf einem Zellstoffpapier ausgebreitet. Nach leichtem Trockentupfen wird das feuchte Material rückgewogen. Das Wasserporenvolumen (WPV) errechnet sich wie folgt:

$$\text{WPV [\%]} = (\text{Auswaage [g]} - 10 \text{ g}) * 10 \quad (\text{G } 12)$$

3.2.8. Zentrifugieren der Nanopartikeldispersion

Eine abgekühlte Dispersion nach Teilschritt eins der Standardpräparation (siehe Kapitel 3.1.1.) wird in vier 25 ml Zentrifugenröhrchen zu gleichen Teilen aufgeteilt. Die gefüllten Zentrifugenröhrchen werden in einem Festwinkelrotor in einer Zentrifuge (Centrifuge 5804, Eppendorf) für 10 min bei 10.000 Umdrehungen zentrifugiert. Anschließend wird die Flüssigkeit dekantiert bis nur noch schwarzes Sediment im Röhrchen ist und 20 ml Wasser je Röhrchen aufgefüllt. Nach intensiver Durchmischung wird zum Waschen der Nanopartikel das Zentrifugieren und Dekantieren noch zweimal wiederholt. Das erhaltene feuchte Sediment wird für elektronenmikroskopische Untersuchungen genutzt (siehe Kapitel 4.1.6.).

3.2.9. Bestimmung des Trockenrückstandes

Der Trockenrückstand wird mit einem Halogentrockner (HB 43, Fa. Mettler Toledo) bestimmt. Es werden etwa 3 g feuchte Probe auf die Aluminiumschale im Gerät gegeben, automatisiert eingewogen und anschließend bei 120 °C bis zum Erreichen einer konstanten Trockenmasse getrocknet. Der Quotient von Trockenmasse und Einwaage entspricht dem Trockenrückstand und wird vom Gerät direkt in Prozent ausgegeben.

3.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

3.3.1. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen an einem JEM-2100 (JEOL) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Durch einen *high resolution*-Polschuh besitzt das Gerät eine Punktauflösung von 2,3 Å und eine Gitterauflösung von 1,4 Å. Als Elektronenquelle nutzt das Mikroskop einen LaB₆-Kristall. Darüber hinaus verfügt das JEM-2100 über eine US1000 Kamera (Gatan) zur Aufnahme von Bildausschnitten und einen 80 mm² EDX-Detektor (Bruker nano) zur röntgenspektroskopischen Bestimmung.

Von etwa 10 Katalysatorformlingen einer Probe wird durch Abkratzen der edelmetallreichen Schale mit einem Skalpell ein feines Pulver erhalten. Dieses Pulver wird in 2 ml Ethanol (Carl Roth, HPLC Gradient Grade) in einem Ultraschallbad für 10 min dispergiert und anschließend die Suspension mit einer Platinschlinge auf ein Kupfergrid (bzw. -gitter) getupft. Nach 30 minütiger Trocknungszeit an Raumluft ist das Kupfergrid bereit zur Untersuchung.

Die Bildausschnitte von den vermessenen Proben werden bei einer 100.000-fachen (TEM) und 800.000-fachen (HR-TEM) Vergrößerung aufgenommen. Von mindestens 200 Nanopartikeln werden mit der Software SigmaScan Pro 5 (SYSTAT) die Partikelgrößen vermessen und statistisch ausgewertet. Zur Ermittlung der Kristallphasen der Nanopartikel wird mit Digital Micrograph aus den HR-TEM-Bildaufnahmen eine Fast Fourier Transformation (FFT) ausgegeben, aus der die Beugungsreflexe ersichtlich sind.

Die EDX-Messungen erfolgen bei einer 100.000-fachen Vergrößerung im EDS-Modus, bei dem sich der Elektronenstrahl im Mikroskop auf eine *Spot size* von 10 nm reduzieren lässt. Dadurch sind punktuelle Messungen der elementaren Zusammensetzung einzelner bimetallischer Nanopartikel möglich. Sobald der Elektronenstrahl auf ein im Bildausschnitt sichtbares Nanopartikel gebündelt ist, wird über die Software INCA (Bruker nano) eine EDX-Messung über 60 s gestartet. Von der Probe wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, die in ihrer Intensität (*counts*) vom EDX-Detektor erfasst wird (Bildausschnitt und Spektrum siehe Abb. 24). Anschließend berechnet die Software automatisch den Anteil von Palladium und Silber in der bestrahlten Probenstelle anhand der Intensitäten der K_α-Linien. Aufgrund des Zeitaufwandes dieser Messung werden nur 30 Nanopartikel vermessen und deren Mittelwert sowie die Häufigkeitsverteilung der lokalen Pd:Ag-Verhältnisse ausgegeben.

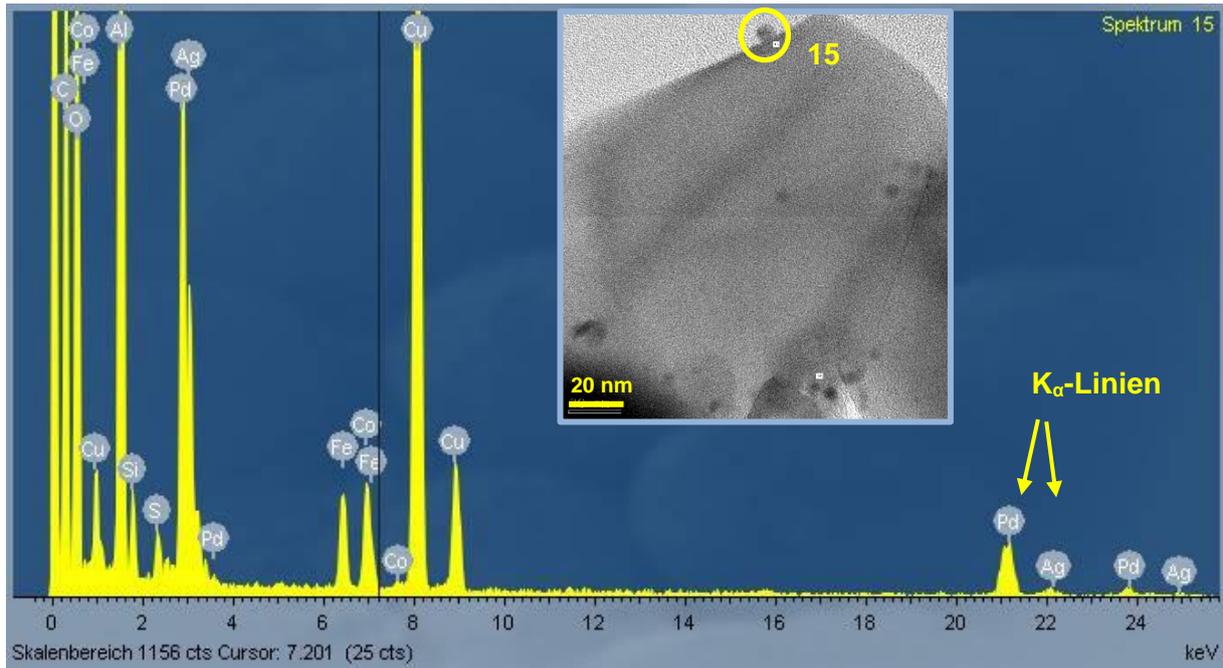


Abb. 24: Beispiel für ein EDX-Spektrum des markierten Nanopartikels im Bildausschnitt, gemessen auf dem Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std*, (markiert) K α -Linien von Pd und Ag

3.3.2. Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA)

Bei der Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (SEM/EDS von Applied Research Laboratories) wird ein Elektronenstrahl mit 25 kV gezielt auf einen Probenbereich gelenkt, welcher unter Anregung charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die Röntgenstrahlung wird an einem Analysatorkristall gebeugt und die Strahlungsintensität bei jeder elementspezifischen Wellenlänge mit dem Detektor aufgenommen. Die Nachweisgrenze der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDS) liegt bei 0,01 Ma.-%. Werden auf dem Querschnitt eines Katalysatorformlings entlang einer Linie mehrere Punkte analysiert (siehe Abb. 25), erhält man das Verteilungsprofil der Metalle. Für Schalenkatalysatoren ergibt sich damit die Eindringtiefe der aufgetränkten Edelmetalle bzw. die Schalendicke. Die gemessenen Verteilungsprofile von drei Formlingen werden an jedem Punkt gemittelt und als ein Profil gegenüber der Längsachse ausgegeben

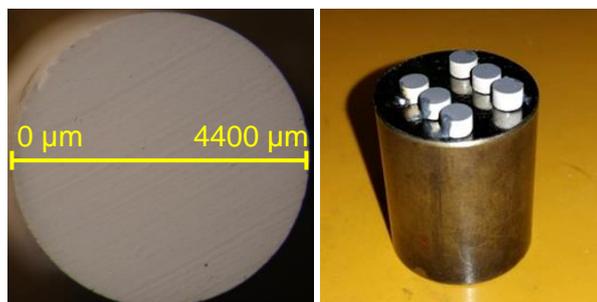


Abb. 25: (links) Querschnitt einer 4,4 x 4,4 mm Al₂O₃-Tablette und Verdeutlichung der ESMA-Messlinie (gemessene Distanz = gelbe Linie); (rechts) präparierte Proben auf dem Präparatehalter, kohlenstoffbedampft und mit Leit-C-Paste bestrichen

Zur Probenpräparation werden drei Katalysatorformlinge an einer Flächenschleifmaschine (METASINEX) mit einem SiC 1200 Schleifpapier (Buehler) auf die gleiche Höhe um ca. 2 mm abgeschliffen und poliert. Auf einen metallischen Präparatehalter wird ein Leit-C-Tab (Kohlenstoffolie) geklebt und darauf die drei Formlinge mit der beschliffenen Seite nach oben befestigt (siehe Abb. 25). Da bei der ESMA nur elektrisch leitendes Material untersucht werden kann, müssen die nichtleitenden Schalenkatalysatoren mit Leit-C-Paste an einer Seite bestrichen und in einem Hochvakuumbedampfungsstand (EDWARDS Auto 306) mit einem Kohlenstofffilm bedampft werden.

3.4. Katalytische Testung – Selektivhydrierung von Acetylen

Zur Validierung der präparierten Katalysatoren erfolgt die katalytische Testung unter industrienahen Bedingungen in einem Laborreaktor (BTRS, siehe Kapitel 3.4.1.) über 10 oder 22 Tage Testlaufzeit. Alle getesteten Katalysatoren sind im Anhang A 4 in Tabelle 15 aufgeführt. Durch verschiedene Vorbehandlungen der Katalysatoren in Quarzglasreaktoren ergeben sich vier unterscheidbare Katalysatortypen (siehe Kapitel 3.4.2. bis 3.4.5.).

3.4.1. Bench Top Reactor System (BTRS)

Das *Bench Top Reactor System* bezeichnet einen isotherm betriebenen Laborreaktor mit seiner notwendigen Peripherie, welcher eine automatisierte Steuerung besitzt und im vollkontinuierlichen Betrieb läuft. Ein vereinfachtes Anlagenschema des BTRS zeigt Abb. 26.

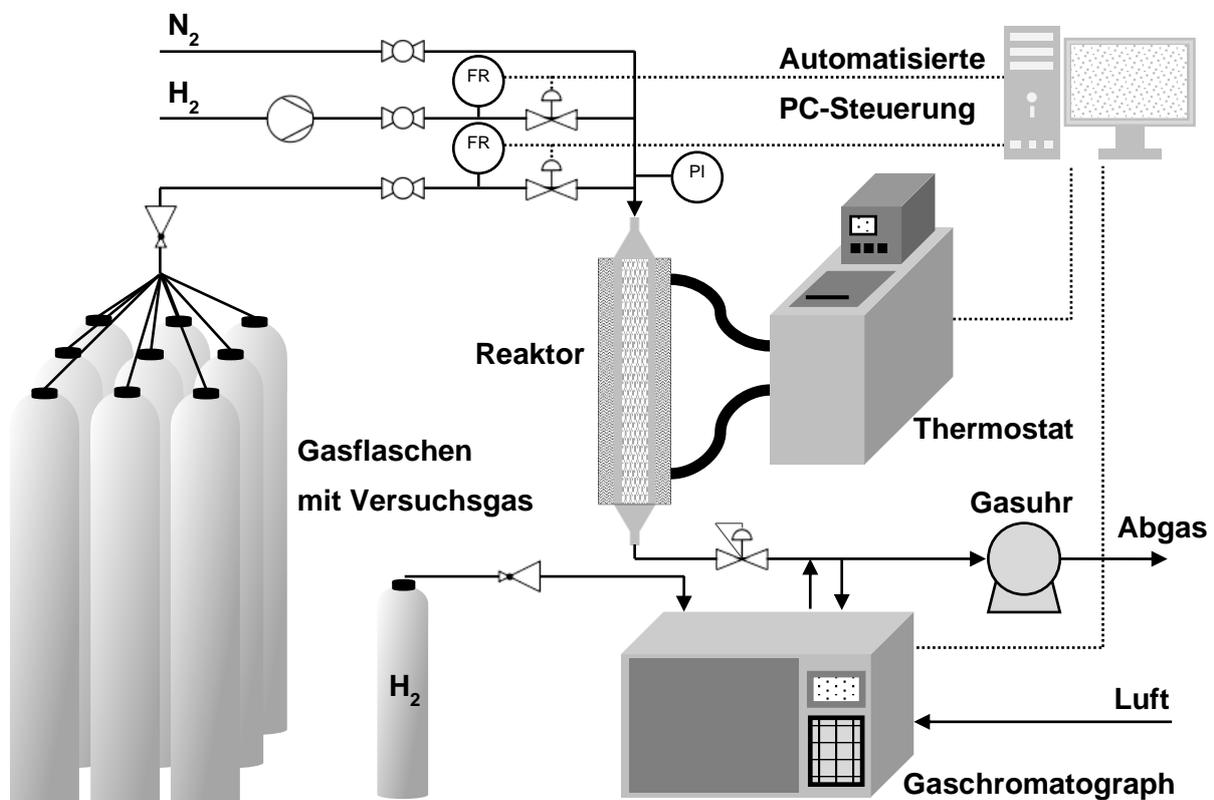


Abb. 26: Vereinfachtes Anlagenschema des BTRS; adaptiert von Pachulski^[24]

Experimenteller Teil

Die Gaszufuhr des Reaktors erfolgt mit einem konstanten Vordruck aus vorgemischten Gasflaschenbündeln, die von der Linde AG bezogen werden. Die Zusammensetzung des Versuchsgases ist in Tabelle 1 aufgeführt. Das Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis beträgt dabei 1:1, womit ein stöchiometrischer Umsatz möglich ist. Als interner GC-Standard ist 1 Vol.-% Propan beigefügt. Zum Spülen der Anlage bzw. zur Vorreduktion werden Stickstoff 4.0 und Wasserstoff 4.0 aus dem Standortnetz der Infraleuna GmbH bezogen.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Versuchsgases der katalytischen Testung

Gas	Stickstoff	Ethen	Acetylen	Wasserstoff	Propan
Vol.-%	67	30	1	1	1

Bei dem Laborreaktor (siehe Abb. 27) handelt es sich um ein Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 2,54 cm und einer nutzbaren Füllhöhe von ca. 23 cm. Temperiert wird der Reaktor mit einem Heizmantel, welcher mit dem Heizkreislauf des Thermostaten verbunden ist. Durch die Verwendung von Wasser ist die Reaktortemperatur auf 1 bis 100 °C limitiert. Das Gas strömt von oben nach unten durch den Laborreaktor. Um eine gute Durchmischung und eine hinreichende Isothermie im Reaktor zu gewährleisten, werden 15 ml Katalysator in fünf Schichten zu je 3 ml eingebaut, welche von insgesamt 100 ml α -Al₂O₃-Kugeln (2 mm) umgeben sind. Die Befüllung ist in Abb. 27 schematisch dargestellt.

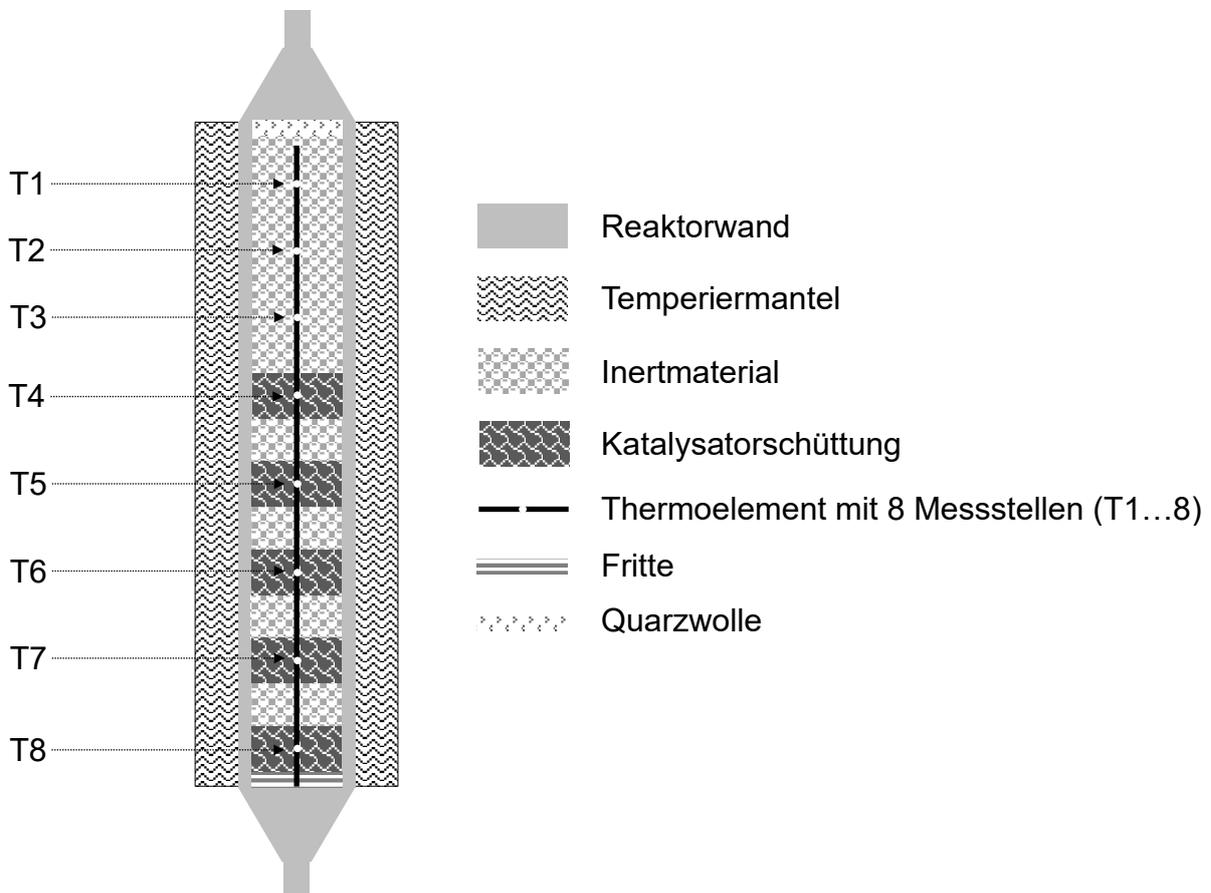


Abb. 27: Schema der Befüllung des Laborreaktors; adaptiert von Pachulski^[24]

Experimenteller Teil

Am Reaktoreinlass befinden sich 50 ml Inertmaterial (von oben, Füllhöhe ~ 10 cm) zum Temperieren und homogenen Verteilen des Gases über den Reaktorquerschnitt. Darunter ist der Reaktor wechselnd mit Katalysator und Inertmaterial befüllt. Von unten ist ein Thermoelement mit 8 Messstellen im Reaktor mittig eingeschoben. Die Messstellen T4 bis T8 befinden sich jeweils an einer Katalysatorschicht und ergeben die gemittelte Reaktortemperatur bzw. Arbeitstemperatur. T1 bis T3 hingegen sind in der Inertschüttung lokalisiert und zeigen die Temperatur des Versuchsgases vor dem Katalysator an.

Nach jedem Einbau wird der Laborreaktor bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom (100 l/h N₂, 1 bar) inertisiert. Danach folgt ein Aufheizen auf 100 °C im Wasserstoffstrom (10 l/h H₂, 1 bar), eine einstündige Reduktion bei 100 °C und das Abkühlen auf 40 °C für den Versuchsstart. Die Vorreduktion soll oberflächliche Oxidationen oder Feuchte durch Lagerung des Katalysators beseitigen und für einheitliche Vorbedingungen bei jedem Test sorgen.

Der Reaktor wird isotherm betrieben und mithilfe des Thermostaten stets auf die für einen 70 %igen Umsatz des Acetylens (repräsentativ für industrielle Anlagen mit 1 Vol.-% Acetylen) benötigte Temperatur eingestellt. Die Gasbelastung entspricht 4000 vvh bzw. 60 l/h Versuchsgas bei 15 ml Katalysator. Die Versuchszeit bzw. Reaktionszeit beträgt entweder 10 oder 22 Tage, bei der der Katalysator unter Versuchsgas arbeitet (*engl. time on stream*).

Beim Anfahrprozess muss durch stufenweise Temperaturerhöhungen (Start bei 40 °C) zunächst ein Mindestumsatz von 70 % erreicht werden. Anschließend ist eine automatisierte Regelung mit der oberen Grenze von 72 % Umsatz (siehe G 13) und der unteren Grenze von 65 % Umsatz aktiv. Wird die obere Grenze überschritten, regelt die Steuerung die Reaktortemperatur um 1 °C per Thermostat nach unten. Bei Unterschreiten der unteren Grenze, folgt eine Temperaturerhöhung um 1 °C.

Hinter dem Reaktorausgang wird der Druck des Gasstromes über einen Gegendruckregler (*engl. back pressure regulator*) auf 10 bar gehalten und dahinter auf 1 bar entspannt. Der Volumenstrom wird mittels einer Gasuhr gemessen. Ebenfalls im Niederdruckbereich erfolgt die Analytik und Auswertung per Gaschromatograph HP 6890 (Fa. Agilent Technologies), welcher zusätzlich mit Wasserstoff als Trägergas gespeist wird. Vom Reaktor bis zum Gaschromatographen werden alle Gasleitungen zur Vermeidung von Kondensation auf 60 °C beheizt. Der Gaschromatograph nimmt automatisch alle 90 min eine Gasprobe, welche mittels einer mittelpolaren Kapillarsäule HP-PLOT Al₂O₃ S (mit Natriumsulfat deaktiviert, Fa. Agilent) aufgetrennt und über einen Flammenionisationsdetektor quantitativ erfasst wird. Die zu bestimmenden Einzelkomponenten sind der Retentionsreihenfolge nach Ethan, Ethen, Propan, Butane, Acetylen, Butene und Butadien. Alle restlichen Komponenten (C₆₊) werden aufgrund von Zuordnungs- und Auftrennungsproblemen nicht berücksichtigt. Stattdessen wird die Verkokung/Grünölablagerung auf dem Katalysator als Massenzunahme während der

Experimenteller Teil

Versuchszeit durch Auswiegen ermittelt. Die Summe aus Butenen und Butadien wird als C₄ definiert. Die Butanbildung liegt bei unter 5 ppm und wird daher vernachlässigt.

Aus den Flächeneinheiten der Gaschromatogramme werden nach entsprechender Korrektur und Kalibrierung die Volumenanteile der Einzel- bzw. Summenkomponenten ermittelt. Mit x_i als Volumenanteil einer Komponente am Reaktorausgang und x_i^0 als Volumenanteil einer Komponente am Reaktoreingang lässt sich der Umsatz aus dem Acetylengehalt über Gleichung G 13 ermitteln. Für die Auswertung wird die für einen 70 %igen Umsatz benötigte Temperatur über die Versuchszeit betrachtet.

$$U [\%] = 100 - \frac{x_{\text{Acetylen}}}{x_{\text{Acetylen}}^0} * 100 \quad (\text{G } 13)$$

Außerdem wird die Selektivität zu Ethen über Gleichung G14 berechnet. Da die direkte Berechnung aus den Ethenflächen zu ungenau ist, wird stattdessen von 100 % die gebildete Menge von Ethan und die C₄-Summe abgezogen.

$$S [\%] = 100 - \frac{(x_{\text{Ethan}} - x_{\text{Ethan}}^0) + 2*(x_{\text{C4}} - x_{\text{C4}}^0)}{x_{\text{Acetylen}}^0 - x_{\text{Acetylen}}} * 100 \quad (\text{G } 14)$$

3.4.2. Katalysatortyp 1 – oxidiertes Katalysator

Der oxidierte Katalysator – als erster von vier Katalysatortypen – wird nach dem Kalzinieren bei 450 °C erhalten (siehe Kapitel 3.1.3.) und in den Laborreaktor, wie in Kapitel 3.4.1. beschrieben, eingebaut. Wie vor jedem katalytischen Test erfolgt eine einstündige Reduktion bei 100 °C im Wasserstoffstrom (10 l/h H₂, 1 bar) im BTRS.

3.4.3. Katalysatortyp 2 – Regeneration eines gebrauchten Katalysators

Ist ein Katalysator während seiner Nutzung gealtert bzw. deaktiviert und erfüllt die gewünschten Leistungsparameter nicht mehr, wird er zur Wiederherstellung seiner Leistungsfähigkeit einer Regeneration unterzogen. Dadurch wird der zweite Katalysatortyp erhalten – der real regenerierte Katalysator. Die Regeneration besteht im Wesentlichen aus dem Ausbrennen des abgelagerten Grünöls und der Reformierung der Aktivzentren. Ein entsprechendes Regenerationsprotokoll wird in Anlehnung an die industrielle Praxis von Pachulski^[5] und Mosafer^[109] wie folgt beschrieben:

- Aufheizen von Raumtemperatur bis 165 °C in Stickstoff
- Weiteres Aufheizen bis 400 °C in Stickstoff / Wasserdampf (je 50 Vol.-%)
- Bei 400 °C langsames Steigern des Luftanteils unter Kontrolle der Exothermie
- Von 400 °C auf die maximale Regenerationstemperatur (450 - 500 °C) in Luft / Wasserdampf (je 50 Vol.-%) aufheizen, 30 min Haltezeit im Maximum
- Abkühlen in Stickstoff auf 150 °C
- Reduktion in Wasserstoff bei 150 °C, dann Abkühlen auf Raumtemperatur in Stickstoff

Experimenteller Teil

Das resultierende Temperaturprofil für die Regeneration eines gebrauchten Katalysators ist in Abb. 28 dargestellt.

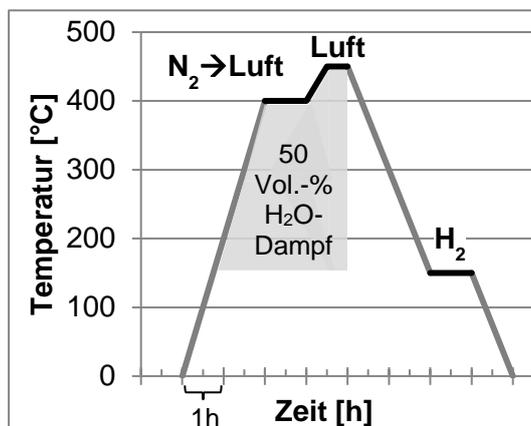


Abb. 28: Temperaturprofil der Regeneration eines Katalysators (Aufheizen und Abkühlen in Stickstoff [graue Linien])

Die Regeneration erfolgt bei atmosphärischem Druck in einem Quarzglasreaktor in einer Reduktionsanlage mit nachgelagerten Waschflaschen. Zunächst werden die 15 ml gebrauchter Katalysator aus dem Laborreaktor ausgebaut und zwischen zwei Schichten 10 ml alpha-Aluminiumoxidkugeln (\varnothing 1 mm) in den Quarzglasreaktor eingebaut. Nachfolgend wird die Regenerationsprozedur mit einem Gasstrom von 7,5 l/h (\cong 500 vvh) Stickstoff und/oder Luft durchlaufen. Dabei dient der Wasserdampf dem Strippen leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe und ist zum besseren Wärmetransport in der Schüttung notwendig. Durch die gezielte Zugabe von Luft zum System erfolgt der Grünölabbrand (Exothermie) kontrolliert, und ein Überschreiten der maximalen Regenerationstemperatur von 500 °C wird vermieden.

3.4.4. Katalysatortyp 3 – simulierte Regeneration eines frischen Katalysators

Katalysatortyp Nummer drei durchläuft eine Regeneration an einem ungenutzten, oxidierten Katalysator, weshalb er als simuliert regeneriert bezeichnet wird. Die thermische Behandlung entspricht dem Regenerationsprotokoll (Kapitel 3.4.3.), wobei der Katalysator zuvor keinem Versuchsgas ausgesetzt war und daher keine Grünölablagerungen aufweist. Das Ausbrennen der Kohlenstoffablagerungen wird formal durchlaufen, Effekte wie Exothermie oder Freisetzung von CO oder CO₂ als Verbrennungsprodukte treten jedoch nicht auf.

3.4.5. Katalysatortyp 4 – Reduktion eines frischen Katalysators

Der vierte Katalysatortyp ist der reduzierte Katalysator, welcher nach dem Kalzinieren bei 450 °C (siehe Kapitel 3.1.3.) noch einen fünfständigen Reduktionsschritt bei 150 °C in Wasserstoff (1 bar) durchläuft. Die Reduktion von 50 ml Katalysator wird in einem Quarzglasreaktor mit einer Aufheizrate von 20 K/min und einem Gasstrom von 50 l/h in einer Reduktionsanlage durchgeführt. Das Aufheizen und Abkühlen erfolgt in einem Stickstoffstrom mit 50 l/h.

4. Auswertung und Diskussion

Die Auswertung und Diskussion beginnt mit der Betrachtung der Katalysatorpräparation, die in die drei Teilschritte Präparation der Nanopartikeldispersion, Tränkung auf poröse Formlinge und thermische Nachbehandlung unterteilt ist. Daran schließt sich ein hypothetischer Mechanismus der Mizellstabilisierten Nanopartikelbildung und -abscheidung an. Im Weiteren folgen katalytische Tests ausgewählter Katalysatoren unter industrienahen Bedingungen der C_2 *tail end*-Selektivhydrierung. Hierbei werden die Katalysatoren vor der Testung auf vier verschiedene Weisen nachbehandelt und gegeneinander sowie gegen einen industriellen Referenzkatalysator verglichen und bewertet. Abschließend wird eine Hypothese zum Phasenverhalten der bimetallicen Nanopartikel aufgestellt.

4.1. Präparation der Nanopartikeldispersion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Einflüsse und Variationen des ersten Teilschrittes der Katalysatorpräparation betrachtet – der Präparation einer bimetallicen Dispersion. Die experimentelle Beschreibung der Versuche ist in Kapitel 3.1.1. aufgeführt.

4.1.1. Pd:Ag-Verhältnis

Silber hat als Promoter einen geometrischen und elektronischen Einfluss auf die Aktivkomponente Palladium, der maßgeblich das Katalyseverhalten beeinflusst (siehe Kapitel 2.3.2.1.). Dieser Effekt soll durch Variation des Pd:Ag-Verhältnisses betrachtet werden. Hierzu wird ausschließlich der Silbermassenanteil im Katalysator und damit die Stärke der Promotierung variiert. Als Kenngröße der Promotierung bzw. der Oberflächenverdünnung von Palladium durch Silber dienen die CO-Chemisorptionswerte, da Kohlenstoffmonoxid (vergleichbar zu Acetylen) nur an den Palladiumatomen adsorbiert. Dabei treten drei Adsorbatspezies auf – dreifach und zweifach verbrückt sowie linear gebunden.^[49, 55, 58]

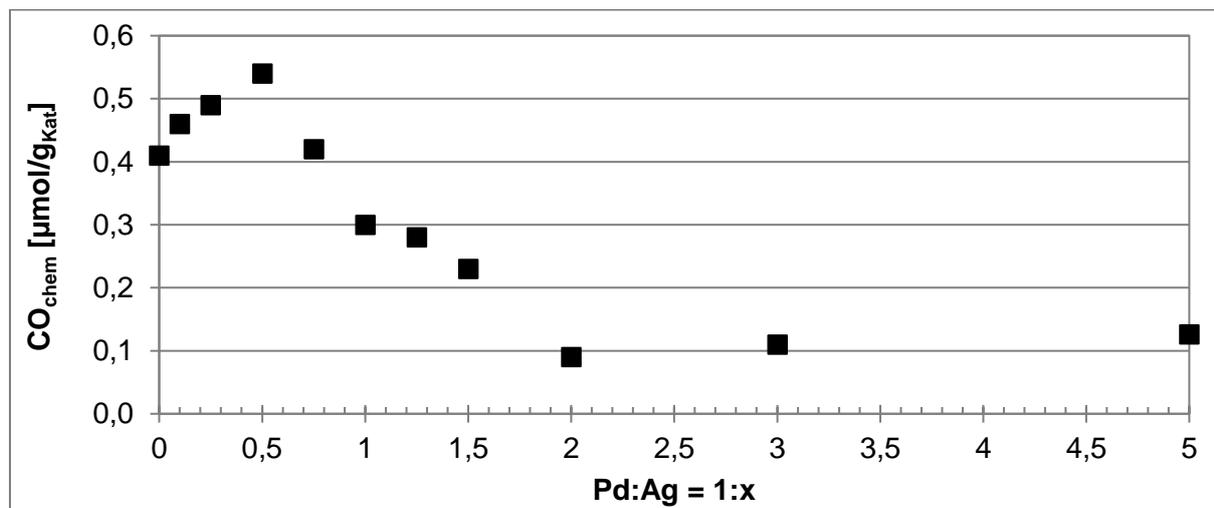


Abb. 29: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Palladium-Silber-Verhältnis

Auswertung und Diskussion

Die gemessenen CO-Chemisorptionswerte sind in Abb. 29 gegenüber Pd:Ag-Verhältnissen von 1:0 bis 1:5 aufgetragen. Die Wertepaare sind zudem in Anhang A 1 Tabelle 4 zusammengefasst. In der Auftragung sind drei Teilabschnitte zu erkennen. Im ersten Teil steigt die CO-Aufnahme von $0,41 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ ($S02\text{-Pd}_1$) auf $0,54 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ ($S05\text{-Pd}_1\text{Ag}_{0,5}$). Damit liegt der Verdünnungsgrad bei lediglich 21 % (siehe Kapitel 3.2.1.). Gegenüber den reinen Palladiumnanopartikeln bewirkt die beginnende Verdünnung der Oberflächen durch Silber einen Rückgang der mehrfach verbrückten CO-Spezies und eine Zunahme linear gebundener CO-Moleküle, da weniger benachbarte Palladiumatome als verbrückende Adsorptionszentren zur Verfügung stehen. In der Summe beider Effekte wird mehr Kohlenstoffmonoxid am Katalysator adsorbiert, weil die lineare Adsorption ein höheres Verhältnis von Kohlenstoffmonoxid pro Palladiumatom ermöglicht.

Im zweiten Abschnitt sinkt die CO-Chemisorption nahezu linear bis auf $0,09 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ ($S09\text{-Pd}_1\text{Ag}_2$), womit der Verdünnungsgrad auf bis zu 87 % steigt und die von Pachulski^[24] publizierten Ergebnisse übertrifft. Hier ist bereits ein hoher Anteil linear gebundener CO-Spezies vorhanden. In der Folge führt der zunehmende Silberanteil in der Oberfläche zu einem Rückgang möglicher Adsorptionsstellen, woraus sich schließen lässt, dass Palladiumatome vermehrt von der Nanopartikeloberfläche in tiefere Schichten (*subsurface* und *bulk*) migrieren. Kuhn^[49] erreichte mit $0,16 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ CO auf einem vergleichbaren Aluminiumoxidträger erst bei einem Pd:Ag-Verhältnis von 5:95 vergleichbar niedrige Werte. Dies belegt die Effektivität der mizellbasierten Synthese zur Fixierung von Silber am Palladium.

Im dritten Abschnitt steigt die Menge adsorbiertem Kohlenstoffmonoxides geringfügig bis auf $0,13 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ ($S11\text{-Pd}_1\text{Ag}_5$). Der hohe Silberüberschuss bewirkt keine weiter zunehmende Promotierung. Zum einen liegt dies an der konstanten Menge an SDS, wodurch die reduktive und stabilisierende Funktion des Tensids für den Silberüberschuss nicht mehr wirkungsvoll ist. In der Folge existieren vermehrt reine Silbernanopartikel ohne promotierenden Effekt auf dem Katalysator. Zum anderen liegt bei einem Verhältnis von 1:5 die dreifache Menge an Edelmetallen gegenüber dem Standardkatalysator $S01\text{-Pd}_1\text{Ag}_1\text{-Std}$ vor. Unter der Annahme, dass immer einige Palladiumatome trotz hohen Silberüberschusses an der Nanopartikeloberfläche verbleiben, nimmt die Zahl zugänglicher Palladiumadsorptionszentren mit steigender Anzahl an silberreichen Edelmetallnanopartikeln zu.

Weiteren Aufschluss zum Promotierungseffekt von Silber geben die TPR-Kurven der silberhaltigen ($S01\text{-Pd}_1\text{Ag}_1\text{-Std}$) und silberfreien ($S02\text{-Pd}_1$) Katalysatoren (Abb. 30). Während $S02\text{-Pd}_1$ einen positiven Peak bei 47°C aufweist, findet sich dieser für $S01\text{-Pd}_1\text{Ag}_1\text{-Std}$ bei 60°C . Diese Peaks werden der Reduktion von oberflächlichem Palladiumoxid zu Palladium zugeordnet. Silber bewirkt demnach eine Erhöhung der Reduktionstemperatur von Palladiumoxid. Unter Berücksichtigung der Literatur^[81] ist anzunehmen, dass die Reduktion

von Palladiumoxid auf $S02-Pd_1$ teilweise schon unterhalb von 35 °C (also während des Spülens) undetektiert stattfindet und deswegen der Peak flächenmäßig signifikant kleiner ist. Für die katalytische Testung lässt sich festhalten, dass die Vorreduktion des Katalysators im Reaktor bei 100 °C im Wasserstoffstrom hinreichend ist (siehe Kapitel 3.4.1.).

