

**Kombinatorische Untersuchungen
zur heterogen katalysierten Methanolsynthese
an palladiumhaltigen Mischoxiden**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von
Michael Reiser

Saarbrücken
2011

Tag des Kolloquiums:	07.11.2011
Dekan:	Prof. Dr. W. F. Maier
Berichterstatter:	Prof. Dr. W. F. Maier Prof. Dr. G. Wenz
Vorsitz:	Prof. Dr. J. Jauch
Akad. Mitarbeiter:	Dr. B. Morgenstern

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2007 bis Februar 2011 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt daher Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, sowie für seine Hilfe und sein reges Interesse an den Fortschritten dieser Arbeit.

Desweiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Wenz für die Übernahme des Koreferates bedanken.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe für die große Hilfe bei der Durchführung und Interpretation zahlreicher XRD-Messungen danken. Herrn Jörg Schmauch danke ich für die Durchführung der SEM- und TEM-Untersuchungen sowie Herrn Christof Thome und Herrn Dr. Stefan Sticher für die Hilfe bei den Physisorptionsmessungen.

Mein Dank gilt Herrn Rudolf Richter und Herrn Joachim Kriesamer, deren Hilfe beim Reaktoraufbau maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Ebenso möchte ich mich bei Frau Heike Höltzen für die große Unterstützung bei allen analytischen Fragestellungen danken.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima, für die Hilfe bei Fragen und Problemen und ihre Diskussionsbereitschaft sowie all die Unternehmungen abseits der Chemie.

Ich danke Alex, Esther, Maria, Rainer, Simone und Ulrike für ihre Freundschaft und die tolle Zeit. Alex, Andreas und Martin danke ich für die leider viel zu wenigen Stunden, in denen ich mit euch musizieren durfte.

Ganz besonders möchte ich meinem Vater, Dr. Michael Reiser, für die wertvollen Diskussionen und die große Unterstützung bei der Korrektur der Rohfassung dieser Arbeit danken. Meiner ganzen Familie danke ich für ihre liebevolle Unterstützung während der letzten Jahre.

Dir, Beate, danke ich für die grenzenlose Geduld, die du immer wieder mit mir hast. Es ist schön, dass du da bist.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige palladiumhaltige Mischoxide über den Sol-Gel-Prozess synthetisiert und in einer kombinatorischen Studie auf ihre katalytischen Eigenschaften für die Methanolsynthese getestet. Über die entwickelte Syntheseroute konnten amorphe, homogene palladiumhaltige Mischoxide mit hohen spezifischen Oberflächen und großen Porenvolumina über einen großen Zusammensetzungsbereich synthetisiert werden.

Für die kombinatorischen Untersuchungen wurde ein Mikroreaktor verwendet, der eine automatisierte sequenzielle Testung von bis zu 10 Katalysatoren bei 235 °C und 30 bar erlaubte. In insgesamt 4 Generationen wurden etwa 100 verschiedene Katalysatoren Methanolsyntheseaktivität getestet, wobei Pd₅Ti₉₅, Pd₅Y₁₀Zr₈₅ und Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ als vielversprechende neuartige Katalysatoren identifiziert wurden. Obwohl die unerwünschte Methanbildung mit steigender Temperatur stark zunahm, konnten mit diesen Katalysatoren bei 235 °C und 30 bar Methanolausbeuten erzielt werden, die jene von vergleichbaren geträgerten Katalysatoren weit übertrafen. Wenngleich die Aktivitäten der neuen Katalysatoren nicht an die technischer Cu-Katalysatoren heranreichten, sind Anwendungen im Zusammenhang alternativer Synthesegasquellen wie Biogas denkbar, welche große Herausforderungen an die Schwefeltoleranz der Katalysatoren stellen.

Abstract

Novel Palladium containing mixed oxides were prepared by the sol-gel method and, in a combinatorial approach. Screened for their catalytic activity in methanol synthesis. The developed synthesis strategy allowed for the preparation of amorphous, homogeneous mixed oxides with high specific surface areas and large pore volumes for a large number of element combinations and compositions.

For the screening a microstructured reactor was used, which allowed for the automated sequential testing of up to 10 catalysts at 235 °C and 30 bar. In 4 generations about 100 catalysts were screened with Pd₅Ti₉₅, Pd₅Y₁₀Zr₈₅, and Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ being promising novel methanol synthesis catalysts. Although the undesired methanation reaction became dominant at high temperatures, the methanol yields of these catalysts at 235 °C exceeded by far those of comparable supported catalysts. Even if the catalytic activities of the novel catalysts could not compare to those of industrial Cu-catalysts, possible applications could arise from the growing demand for renewable syngas feedstocks, posing a challenge to the sulfur tolerance to the applied catalysts.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Methanolsynthese	1
1.1.1	Thermodynamische Betrachtungen zur Methanolsynthese	3
1.1.2	Das Katalysatorsystem Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	5
1.1.3	Palladium basierte Katalysatoren für die Methanolsynthese	6
1.2	Mikrostrukturreaktoren und ihre Anwendungen in der heterogenen Katalyse	10
1.3	Kombinatorische und Hochdurchsatzverfahren in der heterogenen Katalyse	14
1.3.1	Die Methodologie der kombinatorischen Forschung	15
1.3.2	Kombinatorische Untersuchungen zur Methanolsynthese	19
1.3.3	Ausgewählte Hochdurchsatzanwendungen von Mikroreaktoren	20
1.4	Der Sol-Gel-Prozess	21
1.5	Zielsetzung	23
2	Ergebnisse und Diskussion	25
2.1	Entwicklung einer Sol-Gel-Route für die Synthese homogener Palladium- Mischoxide	25
2.1.1	Untersuchungen zur Löslichkeit von Palladium(II)-acetat	26
2.1.2	Untersuchungen zur Propionsäuresynthese	27
2.1.3	Untersuchungen zur Polymersynthese	28
2.1.4	Untersuchungen zur Diacetylsynthese	31
2.1.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung zu den Synthesemethoden	32
2.2	Übersicht über die Versuchsaufbauten	34
2.2.1	Detaillierte Beschreibung des Messaufbaus	34
2.2.2	Kalibrierung und Quantifizierung	42
2.2.3	Wahl der optimalen Parameter für die konventionellen Tests	43
2.3	Kombinatorische Entwicklung neuartiger Niederdruckkatalysatoren für die Methanolsynthese	43
2.3.1	Vorgehensweise bei der kombinatorischen Studie	43
2.3.2	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 1. Kata- lysatorgeneration	46
2.3.3	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 2. Kata- lysatorgeneration	49
2.3.4	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 3. Kata- lysatorgeneration	54

2.3.5	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 4. Katalysatorgeneration	56
2.3.6	Diskussion und Einordnung der Ergebnisse der kombinatorischen Studie	57
2.3.7	Erkenntnisse zur Screeningmethode	59
2.4	Die Charakterisierung ausgewählter Palladium-basierter Mischoxide . . .	61
2.4.1	Zusammenfassung der Reaktivitäten	61
2.4.2	Physisorptionsuntersuchungen an ausgewählten Katalysatoren . .	64
2.4.3	Charakterisierung der präparierten und aktivierten Materialien mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	67
2.4.4	Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen ausgewählter Katalysatoren	72
2.4.5	Untersuchungen auf Limitierung der Methanolsynthese durch Stoffübergang und Porendiffusion	74
2.5	Palladium imprägnierte Core-Shell-Partikel	76
3	Zusammenfassung und Ausblick	81
4	Experimenteller Teil	84
4.1	Herstellung der Katalysatoren	84
4.1.1	Imprägnierung	84
4.1.2	Sol-Gel-Methoden	84
4.1.3	Materialsynthese über die Polymerroute	86
4.1.4	Synthese der Core-Shell-Materialien	87
4.1.5	Beschichtung der Mikrokanalplatten	88
4.2	Katalysator-Testung	88
4.2.1	Katalysator-Screening	88
4.2.2	Konventionelle Katalysatortestung	89
4.2.3	Bestimmung der Gaskonzentrationen mittels Gaschromatographie	89
4.3	Charakterisierung	91
4.3.1	Aktivierung der Materialien	91
4.3.2	Sorptionsmethoden	91
4.3.3	Elektronenmikroskopische Methoden	92
4.3.4	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	92
4.3.5	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	92
	Literatur	94
	Abbildungsverzeichnis	111
	Tabellenverzeichnis	113

A	Anhang	116
A.1	Kalibrierung	116
A.2	Ergebnisse der XRD-Untersuchungen	118
A.3	Liste der verwendeten Geräte	119
A.4	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien	120

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Methanolsynthese

Mit einem Bedarf von 42 Millionen Tonnen im Jahr 2009 ist Methanol eine der bedeutendsten Grundchemikalien der chemischen Industrie und findet unter Anderem in der Synthese anderer Grundchemikalien wie Formaldehyd, Methyl-tertiär-butylether und Essigsäure Verwendung [1]. Die Methanolsynthese erfolgt großtechnisch aus Synthesegas, einer Mischung von CO, CO₂ und H₂, und zählt zu den ältesten und ausgereiftesten großtechnischen chemischen Verfahren. Beim in den 1920er Jahren von der BASF entwickelten Verfahren wird Synthesegas an einem ZnO-Cr₂O₃-Katalysator umgesetzt [2, 3]. Um ausreichend große Methanolausbeuten zu erzielen, waren für diesen Prozess hohe Temperaturen von 300 - 360 °C und große Drücke von 150 - 250 bar notwendig [4]. Bereits in den 1930er Jahren erkannte man die außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften von Cu [5], durch deren Verwendung die Methanolsynthese bei milderer Temperatur- und Druckbedingungen möglich wurde. Der technischen Einführung von Cu-Katalysatoren stand zunächst jedoch die hohe Empfindlichkeit von Cu gegenüber kleinsten Mengen von Cl- oder S-haltigen Verunreinigungen im Synthesegas entgegen. Erst durch den Wechsel der Rohstoffbasis von Kohle zu Erdöl und dank effizienterer Aufreinigungsverfahren gelang ICI in den 1960er Jahren die Einführung des sogenannten Niederdruckverfahrens für die Methanolsynthese, welches unter Verwendung eines Cu/ZnO-Al₂O₃-Katalysators bei deutlich geringeren Prozessdrücken von 35 - 55 bar und Temperaturen von 200 - 300 °C durchgeführt wird [6, 7]. Heutige technische Verfahren beruhen fast ausschließlich auf dem Niederdruckverfahren und unterscheiden sich im Wesentlichen nur in der Zusammensetzung der Katalysatoren.

Ein seit einigen Jahren verfolgtes Konzept ist das der sogenannten Methanolwirtschaft, bei der Methanol die zukünftige Energie- und Rohstoffbasis bilden soll [8, 9]. Unter dem Eindruck der in naher Zukunft drohenden Energieverknappung angesichts der Neigender Vorräte fossiler Energieträger sowie der politischen Instabilität in den bedeu-

tenden Förderländern ist die Idee einer Energiewirtschaft auf Basis heimischer, regenerativer Kohlenstoffquellen eine ernstzunehmende Alternative. Einen prominenten Fürsprecher findet die Methanolwirtschaft in dem Nobelpreisträger George A. Olah, der sich in seinem Buch *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* ausführlich mit diesem Thema auseinandersetzt [10]. Es gibt einige Gründe, die für Methanol als Energieträger sprechen: Es verfügt über eine hohe volumenbezogene Energiedichte und kann über die Stufe von Synthesegas aus regenerativen Kohlenstoffquellen gewonnen werden. Da es bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssig ist, kann die bestehende Verteilinfrastruktur fossiler Energieträger problemlos in eine zukünftige Methanolwirtschaft integriert werden.

Im Kraftstoffsektor findet Methanol bereits heute breite Anwendung. So ist neben der Zumischung zu Benzin besonders die Herstellung von Biodiesel durch die Umesterung von Pflanzenölen von Bedeutung. Darüber hinaus sind über Methanol auch vollsynthetische Kraftstoffe zugänglich. So lassen sich über den MTG-Prozess (methanol-to-gasoline) Ottokraftstoffe mit hoher Oktanzahl darstellen. Dimethylether hingegen ist mit einer Cetanzahl von 50 - 60 als alternativer Dieselmotorkraftstoff von Interesse.

In der Methanolwirtschaft soll Methanol neben der Energiebasis auch die Grundlage der industriellen organischen Chemie bilden. Über Aufbauprozesse wie „methanol-to-gasoline“ und „methanol-to-olefins“ sind Naphtha-ähnliche Kohlenwasserstoffgemische zugänglich, welche heute die Hauptrohstoffbasis der chemischen Industrie bilden.