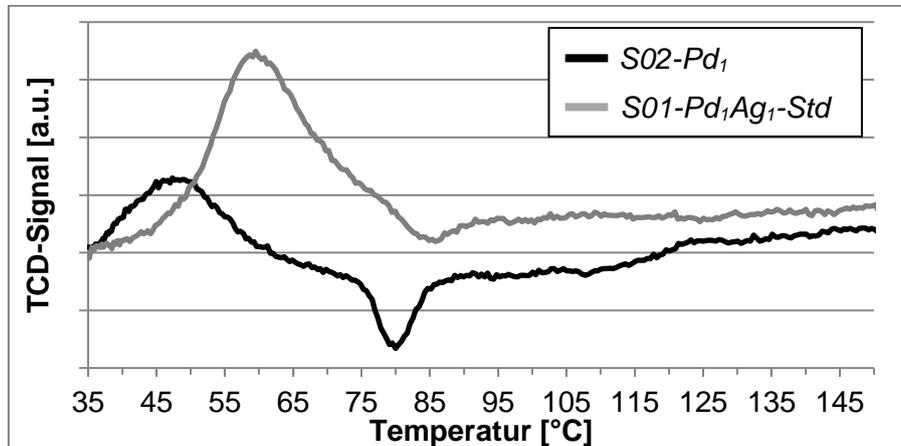


Abb. 30: TPR-Kurven für die Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$ und $S02-Pd_1$

Der zweite Unterschied zwischen beiden TPR-Kurven liegt in der Wasserstofffreisetzung bzw. dem der Reduktion nachfolgenden negativen Peak. Bei $S02-Pd_1$ tritt eine deutliche Wasserstofffreisetzung bei 80 °C auf, die für $S01-Pd_1Ag_1-Std$ durch die Silberpromotierung nur schwach bei 86 °C ausgeprägt ist. Die Wasserstofffreisetzung wird dem Zerfall von unselektiven Palladium- β -Hydrid-Phasen zugeordnet.^[81] Demnach bewirkt die Promotierung mit Silber, dass es weniger Palladium-Cluster mit dem Potenzial zur Wasserstoffeinlagerung gibt. Aus präparativer Sicht belegen die TPR-Kurven eine effektive Verknüpfung von Palladium und Silber in den Nanopartikeln. Weitere Peaks aus der Reduktion von Ag_2O oder AgO , die Reduktion von *bulk*-Palladiumoxid oder durch Metall-Träger-Wechselwirkungen treten bis 450 °C nicht auf, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass hierfür nur die Signalstärke zu schwach ist (wegen geringer Metallbeladung).

Erkenntnisse aus der Elektronenmikroskopie

Entscheidend für die vorangetätigten Aussagen sind gleiche Partikelgrößen und vergleichbare Pd-Ag-Verteilungen auf dem Katalysator. Dazu sollen elektronenmikroskopische Untersuchungen herangezogen werden.

In Abb. 31 sind drei exemplarische Aufnahmen des Katalysators $S01-Pd_1Ag_1-Std$ aus dem Transmissionselektronenmikroskop bei 100.000-facher Vergrößerung gezeigt. Der Aluminiumoxidträger besitzt für die alpha-Phase typische große und hochkristalline Flächen, die grau bis dunkelgrau erscheinen. Auf dem Trägergerüst sind viele kleine bimetallische Palladium-Silber-Nanopartikel zu erkennen, die als runde schwarze Kreise abgeleuchtet sind. Auffällig ist die optische Homogenität der Partikel und die Vielzahl an Edelmetallkristalliten im Randbereich des Schalenkatalysators.

Auswertung und Diskussion

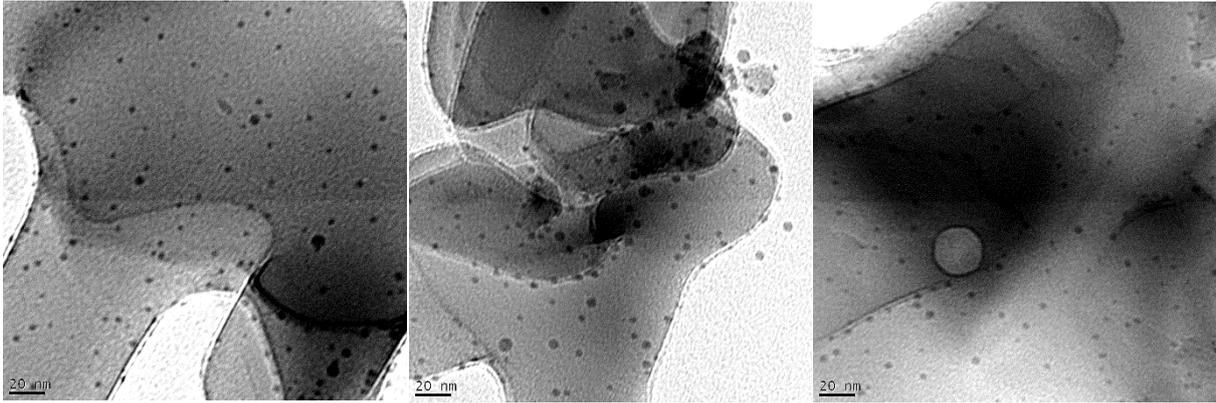


Abb. 31: TEM-Aufnahmen des Katalysators $S01-Pd_1Ag_1-Std$ bei 100.000-facher Vergrößerung

Das Ausmessen der Größe von über 200 Nanopartikeln aus den TEM-Aufnahmen für einen Katalysator liefert eine Häufigkeitsverteilung der Kristallitgrößen. In Abb. 32 sind die Kristallitgrößenverteilungen von $S09-Pd_1Ag_2$, $S01-Pd_1Ag_1-Std$ und $S02-Pd_1$ dargestellt.

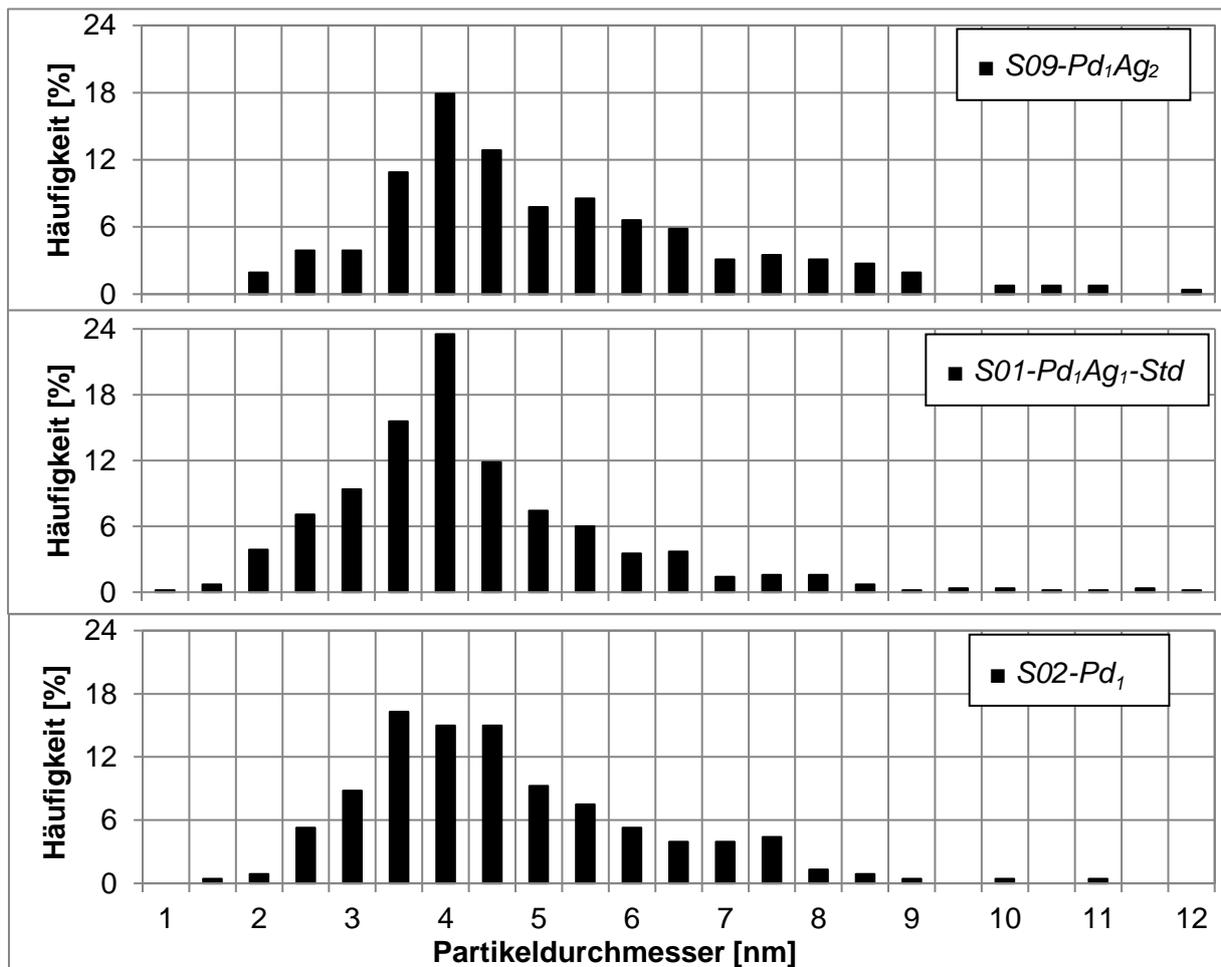


Abb. 32: Kristallitgrößenverteilungen der Katalysatoren $S09-Pd_1Ag_2$, $S01-Pd_1Ag_1-Std$ und $S02-Pd_1$

Auswertung und Diskussion

Grundsätzlich gleichen sich die drei Kristallitgrößenverteilungen, woraus sich schlussfolgern lässt, dass das Pd:Ag-Verhältnis keinen Einfluss auf die Partikelgröße ausübt. Die Ursache liegt in der stabilisierenden Wirkung des Natriumdodecylsulfates, welches die Partikelgröße von etwa 4,5 nm im Mittel bestimmt und unabhängig vom Silbergehalt gleich hält. Die Verteilungen sind darüber hinaus mit einer Spanne von etwa ± 2 nm sehr schmal. Zudem tritt ein leichtes *Tailing* zu größeren Partikeln ($> 6,5$ nm) auf. Dies kann aus dem ungebundenem Silber (siehe Kapitel 4.1.6.) resultieren, welches sich willkürlich an vorformierte Nanopartikel anlagert. Daher zeigt die Häufigkeitsverteilung von $S09-Pd_1Ag_2$ mit dem höchsten Silbergehalt ein stärkeres *Tailing* als die beiden Vergleichskatalysatoren.

Mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) werden die bimetallic Nanopartikel genauer betrachtet. In Abb. 33 sind zwei HR-TEM-Aufnahmen typischer bimetallic Nanopartikel auf dem Katalysator $S01-Pd_1Ag_1-Std$ in reduzierter Form bei 800.000-facher Vergrößerung gezeigt. In der linken oberen Ecke ist jeweils die schnelle Fourier-Transformation (FFT) der Aufnahme zu sehen, aus der die Beugungsmuster im Kristallit hervorgehen.

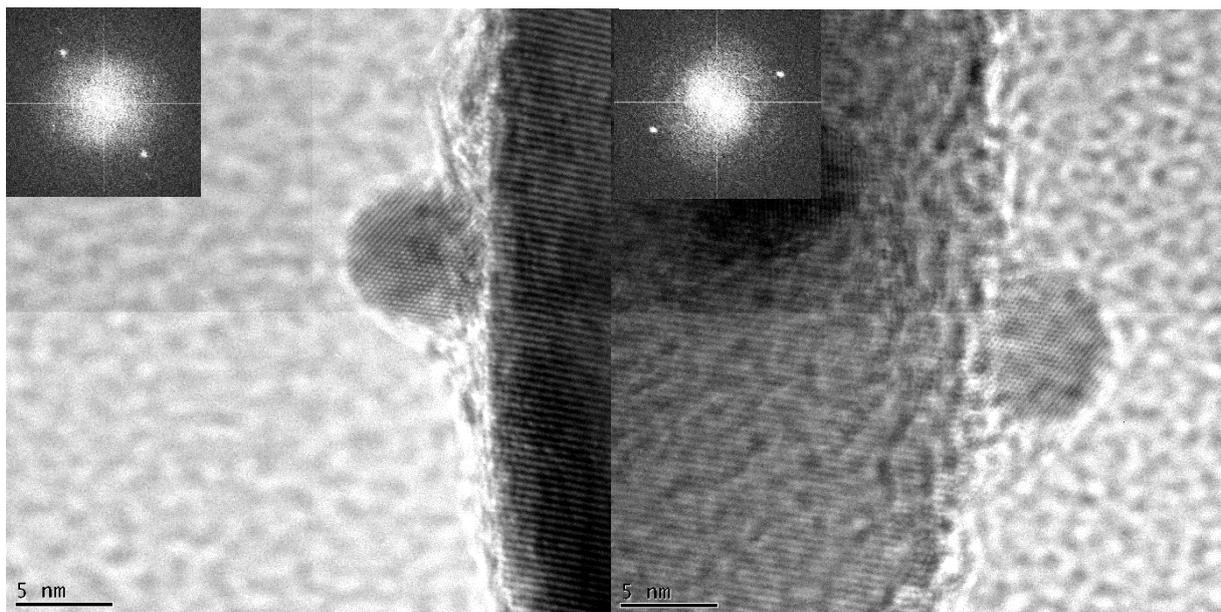


Abb. 33: HR-TEM-Aufnahmen des Katalysators $S01-Pd_1Ag_1-Std$ in reduzierter Form bei 800.000-facher Vergrößerung; (jeweils links oben) FFT der HR-TEM-Aufnahmen zeigen monokristalline Pd-Ag (111)-Phasen

Die Aufnahmen belegen, dass kugelförmige, einkristalline Metallnanopartikel auf einem kristallinen Aluminiumoxid vorliegen. Bei optimaler Schärfe des Elektronenmikroskops lassen sich die Palladium- und Silberatome, wie in Abb. 33 zusehen ist, abbilden. Die Metallnanopartikel bestehen aus einer Pd-Ag (111)-Phase, wie aus dem Beugungsmuster hervorgeht. Dieses Ergebnis liegt in Übereinstimmung mit Yang et al.^[6], welche unabhängig vom Pd-Ag-Verhältnis stets eine Pd-Ag-Mischphase der Orientierung (111) nachwiesen.

Auswertung und Diskussion

Dabei trat in Abhängigkeit vom Verhältnis eine Variation des Gitterabstandes des Metallgitters und die daraus messbare Verschiebung der (111)-Beugungswinkel auf. Aus dem Abstand der Beugungsreflexe d_{Beugung} in der Fourier-Analyse (FFT) lassen sich die Gitterabstände a_{Gitter} mit Gleichung G 15 berechnen, die bei allen 10 aufgenommenen Nanopartikeln zwischen Palladium ($a_{\text{Gitter}} = 3,88 \text{ \AA}$) und Silber ($a_{\text{Gitter}} = 4,12 \text{ \AA}$) liegen.

$$a_{\text{Gitter}} = 2 / d_{\text{Beugung}} \quad (\text{G 15})$$

Eine Tendenz des Pd:Ag-Verhältnisses in den bimetallicen Nanopartikeln ergibt sich nicht, was entweder auf inhomogene Zusammensetzungen schließen lässt oder durch die Ungenauigkeit der Bestimmung des Gitterabstandes herrührt. Ebenso sind Anreicherungen eines Metalls im Kern oder der Schale nicht zu erkennen.

Daher soll die punktgenaue EDX-Analyse im Transmissionselektronenmikroskop als eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Nanopartikelzusammensetzung genutzt werden. Von 30 Nanopartikeln des Katalysators *S01-Pd₁Ag₁-Std* wurden der Palladium- und Silbergehalt ermittelt und in einer Häufigkeitsverteilung (Abb. 34) aufgetragen. Etwa ein Viertel der Nanopartikel weist ein Ag/Pd-Masseverhältnis von 0,2 auf, und der Mittelwert aller Partikel beträgt 0,49. Die Mehrheit der Nanopartikel im Schalenbereich des Katalysators besteht somit überwiegend aus Palladium. Außerdem wird eine breite Streuung des Verhältnisses bis hin zu einzelnen silberreichen Partikeln deutlich.

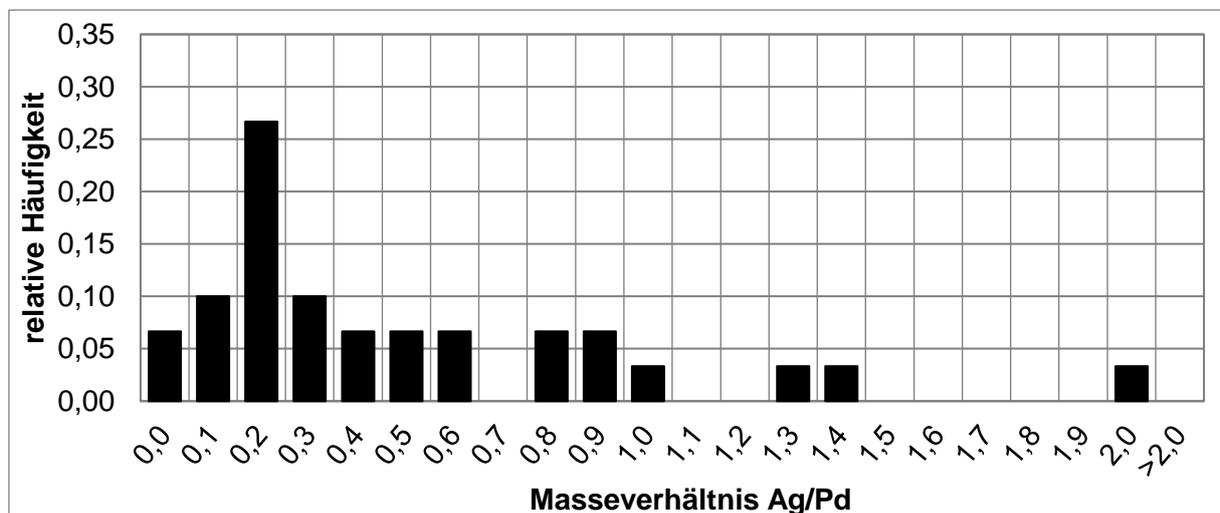


Abb. 34: Häufigkeitsverteilung des Ag/Pd-Masseverhältnisses in den Nanopartikeln auf dem Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std*

Als zweite wichtige elektronenmikroskopische Methode dient die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), da sie die makroskopische Verteilung der Edelmetalle über den Querschnitt einer 4,4 mm Trägertablette vom Rand bis zum anderen Rand liefert. In Abb. 35, Abb. 36 und Abb. 37 sind die drei Kristallitgrößenverteilungen von *S09-Pd₁Ag₂*, *S01-Pd₁Ag₁-Std* und *S02-Pd₁* dargestellt.

Auswertung und Diskussion

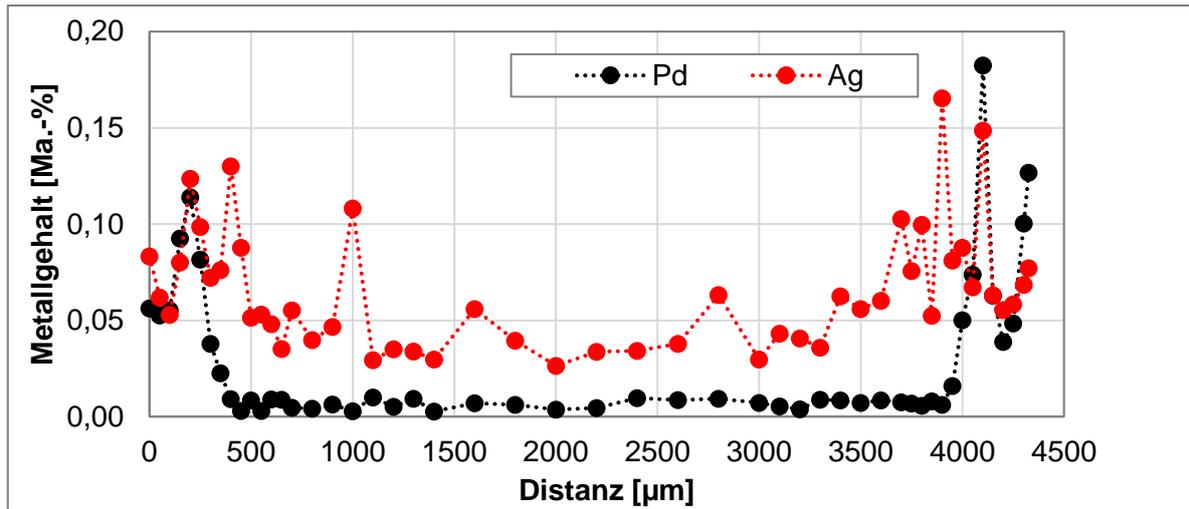


Abb. 35: Elektronenstrahlmikroanalyse für den Katalysator $S09-Pd_1Ag_2$

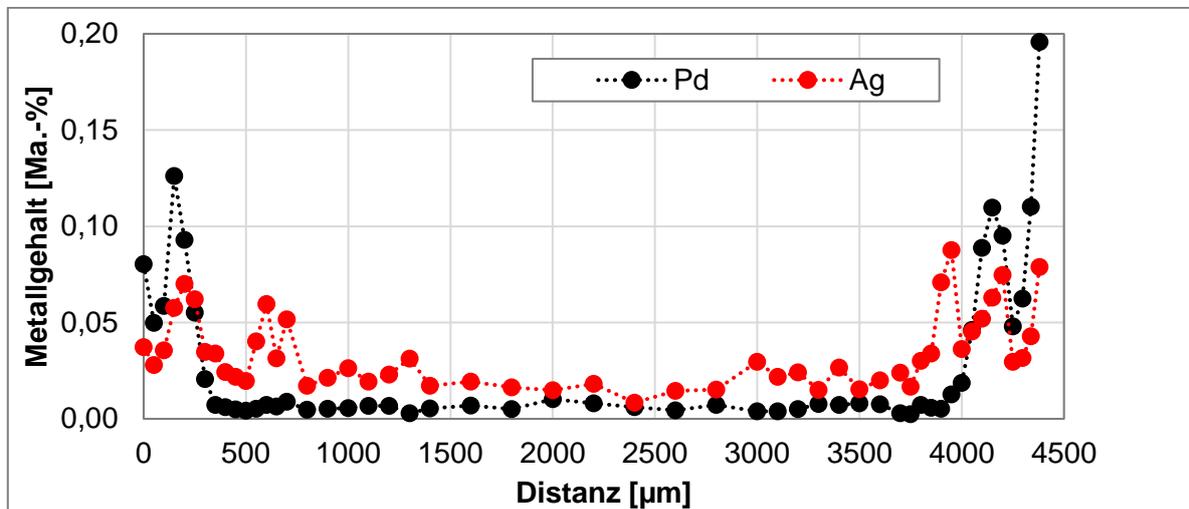


Abb. 36: Elektronenstrahlmikroanalyse für den Katalysator $S01-Pd_1Ag_1-Std$

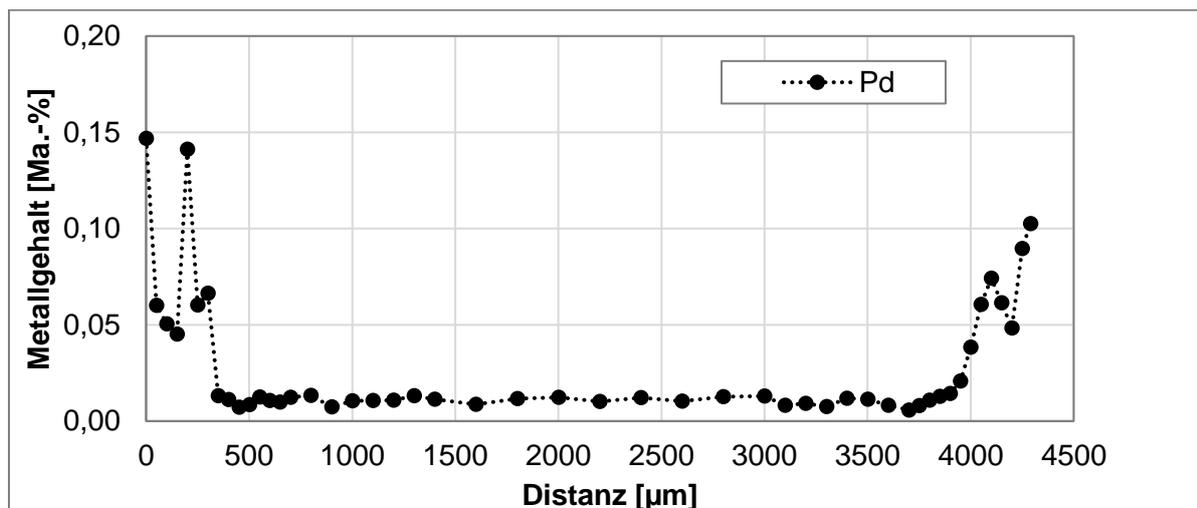


Abb. 37: Elektronenstrahlmikroanalyse für den silberfreien Katalysator $S02-Pd_1$

Grundsätzlich geht aus den Elektronenstrahlmikroanalysen hervor, dass alle drei Katalysatoren eine vom Rand aus gesehen maximal 350 μm breite Palladiumverteilung

aufweisen. Die Silberzugabe beeinflusst die Palladiumverteilung nicht. Wie auch bei Kuhn et al.^[49, 54] und Pachulski et al.^[5] liegen Schalenkatalysatoren vor. Gegenüber durchgetränkten Katalysatoren ist eine höhere Selektivität zu erwarten, da die Reaktanden kürzere Diffusionswege bis zum Aktivzentrum zurücklegen und weniger Folgereaktionen auftreten.

Aus Abb. 35 und Abb. 36 geht ein paralleler Verlauf der Palladium- und Silberkonzentration innerhalb der 350 µm Randschicht hervor, was eine gute Fixierung des Silbers und Palladiums belegt. Darüber hinaus wird Silber teilweise bis zur Mitte verteilt, weil Silber unter den gewählten Bedingungen nicht vollständig durch Natriumdodecylsulfat reduziert und stabilisiert wird. Der Unterschuss an Silber im äußeren Schalenbereich des Katalysators *S01-Pd₁Ag₁-Std* erklärt die unterstöchiometrischen Silbergehalte in den Nanopartikeln (siehe Abb. 34).

Bei Katalysator *S09-Pd₁Ag₂* bewirkt der doppelte Silbergehalt im Vergleich zu Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std* eine höhere lokale Silberkonzentration über den gesamten Querschnitt. Demnach scheidet sich ein Großteil des zusätzlich zugegebenen Silbers im Inneren der Formlinge ab und steht nicht zur Promotierung des Palladiums zur Verfügung. In der Randschicht ist die Silberkonzentration ebenfalls höher, wodurch sich ein ausgeglichenes lokales Pd:Ag-Verhältnis bei Probe *S09-Pd₁Ag₂* einstellt und eine stärkere Verdünnung des Palladiums durch Silber im Nanopartikel eintritt. Dies korreliert mit der Verringerung der aufgenommenen CO-Menge von 0,30 µmol/g_{Kat} (Pd:Ag 1:1) auf 0,09 µmol/g_{Kat} (Pd:Ag 1:2).

4.1.2. Pd:Ag-Metallgehalt

In diesem Kapitel soll die Steigerung des Edelmetallgehaltes bei einem konstanten Pd:Ag-Verhältnis von 1:1 betrachtet werden. Dafür wurden sowohl die Einwaagen der Edelmetalle als auch des Natriumdodecylsulfates um 20 %, 50 % und 100 % angehoben. Von der höheren Edelmetallmenge ist eine höhere Aktivität durch zusätzliche Palladiumzentren und eine höhere Resistenz gegen Deaktivierung und Katalysatorgifte zu erwarten.^[35, 70, 88] Somit wäre eine höhere Langzeitstabilität denkbar und die Aktivität kann auf die gewünschte Arbeitstemperatur bei der katalytischen Testung angepasst werden.

In Abb. 38 sind die gemessenen CO-Chemisorptionswerte für die vier Proben mit einem Palladiumgehalt von 0,035 Ma.-% bis 0,070 Ma.-% dargestellt. Entgegen der Erwartung sinkt bei zunehmender Palladiummasse in den Katalysatoren die mittels Kohlenstoffmonoxid gemessene Anzahl an zugänglichen Aktivzentren leicht. Da die Kristallitgrößenverteilung unverändert bleibt, ist von einer stärkeren Promotierung durch Silber auszugehen. Nach der Definition von Pachulski^[24] liegt bei dem Katalysator *S14-Pd₁Ag₁+100%* der höchste Verdünnungsgrad vor und die Palladiumzentren sind am meisten isoliert. Bei unverändertem Pd:Ag-Verhältnis kann nur die höhere SDS-Konzentration diese zunehmende Promotierung verursachen, weshalb diese Abhängigkeit im folgenden Kapitel überprüft werden soll.

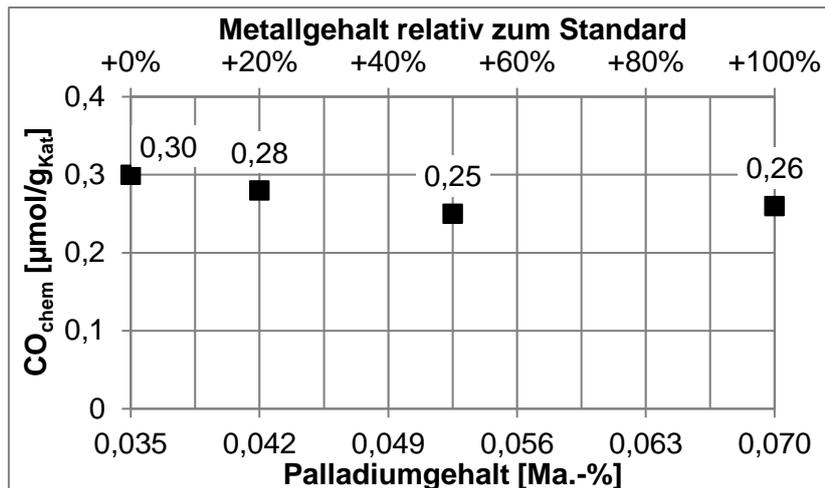


Abb. 38: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Metallgehalt (Pd:Ag-Verhältnis liegt konstant bei 1:1)

4.1.3. Natriumdodecylsulfat-Konzentration

Natriumdodecylsulfat (SDS) fungiert bei der Nanopartikelbildung als Reduktions- und Stabilisierungsmittel. Durch Variation der Natriumdodecylsulfat-Konzentration von 0,025 bis 0,400 mol/l soll der Einfluss auf die Katalysatoren untersucht werden. Die ermittelten CO-Chemisorptionswerte sind in Abb. 39 aufgetragen.

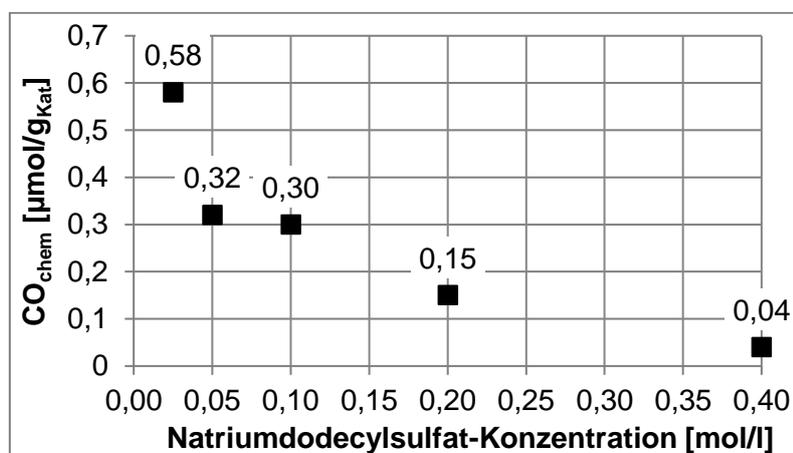


Abb. 39: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Natriumdodecylsulfat-Konzentration

Unter den fünf Katalysatoren tritt bei der geringsten Konzentration von 0,025 mol/l mit 0,58 µmol/g_{Kat} chemisorbiertem Kohlenstoffmonoxid der höchste Wert auf, während bei einer Konzentration von 0,400 mol/l lediglich 0,04 µmol/g_{Kat} CO chemisorbiert. Über den gesamten Bereich lässt sich feststellen, dass eine höhere SDS-Konzentration in der Dispersion zu weniger zugänglichen Palladiumzentren auf dem Katalysator führt.

Selbst bei der geringsten Konzentration von 0,025 mol/l wird die kritische Mizellbildungskonzentration *cmc* von 8,1 mmol/l^[110] überschritten, womit stabilisierende Mizellen vorliegen. Außerdem beträgt das molare Verhältnis von SDS zu Palladium und Silber

Auswertung und Diskussion

mindestens 1,4 zu 1 (siehe Anhang A 1 Tabelle 6), wodurch nach der Hydrolyse des Natriumdodecylsulfates genügend Dodecanol zur Reduktion der Edelmetalle vorhanden wäre. Jedoch erfolgt die Hydrolyse unter den gewählten Bedingungen nicht vollständig, da sonst eine Phasenseparation und Destabilisierung der Nanopartikel zu beobachten wäre. Im Vergleich zur Synthese von Yang et al.^[6] sind die Bedingungen hinsichtlich der Temperatur und Dauer des Erhitzens milder (70 °C 5 h statt 130 °C 9 h). Eine höhere Molmenge des SDS resultiert in einer höheren Dodecanolmenge während des Erhitzens und dadurch in einem höheren Reduktions- und Stabilisierungsgrad von Silber am Palladium. Die Folge des höheren Silbergehaltes in den Nanopartikeln ist eine geringere CO-Chemisorptionskapazität, da Palladium in der Nanopartikeloberfläche stärker durch Silber verdünnt bzw. isoliert wird.

Somit lassen sich auch die Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel 4.1.2. erklären. Theoretisch sollte eine Erhöhung des Metallgehaltes eine höhere CO-Chemisorption bewirken. Die gleichzeitige Erhöhung der SDS-Konzentration in der Dispersion bewirkt allerdings eine stärkere Fixierung des Silbers am Palladium und reduziert daher die Anzahl der verfügbaren Oberflächenatome des Palladiums. Die Katalysatoren mit einem höheren Metallgehalt gegenüber dem Standard haben daher geringfügig weniger zugängliche Palladiumzentren, welche jedoch stärker durch Silber promotiert sind. Neben der geometrischen Isolation der Palladiumzentren sind damit stärkere elektronische Effekte zu erwarten.^[35]

4.1.4. Temperatur beim Erhitzen der Nanopartikeldispersion

Neben der Variation der Mengen an Edelmetallen und Tensid sind die Temperatur und Dauer des Erhitzens weitere Einflussgrößen der Präparation der Nanopartikeldispersion. Zunächst soll die Temperatur während des Erhitzens über 5 h betrachtet werden. Als untere Grenze wurde 60 °C gewählt, da erst ab hier eine optisch sichtbare Veränderung der Dispersion durch Schwarzfärbung infolge der Metallreduktion auftritt. Die obere Temperaturgrenze stellt die Präparation bei 90 °C dar, weil hier schon deutliche Inhomogenitäten während der Tränkung der Dispersion auf den Träger auftreten – ein Hinweis auf Destabilisierung der Dispersion.

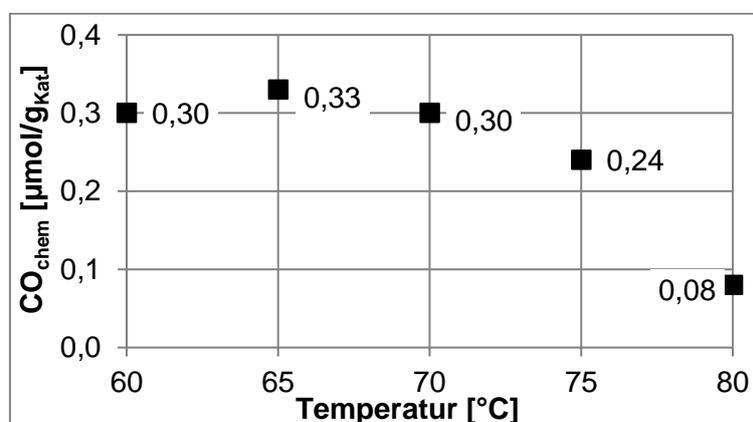


Abb. 40: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur beim fünfständigen Erhitzen der Nanopartikeldispersion

Auswertung und Diskussion

Das Erhitzen der Dispersion auf 60 bis 70 °C bewirkt keine signifikanten Unterschiede bezüglich der erhaltenen Aktivzentren, wie aus den gemessenen CO-Chemisorptionswerten in Abb. 40 hervorgeht. Die chemisorbierten CO-Mengen liegen bei 0,30 bis 0,33 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$. Zudem gleichen sich die Kristallitgrößenverteilungen (Abb. 41) von *S23-60°C-5h* und *S01-Pd₁Ag₁-Std* (70 °C) und zeigen im Mittel 4,2 bzw. 4,5 nm große Partikel auf dem Katalysator.