Für eine nachhaltige Methanolwirtschaft ist eine geschlossene Kohlenstoffbilanz notwendig, was Olah zufolge erreicht werden soll, indem in einer Übergangsphase zunächst das in die Atmosphäre emittierte CO_2 chemisch als Methanol fixiert wird um schließlich zu einer rein auf Biomasse aufbauenden Synthesegaserzeugung zu gelangen. Im Sinne der Nachhaltigkeit sollte die Entwicklung außerdem in Richtung einer dezentralen Methanolverzeugung gehen, um die Transportwege zwischen Biomasseerzeugung und Methanolabnehmer so kurz wie möglich zu halten. So wäre es denkbar, die Methanolsynthese mit der Biogaserzeugung zu koppeln. Da Biogas bisweilen hohe Konzentrationen schwefelhaltiger Verunreinigungen enthalten kann [11], würde der Einsatz von Cu-Katalysatoren eine aufwändige Aufreinigung des Biogases erforderlich machen. Eine interessante Alternative stellen in diesem Kontext Pd-Katalysatoren dar, die gegenüber Cu-Katalysatoren über eine deutlich erhöhte Schwefelresistenz verfügen und somit auch flexibler gegenüber natürlich bedingten Schwankungen des Schwefelgehaltes sind.

1.1.1 Thermodynamische Betrachtungen zur Methanolsynthese

Die Umsetzung von CO mit H₂ zu Methanol ist eine leicht exotherme, reversible Reaktion, die bei 25 °C und Normaldruck nicht durch das thermodynamische Gleichgewicht eingeschränkt ist.



Da bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist und konventionelle Katalysatoren die Reaktion erst bei erhöhten Temperaturen katalysieren, wird die Methanolsynthese in der Regel bei Temperaturen um 200 °C durchgeführt. Aufgrund der Exothermie der Reaktion verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Eduktseite. Da die Reaktion unter Volumenkontraktion verläuft, kann das thermodynamische Gleichgewicht aber durch eine Erhöhung des Drucks zugunsten der Methanolbildung verschoben werden, wie aus Abbildung 1.1 ersichtlich wird. Alle thermodynamischen Rechnungen wurden mit der lizenzfreien Software KOMPLEX der Hochschule Merseburg durchgeführt [12].

Die Synthesegaschemie ist komplex und umfasst neben der Methanolsynthese, die Methanisierung sowie ein Netzwerk von Aufbaureaktionen wie der Fischer-Tropsch-Synthese oder die Bildung höherer Oxygenate [13]. Aus diesem Grunde ist die Kontrolle der Selektivität für die Methanolsynthese von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 1.2 sind die Änderungen der freien Enthalpie für ausgewählte Produkte der CO-Hydrierung dargestellt. Da die Methanisierung sowie die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe gegenüber der Methanolbildung thermodynamisch begünstigt sind, beruht die Selektivität von Methanolsynthesekatalysatoren auf einer kinetischen Kontrolle der Oberflächenreaktionen, die zu höheren Kohlenwasserstoffen und Methan führen.

Die Selektivität technischer Methanolsynthesekatalysatoren ist außerdem stark von der Zusammensetzung des Synthesegases abhängig. So enthält das in der technischen Synthese verwendete Synthesegas zusätzlich CO₂, wodurch die Bildung der Nebenprodukte deutlich gesenkt wird. Die Bildung höherer Oxygenate wird dabei durch die Anwesenheit von H₂O gehemmt, welches durch die Umsetzung von CO₂ zu Methanol (1.2) sowie über

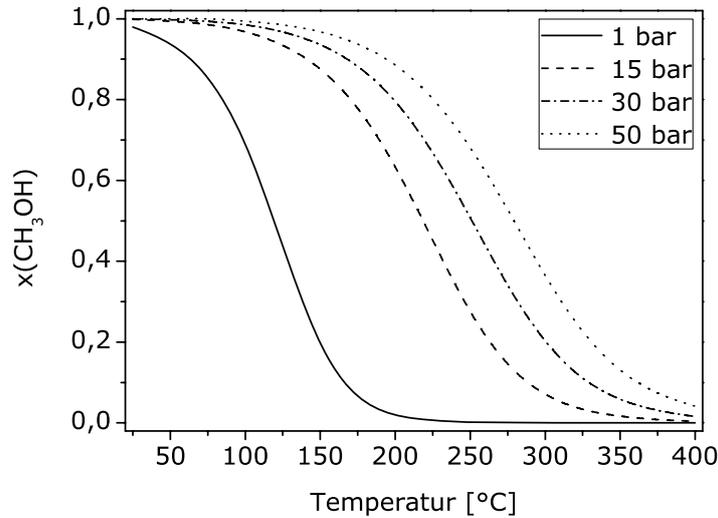


Abbildung 1.1: Druckabhängigkeit der Konzentration von Methanol im Gleichgewicht mit CO und H₂ (Anfangszusammensetzung: CO/H₂ = 33/67).

das Wassergasgleichgewicht (1.3) entsteht [4].



Die Beantwortung der Frage, welches der Kohlenstoffoxide die Hauptkohlenstoffquelle für Methanol ist, ist schwierig. Da CO und CO₂ über das Wassergasgleichgewicht gemäß Gleichung 1.3 ineinander umgewandelt werden können, liefern kinetische Untersuchungen keine eindeutige Antwort. Anhand kinetischer Untersuchungen mit radioaktiv markierten Kohlenstoffoxiden schlussfolgerten Rosovskii et al., dass Methanol ausschließlich über CO₂ gebildet wird [14, 15]. Trotz dieser Ergebnisse wurde aber weiterhin davon ausgegangen, dass CO das eigentliche Edukt der Methanolsynthese ist, während die Rolle von CO₂ lediglich darin besteht, die Oxidationsstufe von Cu einzustellen [16]. Erst seit der Bestätigung der Ergebnisse von Rosovskii et al. durch die Gruppe von Chinchen, wird allgemein akzeptiert, dass die Methanolsynthese über die Hydrierung von CO₂ verläuft, welches fortlaufend über das Wassergasgleichgewicht aus CO nachgebildet wird [17].

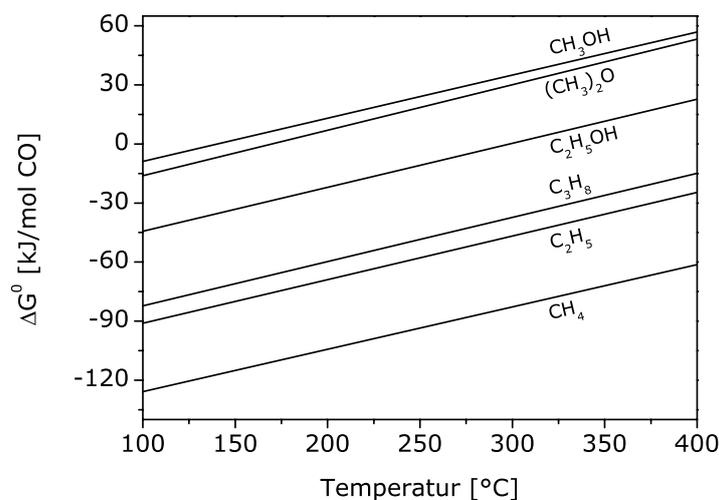


Abbildung 1.2: Änderungen der freien Enthalpie ΔG für einige CO-Hydrierungsreaktionen. Druck: 1 bar.