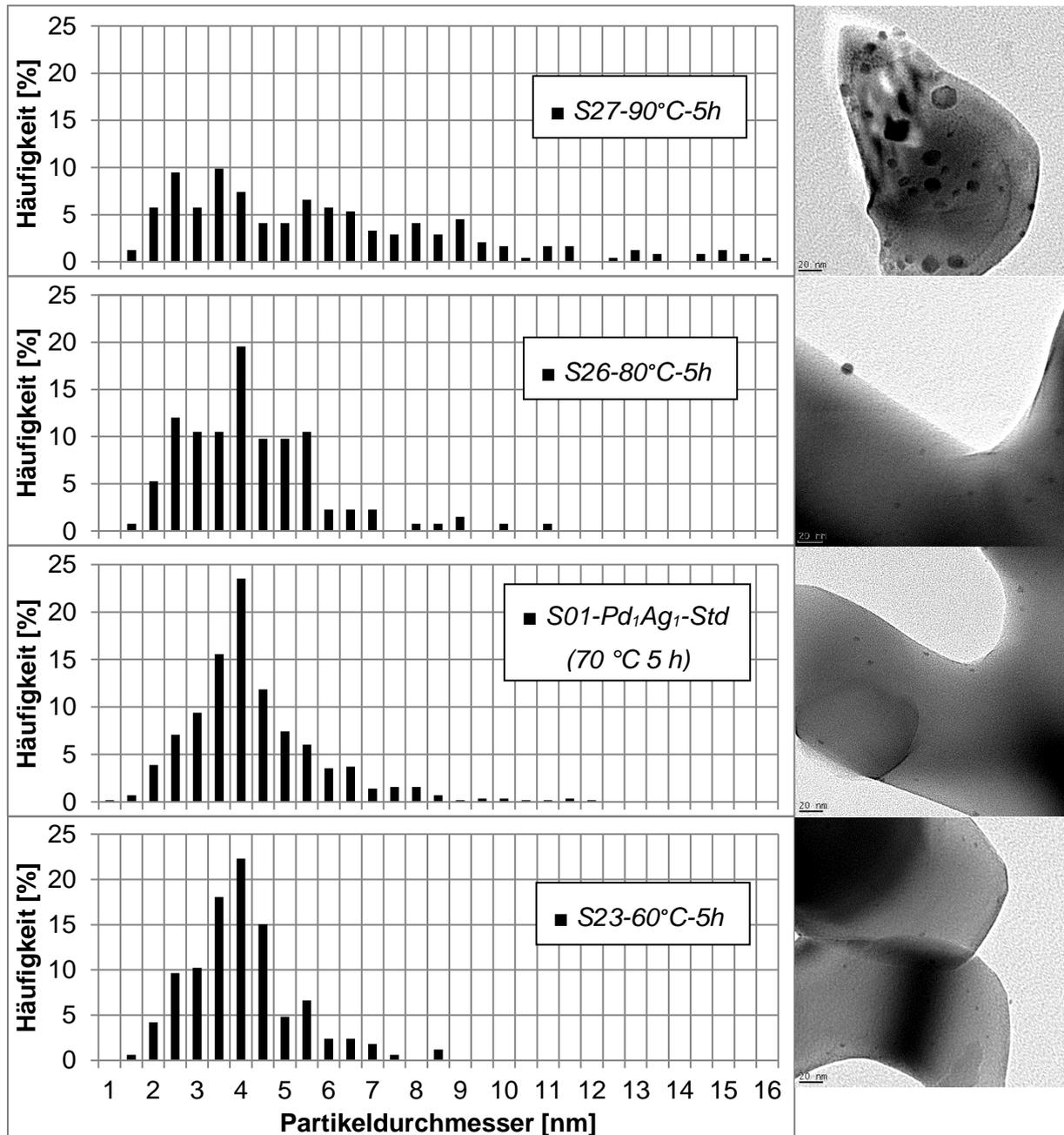


Abb. 41: Kristallitgrößenverteilungen der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur beim fünfstündigen Erhitzen der Nanopartikeldispersion, (rechts) die zum jeweiligen Katalysator gehörenden TEM-Aufnahmen (Vergrößerung 100.000-fach)

Auswertung und Diskussion

Durch Erhitzen der Dispersion auf 75 °C oder eine höhere Temperatur ist eine Verringerung der zugänglichen Palladiumzentren auf dem Katalysator zu verzeichnen. Bei einer Temperatur von 80 °C sinkt der CO-Chemisorptionswert auf 0,08 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$. Hierbei handelt es sich jedoch nicht vorrangig um eine stärkere Silberpromotierung. Die elektronenmikroskopische Betrachtung der Katalysatoren zeigt das Auftreten von größeren Nanopartikeln bei einer Temperatur von über 70 °C. Dieser Effekt verstärkt sich bis hin zu *S27-90°C-5h*, dessen Kristallitgrößenverteilung Nanopartikel mit bis zu 20 nm Größe zeigt und keine Gaußverteilung mehr abbildet. Beim Erhitzen der Dispersion wird mit steigender Temperatur ein immer größerer Anteil von Natriumdodecylsulfat hydrolysiert. Dadurch werden die entstandenen Nanopartikel nicht mehr ausreichend stabilisiert und können zu größeren Partikeln agglomerieren. Die Größenzunahme der Nanopartikel führt nativ zu einer geringeren Nanopartikeloberfläche, wodurch die Anzahl an zugänglichen Palladiumatomen in der Oberfläche und damit die CO-Chemisorptionskapazität sinkt.

4.1.5. Dauer des Erhitzens der Nanopartikeldispersion

Die Dauer des Erhitzens der Nanopartikeldispersion stellt einen weiteren Einflussfaktor auf die Nanopartikelbildung dar. Mit zunehmender Zeit steigt durch Hydrolyse von Natriumdodecylsulfat die Konzentration von Dodecanol an. Nach Wang et al.^[62] lagen nach vier Stunden Erhitzen auf 130 °C erst 4,41 Ma.-% Dodecanol bezogen auf das eingesetzte Natriumdodecylsulfat vor. Für die für eine vollständige Reduktion der Edelmetalle notwendige Menge Dodecanol müssen bei 0,1 mol/l im Standardversuch etwa 13 Ma.-% hydrolysiert werden. Hinsichtlich der wirtschaftlichen Umsetzung der Synthese soll die Dauer jedoch möglichst geringgehalten werden. Aus Abb. 42 geht der Einfluss der Erhitzungsdauer auf den Katalysator im Bereich von 2 bis 8 h hervor.

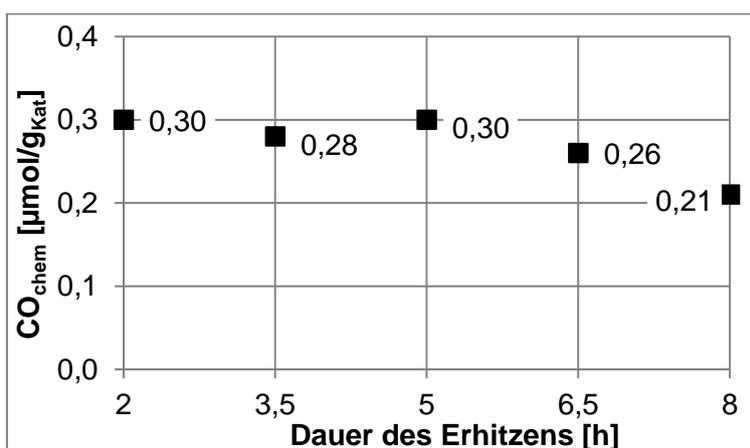


Abb. 42: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens der Nanopartikeldispersion bei 70 °C

Bereits nach zweistündigem Erhitzen auf 70 °C beträgt der CO-Chemisorptionswert des Katalysators 0,30 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ und belegt eine gute Promotierung des Palladiums durch Silber.

Auswertung und Diskussion

Aufgrund des im Gegensatz zur Literatur niedrigen pH-Wertes von 2,2 durch die freie Salpetersäure der Palladiumnitratlösung ist durch Säurekatalyse von einer schneller ablaufenden Hydrolyse trotz geringerer Temperatur auszugehen. Durch Verlängerung der Dauer des Erhitzens auf bis zu 8 h sinkt die chemisorbierte CO-Menge auf $0,21 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$. Die fortlaufende Bildung von Dodecanol begünstigt die Reduktion und Stabilisierung von Silber in den Mizellen, wodurch eine stärkere Verdünnung der Palladiumoberfläche resultiert.

Erkenntnisse aus der Elektronenmikroskopie und von DLS-Messungen

Im Gegensatz zum Einfluss der Temperatur lässt sich bei der Dauer des Erhitzens keine signifikante Änderung der Kristallitgrößenverteilung auf den Katalysatoren erkennen (siehe Abb. 43). Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt nach 2 h oder 8 h jeweils 4,5 nm. Die Zunahme des Silberanteils im Nanopartikel durch längeres Erhitzen ist zu gering, um eine daraus resultierende Größenzunahme des Nanopartikels festzustellen.

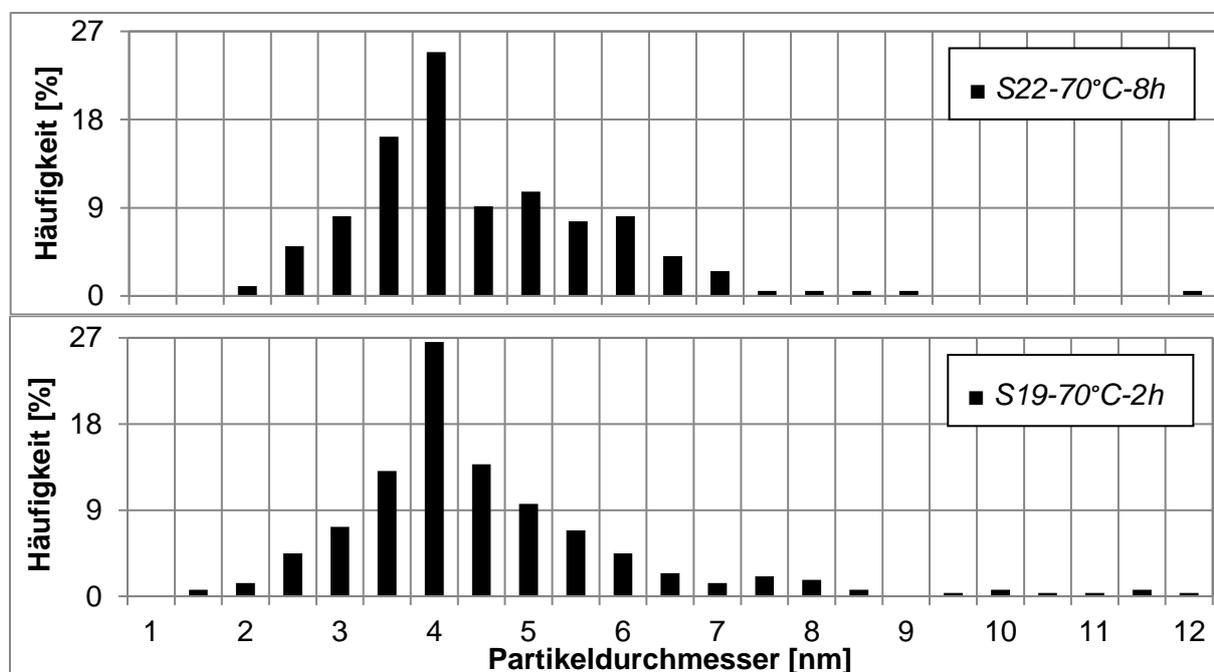


Abb. 43: Kristallitgrößenverteilungen der Katalysatoren *S19-70°C-2h* und *S22-70°C-8h*

Im Folgenden sollen die mizellstabilisierten Nanopartikel in der Dispersion mittels dynamischer Lichtstreuung und Elektronenmikroskopie untersucht werden. Die Dispersion wurde vor dem Erhitzen und nach zweistündigem Erhitzen bei 70 °C mit der dynamischen Lichtstreuung vermessen. Wie in Abb. 44 dargestellt ist, liegen zu Beginn im Mittel 2,8 nm große Partikel vor. Hierbei handelt es sich um Mizellaggregate. Bereits nach 2 h wird ein mittlerer Partikeldurchmesser von 3,7 nm gemessen. Die Reduktion der Edelmetallionen und Stabilisierung durch die Mizellen führt zu einem Wachsen der Aggregate um 0,9 nm. Ebenso beobachteten Harada et al.^[111] bei der photochemischen Reduktion von Gold- und Platinionen, dass die Bildung von Nanopartikeln mit den Durchmessern 4,5 bzw. 2,7 nm zu einer Aufweitung der Mizellgröße unter Beibehaltung der Kugelform führt.

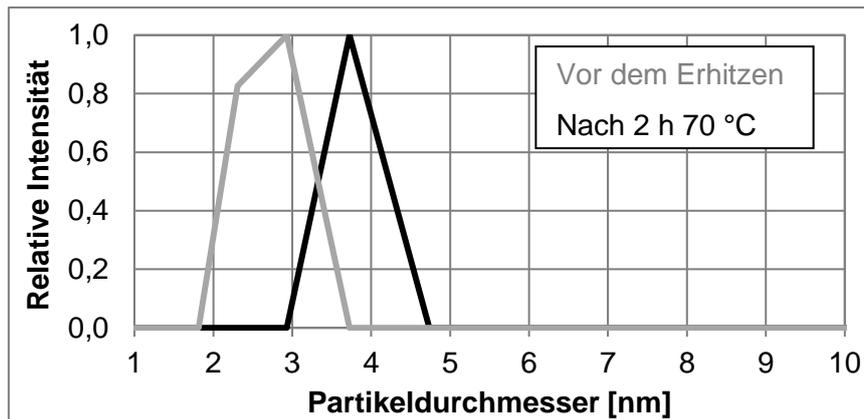


Abb. 44: DLS-Messungen der Dispersion vor dem Erhitzen und nach 2 h Erhitzen bei 70 °C

Zur Unterstützung der Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung wurde die Dispersion im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Dazu wurde die Dispersion auf ein Kupfergrid aufgebracht und getrocknet. In gleicher Weise stellten Zhang et al.^[43] für ihre mit Carboxymethylcellulose stabilisierten Pd-Nanopartikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 2,8 nm bei nur 0,4 nm Abweichung fest. Wie die in Abb. 45 dargestellte Kristallitgrößenverteilung zeigt, sind 26,5 % der Partikel 4 nm im Durchmesser, und der gemittelte Partikeldurchmesser liegt bei 4,2 nm. Die Differenz zur DLS-Messung beträgt somit 0,5 nm im Durchschnitt. Neben den Messfehlern beider Methoden kann dieser Unterschied präparativ begründet sein, da die Nanopartikel bei der Trocknung gemäß der Ostwald-Reifung wachsen. So sind die Nanopartikel auf dem Katalysator *S19-70°C-2h* mit 4,5 nm um 0,8 nm größer als in der Dispersion gemessen. Während der Trocknung entweicht Wasser aus den Porenöffnungen des Formlings. Die vormals gelösten Silberionen bleiben zurück, wodurch sie mit den vorformierten Nanopartikeln bei der Kalzinierung zusammenwachsen.^[112-115] Die elektrostatische Anziehung der positiv geladenen Silberionen zu den Sulfat-Gruppen der Mizellen sowie den negativ geladenen Metalloberflächen begünstigt diese Reifung.

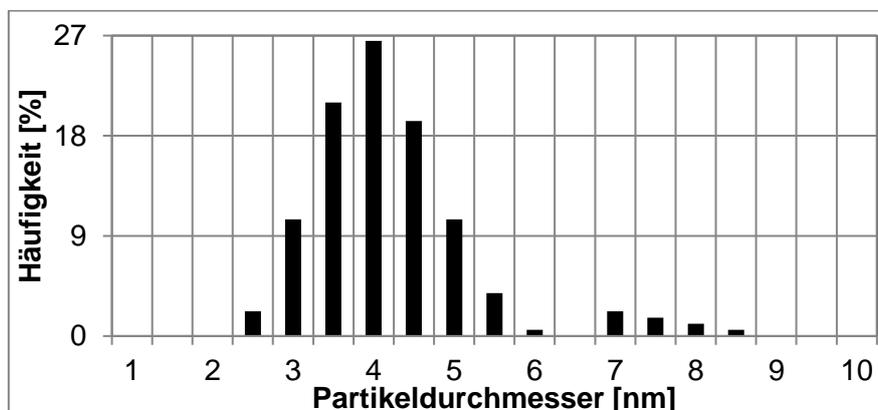


Abb. 45: Kristallitgrößenverteilung einer getrockneten Dispersion nach 2 h Erhitzen bei 70 °C

Auswertung und Diskussion

Bei der Ermittlung der Kristallitgrößen wurden dabei nur Nanopartikel ausgemessen, die auf dem Kupfergrid separat abgeschieden vorlagen, wie in Abb. 46 exemplarisch gezeigt.

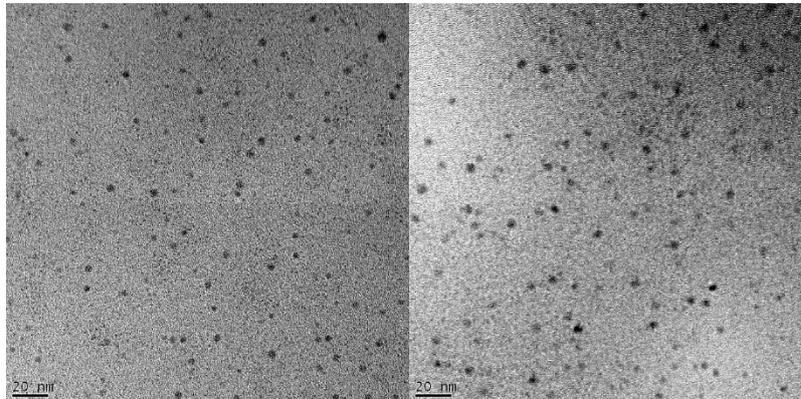


Abb. 46: TEM-Aufnahmen einer getrockneten Dispersion bei 100.000-facher Vergrößerung

Durch die Trocknung der Dispersion kommt es allerdings auch zur Bildung von Sekundäraggregaten in trauben- oder himbeerähnlicher Anordnung, welche mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) abgebildet (Abb. 47) wurden. Solche Anordnungen wurden von Yang et al.^[6] ebenfalls beobachtet und zeigen die von Berr und Jones^[108] beschriebenen intermizellaren Interaktionen. Die mizellstabilisierten Nanopartikel verhalten sich wie reine Mizellen. Durch Lösungsmittelentzug führt Natrium bei steigender Konzentration zur Abschirmung der sich abstoßenden Kopfgruppenladungen, wodurch sich die Mizellen zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Bei der Katalysatorpräparation steht den Mizellen hinreichend Trägeroberfläche zur Verfügung, weshalb derartige Sekundäraggregate nicht beobachtet werden. Hier überwiegen attraktive Wechselwirkungen mit der positiv geladenen Aluminiumoxidoberfläche.^[110]

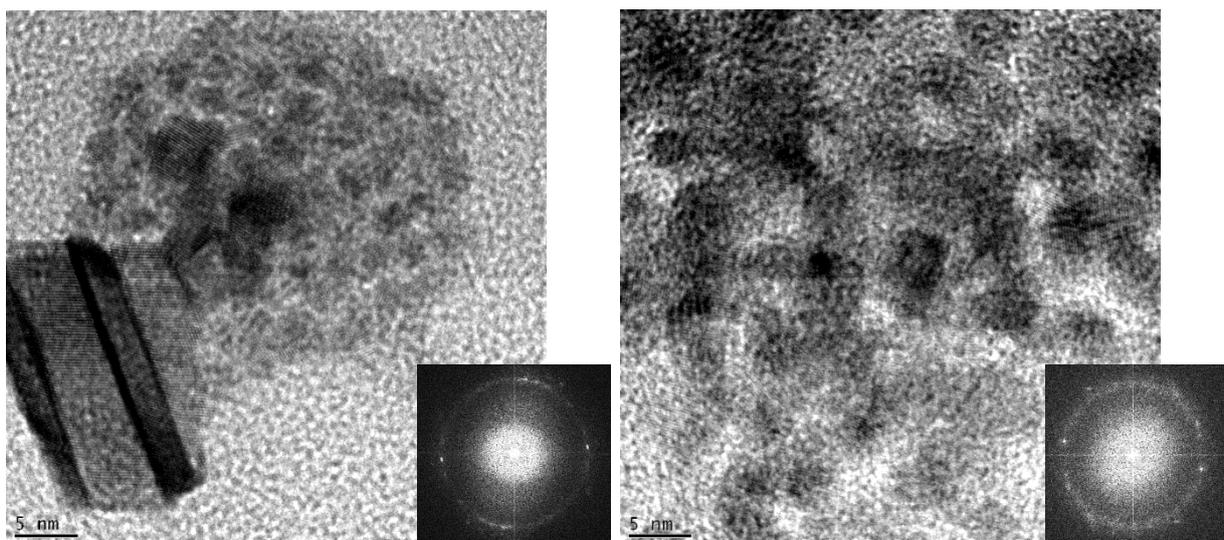


Abb. 47: HR-TEM-Aufnahmen einer getrockneten Dispersion bei 800.000-facher Vergrößerung; (rechts unten) FFT der HR-TEM-Aufnahmen zeigen polykristalline Pd-Ag (111)-Phasen

Auswertung und Diskussion

Aus der Fourier-Analyse der HR-TEM-Aufnahmen gehen außerdem die Beugungsreflexe der agglomerierten Nanopartikel hervor. Entgegen der Einzelpartikelanalyse in Kapitel 4.1.1. ist hier statt einzelner Beugungsreflexe jeweils ein Ring erkennbar, sodass eine Vielzahl von Pd-Ag (111)-Phasen vorliegen muss. Diese resultieren aus den verschiedenen orientierten Nanopartikeln in einem Aggregat sowie aus der Polykristallinität innerhalb der Nanopartikel.

Anhand von TEM/EDX-Messungen wird ein gemittelter Silberanteil von 44 Ma.-% (bzw. 56 Ma.-% Pd) in den Nanopartikelaggregaten bestimmt (Kapitel 4.1.6. Tabelle 2). Die Streuung des gemessenen Silbergehaltes beträgt ± 19 Ma.-% bei 20 Messpunkten und resultiert aus der Abscheidung von ionischem Silber an den vorformierten Nanopartikeln beim Trocknen.

4.1.6. Nanopartikelabtrennung durch Zentrifugieren

Zur Ermittlung des Palladium-Silber-Verhältnisses in den mizellstabilisierten Nanopartikeln der Dispersion werden die Nanopartikel abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Damit wird ein nachträgliches Anlagern von Silberionen ausgeschlossen und der Zustand der reduzierten Metalle in der Dispersion erfasst. Wie die TEM-Aufnahme in Abb. 48 zeigt, findet durch das Zentrifugieren eine Destabilisierung der Mizellen statt und es bilden sich Nanopartikel von bis zu 50 nm Durchmesser, die sich zudem zu Sekundärstrukturen zusammenlagern.

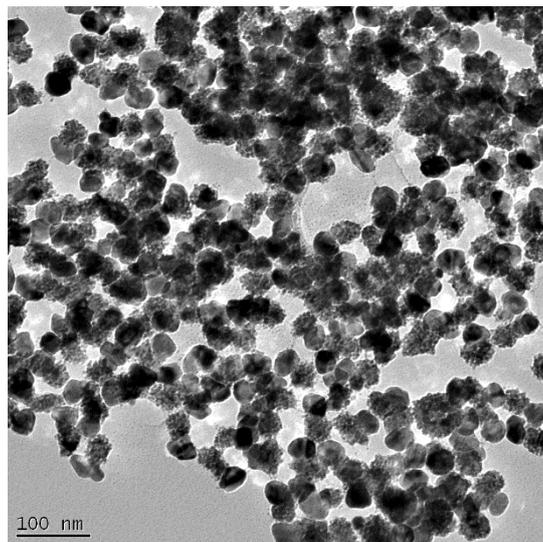


Abb. 48: TEM-Aufnahme der abzentrifugierten Nanopartikel (20.000-fache Vergrößerung)

In der Dispersion verbleibende kleine Nanopartikel sedimentieren aufgrund der niedrigen erreichbaren Zentrifugalkraft der zur Verfügung stehenden Zentrifuge nicht. Immerhin konnten 68 % der Edelmetallmasse per Zentrifugation abgetrennt werden. Die abzentrifugierten, reduzierten Nanopartikel wurden per Röntgenfluoreszenzanalyse sowie per EDX-Messungen im Transmissionselektronenmikroskop auf die elementare Zusammensetzung hin analysiert. In guter Übereinstimmung beider Methoden ergeben sich, wie in Tabelle 2 dargestellt, ein 75/77 %iger Palladium- und etwa 23/25 %iger Silbergehalt in den Nanopartikeln.

Auswertung und Diskussion

Wie die TEM/EDX-Untersuchungen an 10 verschiedenen Messpunkten ergaben, sind die Nanopartikel in ihrer Edelmetallzusammensetzung uniform. Die Abweichungen einzelner Nanopartikel vom dargestellten Mittelwert beträgt weniger als 1 Ma.-%.

Tabelle 2: Palladium- und Silbermassenanteile der bimetallichen Nanopartikel

	Palladium [Ma.-%]	Silber [Ma.-%]	Ag/Pd
Zentrifugierte Nanopartikel RFA	75	25	0,33
Zentrifugierte Nanopartikel TEM/EDX*	77	23	0,30
Nanopartikel auf Katalysator TEM/EDX	67	33	0,49
Getrocknete Dispersion TEM/EDX**	56 (\pm 19)	44 (\pm 19)	0,78

* Mittelwerte aus 10 Punktanalysen, Abweichungen kleiner \pm 1 Ma.-%

** Mittelwerte aus 20 Punktanalysen, Abweichungen in Klammern

Mithilfe der in Tabelle 2 gezeigten Edelmetallverhältnisse lassen sich die ESMA-Ergebnisse (Kapitel 4.1.1. Abb. 35-37), hinsichtlich eines Silberdefizits in der Randschicht und der Verteilung von frei beweglichen Silberionen, über den gesamten Trägerformkörper erklären. Die mizellstabilisierten, reduzierten Nanopartikel weisen ein Ag/Pd-Verhältnis von 0,33 bzw. 0,30 auf. In der Dispersion sind zwei Drittel des Silbers nicht am Palladium fixiert und diffundieren nach der Tränkung durch das Porensystem des Aluminiumoxids. Während des anschließenden Trocknens scheidet sich Silber zusätzlich an den vorformierten Nanopartikeln ab, wodurch das Ag/Pd-Verhältnis auf 0,49 steigt. Abhängig von der Silberkonzentration pro Fläche und den Trocknungsbedingungen variiert der Anteil des zusätzlich abgeschiedenen Silbers am Nanopartikel. Daher liegt das Ag/Pd-Verhältnis der getrockneten Dispersion auf dem Kupfergrid mit 0,78 am höchsten. Hier ist die Fläche zur Abscheidung deutlich geringer als auf dem Katalysatorformling. Außerdem geht mit dieser willkürlichen Silberabscheidung eine Streuung des Ag/Pd-Verhältnisses in den verschiedenen Nanopartikeln einher.

4.2. Tränkung auf poröse Formkörper

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Einflüsse und Variationen des zweiten Teilschrittes der Katalysatorpräparation betrachtet – die Tränkung der Dispersion auf poröse Formkörper.

4.2.1. Tränkvolumen

Bei der Standardpräparation wird die Dispersion auf 100 % des Porenvolumens des eingesetzten Aluminiumoxidträgers eingestellt, wodurch sich bei der Tränkung das gesamte, zugängliche Porensystem mit der Dispersion füllt. Eine Reduktion des Tränkvolumens führt zu einer schmalen Randschicht des Schalenkatalysators, wie Kuhn^[49] zeigen konnte. Die Dispersion dringt weniger tief in den porösen Träger ein und eine höhere Metallkonzentration im Randbereich ist die Folge. Damit wird entsprechend Kapitel 4.1.6. eine stärkere Silberabscheidung an den Nanopartikeln und eine Erhöhung der Promotierung bewirkt.

Auswertung und Diskussion

Abweichend von der Standardpräparation wurde das Tränkvolumen auf 50 bzw. 75 % durch eine verringerte Wasserzugabe zur Dispersion reduziert und die Chemisorption von Kohlenstoffmonoxid an den resultierenden Katalysatoren bestimmt (siehe Abb. 49).

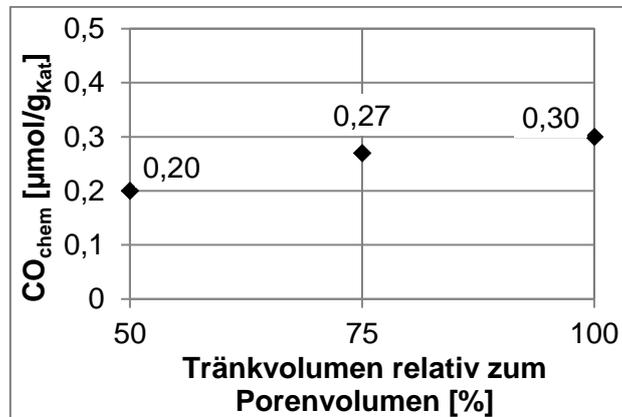


Abb. 49: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Tränkvolumen

Beobachtet wird ein Abfall der CO-Chemisorptionswerte durch Verringerung des Tränkvolumens. Für ein Tränkvolumen von 50 % des Porenvolumens wird ein Wert von 0,20 μmol/g_{Kat} CO gemessen. Dieser Wert lässt sich mit der CO-Chemisorption von Katalysator *S08-Pd₁Ag_{1,5}* mit 0,23 μmol/g_{Kat} vergleichen, der bei 100 %igen Tränkvolumen 50 % mehr Silber enthält. Die Volumenverringering erhöht die Konzentrationen frei beweglicher Silberionen im Randbereich, wodurch es zu einer stärkeren Promotierung und Verdünnung des Palladiums durch vermehrte Silberabscheidung im Nanopartikel kommt.

4.2.2. pH-Wert der Tränklösung

Durch den Einsatz von salpetersaurer Palladiumnitratlösung liegt der pH-Wert der Tränklösung bei der Standardpräparation bei 2,2. Durch Zugabe von Salpetersäure oder Natriumhydroxid zur Dispersion soll der Einfluss des pH-Wertes im Bereich von pH 2 bis 8 untersucht werden. Die gemessenen CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren sind in Abb. 50 dargestellt.

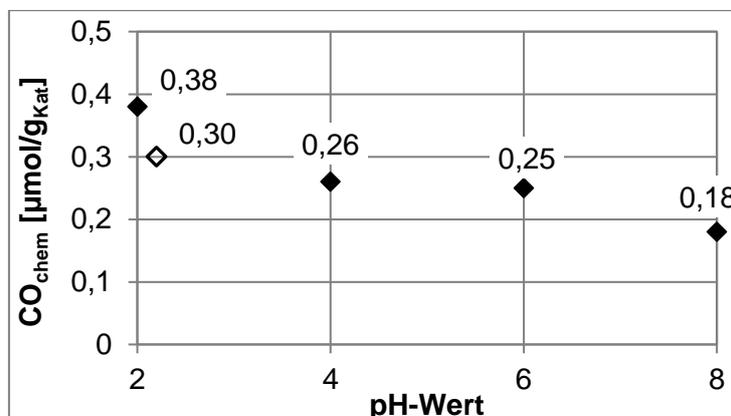


Abb. 50: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom pH-Wert der Tränklösung; ♦ *S01-Pd₁Ag₁-Std* (pH 2,2)

Das Ansäuern auf pH 2 unmittelbar vor der Tränkung bewirkt eine Erhöhung der CO-Aufnahme auf $0,38 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$, während die Erhöhung der pH-Werte zu kleineren CO-Chemisorptionswerten auf den Katalysatoren führt. Da der pH-Wert der Dispersion bei Raumtemperatur eingestellt wird, ist zu diesem Zeitpunkt die Nanopartikelbildung beendet und der Effekt bei der Metallabscheidung während der Tränkung und Trocknung zu suchen.

Ein maßgeblicher Faktor für die Anziehung der Metalle und Mizellen zum Träger ist die pH-abhängige Oberflächenladung. Für alpha-Aluminiumoxid wird ein isoelektrischer Punkt bei einem pH-Wert von 8 bis 9 berichtet.^[116] Daher ist das Aluminiumoxid während der Tränkungen ($\leq \text{pH } 8$) positiv geladen. Die mizellstabilisierten Nanopartikel stehen mit ihren außenliegenden Sulfat-Gruppen in attraktiver Wechselwirkung zur Trägeroberfläche. Mit niedrigeren pH-Werten der Tränkdispersion wird diese Anziehung stärker. Im Gegensatz dazu werden die positiv geladenen Silberionen von der Trägeroberfläche umso stärker abgestoßen, je saurer die Tränkung erfolgt.^[115, 116] Es resultiert eine Randverteilung der palladiumreichen Nanopartikel (Egg-Shell) und eine breite Verteilung des Silbers über den Trägerquerschnitt. Mit steigenden pH-Werten werden Anziehung und Abstoßung kleiner, sodass eine räumliche Nähe von freiem Silber und den reduzierten Nanopartikeln auftritt. Die Folge sind sinkende CO-Chemisorptionswerte durch eine stärkere Silberverdünnung der Palladiumoberfläche.

Während der Trocknung kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Dispersion in den Poren. Damit geht die Konzentrationserhöhung freier Salpetersäure einher. Denkbar ist insbesondere im sauren Bereich bei pH 2 bis 2,2, dass durch Einwirkung der aufkonzentrierten Salpetersäure Silber aus den Nanopartikeln wieder herausgelöst werden kann. Dies würde den Anstieg von $0,30 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ auf $0,38 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ chemisorbiertes CO durch Zugabe zusätzlicher Salpetersäure erklären. Der Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche sinkt durch Verringerung des Silberanteils in den Nanopartikeln.

4.2.3. Selektive Abscheidung der Metallnanopartikel aus überstehender Tränklösung

Die Abscheidung der Nanopartikel aus überstehender Dispersion wird in dieser Arbeit nur am Rande betrachtet, da neben Ausbeuteverlusten bei der Abscheidung das Anfallen von zu recycelnder edelmetallhaltiger Restlösung zu einem erheblichen präparativen Mehraufwand führt. Als Ziel dieser Arbeit soll die Katalysatorpräparation jedoch unter industriellen Bedingungen möglichst einfach bzw. günstig gehalten werden.

Dennoch lassen sich wissenschaftlich interessante Aspekte aus der Abscheidung in fünf unterschiedlichen SDS-Konzentrationen gewinnen. In Abb. 51 sind die Metallbeladungen von Silber und Palladium auf den Katalysatoren zu sehen, die mittels Tränkung aus überstehender Dispersion hergestellt wurden.

Auswertung und Diskussion

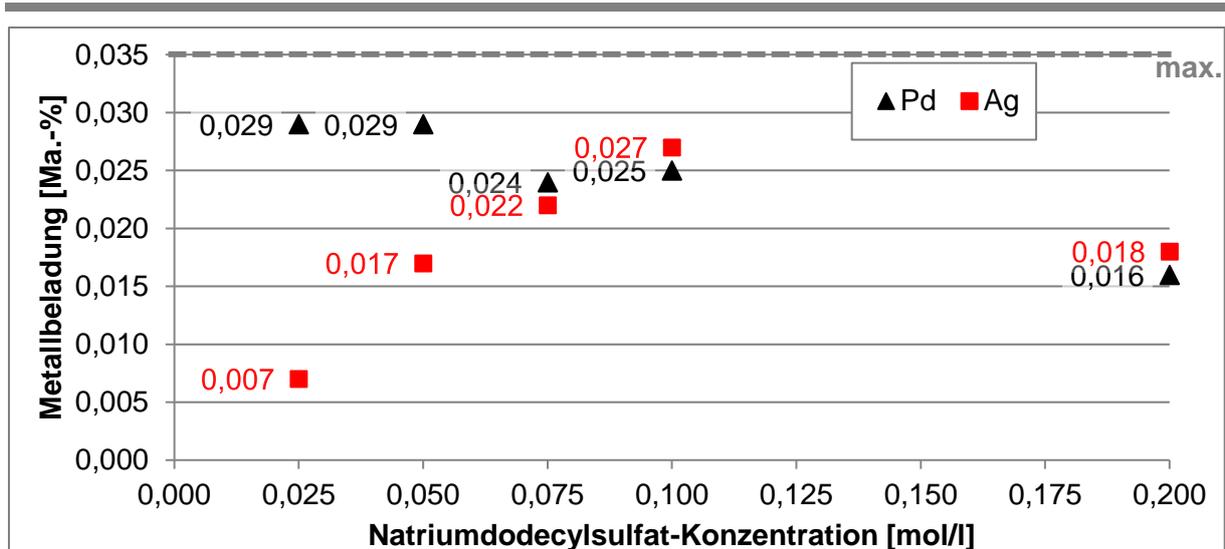


Abb. 51: Metallbeladung der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Natriumdodecylsulfat-Konzentration bei der Tränkung in überstehender Dispersion

Bei einer SDS-Konzentration von 0,1 mol/l lassen sich 0,027 Ma.-% Ag und 0,025 Ma.-% Pd bei maximal je 0,035 Ma.-% vorhandenem Metall aus überstehender Lösung abscheiden. Wird die SDS-Konzentration verdoppelt, sinken beide Metallbeladungen um 0,009 Ma.-%. Demnach stabilisiert Natriumdodecylsulfat einen Teil der Metalle so stark in der Dispersion, dass die attraktiven Wechselwirkungen zum Aluminiumoxid nicht für eine vollständige Abscheidung ausreichen. Trotz des in Kapitel 4.1.6. festgestellten Silberdefizits in den Nanopartikeln, ist die Beladung beider Metalle nahezu gleich. Dies belegt eine effektive Fixierung des ionischen Silbers an den Mizellen und Tensid-Bilayern auf dem Katalysatorträger – und damit in räumlicher Nähe zu den palladiumreichen Nanopartikeln.

Wird die SDS-Konzentration bis auf 0,025 mol/l reduziert, fällt die Silberbeladung auf 0,007 Ma.-%. Die Palladiumbeladung steigt hingegen auf 0,029 Ma.-%. Dabei bewirkt die Verringerung des stabilisierenden Tensids eine stärkere Abscheidung der Nanopartikel auf dem Träger, wodurch sich 83 % des gesamten Palladiums auf dem Katalysator wiederfinden lassen. Im Gegenzug wird weniger Silber in den Nanopartikeln reduziert und stabilisiert, sowie auch weniger Silber ionisch an den am Träger adsorbierten Tensidmolekülen gebunden. In Analogie zu Kapitel 4.1.3. steigt mit der SDS-Konzentration der Silbergehalt in den Nanopartikeln bzw. die Lokalisierung von Silber in räumlicher Nähe zum Palladium.

4.3. Thermische Nachbehandlung des Trärgutes

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Einflüsse und Variationen des dritten Teilschrittes der Katalysatorpräparation betrachtet – die thermische Nachbehandlung des Trärgutes.

4.3.1. Trocknung

Bei der Standardpräparation wurde eine Kombination aus dynamischer und statischer Trocknung gewählt, da die alleinige dynamische Trocknung in einer rotierenden Trommel bis zum Erreichen von > 99,5 Ma.-% Trockenrückstand zu sichtbarem Abrieb führt und die alleinige statische Trocknung im Trockenschrank in je halbseitig dunkelgrauen und hellgrauen (inhomogenen) Tabletten resultiert. Im Katalysatorkorn wandern frei bewegliche Silberionen in den Poren vorrangig an die Kontaktfläche zur Luftatmosphäre, da der konvektive Stofftransport in den Poren durch die einseitige Entfernung des Lösungsmittels und schwacher Ionen-Träger-Wechselwirkung überwiegt.^[114] Diese Randanreicherung wird durch das Vorhandensein von Makroporen im alpha-Aluminiumoxid und der steten Umwälzung der Atmosphäre bei beiden Trocknungsvarianten begünstigt.

Ein bedeutender Unterschied beider Trocknungsvarianten besteht darin, dass der Wärmeeintrag und das Temperaturniveau am Korn bei der statischen Trocknung höher als bei der dynamischen Trocknung (mittels vorgewärmten Luftstroms) liegen. Daraus ergeben sich kürzere Trocknungszeiten bei der statischen Trocknung. Im Falle von 150 °C Trocknungstemperatur erreicht man ausgehend von 67 Ma.-% Trockenrückstand des feuchten Imprägniergutes nach 30 Minuten 82 Ma.-% Trockenrückstand bei der dynamischen Variante, während im Trockenschrank 94 Ma.-% Trockenrückstand zur selben Zeit erzielt werden.

Im Folgenden sollen beide Einzelvarianten und der Einfluss der Trocknung auf die Edelmetallnanopartikel betrachtet werden. Dazu werden die CO-Chemisorptionswerte in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur herangezogen (siehe Abb. 52).

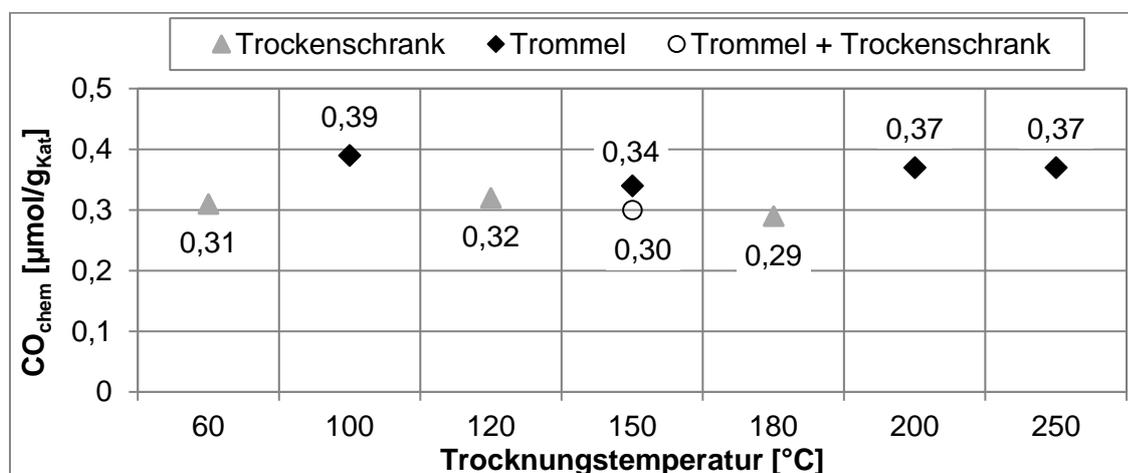


Abb. 52: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren für verschiedene Trocknungsszenarien und bei verschiedenen Temperaturen

Auswertung und Diskussion

Sowohl für die statische als auch dynamische Trocknung sind hier keine Abhängigkeiten von der Temperatur festzustellen. Jedoch liegen die gemessenen Werte von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid bei der dynamischen Trocknung mit 0,34 bis 0,39 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ höher als die der statischen Trocknung mit 0,29 bis 0,32 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$. Die schnellere Trocknung im statischen Katalysatorbett sorgt für eine stärkere Randanreicherung der beweglichen Silberionen, wodurch die Silbermenge in räumlicher Nähe zu den bimetallischen, palladiumreichen Nanopartikeln erhöht wird. Bei der nachfolgenden Kalzinierung erfolgt eine Reifung der Nanopartikel durch Anlagern des zuvor ungebundenen Silbers im Randbereich des Formlings. Hierbei wird der Silberanteil im Nanopartikel sowie dessen Oberfläche erhöht. Folglich existieren auf statisch getrockneten Katalysatoren weniger zugängliche Palladiumzentren.

Die Kombination beider Trocknungen führt zu einem Wert von 0,30 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ adsorbiertem CO und liegt im Wertebereich der statischen Trocknung. Somit profitiert die gewählte Standardpräparation von der statischen Trocknung durch geringeren Abrieb und hinsichtlich der Verdünnung der Palladiumoberfläche von der höheren Trocknungsgeschwindigkeit. Zudem führt die vorherige dynamische Trocknung zur Homogenität der Formlinge.

4.3.2. Kalzinierung unter Luft

Bei der Standardpräparation erfolgt die Kalzinierung bei 450 °C für 3 h unter Luftatmosphäre als finaler Schritt. Dabei wird der getrocknete Katalysator als Monolage auf einem Stahlblech im Muffelofen kalziniert. Zur Feststellung von Sensitivitäten bei der Kalzinierung wurde diese apparative Konfiguration variiert. Ausgehend von derselben Ausgangsprobe wurden fünf Katalysatoren im Muffelofen und zwei Katalysatoren in einem luftdurchströmten Quarzglasreaktor bei niedriger und hoher Gasbelastung kalziniert. Die CO-Chemisorptionswerte der erhaltenen Katalysatoren zeigt Abb. 53.

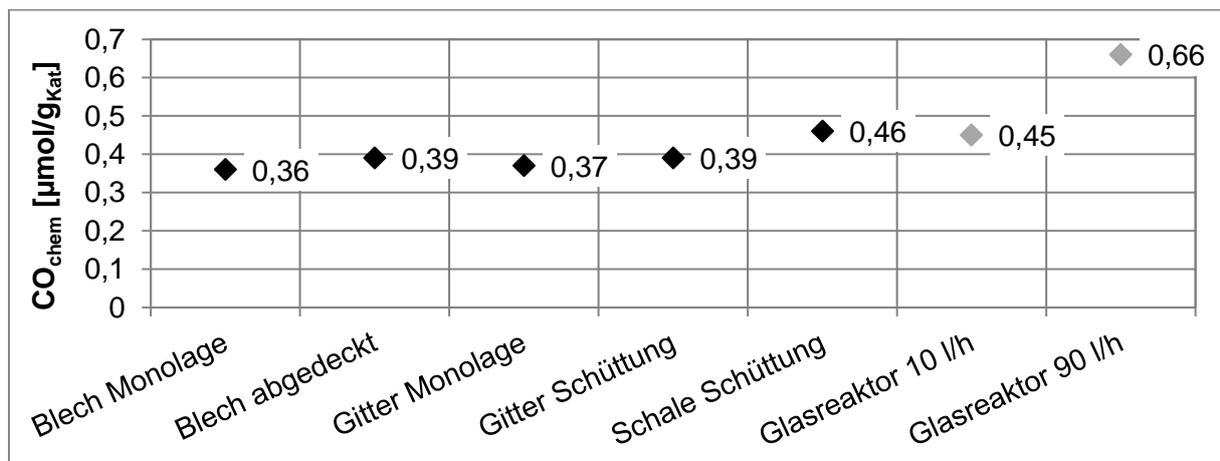


Abb. 53: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren für verschiedene Kalzinierungskonfigurationen

Auswertung und Diskussion

Die vier auf Blechen und Gittern kalzinierten Katalysatoren zeigen bezüglich ihrer Chemisorption von Kohlenstoffmonoxid keine Unterschiede. Weder die Schütthöhe noch die Luftdurchlässigkeit der Gitter führt zu einer messbaren Änderung der zugänglichen Palladiumzentren. Die Zufuhr von Luft, Abfuhr der entweichenden Reaktionsgase und das Temperaturniveau sind für diese vier Varianten als gleichwertig zu betrachten. Heraus sticht hier die Kalzinierung in einer Keramikschaale mit einem höheren CO-Chemisorptionswert von $0,46 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$. Es ist denkbar, dass die freiwerdende Reaktionswärme aus der Verbrennung des Natriumdodecylsulfates von der Schale abgeschirmt wird und dadurch die Temperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ lokal am Korn überschritten wird.^[87]

Die in luftdurchströmten Glasreaktoren bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten Katalysatoren weisen mit $0,45$ und $0,66 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ adsorbiertes CO ebenfalls höhere Werte als die ersten vier Katalysatoren auf. Dabei bewirkt die Steigerung der Durchflussmenge von 10 l/h auf 90 l/h eine Erhöhung des gemessenen Wertes um $0,21 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$. Durch den hohen Luftstrom mit einer Gasbelastung von 1800 vvh erreicht der Katalysator *S52-Reaktor_{90l/h}* nahezu das theoretische Maximum von $0,68 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ CO. Wie von Phillips et al.^[78] beschrieben ist, führt die Kalzinierung unter oxidativer Atmosphäre bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Schalenbildung im Nanopartikel. Im Kern des Nanopartikels ist hauptsächlich Silber zu finden, welches von einer Palladiumoxid-Schale umgeben ist. Der hohe Luftstrom hält den Sauerstoffanteil im Reaktor auch während des Abbrennens der Organika konstant auf ca. 21 Vol.-% . Der gleichbleibende Sauerstoffpartialdruck und die dadurch schneller ablaufende exotherme Verbrennung der Organika führen zu einer höheren lokalen Temperatur am Korn und begünstigen die oberflächliche Palladiumoxidbildung.^[82, 87, 117] Da auf der realen Nanopartikeloberfläche nach der Vorreduktion für die CO-Chemisorptionsmessung neben dem hohen Anteil an Palladiumatomen auch Silberatome vorliegen, wird insbesondere viel lineares Kohlenstoffmonoxid gebunden.^[43, 54] Der Verdünnungsgrad beträgt bei idealisierter Betrachtung nahezu null, weshalb im Hinblick auf eine effektive Silberpromotierung eine undurchströmte Kalzinierung im Muffelofen zu wählen ist. Die hohe Zahl CO-zugänglicher Palladiumzentren unter harschen Oxidationsbedingungen deckt sich mit den Ergebnissen von Jin et al.^[118] und Herrmann^[35], da hier signifikant höhere Aktivitäten für oxidierte Pd-Ag-Katalysatoren und ebenfalls hohe CO-Beladungen an der Oberfläche gefunden wurden. Nach Praserthdam et al.^[56] können durch Oxidation von oberflächlichem Silber zu Silberoxid zuvor verdeckte Palladiumatome freigelegt werden (siehe Abb. 19), wodurch die hohe CO-Chemisorptionskapazität erklärbar wäre.

Ergänzend zu den vorherigen Untersuchungen soll für die Kalzinierung im Muffelofen und im Glasreaktor die Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur betrachtet werden. Dazu wurden Katalysatoren mit einem Pd:Ag-Verhältnis von $1:0,5$ bei Kalzinierungstemperaturen von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $450 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt und die CO-Chemisorptionswerte gemessen.

Auswertung und Diskussion

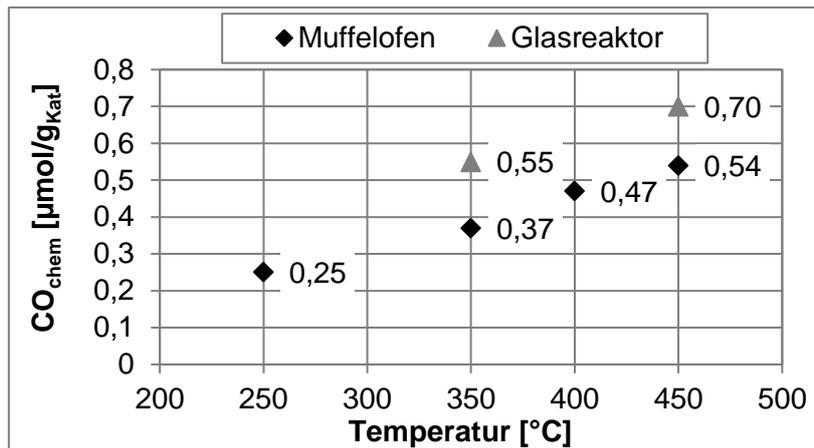


Abb. 54: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur im Muffelofen bzw. Glasreaktor

Aus Abb. 54 geht hervor, dass mit steigender Kalzinierungstemperatur die CO-Chemisorptionswerte der resultierenden Katalysatoren annähernd linear steigen. Bei der Kalzinierung im Muffelofen ergeben sich bei 250 °C 0,25 $\mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ und bei 450 °C 0,54 $\mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ adsorbiertes CO. Die Anzahl zugänglicher Palladiumzentren steigt auf über das Doppelte bzw. der Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche fällt von 63 % auf 21 %. Die bei 350 °C und 450 °C im Glasreaktor mit 50 l/h Luftstrom kalzinierten Proben weisen um 0,18 bzw. 0,16 $\mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ höhere Chemisorptionswerte auf. In Übereinstimmung mit Abb. 53 sind die erhaltenen CO-Chemisorptionswerte im durchströmten Glasreaktor höher als im Muffelofen. Sowohl höhere Temperaturen als auch ein höherer Luftstrom während der Kalzinierung führen in Analogie mit den vorherigen Betrachtungen zu einer stärkeren Palladiumoxidbildung in der Schale des Nanopartikels. Folglich werden mehr CO adsorbierende Palladiumzentren gemessen. Bei einer Temperatur von 200 °C ist noch von einer Silberoxidschale um einen Palladiumkern im Nanopartikel auszugehen, die mit steigender Endtemperatur bis 450 °C in eine Palladiumoxidschale um einen Silberkern übergeht.^[78] Zwar sind beide Varianten nach der oxidativen Behandlung entmischt, eine palladiumoxidreiche Schale ist allerdings per reduktiver Behandlung in eine Legierung zu überführen und daher zu bevorzugen.

Auch optisch verändert sich der neuentwickelte Katalysator durch Kalzinieren bei 250 °C, 350 °C und 450 °C (Abb. 55). Nach einer 250 °C Luftkalzinierung besitzt der Katalysator ein metallisches Grau, welches von den reduzierten Edelmetallen stammt. Nach Wang et al.^[82] beginnt Palladium ab 300 °C zu Palladiumoxid zu oxidieren, welches eine orange-braune Farbe aufweist. Dieser Übergang von grau zu braun wird bei der bei 350 °C kalzinierten Probe sichtbar. Bei 450 °C liegt Palladiumoxid vor, wodurch sich die gelb-braune Farbe erklärt. Silber liegt hingegen oberhalb 250 °C in oxidativer Atmosphäre als reduziertes Metall vor, während sich unterhalb 250 °C Silberoxid bildet. Eine farbliche Unterscheidung ist hier im Bereich von

Auswertung und Diskussion

silbriggrau bis schwarz sehr schwierig. Ohnehin überwiegt die Farbänderung durch die Palladiumspezies auf dem Katalysator, woraus sich eine Kern-Schale-Anordnung mit einer Palladiumoxidschale ab 350 °C annehmen lässt, wie Phillips et al.^[78] postulierten.



Abb. 55: Optische Veränderung des Katalysators durch Kalzinieren bei 250 °C, 350 °C und 450 °C (von links nach rechts)

Zur weiteren Untersuchung der Phasen in den Edelmetallnanopartikeln wurden die drei bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Katalysatoren einer Temperaturprogrammierten Reduktion unterzogen (siehe Abb. 56).

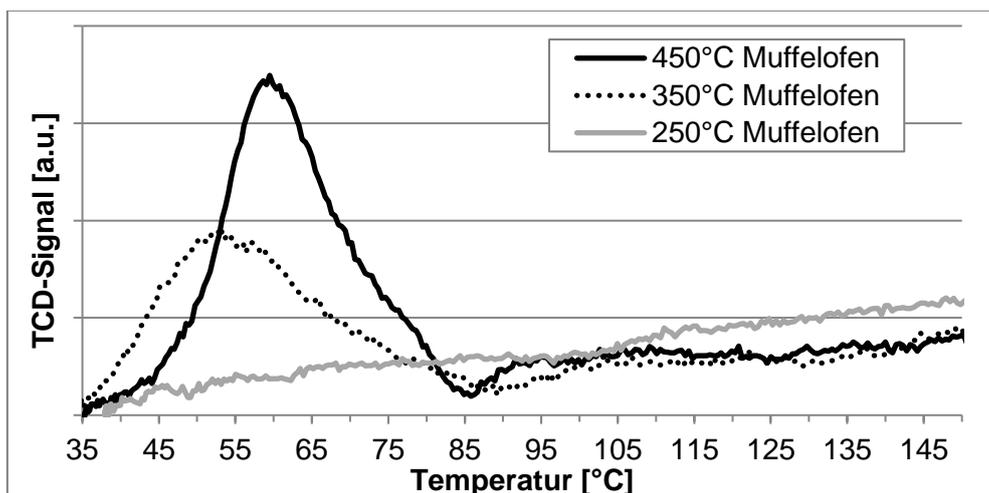


Abb. 56: TPR-Kurven für Kalzinierungstemperaturen von 250 °C, 350 °C und 450 °C

Die TPR-Kurve des bei 250 °C kalzinierten Katalysators $S53-Pd_1Ag_{0,5}-Z250$ zeigt keine signifikante Abweichung des TCD-Signals von der Basislinie. Wasserstoff wird also weder verbraucht noch freigesetzt. Daher ist hier von reduzierten Edelmetallen oder einer Bedeckung der Nanopartikel auszugehen. Für die bei 350 °C und 450 °C kalzinierten Katalysatoren $S54-Pd_1Ag_{0,5}-Z350$ und $S05-Pd_1Ag_{0,5}$ wird im Bereich unterhalb 80 °C Wasserstoff verbraucht, was Chou et al.^[81], Ahn et al.^[95] und Herrmann^[35] auf die Reduktion von *surface* und *subsurface* Palladiumoxid zu Palladium zurückführen. Mit höherer Kalzinierungstemperatur steigt der Wasserstoffverbrauch (Peakfläche) an, weshalb von einer zunehmenden Palladiumanreicherung an der Oberfläche bzw. einer breiteren Palladiumoxidschale auszugehen ist. Wie schon anhand der TPR-Kurven in Abb. 30 (Kapitel 4.1.1.) betrachtet wurde, sind Wasserstofffreisetzungen bei 85 °C bzw. 90 °C für die Katalysatoren $S54-Pd_1Ag_{0,5}-Z350$ und $S05-Pd_1Ag_{0,5}$

Auswertung und Diskussion

zu beobachten, die aus dem Zerfall von Palladium- β -Hydrid-Phasen stammen.^[54] Gegenüber dem unpromotierten Katalysator $S02-Pd_1$ ist die Menge austretenden Wasserstoffs gering, da durch die Silberpromotierung die Bildung von Palladiumclustern zur Einlagerung von Wasserstoff unterbunden wird.^[45, 81, 119]

Neben der Ausbildung von definierten Edelmetallnanopartikeln dient das Kalzinieren auch dem Entfernen von Nitraten, verbliebenem Wasser und dem organischen Teil der Mizellen. Im Folgenden soll gravimetrisch das Entfernen der Bestandteile bei Zieltemperaturen von 275 °C bis 450 °C betrachtet werden. Die Masseverluste nach dem Kalzinieren des Katalysators $S01-Pd_1Ag_1-Std$ bei den jeweiligen Temperaturen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Masseverlust des unkalzinierten Katalysators $S01-Pd_1Ag_1-Std$ nach dem Kalzinieren bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	°C	RT	275	300	325	350	375	400	425	450
Masseverlust	Ma.-%	0,00	1,21	1,31	1,28	1,38	1,39	1,40	1,41	1,41

Der maximale Masseverlust beträgt 1,41 Ma.-% und wird nach dem Kalzinieren bei 425 bzw. 450 °C erreicht, wobei schon ab 350 °C nahezu das Endgewicht des Katalysators erzielt wird. Bei einer Temperatur von 275 °C sind bereits 1,21 Ma.-% in die Gasphase entwichen. Der organische Anteil der Mizellen macht etwa 0,7 Ma.-% auf dem unkalzinierten Katalysator aus und beginnt ab 250 °C in oxidativer Atmosphäre abzubrennen. Auf dem Katalysator bleiben ca. 0,4 Ma.-% Natriumsulfat bzw. -hydrogensulfat zurück. Die bei etwa 350 °C auftretende Zersetzung der Nitrats zu Stickoxiden fällt mit 0,1 Ma.-% Nitrat und freier Salpetersäure im Ausgangsmaterial kaum ins Gewicht. Der übrige Gewichtsverlust resultiert aus der Verdampfung verbliebenen Wassers im Porensystem. Zwar hat das getrocknete Tränkgut einen Trockenrückstand von über 99,5 Ma.-%, dieser wird jedoch mit einem Halogentrockner bei nur 120 °C bestimmt. Bei einer zur Kontrolle durchgeführten Tränkung mit destilliertem Wasser wurde ein Masseverlust von 0,6 Ma.-% nach der Kalzinierung bei 450 °C gefunden. Dieser Anteil des Wassers ist im Porensystem des Aluminiumoxides so stark adsorbiert, dass die Temperatur im Inneren des Kornes bei einer Trocknungstemperatur von 120 °C für eine Desorption zu niedrig ist.

4.3.3. Reduktive Nachbehandlung

Wie im vorherigen Kapitel diskutiert, erhält man nach der oxidativen Behandlung entweder Palladium- und/oder Silberoxid in den Nanopartikeln. Eine Reduktion der Edelmetalle vor dem katalytischen Einsatz ist daher unumgänglich und soll bei verschiedenen Reduktionstemperaturen betrachtet werden. Dazu wurde der im Muffelofen oxidierte Katalysator $S05-Pd_1Ag_{0,5}$ bei 50 bis 450 °C in reiner Wasserstoffatmosphäre für jeweils 3 h reduziert und die CO-Chemisorptionskapazität der Katalysatoren gemessen (Abb. 57).

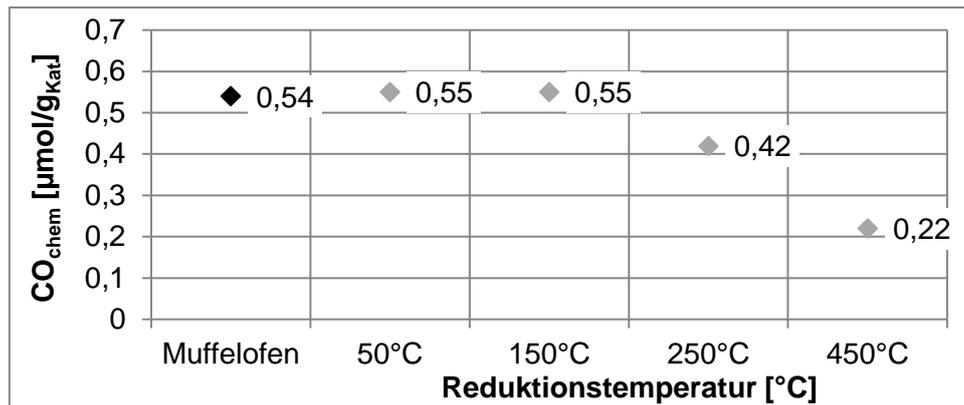


Abb. 57: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur im Vergleich zur Originalprobe (Muffelofen)

Die Vorreduktion bei der CO-Chemisorptionsmessung wird bei 200 °C durchgeführt, um eine eventuell anoxidierte Oberfläche oder auch Wasser in den Poren zu entfernen. Folglich übt eine vorherige Reduktion bis 150 °C wenig Einfluss auf das Ergebnis der CO-Chemisorption aus. Mit jeweils 0,55 μmol/g_{Kat} CO tritt zur Originalprobe keine Veränderung ein, da oberflächliches Palladium- als auch Silberoxid ohnehin während der Vorreduktion bei 200 °C reduziert werden.^[35] Ein Effekt durch die doppelte Reduktion ist nicht zu beobachten. Übersteigt die Reduktionstemperatur jedoch 200 °C sinkt die Anzahl zugänglicher Palladiumzentren. Für den Katalysator *S61-Pd₁Ag_{0,5}-R450* beträgt der gemessene CO-Chemisorptionswert nur noch 0,22 μmol/g_{Kat}. Nach Gonzalez et al.^[37] begünstigt die Wasserstoffatmosphäre eine Anreicherung von Palladium in der Nanopartikeloberfläche. Daher ist es denkbar, dass Kohlenstoffmonoxid an der palladiumreichen Oberfläche vermehrt verbrückt adsorbiert und dadurch weniger Plätze für die lineare Bindung von Kohlenstoffmonoxid zur Verfügung stehen. Die Anzahl an chemisorbierten CO-Molekülen sinkt somit, wie es schon in Abb. 29 (Kapitel 4.1.1.) bis zu einem Pd:Ag-Verhältnis von 1:0,5 bei sinkendem Silberanteil zu beobachten war. Weiterhin muss bei 450 °C mit Blick auf die Hüttig- und Tamman-Temperaturen^[88] bereits die Sinterung der Nanopartikel betrachtet werden. Beide Edelmetalle liegen reduziert vor (TPR- und XRD-Messungen in diesem Kapitel). Die Tamman-Temperatur von Silber bei 344 °C wird überschritten, sodass Silberatome an der Oberfläche und im *bulk* mobil werden. Damit können Silbernanopartikel reifen und mit bimetallicen Nanopartikeln zusammenwachsen, wodurch der Silberanteil in den Nanopartikeln steigt. Dadurch wird die Palladiumoberfläche verdünnt und die Anzahl von CO-Adsorptionsstellen sinkt. Für Palladium wird die Hüttig-Temperatur von 275 °C überschritten, weshalb oberflächliche Restrukturierungen auftreten. Hingegen ist ein Sintern von Palladiumnanopartikeln unterhalb der Tamman-Temperatur von 641 °C nicht zu erwarten.

Während der Reduktion bei 450 °C war eine Schwefelwasserstofffreisetzung zu beobachten und eine Reduzierung des Schwefelgehaltes auf dem Katalysator von 0,1 Ma.-% auf

Auswertung und Diskussion

0,04 Ma.-% konnte nachgewiesen werden. Mithilfe von Eisen(II)chloridlösung in einer Waschflasche am Ausgang der Reduktionsanlage zeigte sich die Bildung von schwarzem Eisen(II)sulfid^[120] ab einer Reaktortemperatur von etwa 300 °C, weshalb eine thermische Behandlung des Katalysators in einer reduktiven Atmosphäre bei maximal 300 °C erfolgen sollte. Denn neben der Notwendigkeit die Emission des Schwefelwasserstoffes in die Umwelt zu vermeiden, ist mit einer Bildung von Palladiumsulfid zu rechnen. Eine Entmischung der gewünschten Palladium-Silber-Legierung wäre die Folge.^[121]

Im Folgenden soll anhand von TPR-Messungen festgestellt werden (siehe Abb. 58), ob die Reduktionstemperaturen zur Umwandlung von Palladiumoxid zu Palladium hinreichend sind und sich temperaturabhängige Unterschiede ergeben.

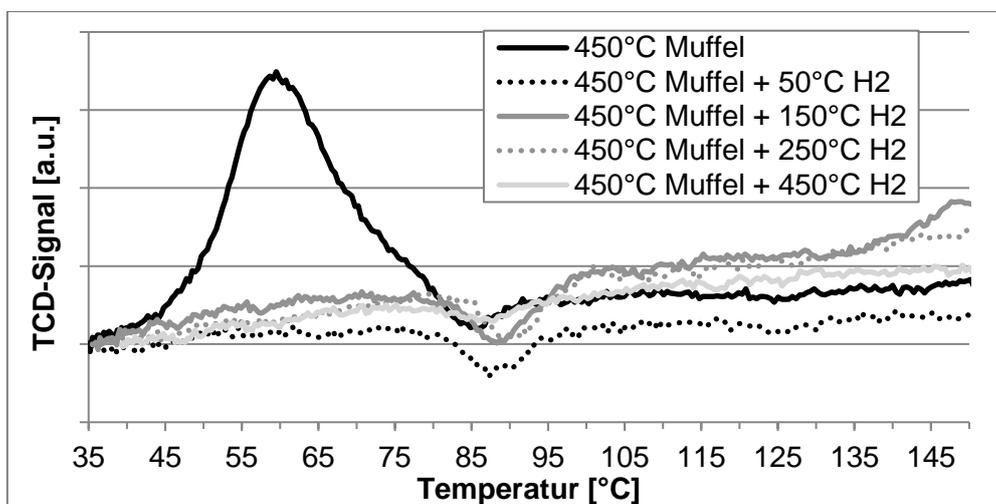


Abb. 58: TPR-Kurven für die Nachreduktion eines bei 450 °C kalzinierten Katalysators bei 50 bis 450 °C mit Wasserstoff

Beim oxidierten Katalysator tritt bei 60 °C ein Peak auf, welcher aus der Reduktion von Palladiumoxid an der Oberfläche stammt.^[81] Bereits ab 50 °C Reduktionstemperatur wird Palladiumoxid vollständig umgewandelt, wie das Verschwinden des Peaks in den TPR-Kurven aller reduzierten Proben zeigt. Außerdem belegt ein negativer Peak bei 85 bis 90 °C die Zersetzung von unselektivem β -Palladiumhydrid.^[35, 44, 81] Wie in Kapitel 4.1.1. aufgezeigt ist, führt die Silberaddition zu einer signifikanten Verkleinerung dieses Peaks, da wasserstoffeinlagernde Palladiumcluster vermieden bzw. minimiert werden.^[45, 119] Hier fällt bei allen Proben die Freisetzung des Wasserstoffs vergleichsweise klein aus, da die Katalysatoren effektiv mit Silber promotiert sind. Für den Katalysator *S61-Pd₁Ag_{0,5}-R450* verschwindet der Peak nahezu, womit keine Palladiumcluster an der Oberfläche existieren^[35] oder auf eine partielle Bedeckung der Oberfläche durch Palladiumsulfid geschlossen werden kann.

Als weitere Charakterisierungsmethode soll die Röntgendiffraktometrie (XRD) herangezogen werden. Dabei wurden sowohl der reine Katalysatorträger, der oxidierte Katalysator

Auswertung und Diskussion

$S05-Pd_1Ag_{0,5}$ als auch der reduzierte Katalysator $S59-Pd_1Ag_{0,5}-R150$ analysiert und die Diffraktogramme im Bereich von 20 bis 90° in Abb. 59 aufgetragen.

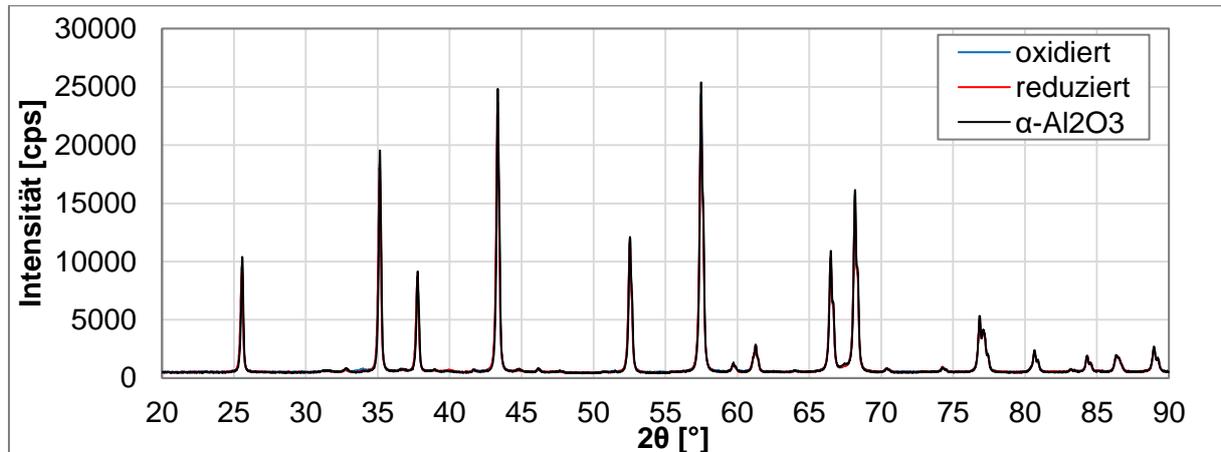


Abb. 59: Diffraktogramme des Al₂O₃-Trägers (schwarz), des oxidierten Katalysators $S05-Pd_1Ag_{0,5}$ (blau) und des reduzierten Katalysators $S59-Pd_1Ag_{0,5}-R150$ (rot)

Da in allen drei Proben der Aluminiumoxidanteil im Material bei mindestens 99,5 Ma.-% liegt, gleichen sich die drei Diffraktogramme und weisen ausschließlich Reflexe von alpha-Aluminiumoxid auf.^[65, 71, 80] Demnach existieren keine weiteren kristallinen Phasen.

Mittels einer Schwingmühle wurde von allen drei Materialien Abrieb erzeugt (analog zur TPR-Vorbereitung, siehe Kapitel 3.2.2.), welcher den Schalenbereich der Katalysatoren und des Trägers abbildet. Wie mittels ESMA (Kapitel 4.1.1.) gezeigt wurde, liegen im Randbereich bis zu 0,2 Ma.-% an Edelmetall vor. Diese drei Abriebproben wurden ebenfalls mit der Röntgendiffraktometrie vermessen. Die Diffraktogramme gleichen sich im Gesamtbild erneut. Betrachtet man jedoch einen Ausschnitt von 32° bis 42° und vergrößert die y-Skalierung im Bereich der Basislinie, werden zusätzliche Reflexe bei 33,9° und 40° sichtbar (siehe Abb. 60).

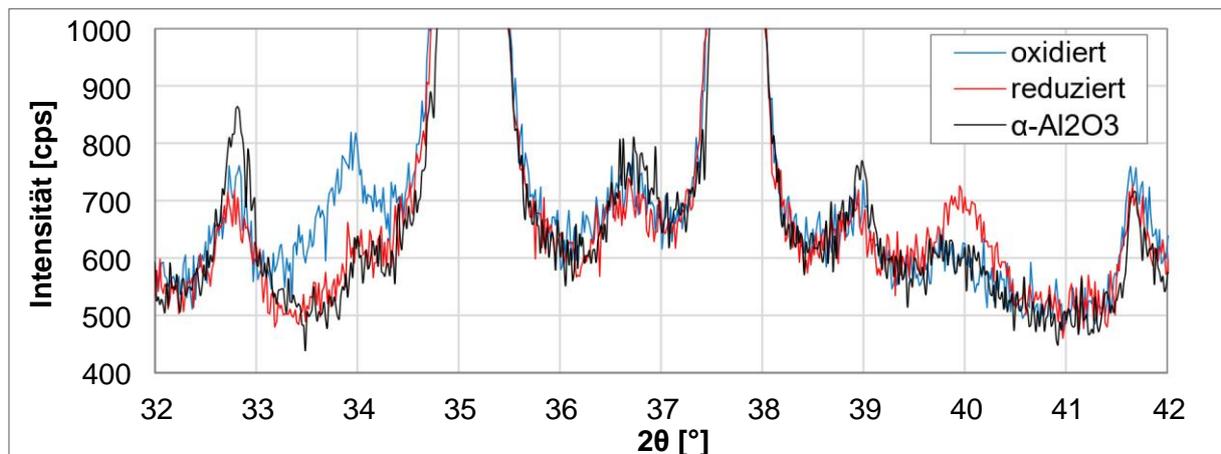


Abb. 60: Ausgeschnittener Bereich von Diffraktogrammen des Al₂O₃-Trägers (schwarz), des oxidierten Katalysators $S05-Pd_1Ag_{0,5}$ (blau) und des reduzierten Katalysators $S59-Pd_1Ag_{0,5}-R150$ (rot)

Auswertung und Diskussion

Im Falle des oxidierten Katalysators $S05-Pd_1Ag_{0,5}$ ist der Reflex bei $33,9^\circ$ Palladiumoxid zuzuweisen.^[78, 80, 117] Nach einer Reduktion bei 150°C tritt dieser Reflex nicht mehr auf. Stattdessen wird für den Katalysator $S59-Pd_1Ag_{0,5}-R150$ ein Reflex bei 40° gemessen, welcher metallischem Palladium der Orientierung (111) zugeordnet werden kann.^[6, 61, 78, 84, 117] Ebenso beobachteten Phillips et al.^[78] bei milden Reduktionsbedingungen innerhalb einer Stunde die vollständige Reduktion des zuvor vorhandenen Palladiumoxides. In Übereinstimmung mit Herrmann^[35] und Pachulski^[24] sowie den TPR-Ergebnissen (siehe Abb. 58), die ein Verschwinden des Reduktionspeaks von Palladiumoxid bereits nach einer Reduktion bei 50°C belegen, kann geschlussfolgert werden, dass Reduktionstemperaturen bis 150°C für die Bildung von Palladium hinreichend sind.

Reflexe durch Silber treten nicht auf, da sie vermutlich in ihrer Intensität zu schwach sind und von den Reflexen des Aluminiumoxides überlagert werden ($2\theta_{\text{Ag}(111)} = 38,2^\circ$ ^[6, 80]). Fraglich ist zudem, weshalb keine messbare Verschiebung des Palladiumreflexes zu kleineren Winkeln durch Einlagerung von Silber auftritt, wie es mehrfach in der Literatur beschrieben wurde.^[6, 78, 80, 83] Eine denkbare Ursache wäre die niedrige Silberzugabe (hier 1:0,5) in Kombination mit der unvollständigen Silberbindung in den Nanopartikeln (siehe Kapitel 4.1.6.).

4.3.4. Inerte Nachbehandlung

Nach der Theorie von Hammer und Nørskov^[52] führt eine im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre durchgeführte thermische Behandlung zu einer Silberanreicherung in der bimetallic Nanopartikeloberfläche. Eine Isolation der Palladiumzentren und daher weniger Adsorptionsstellen für Kohlenstoffmonoxid sind zu erwarten. Zur Überprüfung dieser These wurden die im luftdurchströmten Glasreaktor kalzinierten Katalysatoren $S56-Pd_1Ag_{0,5}-Z350_R$ und $S57-Pd_1Ag_{0,5}-Z450_R$ jeweils einer inerten Nachbehandlung unterzogen, welche im Quarzglasreaktor bei 450°C über 3 h mit konstantem Stickstoffdurchfluss erfolgte. Der Effekt der Stickstoffbehandlung wird anhand der CO-Chemisorptionswerte in Abb. 61 für beide Katalysatoren dargestellt.

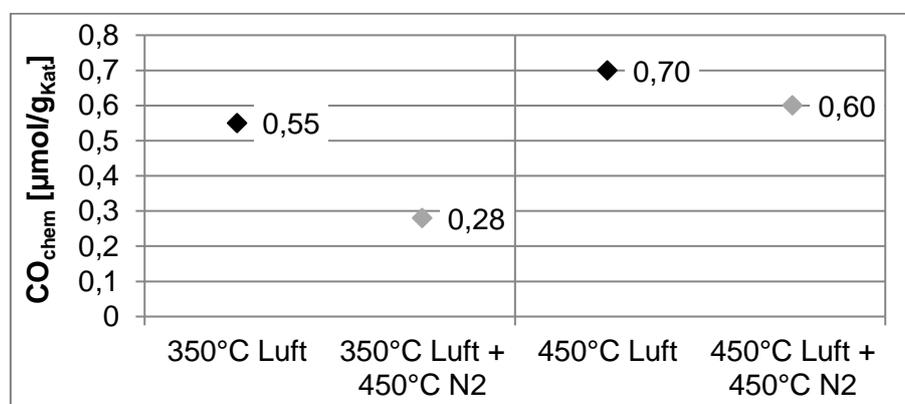


Abb. 61: CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren für inerte Nachbehandlungen bei 450°C nach vorheriger Luftkalzination bei 350°C oder 450°C

Auswertung und Diskussion

Die Anzahl zugänglicher Palladiumzentren sinkt nach der inerten Nachbehandlung in beiden Fällen. Für den Katalysator $S62-Pd_1Ag_{0,5}-Z350_R/N450$ reduziert sich die CO-Chemisorptionskapazität um $0,27 \mu\text{mol}/g_{\text{Kat}} \text{ CO}$, während für $S63-Pd_1Ag_{0,5}-Z450_R/N450$ der gemessene Wert um $0,10 \mu\text{mol}/g_{\text{Kat}} \text{ CO}$ fällt. Die Isolation von Palladiumzentren an der Oberfläche fällt somit stärker aus, wenn die vorherige Kalzinierungstemperatur niedriger war. Wie in Kapitel 4.3.2. beschrieben ist, führt die höhere Kalzinierungstemperatur zu einer stärkeren Entmischung der Nanopartikel. Dies erschwert die Migration von Silber an die Oberfläche während der Nachbehandlung bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in Stickstoff, wodurch der Effekt hier schwächer ausfällt.