1.1.2 Das Katalysatorsystem Cu-ZnO-Al₂O₃

Seit der Einführung des Niederdruckverfahrens dominieren Cu-Katalysatoren die Methanolproduktion [18]. Die Frage nach der Natur des aktiven Zentrums ist bis heute nicht zweifelsfrei geklärt. Klier et al. postulierten, dass Cu^+ die aktive Spezies für die Methanolsynthese sei, wobei ZnO die Ausbildung der aktiven Zentren unterstütze und sie stabilisiere [16]. Diese Theorie wurde durch die Arbeiten von Sheffer et al. unterstützt, die einen Zusammenhang zwischen der Cu^+ -Konzentration und der Katalysatoraktivität nachwiesen [19]. Es gibt allerdings Zweifel an dieser Theorie, da in anderen Studien das Vorhandensein kationischer Cu-Zentren unter Reaktionsbedingungen nicht bestätigt werden konnte [20]. Ein anderes Modell zur Natur des aktiven Zentrums entwickelten Chinchin et al., die mittels N_2O -Frontalchromatographie die Oberflächenbelegung von Cu mit Sauerstoff in Abhängigkeit vom CO_2/CO -Verhältnis untersuchten. Aus ihren Ergebnissen schlossen sie, dass die Cu-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen eine hohe Sauerstoff-Belegung aufwies, wodurch die Wechselwirkung zwischen CO_2 und Cu verstärkt und in der Folge die Methanolsynthese beschleunigt wurde [21, 22]. Gemäß diesem Modell adsorbiert CO_2 in Form von Carbonaten, welche dann schrittweise hydriert werden. Bei dieser Reaktion wird ein Sauerstoff-Oberflächenatom erzeugt, welches von CO abgefangen wird. Diese Theorie konnte jedoch von Muhler et al. widerlegt werden. Sie

konnten nachweisen, dass die von Chinchin zur Bestimmung der Metalloberfläche verwendete Methode ungeeignet war, da sie die Cu-Oberfläche irreversibel veränderte [23]. In CO-Pulsexperimenten wiesen sie nach, dass die Cu-Oberfläche unter Methanolsynthesebedingungen sauerstofffrei war.

Die Rolle von ZnO als Promotor für Cu-Katalysatoren ist mittlerweile unbestritten. Neben der Dispersion und Stabilisierung der Cu-Oberfläche wirkt es vor allem als Fänger von Katalysatorgiften wie Schwefel, wodurch die Lebensdauer des Katalysators erhöht wird [24]. Darüber hinaus verringert ZnO die Azidität von Al₂O₃ und verhindert so die Kondensation von Methanol zu Dimethylether.

Da das Cu-Zn-System ein ausgereiftes und hochoptimiertes Katalysatorsystem darstellt, konzentriert sich die Forschung auf dem Gebiet der heterogenen Methanolsynthese fast ausschließlich auf die Verbesserung von Cu-Katalysatoren. Ziel der derzeitigen Forschung ist vor allem die Optimierung der Synthese [25–27], sowie Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus [28–31]. Eine weniger beachtete Klasse von Heterogenkatalysatoren für die Methanolsynthese stellen Pd-basierte Katalysatoren dar. Die Aktivitäten dieser Materialien liegen in der Regel weit unter der von Cu/ZnO/Al₂O₃. Aufgrund ihrer höheren Schwefeltoleranz könnten diese Katalysatoren aber im Kontext einer dezentralen Methanolerzeugung auf Basis nachwachsender Rohstoffe eine gewisse Bedeutung erlangen.

1.1.3 Palladium basierte Katalysatoren für die Methanolsynthese

Die Metalle der Gruppe VIII sind für ihre katalytische Wirkung in der CO-Hydrierung bekannt. Vannice et al. zeigten, dass bei 275 °C γ -Al₂O₃ geträgerte Gruppe VIII-Metalle und 1 atm Druck fast ausschließlich Methanisierung stattfindet [32, 33]. Dass neben Methan kein Methanol gebildet wurde war nicht überraschend, da in dem betrachteten Druck-Temperatur-Bereich das thermodynamische Gleichgewicht der Methanolsynthese vollständig auf Seiten von CO und H₂ liegt. Bei erhöhten Drücken allerdings, bei denen die Methanolsynthese thermodynamisch begünstigt ist, unterscheiden sich die Gruppe VIII-Metalle in ihrem Selektivitätsverhalten: Poutsma et al. berichteten 1978 erstmals, dass Pd/SiO₂, Pt/SiO₂ und Ir/SiO₂ bei 295 °C und 12 bar CO mit Selektivitäten von über 98 % zu Methanol hydrierten, während an Ni/SiO₂ unter den gleichen Bedingungen ausschließlich Methan und Kohlenwasserstoffe gebildet wurden [34]. Dieses Verhalten führten die Autoren auf das Unvermögen von Pd, Pt und Ir zurück, adsorbiertes CO zu

dissoziieren.

Pd-Katalysatoren liegen zumeist in geträgerter Form vor, wobei die Wahl des Trägers einen entscheidenden Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat. Ryndin et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Träger auf die katalytischen Eigenschaften [35]. Durch die Umsetzung von bis- π -Allylpalladium mit den Hydroxylfunktionen der Trägeroberfläche erreichten sie eine hohe Metalldispersion. Die so hergestellten Katalysatoren waren deutlich aktiver als vergleichbare über konventionelle Imprägnierung synthetisierte Katalysatoren. Bei 250 °C und 10 atm ergab sich folgende Reihenfolge für den CO-Umsatz ($H_2/CO = 3$): $ZrO_2 > La_2O_3 > ZnO > TiO_2 > MgO \approx Al_2O_3 \approx SiO_2$. Eine andere Reihenfolge ergab sich für die Methanolsekktivität: $ZnO > La_2O_3 > MgO \approx SiO_2 \gg ZrO_2 \gg TiO_2 > Al_2O_3$. Für alle Träger bis einschließlich SiO_2 lag die Selektivität dabei oberhalb von 90 %. Mit Selektivitäten von 42 % bzw. 22 % zeigten Pd/ TiO_2 und Pd/ ZrO_2 deutliche Methanisierungsaktivitäten. Bei Pd/ Al_2O_3 hingegen war die Kondensation von Methanol zu Dimethylether (DME) der Grund für die schlechte Selektivität. Die generell hohe Aktivität wurde auf die hohe Palladiumdispersion zurückgeführt, während die sauren Eigenschaften von ZrO_2 und TiO_2 als Grund für die verminderte Methanol-Selektivität angeführt wurden. Diese Ergebnisse wurden von Fajula et al. bestätigt, die anhand verschiedener SiO_2 -Träger zeigten, dass die Methanisierung durch die Oberflächenazidität des Trägers gesteuert wird [36]. Die Methanolsynthese hingegen wird maßgeblich durch die Größe der Palladiumkristallite gesteuert, wobei kleine Kristallite aufgrund der schwächeren CO-Adsorption die Methanolsynthese begünstigen. Bei Drücken von 15 - 20 bar bildeten sich darüber hinaus hydridische Pd-Phasen aus, welche sich auf das Reaktionsverhalten der Katalysatoren auswirkten. Während die Methanisierungsaktivität durch die Bildung der hydridischen Phasen drastisch gesenkt wurde, verringerte sich für die Methanolsynthese lediglich die auf CO bezogene Reaktionsordnung.