Zur genaueren Betrachtung der Nanopartikeloberfläche soll die Probe $S62-Pd_1Ag_{0,5}-Z350_R/N450$ mit zwei bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ luftkalzinierten Katalysatoren hinsichtlich ihres Reduktionsverhaltens verglichen werden. Die Resultate der temperaturprogrammierten Reduktion für die drei Katalysatoren sind in Abb. 62 aufgetragen.

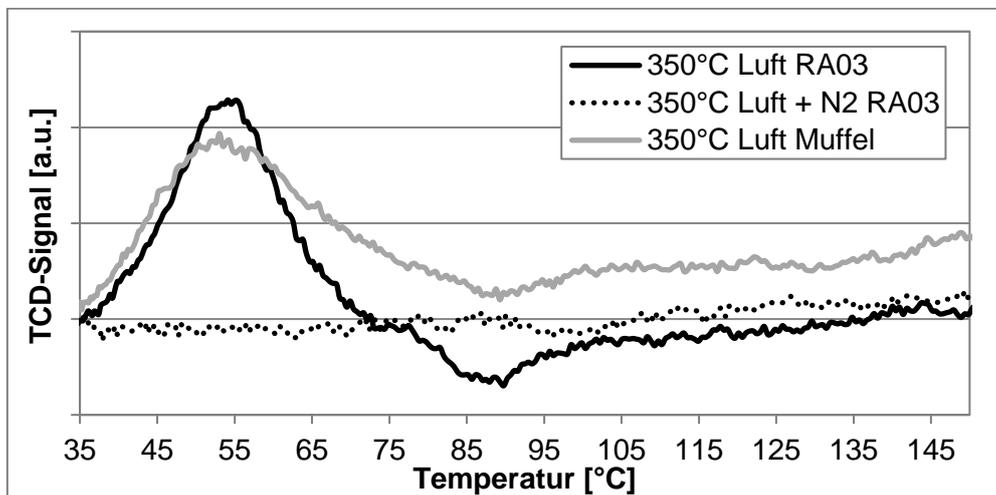


Abb. 62: TPR-Kurven nach der Kalzinierung bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ im Glasreaktor oder Muffelofen sowie für die inert nachbehandelte Probe $S62-Pd_1Ag_{0,5}-Z350_R/N450$

Für die ausschließlich oxidativ nachbehandelten Katalysatoren $S54-Pd_1Ag_{0,5}-Z350$ und $S56-Pd_1Ag_{0,5}-Z350_R$ zeigt sich in Analogie zu Kapitel 4.3.2. jeweils ein Reduktionspeak bei $54 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $55 \text{ }^\circ\text{C}$, welcher aus der Reduktion von Palladiumoxid an der Nanopartikeloberfläche stammt. Ebenso tritt in unterschiedlicher Stärke ein negativer Peak bei $89 \text{ }^\circ\text{C}$ aus der Zersetzung von Palladium- β -Hydrid-Phasen auf.^[35] Wie schon in Kapitel 4.3.2 beschrieben ist, führt die Luftkalzinierung im durchströmten Glasreaktor zu einer stärkeren Entmischung der bimetallic Nanopartikel und einer stärkeren Palladiumoxidbildung. Dies wird am schärfer ausgeprägten Verlauf der TPR-Kurve gegenüber der Muffelkalzinierung sichtbar.^[81]

Für den inert nachbehandelten Katalysator $S62-Pd_1Ag_{0,5}-Z350_R/N450$ ergibt die TPR-Messung nahezu eine Basislinie. Demnach treten weder Verbrauch noch Freisetzung von Wasserstoff auf, weshalb auf eine silberreiche Oberfläche sowie isolierte Palladiumatome nach der inerten Nachbehandlung geschlossen werden kann.

Auswertung und Diskussion

Nach Wang und Huebner^[82] zersetzt sich Palladiumoxid in inerter Atmosphäre bei 500 °C in Palladium und Sauerstoff, womit kein Wasserstoff zur Reduktion nötig wäre. In einem Experiment soll am Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std* die Sauerstofffreisetzung während einer Aufheizrampe von Raumtemperatur bis 610 °C ermittelt werden. Den zeitlichen Verlauf der Temperatur und der Sauerstofffreisetzung, welche mittels Sauerstoffsensoren am Ausgang des Reaktors gemessen wurde, zeigt Abb. 63.

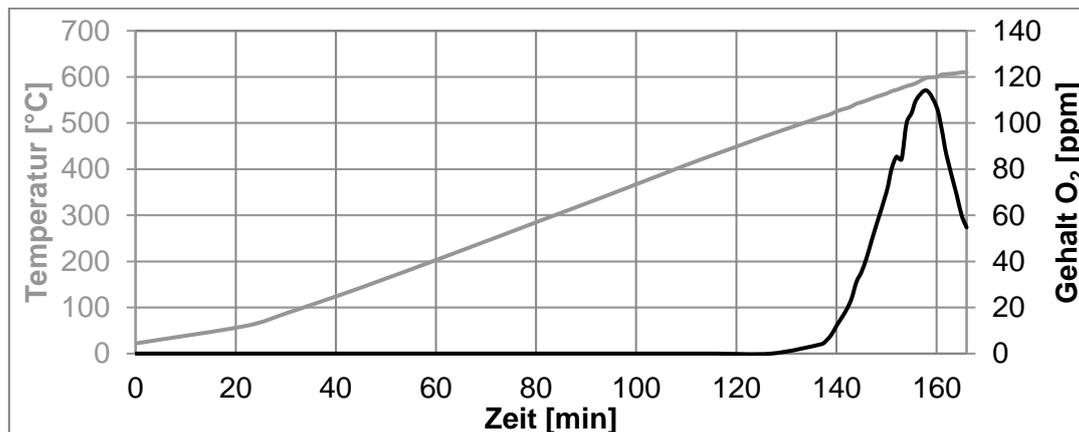


Abb. 63: Sauerstofffreisetzung des Katalysators *S01-Pd₁Ag₁-Std* während einer inerten Nachbehandlung bis 610 °C

Bis 490 °C sind keine Sauerstoffentwicklung und optische Veränderung des Katalysators zu beobachten. Bei weiterem Aufheizen tritt eine zunehmende Sauerstofffreisetzung ein, die bei etwa 600 °C das Maximum von 115 ppm O₂ im Reaktorauslass erreicht. Gleichzeitig entsteht elementares Palladium und das Silber reichert sich in inerter Atmosphäre in der Nanopartikeloberfläche an.^[52] Ebenso können Silberatome und -nanopartikel sintern, da die Tamman-Temperatur von 344 °C für Silber deutlich überschritten wird.^[88] Der erhaltene Katalysator weist eine metallgraue Farbe auf und chemisorbiert nur noch 0,08 μmol/g_{Kat} CO (zuvor 0,30 μmol/g_{Kat} CO). Die Palladiumoberfläche ist somit stark durch Silberatome verdünnt.

4.3.5. Waschen des Katalysators

Mit den Natriumdodecylsulfat-Mizellen werden Natrium und Schwefel in den Katalysator eingebracht und verbleiben darauf. Da Alkalimetalle zu vermehrter Bildung von C₄-Nebenprodukten führen können^[122] und bei hohen Reduktionstemperaturen das Sulfat bzw. Hydrogensulfat zu Schwefelwasserstoff reduziert und ausgetrieben wird (Kapitel 4.3.3.), soll im Folgenden untersucht werden, ob sich Natrium und Schwefel zur Vermeidung dieser Effekte vom Katalysator herunterwaschen lassen. Zugleich sollten die Edelmetalle vollständig auf dem Katalysator verbleiben.

Die per Röntgenfluoreszenzanalyse gemessenen Beladungen von Natrium, Schwefel und den Edelmetallen auf dem Katalysator *S01-Pd₁Ag₁-Std* im Original und nach zweimaligem bzw. sechsmaligem Waschen sind in Abb. 64 zusammengetragen.

Auswertung und Diskussion

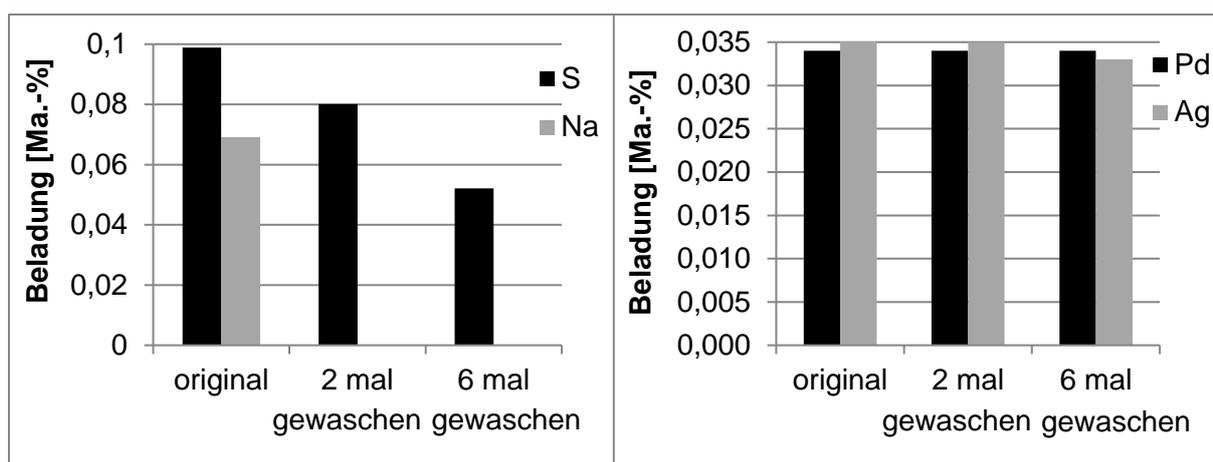


Abb. 64: Durch Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelte Beladung von (links) Schwefel und Natrium sowie (rechts) Palladium und Silber vor und nach dem mehrmaligen Waschen des Katalysators *S01-Pd₁Ag₁-Std*

Natrium liegt nach der Kalzinierung als Natriumoxid vor und wird bereits durch zweimaliges Waschen als Natriumhydroxid vollständig gelöst und entfernt. Die Schwefelbeladung wird selbst nach sechsmaligem Waschen nur auf etwa die Hälfte reduziert. Es kann angenommen werden, dass Sulfat- und Hydrogensulfat-Ionen attraktiv mit der Trägeroberfläche wechselwirken und daher gehemmt in Lösung gehen. Mit Blick auf die Edelmetalle ist kein signifikanter Verlust an Metallbeladung festzustellen. Zusammenfassend wäre es mit zwei nachträglichen Waschschrritten also möglich, den Katalysator ohne Edelmetallverluste und bei geringfügiger Schwefelentfernung natriumfrei zu waschen. Mit den mehrfachen Waschvorgängen und dem finalen Trocknen wurde zugleich ionisches Silber remobilisiert und teilweise an den Nanopartikeln abgeschieden, wodurch die gemessenen CO-Werte um bis zu $0,10 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ geringer ausfielen. Dem höheren Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche und der Natriumentfernung steht der höhere präparative Aufwand entgegen.

4.4. Mechanismus der mizellstabilisierten Nanopartikelbildung und -abscheidung

Durch Kombination von Beobachtungen und Erkenntnissen aus der Präparation und dem Stand der Literatur soll im Folgenden ein hypothetischer Mechanismus aufgestellt werden, der die Bildung der bimetalischen Nanopartikel mithilfe von Mizellen und deren Abscheidung auf dem Aluminiumoxidträger beschreibt. Die graphische Darstellung des Mechanismus ist in Abb. 65 in 5 Stufen gezeigt.

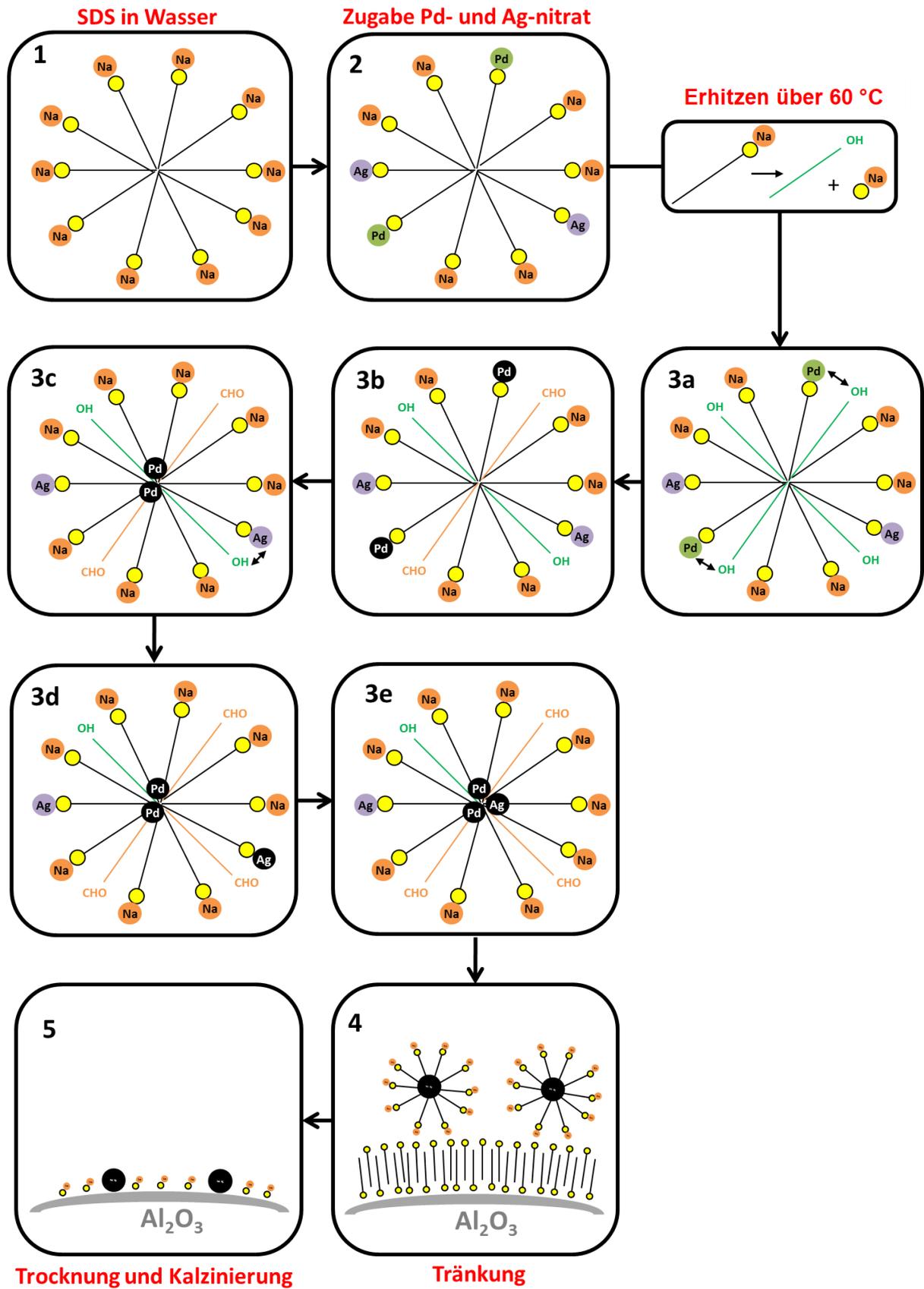


Abb. 65: Mechanismus der micelle-stabilisierten Nanopartikelbildung und -abscheidung

Auswertung und Diskussion

Die Präparation beginnt mit dem Lösen des Natriumdodecylsulfates (SDS) in Wasser (Abb. 65 Schritt 1). Da sich die gewählten Konzentrationen des SDS von 0,025 bis 0,2 mol/l oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) von 8,1 mmol/l^[110] bewegen, liegen hier 3,5 nm (DLS gemessen 2,8 nm, Kapitel 4.1.5.) große Kugelmizellen vor. Vergleichbar mit Sinha et al.^[106] kommt es durch Zugabe von Palladium- und Silbernitrat zum partiellen Austausch der Natrium-Gegenionen durch Palladium- und Silberionen (Abb. 65 Schritt 2). Die Konzentration der Edelmetallionen liegt stets (deutlich) unter 50 % der SDS-Konzentration, sodass eine vollständige Substitution angenommen werden kann. Aufgrund der zweifach positiven Ladung des Palladiums ist eine Verbrückung zweier Kopfgruppen unter geringfügiger Deformation der Mizelle anzunehmen. Eine Veränderung des Mizelldurchmessers wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) nicht beobachtet.

Durch Erhitzen der Dispersion auf über 60 °C beginnt die säurekatalysierte Hydrolyse der Dodecylsulfatmoleküle in Dodecanol und Hydrogensulfat-Ionen, die erst nach 24 h bei 130 °C vollständig abgeschlossen ist.^[6] Das gebildete Dodecanol lagert sich aufgrund seines hydrophoben Charakters in die lamellare Struktur der Mizellen ein (Abb. 65 Schritt 3a). Mendez-Bermudez und Dominguez^[123] untersuchten das Verhalten von Alkoholen (unter anderem auch Dodecanol) in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat-Mizellen in Wasser bei verschiedenen Alkohol/Mizell-Verhältnissen. Mit steigender Alkoholkonzentration findet eine Umformung von kugelförmigen Mizellen zu zylindrischen Mizellen statt (Alkohol/SDS < 0,75), während bei hohen Alkoholgehalten die Mizellen zerfallen und sich *Bilayer* und später Doppelbilayer bilden (Alkohol/SDS > 0,75). Aufgrund der vergleichsweise kurzen und milden Erhitzung und der beobachteten Langzeitstabilität der Dispersion ist für die vorliegende Arbeit von überwiegend kugelförmigen Mizellen auszugehen, wobei ein geringer Anteil an zylindrischen Mizellen nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Hydroxyl-Gruppen des insertierten Dodecanols befinden sich in räumlicher Nähe zu den Gegenionen der noch nicht hydrolysierten Dodecylsulfatmoleküle, weshalb in der Folge die Edelmetalle während des Erhitzens reduziert und in der Mizelle stabilisiert werden (Abb. 65 Schritt 3b-e). Das Dodecanol wird zum Dodecanal und zur Dodecansäure oxidiert, welche in der Mizellstruktur ohne beobachtbaren Struktureinfluss verbleiben. Entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe findet zunächst die Reduktion von Palladium und nachfolgend des Silbers statt.^[6] Wie aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen hervorgeht (siehe Kapitel 4.1.1.), ist die Reduktion des Silbers unter den gewählten Bedingungen nicht vollständig. Sowohl die aus Praktikabilität beschränkte Erhitzungsdauer als auch der niedrige pH-Wert durch freie Salpetersäure wirken hier limitierend.

Auswertung und Diskussion

Die elementaren Edelmetalle besitzen einen eher hydrophoben Charakter, sodass sie unmittelbar nach ihrer Bildung im hydrophoben Kern der Mizelle stabilisiert werden. Harada et al.^[111] untersuchten bei der photochemischen Reduktion von Gold- und Platinionen in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat, dass die Ionen vor der Reaktion überall verteilt vorlagen. Nach der Reduktion bildet sich eine Kern-Schale-Struktur aus, bei der Gold und Platin in den Mizellen stabilisiert vorliegen. Gold lässt sich schneller reduzieren und dessen Nanopartikel wachsen schneller als die des Platins. Die mittleren Durchmesser betragen 4,5 bzw. 2,7 nm und sind mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbar. Hier wachsen die Mizellen durch zweistündiges Erhitzen von 2,8 auf 3,7 nm aufgrund der Einlagerung von Palladium- und Silberatomen (siehe Kapitel 4.1.1.).

Während der Tränkung gelangen die mizellstabilisierten Nanopartikel und überschüssiges Natriumdodecylsulfat in die Poren des Aluminiumoxidträgers. Das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hat einen isoelektrischen Punkt bei etwa pH 8 bis 9, weshalb es in sauren Lösungen positiv geladen ist.^[116, 124, 125] Die negativ geladenen Kopfgruppen des Natriumdodecylsulfates ermöglichen eine attraktive Wechselwirkung mit dem Aluminiumoxid. Vergleichbar hierzu untersuchte Gao^[110] die Adsorption von Natriumdodecylsulfat an Hämatitoberflächen aus wässriger Lösung. An der positiv geladenen Oberfläche bilden sich mit zunehmender Konzentration von Natriumdodecylsulfat zunächst Monolagen und später Doppelschichten der Tensidmoleküle aus. Bei einer SDS-Konzentration von 10 mmol/l ist die Oberfläche vollständig bedeckt und Mizellen des Tensids lagern sich auf den Doppelschichten an. Bei den SDS-Konzentrationen dieser Arbeit ist von Doppelschichten und angelagerten Mizellen auszugehen (Abb. 65 Schritt 4). Die bimetallicen Nanopartikel sind weiterhin im hydrophoben Teil der Tensidaggregate stabilisiert, wobei auch eine Einlagerung in den Doppelschichten denkbar ist. Denn wie Sperline et al.^[126] herausfanden, sind bei der Adsorption von SDS an einer Al_2O_3 -Oberfläche sowohl Doppelschichten als auch Monolagen spektroskopisch mit Mizellen identisch und keine Konformationsunterschiede festzustellen.

Durch Diffusionslimitierung bedingt scheiden sich die mizellstabilisierten Nanopartikel in der äußeren Schale des Porensystems ab und sind immobilisiert. Beim anschließenden Trocknen ist über den Querschnitt eines Trägerformlings betrachtet keine Migration der Nanopartikel zu beobachten. Durch die finale Kalzinierung bei über 250 °C erfolgt die Zersetzung der Mizellen, der Organika und der Nitrate bzw. Salpetersäure. Nach vollständiger Oxidation des organischen Anteils der Mizellen (C_{12} -Kette) bleiben Natriumsulfat bzw. Natriumhydrogensulfat und die bimetallicen Nanopartikel auf dem Träger zurück (Abb. 65 Schritt 5). Außerdem sind durch die unvollständige Silberreduktion auch reine Silbernanopartikel vorhanden.

4.5. Katalyse – selektive Acetylenhydrierung unter C_2 tail end-Bedingungen

In diesem Kapitel soll die Leistungsfähigkeit des neuentwickelten Katalysators anhand von Ergebnissen aus der Katalysatorrestung in *bench scale* Reaktoren mit einem synthetischen Reaktionsgasgemisch betrachtet werden. Von diesem Katalysator werden Varianten mit verschiedenen Silber- und Gesamtmetallgehalten sowie vier Vorbehandlungsarten untersucht und sowohl untereinander als auch gegen einen industriellen Referenzkatalysator verglichen. Die Labortestungen erfolgen über 10 Tage bzw. 240 h unter konstanten Bedingungen (Feed, Druck, Gasbelastung, Zielumsatz). Darüber hinaus werden in einem 22-tägigen Langzeittest ein ausgewählter Katalysator und der industrielle Referenzkatalysator auf ihre Langzeitstabilität hin untersucht. Maßgebliche Kenngrößen der Bewertung sind die Selektivität zum Hauptprodukt Ethen, die Arbeitstemperatur des isothermen Laborreaktors für den Zielumsatz von 70 % Acetylen und die Masse an abgelagerten Kohlenwasserstoffen (Grünöl) auf dem Katalysator am Laufzeitende. Das gewählte Testszenario soll die ersten Katalysatorbetten von industriellen C_2 tail end-Reaktoranlagen mit einem mittleren Acetylengehalt von 1 Vol.-% und partiellem Umsatz simulieren.^[2, 127]

4.5.1. Katalysatortyp 1 – Oxidierter Katalysator

Zu Beginn werden die oxidierten (und in situ reduzierten) Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$, $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ und $S09-Pd_1Ag_2$ über bis zu 240 h gegen den Referenzkatalysator getestet. Wie in Kapitel 4.1.1. ausgeführt wurde, resultieren mit steigenden Silbergehalten der Katalysatoren höhere Verdünnungsgrade des Palladiums. Aus der stärkeren Isolation der Palladiumatome in der Oberfläche ist eine höhere Selektivität zu Ethen bei geringerer Aktivität zu erwarten^[37, 55, 128], was mithilfe von Abb. 66 und Abb. 67 betrachtet werden soll.

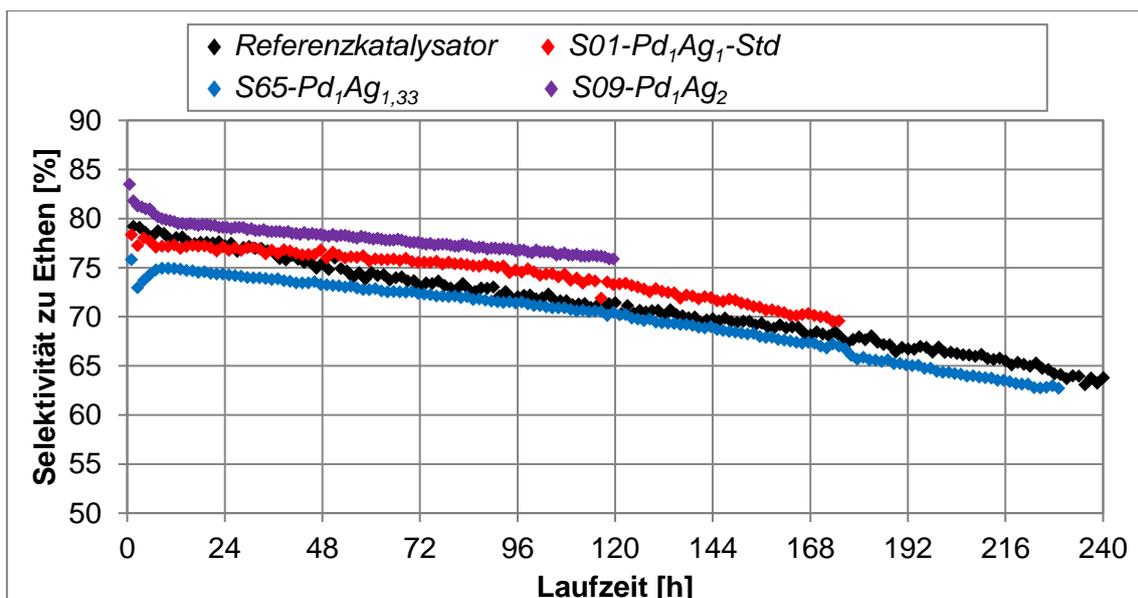


Abb. 66: Selektivitäten zu Ethen der oxidierten Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$, $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ und $S09-Pd_1Ag_2$ verglichen mit einem Referenzkatalysator

Auswertung und Diskussion

Für alle vier Katalysatoren gleichen die zeitlichen Verläufe der Ethenselektivität den Ergebnissen von Pachulski et al.^[5]. Nach dem Einfahren auf den Zielumsatz weisen die Katalysatoren eine Selektivität zu Ethen im Bereich von 75 bis 80 % auf und verlieren mit fortschreitender Zeit stetig an Selektivität. Dabei sind die Selektivitätsverläufe der Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$ und $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ im Vergleich zum Referenzkatalysator ohne großen Unterschied. Entgegen der Erwartung liegt die Ethenselektivität des stärker silberpromotierten Katalysators $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ am Testende nach 229 h etwa 1 % unter dem Referenzkatalysator, während die Ethenselektivität von Katalysator $S01-Pd_1Ag_1-Std$ nach 175 h etwa 1 % darüber liegt. Hingegen kann der silberreichste Katalysator $S09-Pd_1Ag_2$ gegenüber der Referenz eine um 5,7 % höhere Selektivität zu Ethen nach 120 h vorweisen, da die Palladiumatome mit einem Verdünnungsgrad von 87 % überwiegend isoliert sind. Neben der geometrischen Isolierung kann hier der hohe Silberanteil auch eine elektronische Promotierung ausüben.^[24, 35, 38] Zudem sinkt die Ethenselektivität über die Laufzeit weniger, sodass mit fortschreitender Zeit der Ausbeutegewinn zum Referenzkatalysator größer wird.

Der isotherme Laborreaktor wird auf einen möglichst konstanten Zielumsatz von 70 % Acetylen eingestellt. Je höher die Reaktortemperatur gewählt werden muss, desto weniger aktiv ist der Katalysator. Wird die untere Umsatzschwelle von 65 % infolge sinkender Aktivität unterschritten, wird die Reaktortemperatur automatisch um 1 °C erhöht. Die Anzahl an Temperaturanpassungen sind daher als Maß für die Deaktivierung zu sehen.

Gegenüber dem Referenzkatalysator benötigen alle drei oxidierten Katalysatoren bei gleichem Palladiumgehalt von 0,035 Ma.-% höhere Arbeitstemperaturen für einen 70 %igen Umsatz von Acetylen (siehe Abb. 67) und sind hinsichtlich der Selektivhydrierung inaktiver.

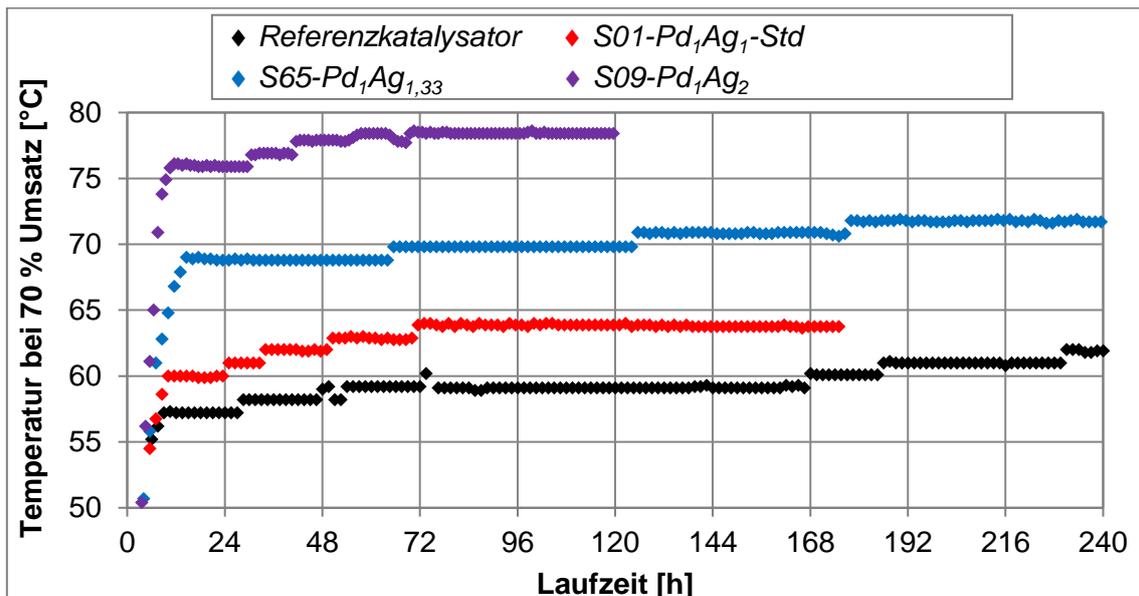


Abb. 67: Arbeitstemperaturen der oxidierten Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$, $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ und $S09-Pd_1Ag_2$ verglichen mit einem Referenzkatalysator

Auswertung und Diskussion

So liegt die *start of run* Arbeitstemperatur des Referenzkatalysators mit 57 °C am niedrigsten. Entsprechend dem Silbergehalt gestaffelt, erhöht sich die zu Beginn benötigte Reaktortemperatur für einen 70 %igen Acetylenumsatz auf bis zu 76 °C für $S09-Pd_1Ag_2$. Dieser Zusammenhang zwischen Aktivität und Silberpromotierung der Katalysatoren soll mithilfe der gemessenen CO-Chemisorptionswerte genauer betrachtet werden (siehe Abb. 68). Dazu werden die ebenfalls getesteten Katalysatoren $S64-Pd_1Ag_{1,17}$ und $S08-Pd_1Ag_{1,5}$ miteinbezogen, aber auf die ausführliche Darstellung deren katalytischer Resultate verzichtet.

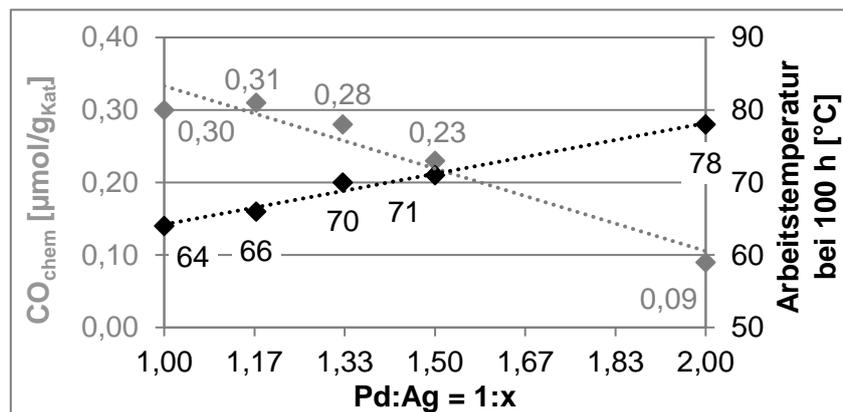


Abb. 68: (grau) CO-Chemisorptionswerte der oxidierten Katalysatoren und (schwarz) Arbeitstemperaturen für einen 70 %igen Umsatz bei 100 h Laufzeit in Abhängigkeit des Pd:Ag-Verhältnisses

Für die oxidierten Katalysatoren steigt die Arbeitstemperatur (bei jeweils 100 h Testzeit) mit zunehmender Silberzugabe linear an, wie die gestrichelte Linie für die schwarzen Punkte in Abb. 68 verdeutlicht. Im Gegenzug zeigt sich mit zunehmender Silberzugabe eine annähernd lineare Verringerung der gemessenen CO-Adsorptionsstellen (graue Punkte bzw. Linie). Denn das Silber reichert sich in der Nanopartikeloberfläche an und isoliert die Palladiumatome (siehe auch Kapitel 4.1.1.). Mit dem höheren Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche geht eine sinkende Aktivität des Katalysators einher, da pro Katalysatorvolumen weniger aktive Zentren vorliegen. Die sinkende Aktivität infolge des geometrischen Promotierungseffektes des Silbers wird in der Literatur in gleicher Weise beschrieben.^[24, 35, 38, 47, 49, 56, 58]

Hinsichtlich des Aktivitätsverlustes bis Laufzeitende gibt es keine signifikanten Unterschiede (Abb. 67). Die oxidierten Katalysatoren benötigen drei bis vier Temperaturerhebungen zur Erhaltung des Umsatzlevels und sind damit der Referenz gleichwertig. Nur deaktivieren die oxidierten Katalysatoren zu Beginn stärker und stabilisieren sich über die Zeit, während der Referenzkatalysator eine gleichbleibende Deaktivierung zeigt. Wie Ahn et al.^[33] sowie Ravanchi und Sahebdeifar^[129] beschreiben, tritt in den ersten Stunden eine starke Deaktivierung in Kombination mit hoher Grünölbildung auf, welche von einer längeren Phase geringer Deaktivierung gefolgt wird. Die oxidierten Katalysatoren bilden dieses Verhalten ab, während die initiale Phase für den Referenzkatalysator nicht sichtbar ist.

Auswertung und Diskussion

Neben der Selektivität zum Hauptprodukt Ethen sollen die gebildeten Nebenprodukte Ethan, Butadien und Butene im katalytischen Test des Referenzkatalysators und des Katalysators $S01-Pd_1Ag_1-Std$ verglichen werden (Abb. 69). 1-Buten, *cis*-Buten, *trans*-Buten, *iso*-Buten und Butadien sind hier als Summe C_4 zusammengefasst.

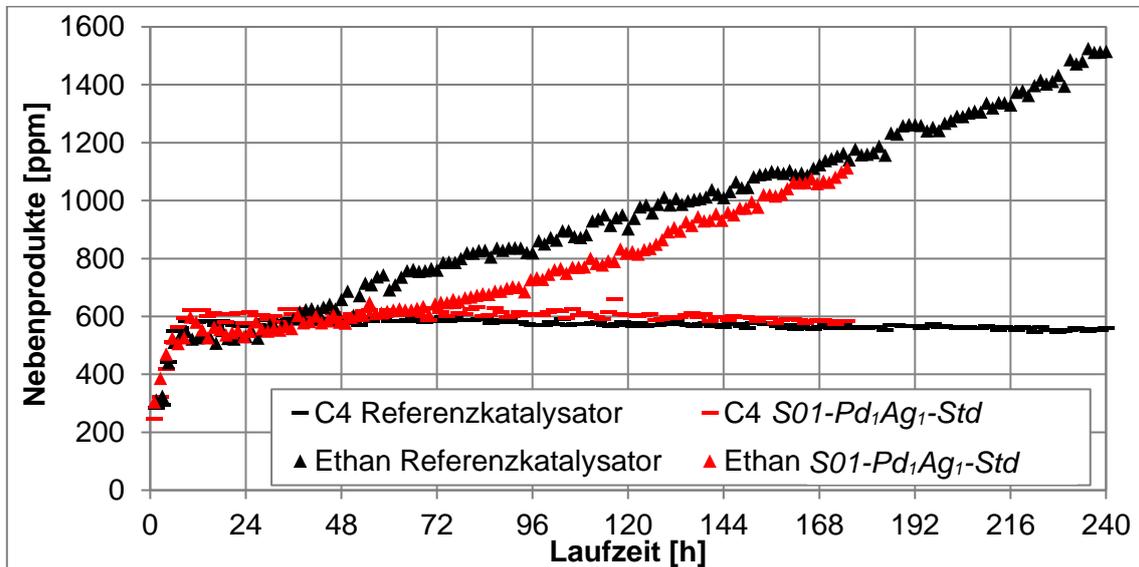


Abb. 69: Gebildete Nebenprodukte (Ethan und Summe C_4) von dem oxidierten Katalysator $S01-Pd_1Ag_1-Std$ und dem Referenzkatalysator

Sowohl der Katalysator $S01-Pd_1Ag_1-Std$ als auch der Referenzkatalysator produzieren zu Beginn 550 ppm Ethan. Binnen 7 Tagen verdoppelt sich die Ethanbildung in beiden Fällen, womit die berechnete Ethanselektivität von 8 % auf 16 % steigt. Im selben Zeitraum fällt die Ethenselektivität von $S01-Pd_1Ag_1-Std$ um 7,5 %, sodass hauptsächlich die Totalhydrierung zu Ethan den Verlust von Ethanselektivität verursacht. Die zunehmende Ethanbildung kann durch den Wasserstoff *spill over* von Kohlenwasserstoffablagerungen auf das Aktivzentrum erklärt werden, wie von Praserthdam et al.^[56] sowie von Vincent und Gonzalez^[23] beschrieben wurde.

Die C_4 -Bildung ist für beide Katalysatoren ohne signifikanten Unterschied. Zu Beginn werden 600 ppm C_4 erzeugt, wovon 150 ppm Butadien und 450 ppm Butene sind. Da die Summe C_4 entgegen der C_2 -Hydrierungen nahezu konstant bleibt, kann hier in Anlehnung an die A-/E-Zentrentheorie^[29] von einem zweiten, unbeeinflussten Aktivzentrum ausgegangen werden.

4.5.2. Katalysatortyp 2 – Regeneration eines gebrauchten Katalysators

Die oxidierten Katalysatoren in Kapitel 4.5.1. zeigen eine signifikante Alterung über die Zeit. Nun sollen diese Katalysatoren regeneriert und erneut getestet werden, da die resultierende Performance für die Katalysatoren ein wichtiges Bewertungskriterium ist.^[2] Dabei werden die Kohlenstoffablagerungen abgebrannt und die Katalysatoren reaktiviert. Die gewählte Regenerationsprozedur (siehe Kapitel 3.4.3.) orientiert sich an Mosafer et al.^[109] sowie Pachulski et al.^[5] und kommt der industriellen Umsetzung sehr nah.

Auswertung und Diskussion

Die Ethenselektivitäten der Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$ und $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ sowie nach deren Regenerationen im 10-tägigen katalytischen Test sind in Abb. 70 dargestellt.

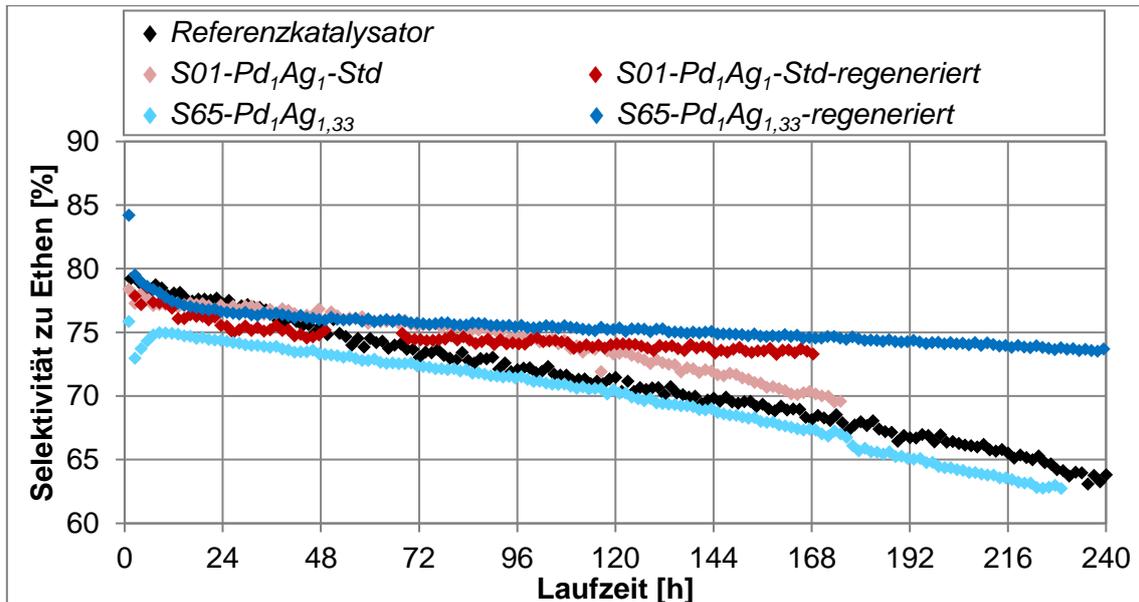


Abb. 70: Selektivitäten zu Ethen der oxidierten Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$, $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ sowie deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator

Für beide Katalysatoren tritt nach der Regeneration eine bessere Stabilität hinsichtlich der Ethenselektivität auf. Die regenerierten Varianten starten unverändert im Bereich zwischen 75 und 80 % Selektivität zu Ethen. Jedoch sinkt die Ethenselektivität im zeitlichen Verlauf weniger stark als bei den oxidierten Katalysatoren und dem Referenzkatalysator. So bewirkt die Regeneration bei dem Katalysator $S01-Pd_1Ag_1-Std$ eine um 3 % höhere Ethenselektivität nach 168 h Testzeit, während bei dem regenerierten Katalysator $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ die Ethenselektivität zum selben Zeitpunkt bereits 7 % höher als im ersten Lauf liegt. Nach weiteren 60 h Testzeit beträgt der Zugewinn 11 % gegenüber dem Frischkatalysator. Daher kann angenommen werden, dass die Regeneration zu einer geringeren Alterung der katalytischen Oberfläche führt bzw. diese resistenter gegen Alterungserscheinungen wie Grünölablagerungen ist.^[54] Denkbar ist ein höherer Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche durch Silber infolge der thermischen Behandlung während der Regeneration (siehe Kapitel 4.3.2. und 4.3.4.).

Sun und Nowowiejski^[130] sowie Zea et al.^[86] beschreiben ebenfalls eine gesteigerte Selektivität nach der Regeneration von Selektivhydrierkatalysatoren, bei der nach dem Ausbrennen des kohlenstoffhaltigen Materials eine Reduktion mit Wasserstoff bei mindestens 430 °C erfolgen muss. Dementgegen genügen in dieser Arbeit 150 °C Reduktionstemperatur für eine stabile Performance der Katalysatoren. Wie Pachulski et al.^[5] zeigten, muss dem Abbrennen des Koks eine bei mindestens 120 °C durchgeführte Reduktion folgen, da der Katalysator sonst eine deutlich schlechtere Stabilität aufweist. So wurde ein langzeitstabiler Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator unter C₂ tail end-Testbedingungen bis zu fünfmal über 200 h getestet und anschließend jeweils

Auswertung und Diskussion

regeneriert. Dabei war kein Leistungsverlust zum Frischkatalysator festzustellen. Im Umkehrschluss führt erst die Regeneration der hier genutzten Katalysatoren zur optimalen Formierung der Aktivzentren, wohingegen die oxidative Vorbehandlung aufgrund der fehlenden Reduktion ungeeignet erscheint und zu einer schlechteren Katalyse führt.^[26]

Als Gegenstück zur höheren Ethenselektivität der regenerierten Katalysatoren verringert sich die Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Dies soll im Folgenden anhand des mengenreichsten Nebenproduktes Ethan betrachtet werden (siehe Abb. 71).

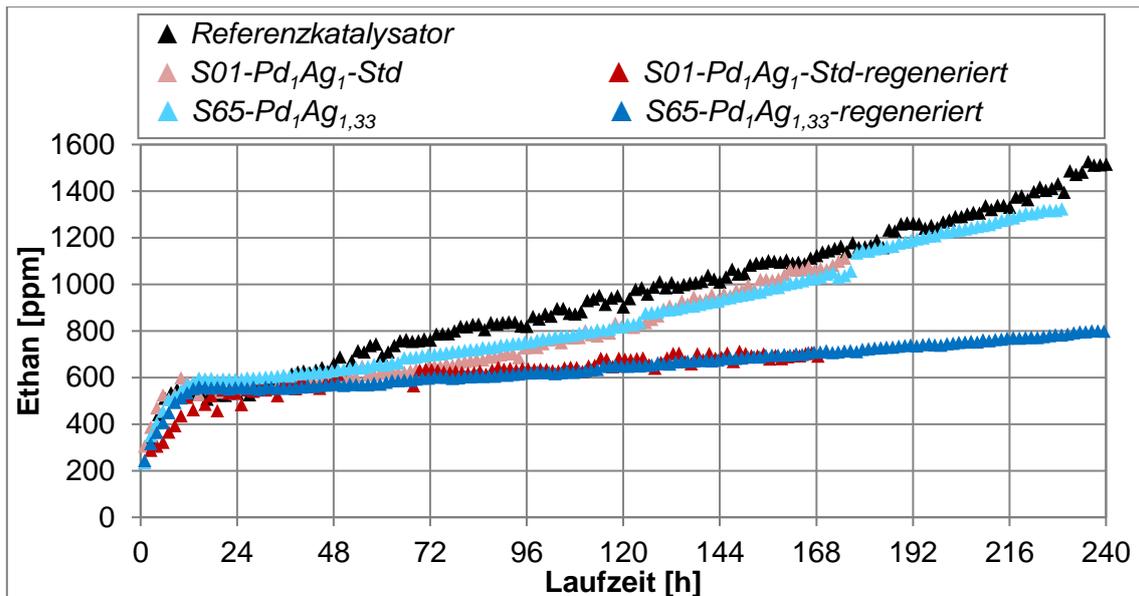


Abb. 71: Ethanbildung der oxidierten Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$, $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ sowie deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator

Zu Testbeginn sind für die fünf Katalysatoren in Abb. 71 keine Unterschiede zu bemerken. Der Ethananteil liegt bei etwa 550 ppm. Binnen sieben Tagen verdoppelt sich die Ethanbildung der oxidierten Katalysatoren und des Referenzkatalysators. Bei den regenerierten Katalysatoren verläuft die Zunahme der Ethanbildung flacher und steigt nur um 29 % innerhalb einer Woche. Dieses abweichende Verhalten spiegelt sich reziprok in der Ethenselektivität wider (Abb. 70) und lässt auf eine geringere Zunahme des Wasserstoff *spill over* vom Grünöl auf das Aktivzentrum schließen.^[23, 56]

Da die C_4 -Bildung im Gegensatz zur Ethanbildung nach der Regeneration unverändert blieb, kann von zwei verschiedenen Aktivzentrentypen ausgegangen werden. In Anlehnung an die Theorie von Borodzinski und Cybulski^[29] verringert sich durch die Regeneration die Ausbildung der räumlich größeren E-Zentren, welche Ethen zu Ethan hydrieren. Hingegen bleiben die an den engeren A-Zentren ablaufenden Oligomerisierungen und die Ethenbildung unbeeinflusst. Die zeitliche Zunahme der Ethanbildung lässt den Schluss zu, dass die Alterung der Katalysatoren vorrangig an den E-Zentren stattfindet. Da die Regeneration den Anteil der E-Zentren verringert, altern die regenerierten Katalysatoren weniger und ihre Stabilität nimmt zu.

Auswertung und Diskussion

Nach den Selektivitätsbetrachtungen sollen auch die Aktivitäten der regenerierten Katalysatoren beleuchtet werden. Hierfür sind die Arbeitstemperaturen der Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$ und $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ sowie deren Regenerationen und dem Referenzkatalysator für einen 70 %igen Umsatz von Acetylen im katalytischen Test in Abb. 72 aufgetragen.

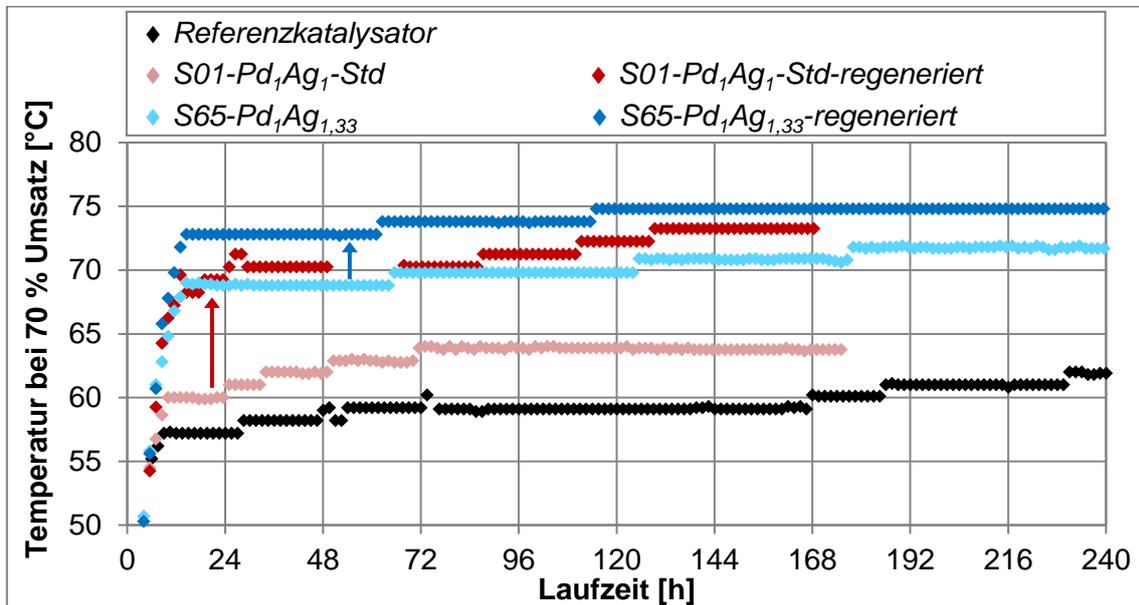


Abb. 72: Arbeitstemperaturen der oxidierten Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$, $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ sowie deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator

Für beide regenerierte Katalysatoren steigt das Niveau der Reaktortemperaturen im Vergleich zu den Frischkatalysatoren, wie es in Abb. 72 durch Pfeile angedeutet ist. Zu Beginn liegt die Arbeitstemperatur des Katalysators $S01-Pd_1Ag_1-Std$ -regeneriert bei 69 °C statt zuvor 60 °C. Zudem erhöht sich die initiale Arbeitstemperatur des Katalysators $S65-Pd_1Ag_{1,33}$ durch die Regeneration von 69 °C auf 73 °C. Die Regeneration verringert also die Aktivität. Mosafer et al.^[109] führen die Aktivitätsabnahme auf die Sinterung der Nanopartikel während der Regeneration zurück. Um eine noch stärkere Sinterung zu vermeiden, soll daher die Temperatur des Katalysatorbettes während der Regeneration 500 °C nicht überschreiten. Nach Liu et al.^[87] begünstigt auf dem Katalysator abgelagertes Grünöl die Sinterung von Palladiumnanopartikeln bei niedrigeren Temperaturen als der Tamman-Temperatur (641 °C^[88]). Dieser Verlust an katalytischer Oberfläche wird durch das Auftreten von lokalen Exothermien um bis zu 100 K durch den Abbrand von Kohlenwasserstoffen weiter verstärkt.^[87]

Im industriellen Einsatz werden mehrheitlich adiabate Reaktoren genutzt^[2, 3], woraus sich Limits für akzeptable Temperaturen in der katalytischen Testung ergeben. Als untere Grenze wurde 30 °C Eingangstemperatur (T_{in}) festgelegt, damit der Reaktoreingang in warmen Regionen der Erde nicht energieaufwändig gekühlt werden muss. Am Reaktorausgang sollten *start of run* 90 °C nicht überschritten werden (T_{out}), damit hinreichend Temperaturerhöhungen zum Ausgleich sinkender Katalysatoraktivität möglich sind, ohne dabei die Kapazität der

Auswertung und Diskussion

Zwischenkühlung zum nächsten Reaktor zu überschreiten.^[3] Zur Umrechnung dieser Temperaturgrenzen in die isotherme Reaktortemperatur eignet sich die *Weighted Average Bed Temperature* (WABT), die mithilfe der Gleichung G 16 berechnet wird.

$$\text{WABT} = \frac{T_{\text{in}} + 2 \cdot T_{\text{out}}}{3} \quad (\text{G 16})$$

Unter der Annahme eines adiabaten Temperaturanstiegs von 45 K^[3] ($\Delta T = T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$) ergibt sich ein Zielbereich für die isotherme Reaktortemperatur von 60 bis 75 °C. Da beide regenerierten Katalysatoren mit 73 °C und 75 °C zum Testende am oberen Temperaturlimit liegen, soll durch Erhöhung des Edelmetallgehaltes um 20 % eine höhere Aktivität erzielt werden. Denn wie Herrmann^[35] und Zhang et al.^[43] belegten, genügen hierfür geringe Änderungen der Palladiumbeladung. Die Arbeitstemperaturen der Katalysatoren für einen 70 %igen Umsatz von Acetylen im katalytischen Labortest zeigt Abb. 73.

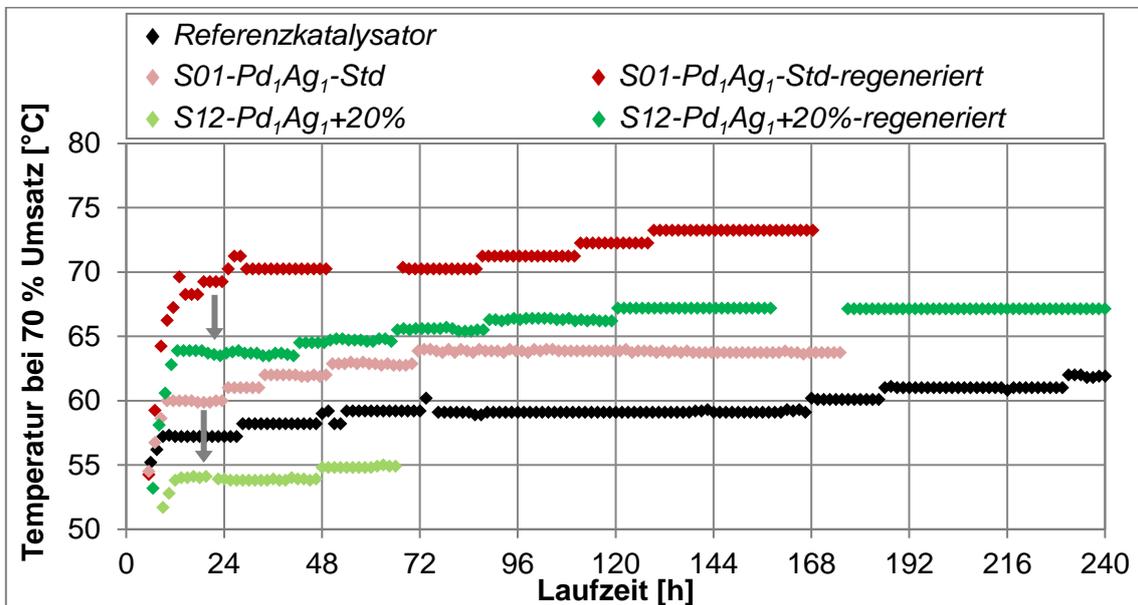


Abb. 73: Arbeitstemperaturen der oxidierten Katalysatoren $S01-Pd_1Ag_1-Std$, $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ und deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator

Durch den höheren Edelmetallgehalt steigt die Aktivität des Katalysators $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ im Vergleich zu $S01-Pd_1Ag_1-Std$ sowohl vor als auch nach der Regeneration, obwohl in Kapitel 4.1.2. keine Zunahme der CO-Adsorptionsstellen bei erhöhter Metallmenge festgestellt wurde. Allerdings könnte hier entgegen der geometrischen Isolierung der elektronische Effekt durch Silber aktivitätssteigernd wirken, da gebildetes Ethen leichter vom Aktivzentrum desorbieren kann.^[38] So liegen die Arbeitstemperaturen für einen 70 %igen Umsatz zu Beginn um 5 bzw. 6 °C niedriger. Unterschiede bei den Selektivitäten und im Deaktivierungsverhalten waren nicht zu beobachten. Die Edelmetallbeladung stellt somit ein valides Mittel dar, die Aktivität des Katalysators einzustellen. Im katalytischen Test der Probe $S12-Pd_1Ag_1+20\%-regeneriert$ lag die Reaktortemperatur zum Testende bei 67 °C und damit nahezu mittig im Zielbereich.

4.5.3. Katalysatortyp 3 – simulierte Regeneration eines frischen Katalysators

Nachfolgend soll die Frage geklärt werden, ob sich die im Kapitel 4.5.2. gefundene Performanceverbesserung nach einer Regeneration eines gebrauchten Katalysators auch durch eine simulierte Regeneration an einem frischen Katalysator erreichen lässt. Dazu wurde der oxidierte Katalysator $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ einer identischen Regenerationsprozedur unterzogen. Die Auftragungen der Ethenselektivitäten (Abb. 74) und der Reaktortemperaturen (Abb. 75) von dem simuliert und real regenerierten Katalysator $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ werden dem Referenzkatalysator über die Laufzeit von 10 Tagen gegenübergestellt.

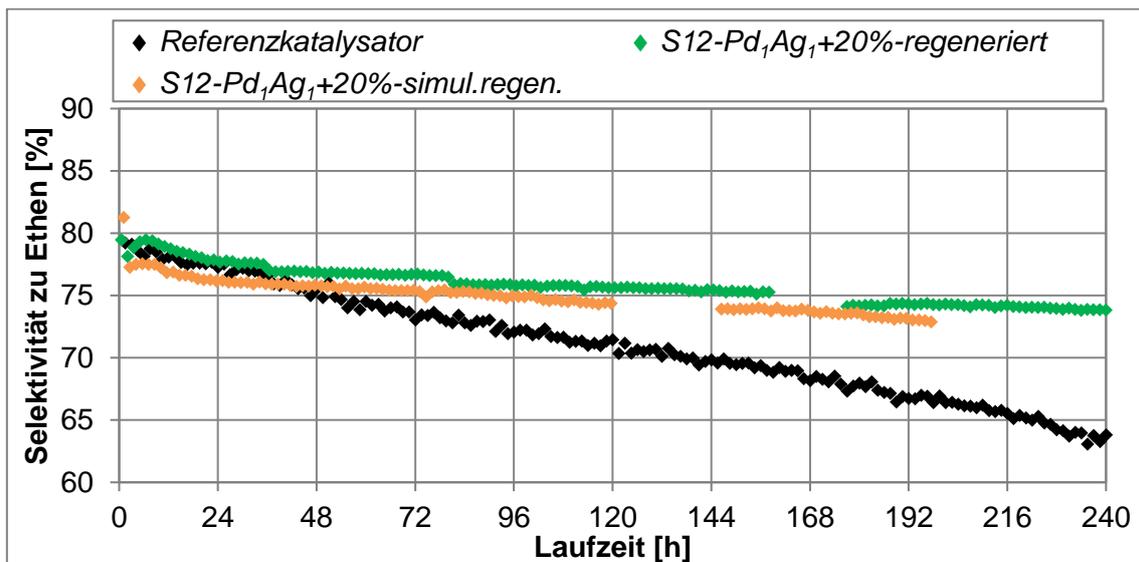


Abb. 74: Selektivitäten zu Ethen des simuliert regenerierten und des real regenerierten Katalysators $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ verglichen mit einem Referenzkatalysator

Wie aus Abb. 74 und Abb. 75 hervorgeht, führt die simulierte Regeneration zu einer ähnlichen katalytischen Performance wie die Regeneration des gebrauchten Katalysators. Die Selektivität zu Ethen ist bei $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ -simul.regen. über die Laufzeit um nur 0,5 % bis 2 % geringer und weist im Vergleich zum Referenzkatalysator eine wesentlich höhere Stabilität auf. Liegt der simuliert regenerierte Katalysator mit dem Referenzkatalysator zu Beginn auf gleichem Niveau, ist nach 198 h ein Plus an Selektivität zu Ethen von 6 % zu verzeichnen. Die höhere Ethenselektivität des simuliert regenerierten Katalysators resultiert aus der Kombination von oxidativer Behandlung bei bis zu 450 °C und nachfolgender Reduktion bei 150 °C.^[5, 26, 78, 118, 130] Während der Kalzinierung unter Luftatmosphäre tritt zunächst das Sintern zu Palladium-Silber-Nanopartikeln auf, deren Oberfläche reich an Palladiumoxid ist. Die Metalloxide im Nanopartikel werden in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei über 120 °C reduziert. Die resultierende Palladium-Silber-Legierung adsorbiert Kohlenstoffmonoxid zumeist linear. Dies gilt als Indikator für höhere Selektivitäten zu Ethen und weniger Grünölbildung. Aufgrund geringerer Ablagerungen langkettiger Kohlenwasserstoffe erhöht sich die Langzeitstabilität bzw. die Standzeit der Katalysatoren.^[35, 54]

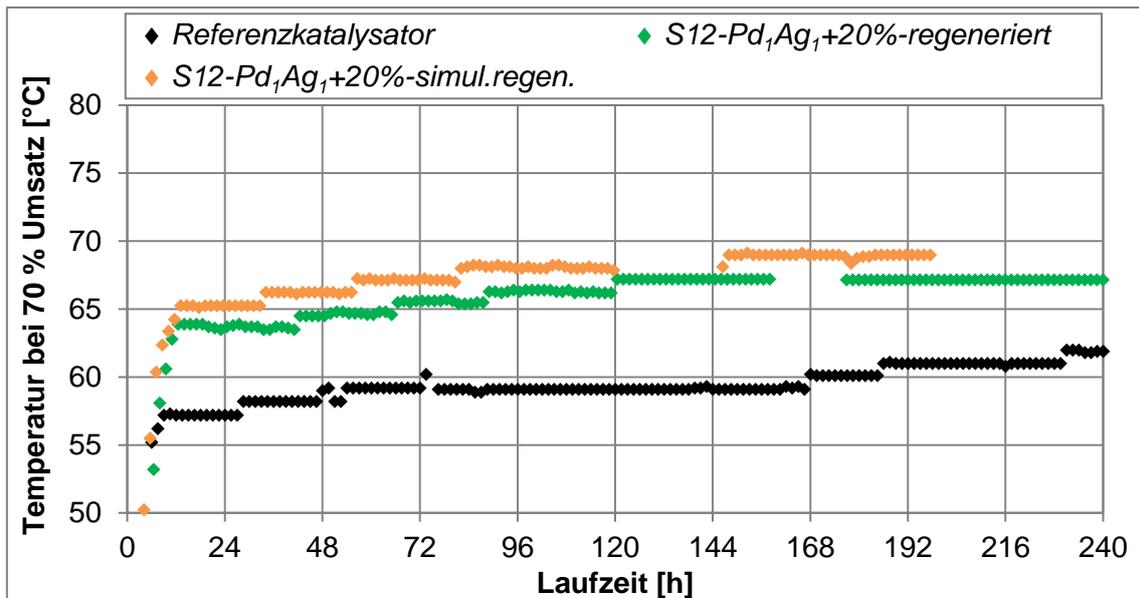


Abb. 75: Arbeitstemperaturen des simuliert regenerierten und des real regenerierten Katalysators $S_{12}\text{-Pd}_1\text{Ag}_1+20\%$ verglichen mit einem Referenzkatalysator

Hinsichtlich der Aktivität und der Deaktivierung sind simulierte und reale Regeneration gleichwertig. Über die gesamte Laufzeit der Testung benötigt der simuliert regenerierte Katalysator gegenüber dem real regenerierten Katalysator stets eine um etwa 1,5 °C höhere Reaktortemperatur für den gleichen Umsatz. Dieser Unterschied ist marginal und kann ebenso in der Unschärfe der katalytischen Testung oder präparativen Einflüssen begründet sein. Zudem wurden bei beiden Katalysatoren vier Temperaturerhöhungen zur Erhaltung der Aktivität durchgeführt. Demnach unterscheiden sie sich im Deaktivierungsverhalten nicht.

Die simulierte Regeneration als Vorbehandlung ist aufgrund der besseren katalytischen Ergebnisse der oxidativen Behandlung (Katalysatortyp 1) vorzuziehen, wenngleich deren Durchführung erheblich zeit- und energieaufwändiger ist.

4.5.4. Katalysatortyp 4 – Reduzierter Katalysator

Mit dem vierten Katalysatortyp soll der Versuch unternommen werden, mit einer operativ einfachen Vorbehandlung des frischen Katalysators eine zur Regeneration gleichwertige katalytische Leistungsfähigkeit zu erreichen. Dazu wurde lediglich der letzte Schritt der Regeneration durchgeführt – die Reduktion bei 150 °C in Wasserstoff. Denn bei 150 °C liegen Palladium und Silber an der Nanopartikeloberfläche im Gegensatz zur Reduktion bei 100 °C vollständig in reduzierter Form vor, sodass Silber promotierend auf Palladium wirken kann (siehe Kapitel 4.3.3.).

Zur Bewertung der reduzierten Katalysatoren sind die Ethenselektivitäten (Abb. 76) und die Arbeitstemperaturen (Abb. 77) des reduzierten und des real regenerierten Katalysators $S_{12}\text{-Pd}_1\text{Ag}_1+20\%$ gegen den Referenzkatalysator über die Laufzeit von 10 Tagen aufgetragen.

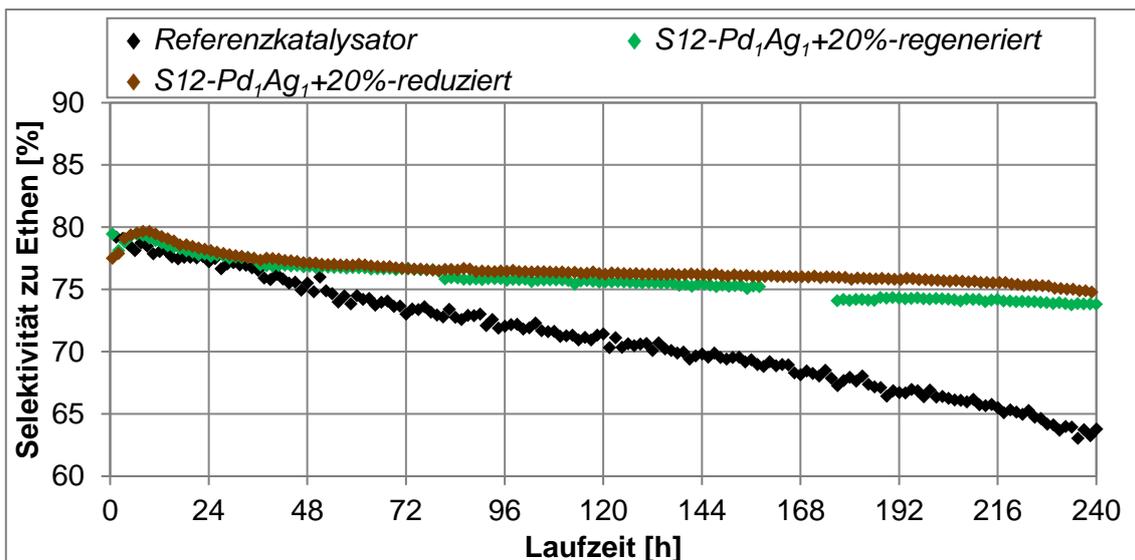


Abb. 76: Selektivitäten zu Ethen des reduzierten bzw. regenerierten Katalysators S12-Pd₁Ag₁+20% verglichen mit einem Referenzkatalysator

Der Katalysator S12-Pd₁Ag₁+20%-reduziert weist in den ersten 72 Stunden eine zum regenerierten Katalysator deckungsgleiche Ethenselektivität auf. Nach 10 Tagen liegt die Selektivität zu Ethen 1 % über der regenerierten Variante und 12 % über dem Referenzkatalysator. Demnach wird mit der reduktiven Vorbehandlung des frischen Katalysators bei 150 °C dieselbe stabile Performance erzielt wie für die regenerierten Katalysatoren. Denn vergleichbar zur Regenerationsprozedur folgt hier einer oxidativen Kalzinierung (im Muffelofen) eine reduktive Vorbehandlung, weshalb die Betrachtungen zum Katalysatorverhalten zu den Kapiteln 4.5.2. und 4.5.3. analog sind.

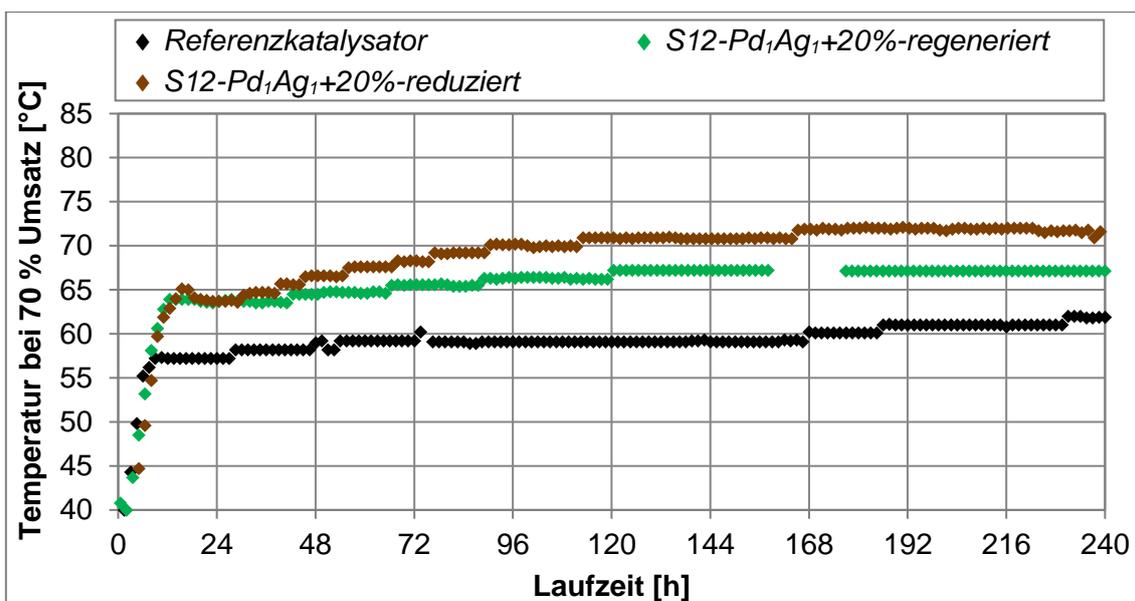


Abb. 77: Arbeitstemperaturen des reduzierten und des regenerierten Katalysators S12-Pd₁Ag₁+20% verglichen mit einem Referenzkatalysator

Zu Beginn benötigen sowohl der reduzierte als auch der regenerierte Katalysator für den Umsatz von 70 % Acetylen eine Reaktortemperatur von 64 °C. Jedoch deaktiviert der reduzierte Katalysator stärker als der regenerierte Katalysator und benötigt neun statt vier Temperaturerhöhungen zur Erhaltung des Umsatzlevels. Zum Testende nach 10 Tagen liegt der reduzierte Katalysator bei 72 °C und damit 5 °C über der regenerierten Probe. Die stärkere Deaktivierung deutet auf höhere Grünölablagerungen infolge einer geringeren Silberpromotierung und auf weniger isolierte Palladiumzentren hin.^[24, 26, 54]

Gegenüber der simulierten Regeneration erhält die reduktive Vorbehandlung des frischen Katalysators für die folgende Demonstration der Langzeitstabilität den Vorzug, da sie bei gleichwertiger katalytischer Leistung weniger zeit- und energieaufwändig durchzuführen ist.

4.5.5. Katalytische Langzeittestungen

Die vorangegangenen Untersuchungen sollen nun auf einen 22-tägigen Langzeittest für den Katalysator $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ erweitert werden, da für die Katalysatoren eine Langzeitstabilität von mehreren Monaten vorausgesetzt wird.^[2, 5, 24] Dieser Katalysator wird in reduzierter und regenerierter Form hinsichtlich Selektivität zu Ethen (Abb. 78) und Arbeitstemperatur (Abb. 79) gegen den industriellen Referenzkatalysator über die Laufzeit von bis zu 528 h verglichen.

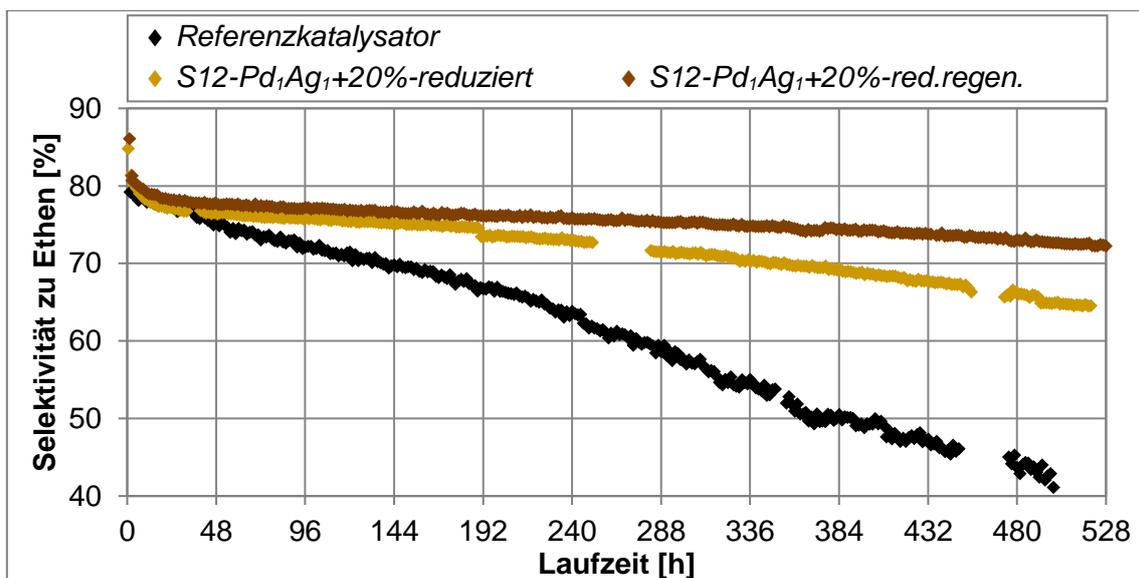


Abb. 78: Langzeittestungen über 22 Tage; Selektivitäten zu Ethen des reduzierten bzw. regenerierten Katalysators $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ sowie dem Referenzkatalysator

Aus den Ethenselektivitäten im Langzeittest geht eine erhebliche Performanceverbesserung des neuentwickelten Katalysatorstyps gegenüber dem industriellen Referenzkatalysator hervor. Zu Beginn besitzen alle drei Katalysatoren eine Selektivität zu Ethen von etwa 79 %. Der Referenzkatalysator verliert über die Laufzeit am stärksten an Selektivität und endet nach 500 h bei 41 %. Aufgrund der besseren Stabilität weist der reduzierte Katalysator zum selben Zeitpunkt eine Selektivität zu Ethen von 65 % auf. Bei einem 70 %igen Umsatz beträgt das

Auswertung und Diskussion

Plus an Ethenausbeute 17 % bzw. 1700 ppm Ethen. Nach Rahimpour et al.^[3] bedeuten 2000 ppm Ethen bei 1100 \$/Tonne in einer typischen C_2 tail end-Anlage einen finanziellen Gewinn von 28.800 \$/Tag und hochgerechnet auf das Jahr 10 Mio. Dollar. Übertroffen wird dieses Ergebnis vom regenerierten Katalysator mit dem geringsten Verlust an Selektivität zu Ethen, welche nach 22 Tagen noch bei 72 % liegt. Extrapoliert man die Ethenselektivitäten in Abb. 78 über das Testende hinaus, ergeben sich im Vergleich zum Referenzkatalysator zweieinhalbfache bzw. vierfache Laufzeiten bis zum Absinken der Ethenselektivität auf 40 %.