Neben dem Trägermaterial haben auch Dotierstoffe mitunter drastische Auswirkungen auf Aktivität und Selektivität geträgerter Pd-Katalysatoren. Beispiele für wirkungsvolle Promotoren für Pd/ SiO_2 sind Li und Na [37], Mg [38] und Ca [39]. Die Wirkung der Promotoren auf Pd/ SiO_2 ist nicht eindeutig geklärt. Die Gruppe von Ponec testete den Einfluss der Dotierung mit Mg und La auf die Aktivität von Pd/ SiO_2 [38]. Mittels der Extraktion von Pd-Kationen mit Acetylaceton zeigten sie, dass die Dotierung unter Re-

aktionsbedingungen zur Ausbildung kationischer Pd-Spezies führte, deren Anteil von der Dotierung abhängig war und mit der Methanolsyntheseaktivität korrelierte. Wenngleich die Korrelation qualitativer Natur war, schlussfolgerten die Autoren, dass kationisches Pd die aktive Komponente der Methanolfbildung ist und durch die Ausbildung gemischter Oxide oder Silikate stabilisiert wird.

Die Frage nach der Natur der aktiven Spezies ist nicht abschließend beantwortet. Sellmer et al. zeigten mittels röntgenangeregter Photoelektronenspektroskopie (XPS), dass durch Mg die Bindungsenergien von Si 2p und O 1s verändert werden, welches sie auf die Ausbildung von Mg-Silikat an der Trägeroberfläche zurückführten und woraus eine drastische Aktivitätszunahme resultierte [40]. Desweiteren wiesen sie durch Sekundärionen-Massenspektrometrie nach, dass die typischen Intermediate der Methanolsynthese wie Methoxy- und Formyl-Spezies nur auf dem Träger auftraten. Im Gegensatz zur Gruppe von Ponec konnten sie jedoch weder für die dotierten noch für die undotierten Katalysatoren signifikante Anteile an PdO nachweisen. Anhand ihrer Untersuchungen kamen sie zu dem Schluss, dass bei Mg-Pd/SiO₂ lediglich die H₂-Dissoziation an Palladium stattfindet, während die CO-Hydrierung am aktivierten Träger abläuft.

Shen und Matsumura untersuchten die Wechselwirkungen zwischen Pd und verschiedenen Trägern (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) sowie deren Einfluss auf Aktivität und Selektivität [41]. Da die katalytischen Tests bei anderen Prozessbedingungen durchgeführt wurden als bei Ryndin et al. [35], konnten deren Ergebnisse nur bedingt reproduziert werden. Die aktivsten Katalysatoren waren Pd/TiO₂ und Pd/ZrO₂. Bei 200 °C waren alle Katalysatoren außer Pd/Al₂O₃ hochselektiv für die Methanolfbildung ($S \geq 91,5 \%$), während für Pd/TiO₂ ab 250 °C die Methanisierung die dominierende Reaktion war. Für Pd/ZrO₂, welches sowohl aktiv als auch selektiv war, wurden starke Metall-Träger-Wechselwirkungen (Strong Metal Support Interactions, SMSI) nachgewiesen, welche in der Ausbildung kationischer Pd-Spezies an der Grenzfläche zwischen Träger und Metall resultierten. Diese Beobachtungen deckten sich mit den Ergebnissen von Ponec et al., wonach das Vorhandensein von Pd⁺-Spezies die Methanolsynthese begünstigt [42, 43]. Bei Pd/TiO₂ führten die SMSI-Effekte in der Reaktionsatmosphäre zu einer Dekoration der Pd-Partikel mit teilreduziertem TiO_x. Die aktivierende Wirkung solcher Partikel auf die CO-Dissoziation ist in der Literatur beschrieben [44, 45] und erklären die zunehmende Methanselectivität bei hohen Temperaturen.

Wenngleich Metall-Träger-Wechselwirkungen einen großen Einfluss auf Aktivität und

Selektivität der Methanolsynthese haben, ist das Auftreten dieser Wechselwirkungen an sich keine Voraussetzung für die katalytische Wirkung von Palladium [46]. Dennoch wird heute akzeptiert, dass die Rolle von Pd⁰ in aktiven Katalysatoren vorrangig in der Dissoziation von H₂ liegt, während die Hydrierung von CO an kationischen Pd-Spezies oder an aktivierten Zentren auf dem Träger stattfindet [38, 40, 47, 48].

In der Reihe der Pd-Katalysatoren nimmt Pd/CeO₂ eine herausragende Stellung ein, da es hochselektiv und hochaktiv für die Methanolsynthese ist. So übersteigt die Methanol-Raumzeitausbeute (Space Time Yield, STY) von Pd/CeO₂ bei Temperaturen unter 200 °C und Prozessdrücken von weniger als 30 bar die eines vergleichbaren Cu/CeO₂-Katalysators [49, 50]. Durch Auffällung werden hohe Metalldispersionen mit Partikelgrößen kleiner 3 nm erreicht, wobei die Wahl des für die Auffällung verwendeten Palladiumsalzes von Bedeutung ist. Mit Pd(OAc)₂ und PdCl₂ werden geringere Partikelgrößen erzielt als mit Pd(NO₃)₂, was zu einem besseren Kontakt zwischen Träger und Metall und folglich zu höheren H₂-Übertragungsraten an die Metall-Träger-Grenzfläche führt. Die leichte Reduzierbarkeit von CeO₂ führt zur Ausbildung besonders starker Wechselwirkungen mit Palladium [51]. So wiesen Matsumura et al. mittels XPS-Untersuchungen nach, dass sich unter Methanolsynthesebedingungen Pd-O-Ce-Bindungen ausbilden. Die aktiven Zentren für die CO-Hydrierung befinden sich hier ebenfalls an der Grenzfläche zwischen Metall und Träger. Eine Reduktion bei Temperaturen oberhalb 400 °C resultierte in einer zunehmenden Dekorierung der Pd-Partikel mit CeO_x und einer damit einhergehenden verminderten Aktivität [52]. Bei Langzeittests wurden starke Desaktivierungseffekte beobachtet, die auf Umorganisationsprozesse auf der Oberfläche beruhen [53]: Nach 28,5 h unter Reaktionsbedingungen (250 °C, 20 bar) war ein starkes Sintern der Pd-Partikel und eine zunehmende Dekorierung mit CeO₂ zu beobachten, worauf der Verlust in Aktivität zurückzuführen war. Durch Reoxidation und anschließende Reduktion konnte die ursprüngliche Dispersion wiederhergestellt werden.