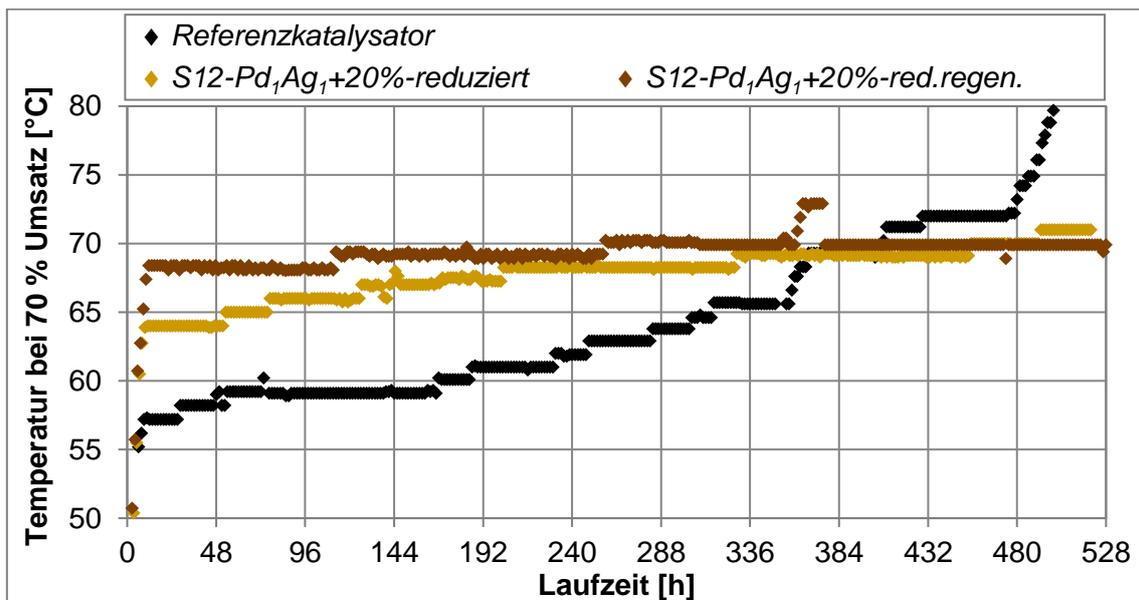


Abb. 79: Langzeittestungen über 22 Tage; Arbeitstemperaturen des reduzierten bzw. regenerierten Katalysators $S12-Pd_1Ag_1+20\%$ sowie dem Referenzkatalysator

Zu Beginn besitzt der Referenzkatalysator die höchste Aktivität und startet bei einer Arbeitstemperatur von 57 °C. Aufgrund von Deaktivierung liegt die Referenz bereits nach 380 h bei 69 °C mit den anderen Katalysatoren gleichauf. Nach 480 h wird das Umsatzziel kaum mehr erreicht, sodass der Test wegen zu geringer Aktivität beendet wurde. Hingegen benötigt der reduzierte Katalysator nur sieben Temperaturerhöhungen und ist zum Testende hinreichend aktiv. Äußerst stabil zeigt sich der regenerierte Katalysator, der im 22-tägigen Labortest mit lediglich zwei Anhebungen der Reaktortemperatur auskommt und nahezu nicht deaktiviert.

4.5.6. Grünölbildung

Pachulski et al.^[5] und Kuhn et al.^[30, 54] zeigten, dass sich ein Katalysator umso langzeitstabiler verhält, je geringer die Grünölbildung- und -aufnahme ist. Grünöl führt durch Ablagerung an Aktivzentren zur Deaktivierung des Katalysators und verringert die Ethenselektivität.^[5, 13, 33] Die vier Katalysatortypen sollen bezüglich ihrer Langzeitstabilität verglichen werden und das zeitabhängige Deaktivierungsverhalten betrachtet werden. Bei insgesamt 41 durchgeführten katalytischen Tests unterschiedlicher Laufzeiten wurde nach dem Ausbau der Katalysatoren die Gewichtszunahme durch abgelagertes Grünöl bzw. Koks bestimmt (siehe Abb. 80).

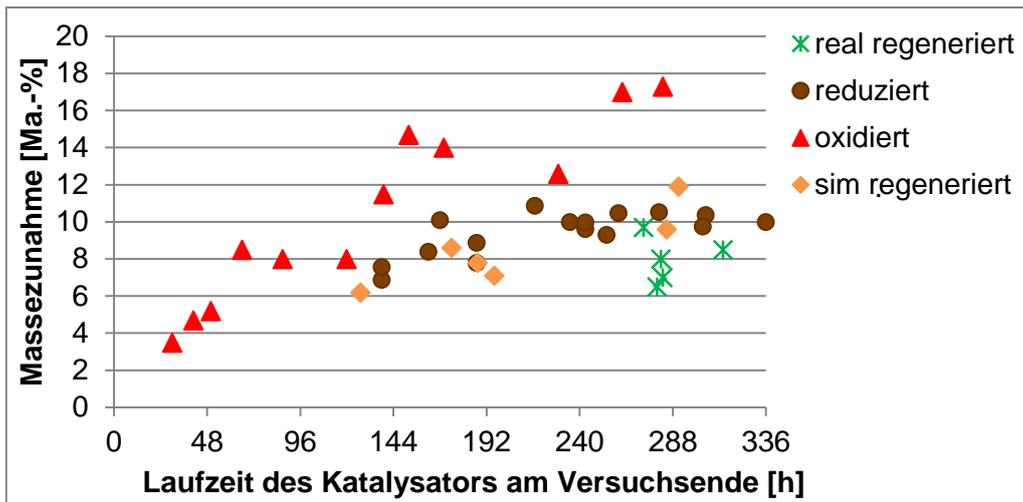


Abb. 80: Laufzeitabhängige Massezunahme bzw. Grünölbildung der vier Katalysatortypen in der katalytischen Testung

Von allen vier Katalysatortypen weist der oxidierte Katalysator die stärkste Gewichtszunahme auf, was auf die höchste Grünölbildung schließen lässt. Binnen 288 h werden bis zu 17 Ma.-% Grünöl abgelagert. Die Gewichtszunahme verläuft dabei annähernd linear über die Laufzeit. Dieses Ergebnis korreliert mit der in Kapitel 4.5.1. gezeigten katalytischen Performance, die unter den vier Katalysatortypen den höchsten Verlust an Selektivität zu Ethen über die Laufzeit aufweist. In Übereinstimmung mit der Literatur^[5, 13, 30, 33, 54] blockiert das abgelagerte Grünöl zunehmend die Aktivzentren, weshalb zur Einhaltung des Umsatzzieles die Reaktortemperatur mehrmals angepasst werden muss (Abb. 67). Ebenfalls sinkt die Ethen-selektivität mit fortschreitender Laufzeit durch eine vermehrte Ethanbildung (Kapitel 4.5.1. Abb. 66 und Abb. 69). Der Grund hierfür ist der vom abgelagerten Grünöl verursachte *spill over* von Wasserstoff auf das Aktivzentrum, welcher die Totalhydrierung zu Ethan begünstigt.^[23]

Der reduzierte und der simuliert regenerierte Katalysator nehmen mit steigender Laufzeit ebenfalls mehr Grünöl auf, jedoch ist die Zunahme mit 10 Ma.-% nach 288 h geringer als beim oxidierten Katalysator. Die Differenz beträgt etwa 7 Ma.-% am Vergleichspunkt, was sich in der katalytischen Leistung widerspiegelt. Beide Katalysatoren weisen eine deutlich geringere Abnahme der Selektivität zu Ethen über die Laufzeit auf (Abb. 74 und Abb. 76). Obwohl sich die Grünölaufnahme im Vergleich zum oxidierten Katalysator weniger als halbiert, steigt die extrapolierte Langzeitstabilität des reduzierten und des simuliert regenerierten Katalysators um ein Mehrfaches. Dieser überproportionale Effekt war auch bei Pachulski et al.^[5] an verschieden promotierten Katalysatoren zu beobachten und unterstreicht die Notwendigkeit, die Grünölbildung zu hemmen.

Insbesondere bei den Messpunkten des reduzierten Katalysators zeigt sich im Gegensatz zum oxidierten Katalysator eine nicht lineare Massezunahme, welche gegen den Grenzwert 10 Ma.-% zu laufen scheint. Nach 192 h ist keine signifikante Steigerung mehr zu erkennen.

Ein solches Verhalten wurde bereits von Ravanchi et al.^[129] beschrieben. Es treten zwei Phasen auf: die Phase I ist kurz und durch eine starke Deaktivierung gekennzeichnet; in Phase II ist die Deaktivierung eine Größenordnung langsamer. Nach dem Phasenwechsel ändert sich auch die chemische Struktur des Grünöls. Zu Beginn werden schwere, graphitähnliche Kohlenwasserstoffe und nach 100 h leichte, aliphatische Kohlenwasserstoffe gebildet.

Nach Pachulski et al.^[5] sind mittels thermogravimetrischer Analyse drei Grünöltypen zu detektieren: leichte und schwere Kohlenwasserstoffe sowie stark gebundene Kohlenstoffablagerungen (Koks). Die unselektiveren Katalysatoren bilden vor allem viel schweres Grünöl und Koks, welche zur Deaktivierung der Aktivzentren führen. Es ist denkbar, dass gerade zu Beginn besonders unselektive Zentren schwere Kohlenwasserstoffe bilden, wodurch die Deaktivierung stärker ist. Nach 192 h sind beim reduzierten Katalysator nur noch die selektiveren Zentren aktiv, die leichter zu desorbierendes Grünöl erzeugen, weshalb die Grünölaufnahme geringer wird und die Zeitintervalle zwischen den Temperaturstufen größer werden (Abb. 77). Hingegen beschreiben Ahn et al.^[33] einen dreistufigen Verlauf der Deaktivierung, wonach in der ersten Stufe leichte Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die in Stufe zwei zu schwerem Grünöl polymerisieren. In Stufe drei blockiert das schwere Grünöl die Aktivzentren. Dieses Verhalten zeigt sich im Langzeittest des Referenzkatalysators (Abb. 79), welcher zum Ende des Tests innerhalb kurzer Zeit acht Temperaturerhöhungen benötigt und rapide deaktiviert. Der reduzierte und der regenerierte Katalysator scheinen bis zum Versuchsende maximal Stufe zwei erreicht zu haben, da die Deaktivierung langsam verläuft.

Den mit 6 bis 10 Ma.-% geringsten Massezuwachs nach 288 h weist der real regenerierte Katalysator auf. Dieser Typ besitzt im katalytischen Test die beste Stabilität bezüglich der Temperatur und die geringste Selektivitätsabnahme zu Ethen. Entgegen den Beobachtungen von Pachulski et al.^[5] ist durch die Regenerationsprozedur eine Verbesserung der katalytischen Leistung und Verringerung der Grünölbildung festzustellen. Weil die Grünölbildung in zahlreichen Quellen^[5, 13, 30, 33, 35, 49, 54] als geometrischer Effekt benachbarter Aktivzentren beschrieben wird, kann für die katalytisch aktive Oberfläche geschlossen werden, dass der real regenerierte Katalysator gegenüber den anderen Typen eine stärkere Isolation von Palladiumatomen in der Oberfläche aufweist. Der Verdünnungsgrad steigt infolge der Regeneration, was auf eine Silberanreicherung in der Nanopartikeloberfläche während der Aufheizphase bis 400 °C in inerter Atmosphäre zurückgeführt werden kann (Kapitel 4.3.4.).

4.6. Phasenverhalten von bimetallic Pd-Ag-Nanopartikeln

Wie im vorherigen Kapitel 4.5. gezeigt ist, führt die Variation der thermischen Vorbehandlung der Katalysatoren zu gravierenden Unterschieden im katalytischen Verhalten. Daher soll in diesem Kapitel auf das Phasenverhalten der bimetallic Pd-Ag-Nanopartikel eingegangen werden und eine Verknüpfung zur Katalyse hergestellt werden.

Auswertung und Diskussion

Prinzipiell hängt die Auswirkung der thermischen Behandlung von der Höhe der Temperatur und dem Ausgangszustand des bimetallicen Nanopartikels ab (siehe Kapitel 4.3.2. bis 4.3.4.). Für bereits legierte Nanopartikel handelt es sich eher um Oberflächenmodifikationen, während die Behandlung von entmischten Nanopartikeln auch die *bulk*-Atome erfasst. Unter Einbeziehung des Literaturstandes^[37, 52, 78, 83] ergeben sich je nach Gasatmosphäre bei der thermischen Behandlung drei Varianten, die in Abb. 81 vereinfacht dargestellt sind. Dabei sind die beschriebenen Phasen nicht als Reinphasen, sondern als Anreicherungen zu verstehen.

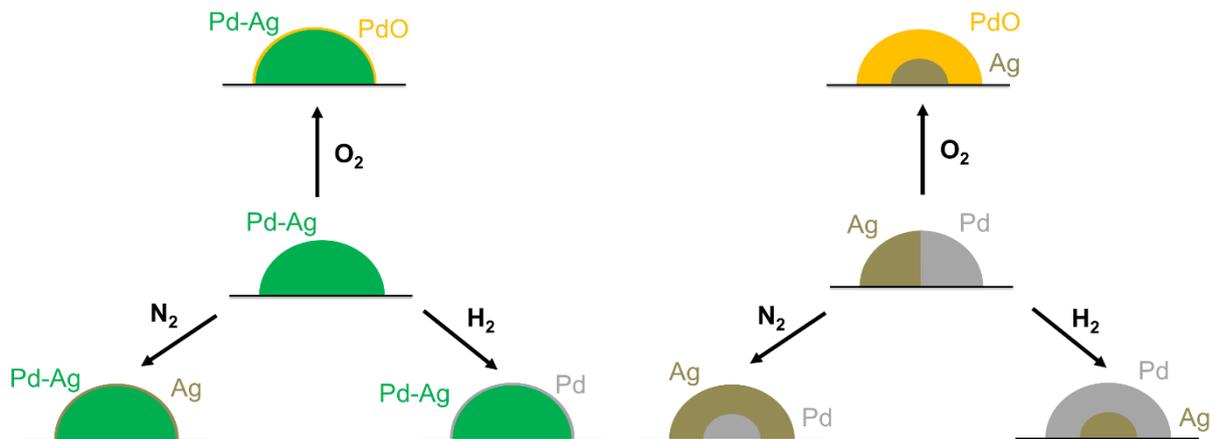


Abb. 81: Grundlegendes Phasenverhalten (links) legierter und (rechts) unlegierter Palladium-Silber-Nanopartikel bei oxidativer, reduktiver und inerte Nachbehandlung; mitberücksichtigte Quellen^[37, 52, 78, 83]

Um den niedrigsten Energiezustand zu erreichen, segregiert Silber bevorzugt vor Palladium an die Oberfläche.^[52] Dieser Zustand tritt bei inerten Gasbehandlungen ein und begünstigt die gewünschte Isolation von Palladiumatomen an der Oberfläche. Niedrigere CO-Chemisorptionswerte bestätigen diese These (siehe Kapitel 4.3.4.). Allerdings wird Palladium im *bulk* für Gase unzugänglich angereichert, wodurch die Aktivität verringert wird.

Durch eine wasserstoffhaltige Atmosphäre reichert sich Palladium bevorzugt an der Oberfläche an. Dieser Umstand wird durch eine energetisch begünstigende Adsorption von Wasserstoff an Palladium hervorgerufen.^[37] Dabei findet sich in der obersten Monolage bevorzugt Palladium wieder, in den darunter liegenden Schichten verhindert promotierendes Silber jedoch die Bildung von β -Hydridwasserstoff in der Palladium *bulk*-Phase. Dadurch wird die Nebenreaktion zu Ethan unterdrückt, jedoch nicht die Bildung von Oligomeren an der Oberfläche. Da das Reaktionsgas eine reduzierende Atmosphäre darstellt, ist mit fortschreitender Reaktionslaufzeit eine Segregation von Palladium zur Nanopartikeloberfläche zu erwarten. Mildernd wirkt hierbei die vergleichsweise geringe Reaktionstemperatur von unter 100 °C, da, wie in Kapitel 4.3.3. gezeigt, erst bei über 250 °C signifikante Veränderungen der katalytischen aktiven Oberfläche auftreten.

Auswertung und Diskussion

In der dritten Variante führt eine oxidative Atmosphäre zur Bildung von Palladiumoxid und Silberoxid. Während Silberoxid bei Temperaturen über 250 °C zu Silber und Sauerstoff zerfällt, bildet sich Palladiumoxid erst bei über 350 °C.^[78] Die Kalzinierung bei 450 °C resultiert daher in einer oxidierten Palladiumoberfläche und einem eher silberreicheren Kern. Wie mittels XRD (Abb. 60 in Kapitel 4.3.3.) nachgewiesen wurde, erfolgt die Oxidation des Palladiums am entmischten Nanopartikel vollständig. Zur Generierung der aktiven Zentren muss vor der Katalyse inert und/oder reduktiv vorbehandelt werden, da Palladiumoxid keine katalytische Aktivität zeigt.^[35]

Unter Zuhilfenahme des grundlegenden Phasenverhaltens soll nun das Phasenverhalten der Palladium-Silber-Nanopartikel durch die thermischen Behandlungen und der Katalyse in dieser Arbeit betrachtet werden. In Abb. 82 sind die Phasen und deren Veränderungen schematisch dargestellt.

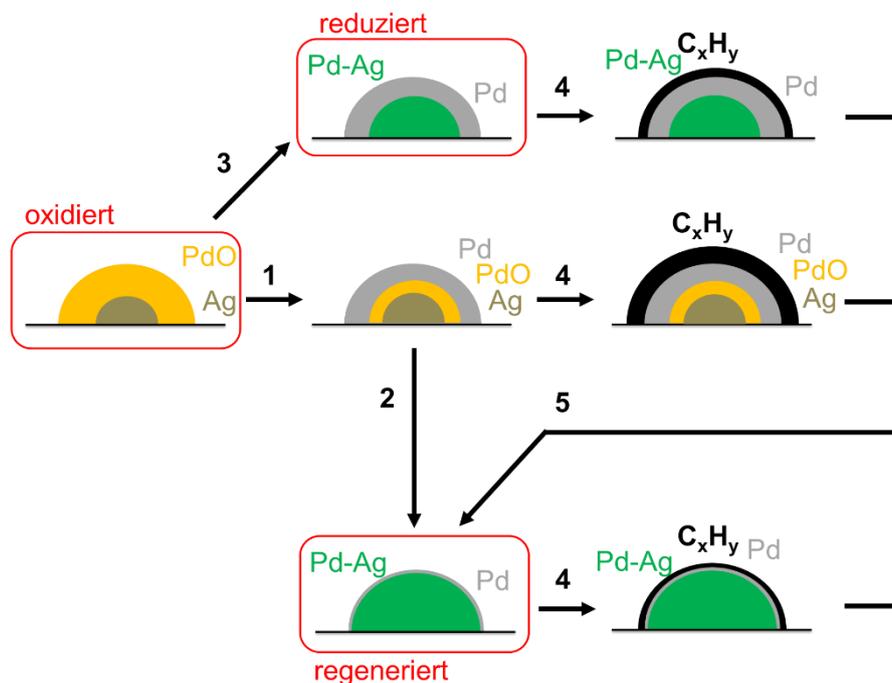


Abb. 82: Phasenverhalten von Palladium-Silber-Nanopartikeln nach verschiedenen thermischen Nachbehandlungen und nach katalytischer Testung; (1) in situ Reduktion bei 100 °C 1 h in H₂ (BTRS); (2) simulierte Regeneration; (3) ex situ Reduktion bei 150 °C 5 h in H₂; (4) selektive Hydrierung von Acetylen (Versuchsgas); (5) reale Regeneration

Als Ergebnis der Standardpräparation erhält man den oxidierten Katalysator, bei dem entmischte, oxidierte Nanopartikel mit einer Palladiumoxid-Schale und einem Silberkern vorliegen (siehe Kapitel 4.3.2.). Diese Kern-Schale-Anordnung wird von Phillips et al.^[78] ebenfalls beschrieben. Die in situ Reduktion bei 100 °C in Wasserstoff im BTRS (1) vor dem Versuchsstart führt zu einer partiellen Reduktion zu elementarem Palladium an der Nanopartikeloberfläche. Da im *bulk* noch Palladiumoxid vorliegt und oberflächliches Silberoxid

Auswertung und Diskussion

bei 100 °C nicht reduziert wird^[35], ist weder von einer Legierung im Nanopartikel noch von einer hinreichenden Promotierung auszugehen. So zeigt sich während der Katalyse unter Versuchsgas (4) die stärkste Grünölbildung und die niedrigste Selektivität zu Ethen am Testende (siehe Kapitel 4.5.1. und 4.5.6.).

Erfolgt die Vorreduktion stattdessen bei 150 °C in Wasserstoff (3), so ist von einer vollständigen Reduktion des Palladium- und Silberoxids auszugehen. Beim reduzierten Katalysator liegt im Nanopartikel eine Legierung der Edelmetalle vor (siehe Kapitel 4.1.1.), wenn auch die Oberfläche mit Palladium angereichert ist.^[78] Gegenüber dem oxidierten Katalysator ist Silber als Promoter wirksamer, wie die geringere Grünölbildung und die bessere Stabilität im katalytischen Test (4) zeigen. Die palladiumreiche Oberfläche bewirkt jedoch gerade zu Beginn der Katalyse eine hohe Deaktivierung durch gebildetes Grünöl (siehe Kapitel 4.5.4.), weil benachbarte Palladiumzentren die Oligomerisierungen begünstigen.^[33, 129]

Wird ausgehend vom Standardkatalysator der simuliert regenerierte Katalysator hergestellt, so bewirkt die Vorreduktion bei 100 °C (1) mit anschließender simulierter Regenerationsprozedur (2) weitestgehend legierte Nanopartikel. In der Nanopartikeloberfläche befindet sich aufgrund der oxidativ-reduktiven Behandlung vermehrt Palladium. Bei der Katalyse (4) wird bei vergleichbarer Grünölbildung zum reduzierten Katalysator eine geringere Deaktivierung beobachtet (siehe Kapitel 4.5.3., 4.5.4. und 4.5.6.), was einem höheren Legierungsgrad geschuldet ist. Hier kann Silber einen stärkeren elektronischen und geometrischen Einfluss auf Palladium ausüben, welcher selektivitätssteigernd hinsichtlich Ethen ist.^[35]

Ausgehend von allen gebrauchten Katalysatoren gelangt man nach der Regeneration (5) zum real regenerierten Katalysator, welcher dem simuliert regenerierten Katalysator im Phasenverhalten ähnelt. Der real regenerierte Katalysator verfügt jedoch über eine stärker promotierte, silberreichere Nanopartikeloberfläche, wie zum Beispiel die über die Laufzeit höhere Selektivität und die geringere Grünölbildung belegen (siehe Kapitel 4.5.2. und 4.5.6.). Die Segregation von Silber zur Nanopartikeloberfläche wird während der Regeneration durch die abgelagerten Kohlenwasserstoffe begünstigt.^[87] Denn die Nanopartikel treten erst nach dem Abbrand des Grünöls mit Sauerstoff in Kontakt und werden im Vergleich zur simulierten Regeneration länger bei inerten Bedingungen thermisch behandelt.

Welcher Katalysatortyp vor der Katalyse und Regeneration zugrunde gelegen hat, bewirkt für die katalytische Leistungsfähigkeit des real regenerierten Katalysators keinen messbaren Unterschied. Die Regeneration eines gebrauchten Katalysators führt zu einer Performance auf hohem Niveau (siehe Kapitel 4.5.2.). Nach erneutem Durchlaufen des Kreislaufes (4+5) resultiert wieder ein regenerierter Katalysator gleicher katalytischer Leistung. Dieser Aspekt wurde von Pachulski et al.^[5] beobachtet und ist für einen industriellen Katalysator unabdingbar, da im Laufe seiner Einsatzzeit mehrere Regenerationen durchlaufen werden.^[3, 109]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit hatte zum Ziel, einen Katalysator für die selektive Hydrierung von Acetylen mit einer signifikanten Performanceverbesserung gegenüber einem etablierten, industriellen Referenzkatalysator zu entwickeln, ihn umfangreich zu charakterisieren und daraus Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschaftswechselwirkungen zu ziehen. Der neuentwickelte Katalysator ist ein aluminiumoxidgeträgerter Palladium-Silber-Katalysator, welcher über eine flexible und großtechnisch umsetzbare Synthese in drei Teilschritten hergestellt werden kann. Die drei Teilschritte – Herstellung der Tränkdispersion, Trängung auf poröse Formlinge und thermische Nachbehandlung – wurden systematisch untersucht und die Einflussparameter um eine definierte Standardpräparation herum variiert.

Zentraler Ansatzpunkt der Neuentwicklung ist die Fixierung von Palladium (Aktivkomponente) und Silber (Promotor) in vorformierten Nanopartikeln bereits in der Tränkdispersion mithilfe von bifunktionellen Natriumdodecylsulfat-Mizellen. Wie als hypothetischer Mechanismus in der Arbeit dargestellt ist, werden Palladium und Silber zunächst ionisch an den Mizellen gebunden. Während einer fünfstündigen Temperierung auf 70 °C erfolgt die partielle Hydrolyse von Natriumdodecylsulfat zu Dodecanol, welches in der Folge Palladium- und Silberionen zu den Elementen reduziert. Die reduzierten Edelmetalle werden von den Mizellen in der Dispersion stabilisiert, sodass bimetallische Nanopartikel von etwa 4 nm Größe in der Dispersion erhalten werden. Nachfolgend wird die Dispersion auf makroporöse 4,4 mm große Aluminiumoxidzylinder aufgesprüht (*incipient wetness impregnation*), das Tränggut anschließend getrocknet und die organischen Bestandteile sowie die Nitrate durch eine Kalzinierung entfernt.

Über die gesamte Präparation hinweg bleiben die erzeugten etwa 4 nm großen bimetallischen Nanopartikel erhalten, wodurch die Promotierung von Palladium durch Silber gewährleistet wird. Mithilfe der CO-Chemisorption konnte ein Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche von bis zu 87 % ermittelt werden, womit weitestgehend durch Silber promotierte und isolierte Palladiumatome in der Oberfläche vorliegen. Den größten Einfluss auf den Verdünnungsgrad hatten die eingesetzten Mengen von Silbernitrat und Natriumdodecylsulfat.

Die mizellstabilisierten bimetallischen Nanopartikel sind hinsichtlich des Palladium-Silber-Gehaltes und ihrer Größe untereinander sehr homogen. Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ersichtlich, dass die Nanopartikel eine sphärische Form aufweisen und jeweils aus einer einkristallinen Pd-Ag (111) Phase bestehen. Zugleich genügt die gewählte Präparation mittels Mizellen nicht, um die Gesamtheit des verfügbaren Silbers zu binden. Die auf dem Katalysator gefundenen bimetallischen Nanopartikel bestehen zu etwa zwei Dritteln aus Palladium und einem Drittel aus Silber, und liegen im Wesentlichen im Randbereich der Formlinge vor, sodass es sich um einen Egg-Shell-Katalysator handelt. Die restliche Silbermenge verteilt sich über den gesamten Formlingsquerschnitt.

Zusammenfassung und Ausblick

In *bench scale* Reaktoren wurden mehrere Varianten des neuentwickelten Katalysators unter realitätsnahen C_2 *tail end*-Bedingungen getestet und gegen den Referenzkatalysator sowie untereinander verglichen. Das katalytische Ergebnis variiert dabei je nach Vorbehandlung des Katalysators sowie des ermittelten Verdünnungsgrades der Palladiumoberfläche. Höhere Verdünnungsgrade, z.B. durch einen höheren Silberanteil, führen zu einer höheren Selektivität zum Hauptprodukt Ethen und weniger langkettigen Nebenprodukten bei geringerer Aktivität. So wurde als Kompromiss zwischen hoher Ethenselektivität und guter Aktivität ein Katalysator mit einer Beladung von 0,042 Ma.-% Palladium und 0,043 Ma.-% Silber gefunden, welcher in Gegenwart von Luft kalziniert und anschließend mit Wasserstoff bei 150 °C vorreduziert wurde. Dieser übertrifft den industriellen Referenzkatalysator hinsichtlich Ethenselektivität und Langzeitstabilität deutlich. In einem 22-tägigen Langzeittest zeigte der neuentwickelte reduzierte Katalysator bei einem konstanten Zielumsatz von 70 % eine geringere Abnahme der Selektivität zu Ethen, sodass am Laufzeitende im Vergleich zum Referenzkatalysator eine um 24 % höhere Selektivität zu Ethen festgestellt wurde. Darüber hinaus konnte der industrielle Referenzkatalysator das Umsatzziel zum Testende nicht mehr einhalten, da er stark deaktiviert war. Der neuentwickelte Katalysator hatte am Ende der Testzeit eine höhere Aktivität, zeigte nur geringe Alterungserscheinungen und hätte länger getestet werden können.

Nach einer industriell üblichen Regeneration des gebrauchten Katalysators (Entfernen der abgelagerten Kohlenwasserstoffe und Reaktivieren des Katalysators) wurde die katalytische Leistung im zweiten Lauf hinsichtlich Grünölbildung, Selektivitätsverlauf und Deaktivierungsverhalten noch einmal verbessert. Die Selektivität zu Ethen betrug am Testende 72 % und lag damit 8 % höher als im ersten Lauf des neuentwickelten Katalysators. Zudem wurde durch die Regeneration die Deaktivierung der aktiven Zentren über die Laufzeit drastisch herabgesetzt, was mit der Verringerung der auf dem Katalysator abgelagerten Kohlenwasserstoffe erklärt werden kann. Unabhängig von der ursprünglichen Vorbehandlung des Katalysators führte die Regeneration eines gebrauchten Katalysators stets zu einer Performance auf dem gleichen hohem Niveau, womit der neuentwickelte Katalysator erst nach dem erstmaligen Regenerieren (im zweiten Lauf) sein höchstes Leistungsniveau erreicht.

Durch die Variation der thermischen Behandlung konnte ein besseres Verständnis über das idealisierte Phasenverhalten der geträgerten Palladium-Silber-Nanopartikel erlangt werden. Eine oxidative thermische Behandlung von Palladium-Silber-Nanopartikeln führt zu einer Kern-Schale-Anordnung mit einem silberreichen Kern und einer Schale aus überwiegend Palladiumoxid, welche sich bereits bei Reduktionstemperaturen von unter 150 °C in eine Palladium-Silber-Legierung überführen lässt. Wird die Behandlung in reduzierender Atmosphäre bei höheren Temperaturen durchgeführt, bildet sich zunehmend eine palladiumreiche Oberfläche in der Legierung aus. Dementgegen führt die inerte thermische Behandlung zu einer silberreichen Oberfläche mit isolierten Palladiumatomen, da Silber im

Vergleich zu Palladium die niedrigere Oberflächenenergie aufweist und in inerter Atmosphäre keine attraktive Wechselwirkung von Silber mit den Gasmolekülen auftritt, wie es für Sauerstoff und Wasserstoff mit Palladium der Fall ist.

Um oberflächlich vorhandenes Silberoxid nach einer oxidativen Behandlung in promotierendes Silber zu überführen, muss die Vorreduktion bei über 120 °C erfolgen. Wie aus den katalytischen Ergebnissen hervorgeht, ist ein bei 150 °C reduzierter Katalysator dem bei 100 °C reduzierten Katalysator daher deutlich überlegen. Das Durchlaufen der Regenerationsprozedur führt durch die inerte Behandlung bei bis zu 400 °C zu einer stärker promotierten, silberreicheren Nanopartikeloberfläche. Folglich deaktivieren regenerierte Katalysatoren weniger und erzeugen weniger Grünöl als ein reduzierter Katalysator. Wird ein gebrauchter Katalysator regeneriert, ist die Promotierung durch Silber gegenüber einer simulierten Regeneration eines frischen Katalysators noch stärker ausgeprägt. Denn der Abbrand des Grünöls verursacht beim Aufheizen auf 450 °C eine Sauerstoffverknappung und verlängert gewissermaßen die Inertbehandlung, woraus ein höherer Verdünnungsgrad der Palladiumoberfläche resultiert. Die simulierte Regeneration eines frischen Katalysators führte daher nicht zu einem absolut gleichwertigen Ergebnis und ist in ihrer Durchführung zeit- und energieaufwändig, sodass die weniger komplexe reduktive Vorbehandlung eines frischen Katalysators bei 150 °C vorzuziehen ist.

Ausblick

Zur weiteren Performanceverbesserung des neuentwickelten Katalysators sollten Untersuchungen zum eingesetzten Katalysatorträger erfolgen, da in dieser Arbeit ein großtechnisch verfügbares Aluminiumoxid in Zylinderform unverändert übernommen wurde. In der Literatur sind Ansätze zu finden, die Textur und Form des Aluminiumoxides zu variieren^[63, 65, 71], das Aluminiumoxid mit anderen Metalloxiden zu promotieren oder gar komplett durch andere Metalloxide zu ersetzen.^[66, 75, 131]

In Anlehnung an die Arbeiten von Herrmann^[35] und Studt et al.^[38] sind zudem weitere oder andere Promotoren als Silber denkbar, auch wenn Pd-Ag-Systeme bislang der industrielle Standard sind.^[2, 3]

Als zentraler Bestandteil der mizellbasierten Nanopartikelbildung sollten weiterführend auch alternative Tenside oder oberflächenaktive Polymere betrachtet werden. Insbesondere eine Variation der Nanopartikelgröße durch Änderung der Mizellaggregate und eine vollständige Silberreduktion sind erstrebenswert. Zudem kann durch Ersetzen des Natriumdodecylsulfates der Eintrag von Natrium und Schwefel in den Katalysator vermieden werden. Weiterhin sollte die Anwendung der mizellbasierten Nanopartikelbildung auch auf andere industrielle Katalysatorsynthesen übertragen werden, bei denen eine gezielte Promotierung und definierte Partikelgrößen essenziell sind.

Literaturverzeichnis

- [1] Mitsubishi Chemical Techno-Research, *Global Supply and Demand of Petrochemical Products relied on LPG as Feedstock*, (Mitsubishi Präsentation am 7. März 2017) **2017**.
- [2] E. L. Mohundro, *Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants*, 15th Ethylene Produces Conference (New Orleans), **2003**.
- [3] M. R. Rahimpour et al., *Chemical Engineering Journal* **2012**, 198-199, 491-502.
- [4] G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Farad. Soc.* **1958**, 54, 1537-1546.
- [5] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* **2011**, 400 (1-2), 14-24.
- [6] C. C. Yang, C. C. Wan, Y. Y. Wang, *Journal of colloid and interface science* **2004**, 279 (2), 433-439.
- [7] IHS Markit, *Ethylene - Chemical Economics Handbook (Mai 2017)*, (<https://www.ih.com/products/ethylene-chemical-economics-handbook.html>) **2017**.
- [8] A. Behr, A. Kleyensteiber, U. Hartge, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 201-213.
- [9] M. Baerns et al., *Technische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [10] N. Mostoufi, A. Ghoorchian, R. Sotudeh-Gharebagh, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2005**, 3, 1-18.
- [11] T. Herrmann, L. Rossmann, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Commun.* **2011**, 47 (45), 12310-12312.
- [12] A. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 173, 185-221.
- [13] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. S. Kum, S. H. Moon, *Catalysis Today* **2007**, 123 (1-4), 151-157.
- [14] A. Sarkany et al., *Appl. Catal.* **1984**, 12, 373-379.
- [15] V. Ponec, G. C. Bond, CATALYTIC HYDROGENATION AND DEHYDROGENATION, *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier Science, **1995**, 477-539.
- [16] K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1950**, 3, 64-66.
- [17] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 122, 470-476.
- [18] A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 195-205.
- [19] A. S. Al-Ammar, S. J. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 1, 323-325.
- [20] W. T. McGown, C. Kemball, D. A. Whan, *Journal of Catalysis* **1978**, 51, 173-184.
- [21] A. N. R. Bos, K. R. Westerterp, *Chemical Engineering and Processing* **1993**, 32, 1-7.
- [22] H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surface Science* **1987**, 185, 319-342.
- [23] M. J. Vincent, R. D. Gonzalez, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 217, 143-156.
- [24] A. Pachulski, *Dissertation: Evaluierung der Eigenschaften von industriellen Selektivhydrierkatalysatoren*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [25] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, 30, 1164-1172.

- [26] J. Margittfalvi, L. Gucci, A. H. Weiss, *Journal of Catalysis* **1981**, *72*, 185-198.
- [27] J. Margittfalvi, L. Gucci, A. H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1980**, *15* (4), 475-479.
- [28] A. Borodzinski, A. Golebiowski, *Langmuir* **1997**, *13*, 883-887.
- [29] A. Borodziński, A. Cybulski, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *198* (1-2), 51-66.
- [30] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Catalysis Communications* **2015**, *72*, 170-173.
- [31] A. Sarkany, L. Gucci, A. Weiss, *Applied Catalysis* **1984**, *10*, 369-388.
- [32] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 49-57.
- [33] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. K. Kim, S. H. Moon, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *360* (1), 38-42.
- [34] S. Bailey, F. King, Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**.
- [35] T. Herrmann, *Dissertation: Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen*, Technische Universität Darmstadt, **2014**.
- [36] A. J. McCue, J. A. Anderson, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2015**, *9* (2), 142-153.
- [37] S. González et al., *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 6852-6856.
- [38] F. Studt et al., *Science* **2008**, *320* (5881), 1320-1322.
- [39] A. Sarkany, A. H. Weiss, L. Gucci, *Journal of Catalysis* **1986**, *98*, 550-553.
- [40] M. Ruta, N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13635-13641.
- [41] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. v. Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15140-15147.
- [42] N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13933-13937.
- [43] H. Zhang et al., *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2014**, *22* (5), 516-521.
- [44] D. Teschner et al., *Science* **2008**, *320*, 86-89.
- [45] D. Teschner et al., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2293-2299.
- [46] J. M. Moses, A. H. Weiss, K. Matusek, L. Gucci, *Journal of Catalysis* **1984**, *86*, 417-426.
- [47] F. Studt et al., *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (48), 9439-9442.
- [48] S. B. Ziemecki, G. A. Jones, D. G. Swartzfager, R. L. Harlow, *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *107*, 4547-4548.
- [49] M. Kuhn, *Dissertation: Der Advanced TEMKIN-Reaktor*, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- [50] N. A. Khan, A. Uhl, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Surface Science* **2006**, *600* (9), 1849-1853.
- [51] N. A. Khan, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Catalysis Letters* **2006**, *108* (3-4), 159-164.
- [52] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Advances in Catalysis* **2000**, *45*, 71-129.
- [53] P. T. Wouda, M. Schmid, B. E. Nieuwenhuys, P. Varga, *Surface Science* **1998**, *417*, 292-300.
- [54] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 6683-6691.