Eine weitere interessante Eigenschaft von Pd/CeO₂ ist seine hohe Schwefelresistenz, wie Ma et al. in Vergiftungsexperimenten zeigen konnten. So wurden die katalytischen Eigenschaften von Pd/CeO₂ durch bis zu 30 ppm H₂S nicht beeinträchtigt [54]. CeO₂ wirkt dabei als Schwefelfänger, da unter reduktiven Bedingungen die Bildung von Ce₂O₂S gegenüber der von PdS thermodynamisch begünstigt ist.

1.2 Mikrostrukturreaktoren und ihre Anwendungen in der heterogenen Katalyse

Seit den Anfängen in den 1980er Jahren [55, 56] hat sich die Mikroreaktionstechnik zu einem etablierten Bereich der Verfahrenstechnik entwickelt. Mittlerweile finden Mikroreaktoren vielseitige Anwendungen in Prozesstechnik, Chemie und Biochemie. Als Mikroreaktoren oder mikrostrukturierte Reaktoren bezeichnet man Reaktoren, deren innere Abmessungen im Submillimeterbereich angesiedelt sind [57]. Typischerweise sind diese Reaktoren im Inneren strukturiert, wobei es sich in den meisten Fällen um Kanäle mit hydraulischen Durchmessern zwischen 10 und einigen hundert Mikrometern handelt [58]. Die wesentliche Eigenschaft mikrostrukturierter Reaktoren ist das außerordentlich große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, welches den kleinen Dimensionen geschuldet ist. Typische Werte für die spezifische Oberfläche von Mikroreaktoren liegen in der Größenordnung von $10000 - 50000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ während konventionelle Reaktoren über Oberflächen im Bereich von einigen $100 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ verfügen [58].

Mikroreaktoren zeichnen sich durch extrem schnelle Transportprozesse aus. Die Wärmeaustauschkoeffizienten von Mikroreaktoren sind mit Werten um $10 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ um etwa eine Größenordnung größer als in konventionellen Reaktorsystemen, weshalb Mikroreaktoren bevorzugt bei stark exothermen oder endothermen Reaktionen angewendet werden, welche eine präzise Kontrolle der Wärmez- und -abfuhr erfordern. Aufgrund der kurzen radialen Diffusionswege ist die Verweilzeitverteilung auch im laminaren Regime sehr eng, wodurch unerwünschte Folgereaktionen unterdrückt werden können. Der schnelle Massentransport wird außerdem bei Mikromischern ausgenutzt, mit denen Mischzeiten von einigen Millisekunden erreicht werden [59].

Mikroreaktoren haben einen festen Platz in der präparativen Chemie. Zahlreiche organische Synthesen konnten in größeren Ausbeuten und mit höheren Selektivitäten durchgeführt werden als über konventionelle Synthesestrategien. So macht man sich bei der sogenannten *Flash Chemistry* die kurzen Verweilzeiten und die präzise Temperaturkontrolle zu Nutze, um extrem schnell verlaufende Reaktionen kontrolliert ablaufen zu lassen [60]. Auf diesem Wege lassen sich Folgereaktionen wie Mehrfach-Alkylierungen oder -Halogenierungen unterbinden oder reaktive Intermediate abfangen. Stark exotherme oder explosionsartig verlaufende Reaktionen lassen sich in Mikroreaktoren besser kon-

trollieren als mit konventionellen Methoden. Die Übersichtsartikel von Jähnisch [57] und Watts [61] geben einen ausführlichen Überblick über Reaktionen in Mikroreaktoren.

In der heterogenen Katalyse stellt das Einbringen der Katalysatoren in die Mikroreaktoren eine große Herausforderung dar. Grundsätzlich kann man zwischen gepackten Mikroreaktoren und Mikroreaktoren mit katalytischen Wandbeschichtungen unterscheiden. Gepackte Mikroreaktoren sind besonders für die Katalysatorentwicklung geeignet, da die Ergebnisse einfach in den konventionellen Maßstab übertragen werden können. Ein Nachteil ist jedoch der verhältnismäßig große Druckverlust, der in Mikroreaktoren mit katalytischen Wandbeschichtungen wiederum minimal ist.

Gepackte Mikroreaktoren

Die Packung der Mikroreaktoren kann als Schüttung oder in strukturierter Form erfolgen. Schüttgut-Mikroreaktoren werden häufig im Katalysatorscreening eingesetzt [62]. So setzten Wang et al. einen Mehrfach-Mikrofestbettreaktor für das Screening von Fischer-Tropsch-Katalysatoren ein [63]. Der Reaktor war so konzipiert, dass durch ein im Reaktormantel im Kreuzstrom geführtes Wärmeaustauscheröl eine aktive Wärmeabfuhr gewährleistet werden konnte. Dank dieser Konstruktionsweise konnte die stark exotherme Reaktion im Gegensatz zu konventionellen Rohrreaktoren ohne Verdünnung des Katalysators durchgeführt werden. Ähnliche Resultate erreichten Myrstad et al. mit einer anderen Reaktorgeometrie [64], bei der die Schüttung von $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in einen Reaktionsraum eingebracht wurde, der aus einer strukturierten Folie bestand und nach oben durch eine weitere strukturierte Folie abgeschlossen war. Ähnlich zum Konzept von Wang et al. wurde zur Temperaturkontrolle außerhalb der Reaktionskammer ein Wärmeaustauscheröl im Kreuzstrom geführt. Mit diesem Aufbau konnten vergleichbare Umsätze wie im Strömungsrohr mit verdünntem Katalysator erreicht werden, was für die exzellenten Wärmeübergangseigenschaften des Reaktoraufbaus sprach.