Literaturverzeichnis

- [55] G. X. Pei et al., *ACS Catalysis* **2015**, 5 (6), 3717-3725.
- [56] P. Praserttham et al., *Applied Catalysis A: General* **2002**, 230, 41-51.
- [57] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1997**.
- [58] J. H. Lee et al., *Catalysis Communications* **2011**, 12 (13), 1251-1254.
- [59] C. Damle, A. Kumar, M. Sastry, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 297-302.
- [60] J. H. Son, H. Y. Park, D. P. Kang, D. S. Bae, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 313-314, 105-107.
- [61] F. Heshmatpour, R. Abazari, S. Balalaie, *Tetrahedron* **2012**, 68 (14), 3001-3011.
- [62] W. L. Wang, Y. Y. Wang, C. C. Wan, C. L. Lee, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 275 (1-3), 11-16.
- [63] S. Komhom, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, P. Praserttham, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 6273-6279.
- [64] M. T. Ravanchi, F. Siavash, M. R. Fard, *Research on Chemical Intermediates* **2015**, 42 (5), 4797-4811.
- [65] S. Komeili, M. T. Ravanchi, A. Taeb, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 502, 287-296.
- [66] R. Hou, M. D. Porosoff, J. G. Chen, T. Wang, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 490, 17-23.
- [67] M. A. Kulagina et al., *Catalysis Today* **2015**, 246, 72-80.
- [68] S. Penner et al., *Surface Science* **2003**, 532-535, 276-280.
- [69] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Aluminium Company of America, Pittsburgh **1987**.
- [70] S. Asplund, *Journal of Catalysis* **1996**, 158, 267-278.
- [71] S. Komhom, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, J. Panpranot, *Catalysis Communications* **2008**, 10 (1), 86-91.
- [72] S. Komhom, P. Praserttham, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, 94, 233-241.
- [73] R. de Souza Monteiro, F. B. Noronha, L. C. Dieguez, M. Schmal, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 131, 89-106.
- [74] X.-Y. Ma et al., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (17), 8693-8701.
- [75] Y. Liu et al., *Journal of Catalysis* **2017**, 348, 135-145.
- [76] J. Panpranot, K. Kontapakdee, P. Praserttham, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8019-8024.
- [77] W. J. Kim, J. H. Kang, I. Y. Ahn, S. H. Moon, *Journal of Catalysis* **2004**, 226 (1), 226-229.
- [78] J. Phillips et al., *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97 (14), 3565-3570.
- [79] R. N. Lamb et al., *Applied Catalysis A: General* **2004**, 268 (1-2), 43-50.

Literaturverzeichnis

- [80] B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, M. A. Borja, P. Praserttham, *Catalysis Communications* **2004**, 5 (5), 243-248.
- [81] C. Chou et al., *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (38), 9113-9117.
- [82] S. F. Wang, W. Huebner, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 (6), 1349-1353.
- [83] H.-C. Chu, S.-R. Sheen, C.-T. Yeh, T.-P. Perng, *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, 322, 198-204.
- [84] T. Garino, M. Rodriguez, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83 (11), 2709-2714.
- [85] P. T. Wouda, M. Schmid, B. E. Nieuwenhuys, P. Varga, *Surface Science* **1999**, 423, 229-235.
- [86] H. Zea et al., *Applied Catalysis A: General* **2005**, 282 (1-2), 237-245.
- [87] R. J. Liu et al., *Applied Catalysis A: General* **2005**, 282 (1-2), 111-121.
- [88] M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, *Catalysts* **2015**, 5 (1), 145-269.
- [89] S. K. Kim et al., *Applied Catalysis A: General* **2011**, 401 (1-2), 12-19.
- [90] L.-L. Ma, C.-Q. Lv, G.-C. Wang, *Applied Surface Science* **2017**, 410, 154-165.
- [91] A. Noordermeer, G. A. Kok, B. E. Nieuwenhuys, *Surface Science* **1986**, 172, 349-362.
- [92] T. V. Choudhary et al., *Catalysis Letters* **2003**, 86, 1-8.
- [93] H. Imamura, M. Suzuki, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *J. Alloys Compd.* **2000**, 303-304, 514-519.
- [94] H. Imamura et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 2119-2124.
- [95] I. Y. Ahn, W. J. Kim, S. H. Moon, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 308, 75-81.
- [96] J. H. Kang et al., *Catalysis Today* **2000**, 63, 183-188.
- [97] E. Esmaeili et al., *Fuel Processing Technology* **2014**, 120, 113-122.
- [98] N. Cherkasov et al., *Applied Catalysis A: General* **2015**, 497, 22-30.
- [99] M. A. Volpe, P. Rodriguez, C. E. Gigola, *Catalysis Letters* **1999**, 61, 27-32.
- [100] N. Marin-Astorga, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, P. Reyes, *Catalysis Letters* **2003**, 91, 115-121.
- [101] K. Kovnir et al., *Science and Technology of Advanced Materials* **2016**, 8 (5), 420-427.
- [102] S. A. Nikolaev, D. A. Pichugina, D. F. Mukhamedzyanova, *Gold Bulletin* **2012**, 45 (4), 221-231.
- [103] S. A. Nikolaev, V. V. Smirnov, A. Y. Vasil'kov, V. L. Podshibikhin, *Kinetics and Catalysis* **2010**, 51 (3), 375-379.
- [104] Y. Chen, J. Chen, *Applied Surface Science* **2016**, 387, 16-27.
- [105] Z. Peng et al., *Langmuir* **2006**, 22 (26), 10915-10918.
- [106] T. Sinha et al., *Journal of Molecular Liquids* **2015**, 201, 113-123.
- [107] A. L. Garden, K. Scholz, D. R. Schwass, C. J. Meledandri, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 441, 367-377.
- [108] S. S. Berr, R. R. M. Jones, *Langmuir* **1988**, 4 (5), 1247-1251.

- [109] M. Mosafer, A. Hafizi, M. R. Rahimpour, A. Bolhasani, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2016**, *34*, 1382-1391.
- [110] X. Gao, J. Chorover, *Journal of colloid and interface science* **2010**, *348* (1), 167-176.
- [111] M. Harada, K. Saijo, N. Sakamoto, H. Einaga, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *345* (1-3), 41-50.
- [112] A. V. Nelmark, L. I. Kheifez, V. B. Fenelonov, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1981**, *20*, 439-450.
- [113] R. W. Maatman, C. D. Prater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1957**, *49*.
- [114] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast, *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 4473–4487.
- [115] F. Pinna, *Catalysis Today* **1998**, *41*, 129-137.
- [116] M. Kosmulski, *Journal of colloid and interface science* **2009**, *337* (2), 439-448.
- [117] H. Zhang et al., *Journal of Phase Equilibria* **2002**, *23* (3), 246-248.
- [118] Y. Jin et al., *Journal of Catalysis* **2001**, *203* (2), 292-306.
- [119] P. Perrot, N. Moelans, N. Lebrun.
- [120] B. Kiilerich, W. van de Ven, A. Nielsen, J. Vollertsen, *Water* **2017**, *9* (9), 670.
- [121] N. Pomerantz, Y. H. Ma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4030-4039.
- [122] S. Tracey, A. Palermo, J. P. H. Vazquez, R. M. Lambert, *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 231-240.
- [123] J. G. Mendez-Bermudez, H. Dominguez, *Journal of molecular modeling* **2016**, *22* (1), 33.
- [124] C. Contescu, C. Sivaraj, J. A. Schwarz, *Applied Catalysis* **1991**, *74*, 95-108.
- [125] X. Zhu, H. Cho, M. Pasupong, J. R. Regalbuto, *ACS Catalysis* **2013**, *3* (4), 625-630.
- [126] R. P. Sperline, Y. Song, H. Freiser, *Langmuir* **1997**, *13* (14), 3727-3732.
- [127] M. Takht Ravanchi, S. Sahebdehfar, S. Komeili, *Reviews in Chemical Engineering* **2018**, *34* (2), 215-237.
- [128] Q. Feng et al., *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (21), 7294-7301.
- [129] M. T. Ravanchi, S. Sahebdehfar, *Applied Catalysis A: General* **2016**, *525*, 197-203.
- [130] Q. Sun, G. B. Nowowiejski, *Catalyst regeneration method*, WO 2010/077262 A2, **2010**.
- [131] E. Kim et al., *Applied Catalysis A: General* **2014**, *471*, 80-83.

Index- und Abkürzungsverzeichnis

∅	Durchmesser
ρ_{Pd}	Dichte von Palladium = 11,99 g/cm ³
$\vartheta_{\text{Tamman}}$	Tamman-Temperatur [°C]
...R	Im Quarzglasreaktor behandelt
a_{Gitter}	Gitterabstand
Abb.	Abbildung
a_{Pd}	Flächenbedarf eines Palladium-Oberflächenatoms [nm ²]
a.u.	Willkürliche Einheit (<i>engl. arbitrary unit</i>)
BTRS	Laborreaktor mit Peripherie (<i>engl. Bench Top Reactor System</i>)
bzw.	beziehungsweise
cmc	Kritische Mizellbildungskonzentration (<i>engl. critical micelle concentration</i>)
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (<i>engl. carbon nanotubes</i>)
CO _{chem}	chemisorbiertes Kohlenstoffmonoxid
cps	Zählimpulse pro Sekunde (<i>engl. counts per second</i>)
d_{Beugung}	Abstand der Beugungsreflexe
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (<i>engl. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>)
d_{TEM}	Mittlerer Partikeldurchmesser, durch TEM gemessen
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, hier für den EDS-Modus des Transmissionselektronenmikroskopes mit der Bündelung des Elektronenstrahles
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl. Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
ESMA	Elektronenstrahlmikrosondenanalyse
Fa.	Firma
FFT	Fast Fourier-Transformation
G	Gleichung
H	Höhe
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (<i>engl. High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
kalib.	kalibrierte
Kap.	Kapitel
Kat	Katalysator
max.	maximal
N...	Inert behandelte Katalysatoren
N _A	Avogadro-Konstante = 6,023 · 10 ²³ mol ⁻¹
PE	Polyethylen
R...	Reduzierte Katalysatoren

Index- und Abkürzungsverzeichnis

red.regen.	(Katalysator) zuvor reduziert, danach regeneriert
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
S	Selektivität zu Ethen [%]
SD	Schüttdichte
SDS	Natriumdodecylsulfat (<i>engl. Sodium Dodecyl Sulfate</i>)
simul.regen.	(Katalysator) simuliert regeneriert
Std	Standard bzw. Standardpräparation
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (<i>engl. Thermal Conductivity Detector</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (<i>engl. Transmission Electron Microscopy</i>)
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
U	Umsatz von Acetylen [%]
VG	Verdünnungsgrad [%]
WABT	Gewichtete mittlere Betttemperatur (<i>engl. Weighted Average Bed Temperature</i>)
WDS	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl. Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
w_{Pd}	Massenanteil von Palladium [Ma.-%]
WPV	Wasserporenvolumen
x_i	Volumenanteil einer Komponente
XRD	Röntgenbeugung (<i>engl. X-ray Diffraction</i>)
Z...	Kalzinierte Katalysatoren

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Verfahrensfließbild eines Naphtha-Steamcrackers ^[8]	3
Abb. 2:	Zusammensetzung des Spaltgases eines Naphtha-Steamcrackers (in Vol.-%) ^[9]	4
Abb. 3:	Fließbild zur Aufarbeitung des Steamcracker-Rohgases bis zum Ethen ^[8] , Positionen der (1) Rohgashydrierung, (2) <i>front end</i> -Hydrierung, (3) <i>tail end</i> - Hydrierung.....	6
Abb. 4:	Reaktionsnetzwerk der selektiven Hydrierung von Acetylen ^[11]	8
Abb. 5:	Adsorbierte Acetylenpezies auf einer Palladiumoberfläche ^[21]	10
Abb. 6:	Adsorbierte Ethenspezies auf einer Palladiumoberfläche ^[21]	10
Abb. 7:	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit Wasserstofftransfer (Mechanismus II) und der Horiuti-Polanyi-Mechanismus (Mechanismus I) nach Vincent und Gonzalez ^[23]	11
Abb. 8:	Reaktionsnetzwerk der Selektivhydrierung von Acetylen nach Margitfalvi et al. ^{[26,} 27]	12
Abb. 9:	Typen von Aktivzentren an einer Palladiumoberfläche nach Borodziński und Cybulski ^[29]	13
Abb. 10:	Oligomerisierung von Acetylen zu C ₄ -Produkten und Grünöl nach Ahn et al. ^[13]	14
Abb. 11:	Einfluss von Pd-C _x - und β Pd-H-Phasen auf die Selektivität der Alkin-Hydrierung nach Teschner et al. ^[44]	17
Abb. 12:	Schema zur Bildung und Zersetzung von Pd-C _x - und β Pd-H-Phasen nach Ziemecki et al. ^[48]	18
Abb. 13:	Häufigkeiten verschiedener Palladiumzentren einer Pd ₆₇ -Ag ₃₃ (111)-Oberfläche nach Wouda et al. ^[53]	20
Abb. 14:	Vier Typen von Aktivzentren auf Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren nach Praserthdam et al. ^[56]	21
Abb. 15:	Potenzielle Energie der Hydrierung von Acetylen zu Ethan mit allen Zwischenstufen an einer Pd- und Pd-Ag-Oberfläche nach Studt et al. ^[38]	22
Abb. 16:	Thermische Phasenumwandlungen von Aluminiumhydroxiden zu Aluminiumoxiden nach Wefers und Misra ^[69]	26
Abb. 17:	Phasenverhalten von Palladium-Silber-Nanopartikeln nach einer Oxidation und der Reaktion mit dem Feed (links) bei 450 °C sowie 27 °C und (rechts) bei 200 °C sowie 27 °C; postuliert von Phillips et al. ^[78]	28
Abb. 18:	Oberflächenzusammensetzungen einer Palladium-Silber-Modellstruktur nach reduktiver (links) und inerte Behandlung (rechts) nach González et al. ^[37]	29
Abb. 19:	Schaffung zugänglicher Palladium-Aktivzentren durch oxidative Vorbehandlung von Pd-Ag-Katalysatoren nach Praserthdam et al. ^[56]	30

Abbildungsverzeichnis

Abb. 20:	(A) Adsorptionswärmern von Acetylen (rot, Kreise) und Ethen (blau, Dreiecke) gegen die Adsorptionswärmern einer Methylgruppe; (B) Materialkosten gegen die Adsorptionswärmern einer Methylgruppe ^[38]	34
Abb. 21:	Mechanismus der Bildung von Polyanilin-Gold-Partikeln mithilfe von Natriumdodecylsulfat-Mizellen ^[105]	36
Abb. 22:	Mechanismus der Bildung von Silbernanopartikeln mithilfe von Lithiumdodecylsulfat-Mizellen nach Sinha et al. ^[106]	37
Abb. 23:	Schema zur Standardpräparation der Pd-Ag-Katalysatoren	38
Abb. 24:	Beispiel für ein EDX-Spektrum des markierten Nanopartikels im Bildausschnitt, gemessen auf dem Katalysator <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> , (markiert) K α -Linien von Pd und Ag	47
Abb. 25:	(links) Querschnitt einer 4,4 x 4,4 mm Al ₂ O ₃ -Tablette und Verdeutlichung der ESMA-Messlinie (gemessene Distanz = gelbe Linie); (rechts) präparierte Proben auf dem Präparatehalter, kohlenstoffbedampft und mit Leit-C-Paste bestrichen	47
Abb. 26:	Vereinfachtes Anlagenschema des BTRS; adaptiert von Pachulski ^[24]	48
Abb. 27:	Schema der Befüllung des Laborreaktors; adaptiert von Pachulski ^[24]	49
Abb. 28:	Temperaturprofil der Regeneration eines Katalysators (Aufheizen und Abkühlen in Stickstoff [graue Linien]).....	52
Abb. 29:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Palladium-Silber-Verhältnis	53
Abb. 30:	TPR-Kurven für die Katalysatoren <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> und <i>S02-Pd₁</i>	55
Abb. 31:	TEM-Aufnahmen des Katalysators <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> bei 100.000-facher Vergrößerung	56
Abb. 32:	Kristallitgrößenverteilungen der Katalysatoren <i>S09-Pd₁Ag₂</i> , <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> und <i>S02-Pd₁</i>	56
Abb. 33:	HR-TEM-Aufnahmen des Katalysators <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> in reduzierter Form bei 800.000-facher Vergrößerung; (jeweils links oben) FFT der HR-TEM-Aufnahmen zeigen monokristalline Pd-Ag (111)-Phasen	57
Abb. 34:	Häufigkeitsverteilung des Ag/Pd-Masseverhältnisses in den Nanopartikeln auf dem Katalysator <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>	58
Abb. 35:	Elektronenstrahlmikroanalyse für den Katalysator <i>S09-Pd₁Ag₂</i>	59
Abb. 36:	Elektronenstrahlmikroanalyse für den Katalysator <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>	59
Abb. 37:	Elektronenstrahlmikroanalyse für den silberfreien Katalysator <i>S02-Pd₁</i>	59
Abb. 38:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Metallgehalt (Pd:Ag-Verhältnis liegt konstant bei 1:1).....	61
Abb. 39:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Natriumdodecylsulfat-Konzentration	61

Abbildungsverzeichnis

Abb. 40:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur beim fünfstündigen Erhitzen der Nanopartikeldispersion	62
Abb. 41:	Kristallitgrößenverteilungen der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur beim fünfstündigen Erhitzen der Nanopartikeldispersion, (rechts) die zum jeweiligen Katalysator gehörenden TEM-Aufnahmen (Vergrößerung 100.000-fach).....	63
Abb. 42:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens der Nanopartikeldispersion bei 70 °C.....	64
Abb. 43:	Kristallitgrößenverteilungen der Katalysatoren <i>S19-70°C-2h</i> und <i>S22-70°C-8h</i> .	65
Abb. 44:	DLS-Messungen der Dispersion vor dem Erhitzen und nach 2 h Erhitzen bei 70 °C	66
Abb. 45:	Kristallitgrößenverteilung einer getrockneten Dispersion nach 2 h Erhitzen bei 70 °C.....	66
Abb. 46:	TEM-Aufnahmen einer getrockneten Dispersion bei 100.000-facher Vergrößerung	67
Abb. 47:	HR-TEM-Aufnahmen einer getrockneten Dispersion bei 800.000-facher Vergrößerung; (rechts unten) FFT der HR-TEM-Aufnahmen zeigen polykristalline Pd-Ag (111)-Phasen	67
Abb. 48:	TEM-Aufnahme der abzentrifugierten Nanopartikel (20.000-fache Vergrößerung)	68
Abb. 49:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Tränkvolumen	70
Abb. 50:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit vom pH-Wert der Tränkdispersion; \diamond <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> (pH 2,2)	70
Abb. 51:	Metallbeladung der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Natriumdodecylsulfat-Konzentration bei der Trängung in überstehender Dispersion	72
Abb. 52:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren für verschiedene Trocknungsszenarien und bei verschiedenen Temperaturen	73
Abb. 53:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren für verschiedene Kalzinierungskonfigurationen.....	74
Abb. 54:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur im Muffelofen bzw. Glasreaktor	76
Abb. 55:	Optische Veränderung des Katalysators durch Kalzinieren bei 250 °C, 350 °C und 450 °C (von links nach rechts).....	77
Abb. 56:	TPR-Kurven für Kalzinierungstemperaturen von 250 °C, 350 °C und 450 °C	77
Abb. 57:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur im Vergleich zur Originalprobe (Muffelofen)	79

Abbildungsverzeichnis

Abb. 58:	TPR-Kurven für die Nachreduktion eines bei 450 °C kalzinierten Katalysators bei 50 bis 450 °C mit Wasserstoff	80
Abb. 59:	Diffraktogramme des Al ₂ O ₃ -Trägers (schwarz), des oxidierten Katalysators <i>S05-Pd₁Ag_{0,5}</i> (blau) und des reduzierten Katalysators <i>S59-Pd₁Ag_{0,5}-R150</i> (rot)	81
Abb. 60:	Ausgeschnittener Bereich von Diffraktogrammen des Al ₂ O ₃ -Trägers (schwarz), des oxidierten Katalysators <i>S05-Pd₁Ag_{0,5}</i> (blau) und des reduzierten Katalysators <i>S59-Pd₁Ag_{0,5}-R150</i> (rot)	81
Abb. 61:	CO-Chemisorptionswerte der Katalysatoren für inerte Nachbehandlungen bei 450 °C nach vorheriger Luftkalzination bei 350 °C oder 450 °C.....	82
Abb. 62:	TPR-Kurven nach der Kalzinerung bei 350 °C im Glasreaktor oder Muffelofen sowie für die inert nachbehandelte Probe <i>S62-Pd₁Ag_{0,5}-Z350_R/N450</i>	83
Abb. 63:	Sauerstofffreisetzung des Katalysators <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> während einer inerten Nachbehandlung bis 610 °C.....	84
Abb. 64:	Durch Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelte Beladung von (links) Schwefel und Natrium sowie (rechts) Palladium und Silber vor und nach dem mehrmaligen Waschen des Katalysators <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>	85
Abb. 65:	Mechanismus der mizellstabilisierten Nanopartikelbildung und -abscheidung ...	86
Abb. 66:	Selektivitäten zu Ethen der oxidierten Katalysatoren <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> , <i>S65-Pd₁Ag_{1,33}</i> und <i>S09-Pd₁Ag₂</i> verglichen mit einem Referenzkatalysator	89
Abb. 67:	Arbeitstemperaturen der oxidierten Katalysatoren <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> , <i>S65-Pd₁Ag_{1,33}</i> und <i>S09-Pd₁Ag₂</i> verglichen mit einem Referenzkatalysator.....	90
Abb. 68:	(grau) CO-Chemisorptionswerte der oxidierten Katalysatoren und (schwarz) Arbeitstemperaturen für einen 70 %igen Umsatz bei 100 h Laufzeit in Abhängigkeit des Pd:Ag-Verhältnisses	91
Abb. 69:	Gebildete Nebenprodukte (Ethan und Summe C ₄) von dem oxidierten Katalysator <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> und dem Referenzkatalysator.....	92
Abb. 70:	Selektivitäten zu Ethen der oxidierten Katalysatoren <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> , <i>S65-Pd₁Ag_{1,33}</i> sowie deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator	93
Abb. 71:	Ethanbildung der oxidierten Katalysatoren <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> , <i>S65-Pd₁Ag_{1,33}</i> sowie deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator	94
Abb. 72:	Arbeitstemperaturen der oxidierten Katalysatoren <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> , <i>S65-Pd₁Ag_{1,33}</i> sowie deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator	95
Abb. 73:	Arbeitstemperaturen der oxidierten Katalysatoren <i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i> , <i>S12-Pd₁Ag_{1+20%}</i> und deren Regenerationen verglichen mit einem Referenzkatalysator	96

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 74:** Selektivitäten zu Ethen des simuliert regenerierten und des real regenerierten Katalysators $S_{12}-Pd_1Ag_1+20\%$ verglichen mit einem Referenzkatalysator**97**
- Abb. 75:** Arbeitstemperaturen des simuliert regenerierten und des real regenerierten Katalysators $S_{12}-Pd_1Ag_1+20\%$ verglichen mit einem Referenzkatalysator**98**
- Abb. 76:** Selektivitäten zu Ethen des reduzierten bzw. regenerierten Katalysators $S_{12}-Pd_1Ag_1+20\%$ verglichen mit einem Referenzkatalysator**99**
- Abb. 77:** Arbeitstemperaturen des reduzierten und des regenerierten Katalysators $S_{12}-Pd_1Ag_1+20\%$ verglichen mit einem Referenzkatalysator**99**
- Abb. 78:** Langzeittestungen über 22 Tage; Selektivitäten zu Ethen des reduzierten bzw. regenerierten Katalysators $S_{12}-Pd_1Ag_1+20\%$ sowie dem Referenzkatalysator**100**
- Abb. 79:** Langzeittestungen über 22 Tage; Arbeitstemperaturen des reduzierten bzw. regenerierten Katalysators $S_{12}-Pd_1Ag_1+20\%$ sowie dem Referenzkatalysator**101**
- Abb. 80:** Laufzeitabhängige Massezunahme bzw. Grünölbildung der vier Katalysatortypen in der katalytischen Testung**102**
- Abb. 81:** Grundlegendes Phasenverhalten (links) legierter und (rechts) unlegierter Palladium-Silber-Nanopartikel bei oxidativer, reduktiver und inerte Nachbehandlung; mitberücksichtigte Quellen^[37, 52, 78, 83]**104**
- Abb. 82:** Phasenverhalten von Palladium-Silber-Nanopartikeln nach verschiedenen thermischen Nachbehandlungen und nach katalytischer Testung; (1) in situ Reduktion bei 100 °C 1 h in H₂ (BTRS); (2) simulierte Regeneration; (3) ex situ Reduktion bei 150 °C 5 h in H₂; (4) selektive Hydrierung von Acetylen (Versuchsgas); (5) reale Regeneration**105**

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung des Versuchsgases der katalytischen Testung.....**49**

Tabelle 2: Palladium- und Silbermassenanteile der bimetallichen Nanopartikel**69**

Tabelle 3: Masseverlust des unkalzinierten Katalysators *S01-Pd₁Ag₁-Std* nach dem Kalzinieren bei verschiedenen Temperaturen**78**

Tabelle 4: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem Pd:Ag-Verhältnis aus Kapitel 4.1.1. **123**

Tabelle 5: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem Pd:Ag-Metallgehalt aus Kapitel 4.1.2.**123**

Tabelle 6: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertes SDS-Konzentration bei der Präparation aus Kapitel 4.1.3..... **123**

Tabelle 7: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertes Temperatur und Dauer des Erhitzens bei der Präparation der Nanopartikeldispersion aus den Kapiteln 4.1.4 und 4.1.5. **123**

Tabelle 8: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertes Tränkvolumen bei der Präparation aus Kapitel 4.2.1. **124**

Tabelle 9: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertes pH-Wert bei der Präparation aus Kapitel 4.2.2. **124**

Tabelle 10: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren aus der selektiven Abscheidung aus überstehender Tränklösung aus Kapitel 4.2.3 **124**

Tabelle 11: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Trocknungsbedingungen aus Kapitel 4.3.1. **125**

Tabelle 12: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Kalzinierungsbedingungen aus Kapitel 4.3.2. **125**

Tabelle 13: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit reduktiver Nachbehandlung aus Kapitel 4.3.3. **125**

Tabelle 14: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit inerte Nachbehandlung aus Kapitel 4.3.4 **126**

Tabelle 15: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren für die katalytische Testung in Laborreaktoren aus Kapitel 4.5. **126**

Anhang A – Katalysatorenübersicht

A 1 Präparation einer bimetallischen Nanopartikeldispersion

Tabelle 4: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem Pd:Ag-Verhältnis aus Kapitel 4.1.1.

Katalysator	Pd:Ag-Verhältnis [mol:mol]	Pd	Ag		CO _{chem}
		[Ma.-%]	[Ma.-%]	[g _{AgNO₃}]	[μmol/g _{Kat}]
S02-Pd ₁	1:0	0,035	0,000	0,000	0,41
S03-Pd ₁ Ag _{0,1}	1:0,1	0,035	0,004	0,011	0,46
S04-Pd ₁ Ag _{0,25}	1:0,25	0,035	0,009	0,028	0,49
S05-Pd ₁ Ag _{0,5}	1:0,5	0,035	0,018	0,056	0,54
S06-Pd ₁ Ag _{0,75}	1:0,75	0,035	0,027	0,084	0,42
S01-Pd ₁ Ag ₁ -Std	1:1	0,035	0,036	0,112	0,30
S07-Pd ₁ Ag _{1,25}	1:1,25	0,035	0,044	0,140	0,28
S08-Pd ₁ Ag _{1,5}	1:1,5	0,035	0,053	0,168	0,23
S09-Pd ₁ Ag ₂	1:2	0,035	0,071	0,224	0,09
S10-Pd ₁ Ag ₃	1:3	0,035	0,107	0,336	0,11
S11-Pd ₁ Ag ₅	1:5	0,035	0,178	0,560	0,13

Tabelle 5: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem Pd:Ag-Metallgehalt aus Kapitel 4.1.2.

Katalysator	Pd:Ag-Verhältnis [mol:mol]	Pd	Ag		
		[Ma.-%]	[g _{Pd-Lsg.}]	[Ma.-%]	[g _{AgNO₃}]
S01-Pd ₁ Ag ₁ -Std	1:1	0,035	0,709	0,036	0,112
S12-Pd ₁ Ag ₁ +20%	1:1	0,042	0,851	0,043	0,134
S13-Pd ₁ Ag ₁ +50%	1:1	0,053	1,064	0,053	0,168
S14-Pd ₁ Ag ₁ +100%	1:1	0,070	1,418	0,071	0,224

Tabelle 6: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem SDS-Konzentration bei der Präparation aus Kapitel 4.1.3.

Katalysator	Natriumdodecylsulfat / SDS		Relativ zum Standard	Molares Verhältnis SDS zu Pd:Ag
	[mol/l]	[g]		
S15-SDS/4	0,025	0,541	-75%	1,4
S16-SDS/2	0,050	1,082	-50%	2,9
S01-Pd ₁ Ag ₁ -Std	0,100	2,163	0	5,7
S17-SDS*2	0,200	4,326	+100%	11,4
S18-SDS*4	0,400	8,652	+300%	22,8

Tabelle 7: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem Temperatur und Dauer des Erhitzens bei der Präparation der Nanopartikeldispersion aus den Kapiteln 4.1.4 und 4.1.5.

Katalysator	Dauer des Erhitzens	Temperatur
	[h]	[°C]
S19-70°C-2h	2	70
S20-70°C-3,5h	3,5	70
S21-70°C-6,5h	6,5	70
S22-70°C-8h	8	70

Anhang A – Katalysatorenübersicht

Katalysator	Dauer des Erhitzens	Temperatur des Erhitzens
	[h]	[°C]
<i>S23-60°C-5h</i>	5	60
<i>S24-65°C-5h</i>	5	65
<i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>	5	70
<i>S25-75°C-5h</i>	5	75
<i>S26-80°C-5h</i>	5	80
<i>S27-90°C-5h</i>	5	90

A 2 Tränkung der Dispersion auf poröse Formkörper

Tabelle 8: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem Tränkvolumen bei der Präparation aus Kapitel 4.2.1.

Katalysator	Wasserporenvolumen WPV	Tränkvolumen / 200 g T5-Al ₂ O ₃
	[%]	[ml]
<i>S28-WPV50%</i>	50	50
<i>S29-WPV75%</i>	75	75
<i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>	100	100

Tabelle 9: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit variiertem pH-Wert bei der Präparation aus Kapitel 4.2.2.

Katalysator	pH-Wert der Tränklösung	Eingestellt mit
<i>S30-pH2</i>	2	2 M HNO ₃
<i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>	2,2	-
<i>S31-pH4</i>	4	1 M NaOH
<i>S32-pH6</i>	6	1 M NaOH
<i>S33-pH8</i>	8	1 M NaOH

Tabelle 10: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren aus der selektiven Abscheidung aus überstehender Tränklösung aus Kapitel 4.2.3

Katalysator	Natriumdodecylsulfat / SDS		Molares Verhältnis Dodecanol zu Pd:Ag
	[mol/l]	[g]	
<i>S34-SDS_{0,025}</i>	0,025	0,541	1,4
<i>S35-SDS_{0,050}</i>	0,050	1,082	2,9
<i>S36-SDS_{0,075}</i>	0,075	1,622	4,3
<i>S37-SDS_{0,100}</i>	0,100	2,163	5,7
<i>S38-SDS_{0,200}</i>	0,200	4,326	11,4

Anhang A – Katalysatorenübersicht

A 3 Thermische Nachbehandlung des Trärgutes

Tabelle 11: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Trocknungsbedingungen aus Kapitel 4.3.1.

Katalysator	PE-Trommel		Trockenschrank	
	Temperatur der Heißluft [°C]	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Zeit [h]
S39-T60TS	-	-	60	4
S40-T100TR	100	2	-	-
S41-T120TS	-	-	120	2
S42-T150TR	150	1,5	-	-
S01-Pd ₁ Ag ₁ -Std	150	0,5	120	2
S43-T180TS	-	-	180	2
S44-T200TR	200	1,5	-	-
S45-T250TR	250	1	-	-

Tabelle 12: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Kalzinierungsbedingungen aus Kapitel 4.3.2.

Katalysator	Kalzinierung			Reaktor
	Gas	Zeit [h]	Temperatur [°C]	
S46-Blech _{Monolage}	Umluft	3	450	Muffelofen
S47-Blech _{abgedeckt}	Umluft	3	450	Muffelofen
S48-Gitter _{Monolage}	Umluft	3	450	Muffelofen
S49-Gitter _{Schüttung}	Umluft	3	450	Muffelofen
S50-Schale _{Schüttung}	Umluft	3	450	Muffelofen
S51-Reaktor _{10l/h}	10 l/h Luft	3	450	Glasreaktor
S52-Reaktor _{90l/h}	90 l/h Luft	3	450	Glasreaktor
S53-Pd ₁ Ag _{0,5} -Z250	Umluft	3	250	Muffelofen
S54-Pd ₁ Ag _{0,5} -Z350	Umluft	3	350	Muffelofen
S55-Pd ₁ Ag _{0,5} -Z400	Umluft	3	400	Muffelofen
S05-Pd ₁ Ag _{0,5}	Umluft	3	450	Muffelofen
S56-Pd ₁ Ag _{0,5} -Z350 _R	50 l/h Luft	3	350	Glasreaktor
S57-Pd ₁ Ag _{0,5} -Z450 _R	50 l/h Luft	3	450	Glasreaktor

Tabelle 13: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit reduktiver Nachbehandlung aus Kapitel 4.3.3.

Katalysator	Reduktion		
	Gas	Zeit [h]	Temperatur [°C]
S05-Pd ₁ Ag _{0,5}	-	-	-
S58-Pd ₁ Ag _{0,5} -R50	50 l/h H ₂	3	50
S59-Pd ₁ Ag _{0,5} -R150	50 l/h H ₂	3	150
S60-Pd ₁ Ag _{0,5} -R250	50 l/h H ₂	3	250
S61-Pd ₁ Ag _{0,5} -R450	50 l/h H ₂	3	450

Anhang A – Katalysatorenübersicht

Tabelle 14: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren mit inerte Nachbehandlung aus Kapitel 4.3.4

Katalysator	Kalzinierung und inerte Glühung			Reaktor
	Gas	Zeit [h]	Temperatur [°C]	
<i>S56-Pd₁Ag_{0,5}-Z350_R</i>	50 l/h Luft	3	350	Glasreaktor
<i>S62-Pd₁Ag_{0,5}-Z350_R/N450</i>	50 l/h Luft	3	350	Glasreaktor
	50 l/h N ₂	3	450	Glasreaktor
<i>S57-Pd₁Ag_{0,5}-Z450_R</i>	50 l/h Luft	3	450	Glasreaktor
<i>S63-Pd₁Ag_{0,5}-Z450_R/N450</i>	50 l/h Luft	3	450	Glasreaktor
	50 l/h N ₂	3	450	Glasreaktor
<i>S54-Pd₁Ag_{0,5}-Z350</i>	Umluft	3	350	Muffelofen

A 4 Katalytische Testung

Tabelle 15: Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren für die katalytische Testung in Laborreaktoren aus Kapitel 4.5.

Katalysator
4.5.1. Katalysatortyp 1 – Oxidierter Katalysator
<i>Referenzkatalysator</i>
<i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>
<i>S64-Pd₁Ag_{1,17}</i>
<i>S65-Pd₁Ag_{1,33}</i>
<i>S08-Pd₁Ag_{1,5}</i>
<i>S09-Pd₁Ag₂</i>
4.5.2. Katalysatortyp 2 – Regeneration eines gebrauchten Katalysators
<i>Referenzkatalysator</i>
<i>S01-Pd₁Ag₁-Std</i>
<i>S01-Pd₁Ag₁-Std-regeneriert</i>
<i>S65-Pd₁Ag_{1,33}</i>
<i>S65-Pd₁Ag_{1,33}-regeneriert</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%-regeneriert</i>
4.5.3. Katalysatortyp 3 – simulierte Regeneration eines frischen Katalysators
<i>Referenzkatalysator</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%-regeneriert</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%-simul.regen.</i>
4.5.4. Katalysatortyp 4 – Reduzierter Katalysator
<i>Referenzkatalysator</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%-regeneriert</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%-reduziert</i>
4.5.5. Katalytische Langzeittestungen
<i>Referenzkatalysator</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%-reduziert</i>
<i>S12-Pd₁Ag₁+20%-red.regen.</i>

Lebenslauf

Name	Sven Scholz
Geboren	am 23.10.1989 in Elsterwerda
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Beruflicher Werdegang

seit 01/2015	Forscher – Heterogene Katalyse Shell Catalysts & Technologies Leuna GmbH, Leuna
10/2008 – 10/2014	studentische Hilfskraft / Forschung und Entwicklung DOMO Caproleuna GmbH, Leuna

Akademische Ausbildung

01/2015 – 06/2021	Promotion im Fachbereich Chemie Professur: Technische Chemie II, Heterogene Katalyse, Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale)
10/2012 – 10/2014	Studiengang: Chemie Abschluss: Master of Science (M.Sc.) Vertiefung: Technische Chemie Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale)
10/2009 – 09/2012	Studiengang: Chemie Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale)

Schulische Ausbildung und Wehrdienst

01/2009 – 09/2009	Grundwehrdienst im Sanitätsdienst der Bundeswehr
08/1996 – 07/2008	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Ort, Datum

Sven Scholz

Veröffentlichungen

Einige Teile dieser Dissertation wurden bereits veröffentlicht.

Patente

T. Herzfeld, A. Klemt, S. Scholz, *A BIMETALLIC NANOPARTICLE-BASED CATALYST, ITS USE IN SELECTIVE HYDROGENATION, AND A METHOD OF MAKING THE CATALYST*, WO 2020/150354 A1, **2020**.

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Aufklärung von Struktur-Eigenschaftswechselwirkungen von nanopartikelbasierenden Pd-Ag-Katalysatoren bei der selektiven Hydrierung von Acetylen“ selbstständig und ohne unzulässige Hilfe von Dritten erbracht habe. Ich habe nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel benutzt sowie sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Hiermit erkläre ich, dass ich zuvor noch keinen Promotionsversuch unternommen habe. Diese Dissertation hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Fakultät vorgelegen.

Ort, Datum

Sven Scholz