Um den hohen Druckverlust über die Katalysatorschüttung zu reduzieren, schlugen Ajmera et al. ein „Kreuzstrom“-Konzept vor, bei dem die Reaktionsmischung ein 2,5 mm breites aber nur 400 μm langes Katalysatorbett durchströmte [65]. Da die Schüttung nur einige Partikeldurchmesser lang war, trat über die Katalysatorschüttung quasi kein Druckverlust auf. Die gleichmäßige Verteilung des Gasstromes über die gesamte Breite wurde über ein verzweigtes System von Mikrokanälen sichergestellt. Anhand kinetischer Untersuchungen zur CO-Oxidation konnten die Autoren die gute Übertragbarkeit der

Ergebnisse auf makroskopische Systeme demonstrieren.

Um eine enge Verweilzeitverteilung zu erhalten, muss bei Reaktoren mit parallelen Mikrokanälen eine gleichmäßige Aufteilung des Reaktionsstromes gewährleistet werden. Um das zu erreichen, muss der Druckverlust in allen Kanälen gleich sein, was durch eine identische Packung aller Kanäle oder durch vorgeschaltete Flusswiderstände erreicht wird, deren Druckverlust deutlich größer ist als der der einzelnen Kanäle. Ein anderer Ansatz in der Mikroreaktionstechnik ist die Verwendung von sogenannten strukturierten Packungen, deren Flusswiderstand exakt eingestellt werden kann. Ein Beispiel für strukturierte Packungen lieferte die Gruppe von Renken, die für die oxidative Dampfreformierung von Methanol ein Katalysatorbett aus parallelen Messingdrähten ($\text{Cu}/\text{Zn} = 4/1$) verwendeten [66]. Durch die kleinen Durchmesser der Kanäle zwischen den Drähten ($100\ \mu\text{m}$) wurde eine enge Verweilzeitverteilung und ein geringer Druckverlust erreicht. Neben der katalytischen Wirkung hatten die Drähte außerdem eine wichtige Funktion in der Wärmekontrolle des Prozesses. Die für die endotherm verlaufende oxidative Dampfreformierung benötigte Wärme wurde im vorderen Teil des Reaktors durch die Totaloxidation von Methanol erzeugt und dank der hohen Wärmeleitfähigkeit von Cu über die Katalysatordrähte in den hinteren Teil abgeleitet, wo die endotherm verlaufende Dampfreformierung stattfand.

Mikroreaktoren mit Katalysatorfilmen

Eine weitere übliche Methode zur Einbringung von Katalysatoren in Mikroreaktoren ist die Beschichtung der Reaktorwand, wobei die Filmdicke im Wesentlichen durch die Aktivität des Katalysators und die Kinetik der Reaktion bestimmt wird. Während bisweilen Schichten von einigen hundert Mikrometern für vernünftige Umsätze notwendig sind, können bei sehr schnellen Reaktionen dünne Schichten bevorzugt sein, um den Einfluss von Massentransportphänomenen zu verringern. Für die Aufbringung der katalytischen Filme auf die Reaktorwände kommt eine breite Palette von Methoden zum Einsatz. Um eine gute Anhaftung der Beschichtung sicherzustellen kann die Rauigkeit der Reaktorwand vor der Beschichtung durch Verfahren wie die anodische Oxidation von Aluminium erhöht werden [67]. Eine ähnliche Methode ist die Hochtemperaturbehandlung ($1000\ \text{°C}$ für 4 h) von aluminiumhaltigen Stählen, während der sich auf der Oberfläche eine $5\ \mu\text{m}$ dicke Schicht von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bildet, auf die Edelmetalle mit hohen Dispersionen aufgebracht werden können [68]. Ähnliche Verfahren wurden auch für die

Herstellung von TiO_2 -Schichten beschrieben [69]. Um die aktive Oberfläche von Katalysatorschichten zu erhöhen, entwickelten Yuranov et al. eine Methode zur Erzeugung Raney-ähnlicher Oberflächen, die unter Anderem bei der Herstellung der weiter oben beschriebenen Messingdrahtkatalysatoren angewendet wurde. Dazu legierten sie die Ni- oder Cu-Oberflächen zunächst mit Al, welches im darauffolgenden Schritt ausgelaugt wurde. Nach der Kalzinierung in Luft wurden so hochporöse oxidische Schichten auf der Oberfläche der Metalle erhalten [70].

Eine einfache Methode ist die Beschichtung mit Katalysatorsuspensionen, welche den Vorteil hat, dass auf diese Weise bereits optimierte pulverförmige Katalysatoren in Mikroreaktoren eingebracht werden können. Die Bandbreite der Beschichtungstechniken reicht hier vom einfachen Aufschlänmen des Katalysators und Aufstreichen [71] bis zu komplexen mehrstufigen Prozessen [72]. Anstelle der Einbringung von Katalysatorpulvern kann die Synthese der Katalysatoren bereits im Reaktorraum stattfinden. Ein Beispiel hierfür ist der Sol-Gel-Prozess, welcher ein etabliertes Verfahren zur Herstellung oxidischer Schichten für eine große Bandbreite von Elementzusammensetzungen darstellt [73, 74]. Üblicherweise wird das Sol bei diesem Verfahren über „dip coating“ oder als „Washcoat“ aufgebracht und die überstehende Flüssigkeit abgezogen. Die so erhaltenen Filme weisen in der Regel große spezifische Oberflächen auf und dienen zumeist als Katalysatorträger [58].

Der Vollständigkeit halber seien noch die chemische und physikalische Gasphasenabscheidung, sowie die „flame spray“-Pyrolyse als gängige Verfahren zur Katalysatorbeschichtung in Mikroreaktoren zu nennen [58].

Ein grundsätzliches Problem für die industrielle Anwendung von Mikroreaktoren stellt das Übertragen vom Labor- in den technischen Maßstab dar. Da die Eigenschaften wie Fluidmechanik und Kinetik von Mikroreaktoren an ihre spezifischen Dimensionen gebunden sind, ist eine Übertragung in den technischen Maßstab nur durch das Verschalten mehrerer Reaktoren möglich. Die Herausforderungen hierbei sind zum Einen die gleichmäßige Aufteilung des Eduktstroms auf die einzelnen Reaktoren. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die standardisierte Produktion der Reaktorbauteile in großen Stückzahlen. Ein Beispiel für die erfolgreiche Implementierung eines Mikroreaktors im technischen Maßstab beschrieben Tonkovich et al., deren Mikrokanal-Methan-Dampfreformer eine Produktionsleistung von bis zu $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ H}_2$ erreichte [75, 76]. Die Bauteile wurden

aus gestanzten Metallfolien gefertigt, was eine Herstellung im großen Maßstab ermöglichte. Über ein spezielles Verteilsystem konnten bis zu 72 Reaktoren gleichmäßig mit Eduktgas versorgt werden. Die Wärmezufuhr für die Reformierung erfolgte durch die Totaloxidation von Methan in benachbarten Kanälen, was durch den großen Wärmeübergangskoeffizient deutlich effizienter verlief als in einem konventionellen Reformier.

1.3 Kombinatorische und Hochdurchsatzverfahren in der heterogenen Katalyse

In den 1970er Jahren formulierte Hanak erstmals, welche Einschränkungen aus der klassischen Materialforschung mit sequenziellen Einzelexperimenten erwachsen, indem sie hochausgebildetes Personal durch eine ineffiziente Arbeitsweise binden und somit teuer und zeitaufwändig sind [77]. Sein Vorschlag, die Forschung durch geschickte Versuchsplanung und parallelisierte Experimente zu beschleunigen, wurde zunächst jedoch wenig beachtet, bis Mitte der 1980er Jahre die Gruppe von Geysen ihre Arbeiten zur Synthese von Peptiden durch systematische Variation der Aminosäuresequenz veröffentlichten [78]. In den folgenden Jahren waren kombinatorische und Hochdurchsatzmethoden auf die Peptidsynthese und Wirkstofffindung beschränkt. Als Startpunkt für die kombinatorische Materialforschung kann die Arbeit von Schultz et al. über die Entwicklung neuer supraleitender Materialien aufgefasst werden [79]. In der Folgezeit haben sich kombinatorische und Hochdurchsatztechniken in der Materialforschung etabliert und finden mittlerweile breite Anwendung in universitärer sowie industrieller Forschung [80]. Im Zuge der rasanten Entwicklung in den letzten 15 Jahren sind zahlreiche Firmen (z.B. Symyx, hte AG, Avantium, etc.) entstanden, die sich auf die Entwicklung von Hochdurchsatztechnologie oder auf die Hochdurchsatzforschung spezialisiert haben.

Bevor auf die einzelnen Schritte eingegangen wird, soll eine Abgrenzung der Begriffe „Kombinatorik“ und „Hochdurchsatz“ voneinander erfolgen, da sie in der Literatur oft gleichbedeutend verwendet werden. Gemäß einer von Maier et al. vorgeschlagenen Definition versteht man unter Kombinatorik diejenigen „Experimente, die Gruppen oder Elemente aus unterschiedlichen Materialien oder Komponenten einer Rezeptur miteinander kombinieren, wie z.B. Lösungsmittel, Additive oder andere Rezepturbestandteile“. Es ist hier also ausschließlich die Auswahl der Parameter entscheidend, während die

systematische Variation der Wertebereiche definierter Parameter unter den Begriff der Hochdurchsatzexperimente fällt [80].

1.3.1 Die Methodologie der kombinatorischen Forschung

Typischerweise gliedert sich ein kombinatorisches Experiment in folgende Schritte:

- die Versuchsplanung
- die Bibliothekssynthese
- die Materialtestung
- die Datenanalyse

Versuchsplanung

Die Eigenschaften von Feststoffkatalysatoren werden nicht ausschließlich durch die chemische Zusammensetzung bestimmt, sondern sind eng an Parameter wie die Synthesemethode, die Kalzinierungstemperatur oder die Formgebung geknüpft, wodurch ein nahezu unendlicher Suchraum aufgespannt wird. Betrachtet man allein die Elementzusammensetzung, ergeben sich auf Basis von 50 chemischen Elementen 1225 binäre, 19600 ternäre und 230000 quaternäre Kombinationen [81], wobei die Anzahl unter Einbeziehung der quantitativen Zusammensetzungen erheblich ansteigt. Aus diesem Grunde ist auch in Zeiten moderner Screening-Methoden, mit denen hohe Durchsätze erreichbar sind, eine intelligente Versuchsplanung unerlässlich, um durch die kleinstmögliche Anzahl an Experimenten möglichst viele Informationen zu generieren. Typische, beim sogenannten „Design of Experiment“ (DoE) angewendete Methoden umfassen faktorielles Design [82, 83], genetische Algorithmen und evolutionäre Strategien [84–86] sowie künstliche neuronale Netze oder Kombinationen dieser Methoden [87, 88].

Bibliothekssynthese

Die Synthese der Katalysatorbibliotheken ist ein entscheidender Schritt im kombinatorischen Arbeitsablauf. Um nicht als zeitlicher Flaschenhals zu wirken, ist die Automatisierung eine wesentliche Voraussetzung für die Eignung einer Synthesemethode in der Hochdurchsatzforschung. In der Katalysatorherstellung dominieren die nasschemischen Methoden, allerdings werden diese Methoden durch eine Vielzahl von Parametern wie Prozesstemperatur, Arbeitsdruck, pH-Wert, Lösemittel, Mischreihenfolge, Filtern

oder Trocknen beeinflusst [80]. Um den kombinatorischen Suchraum auf die qualitative und quantitative Elementzusammensetzung zu beschränken, sollte eine Hochdurchsatz-Synthesemethode auf eine Vielzahl von Elementvorstufen und deren Mischungen anwendbar sein. Gängige Techniken sind Imprägnierungs- [89–92], Fällungs- [87, 93, 94] oder Hydrothermalmethoden [95, 96]. Sol-Gel-Methoden eignen sich besonders für die Synthese homogener Mischoxide und sind für eine Vielzahl von Elementen zugänglich [74]. In Abschnitt 1.4 wird auf diese Synthesemethode genauer eingegangen. Für die Synthese von Katalysatorschichten wurden in der Literatur Aufdampfmethoden in Verbindung mit Maskierungstechniken sowie das Drucken von Metallsolen beschrieben [97].

Eine interessante Methode zur Erhöhung des Probendurchsatzes ist die „Split & Pool“-Technik, die erstmals von Furka et al. für die Peptidsynthese vorgestellt wurde [98]. Das Prinzip beruhte auf der Synthese von Peptiden auf der Oberfläche von sphärischen Kügelchen, die in mehreren Schritten in gleiche Aliquote aufgeteilt, mit verschiedenen Monomeren gekuppelt und anschließend wieder zusammen gegeben wurden. Durch diese Technik lassen sich mit wenig Aufwand in wenigen Schritten große Bibliotheken aufbauen. Ein Grundproblem der „Split & Pool“-Methode ist die durch das sukzessive Mischen unbekannte Zusammensetzung der Kugeln, welche in einem separaten Schritt aufgeklärt werden muss [80]. Forscher der hte AG wendeten die „Split & Pool“-Technik erstmals in der anorganischen Materialsynthese an [99]. Durch die Imprägnierung von γ - Al_2O_3 -Kügelchen erzeugten sie in wenigen Schritten eine Fünfkomponenten-Bibliothek (Mo, Bi, Co, Fe, Ni) mit etwa 3000 Materialien, welche mittels optischer Mikroskopie und μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert wurden.

Hochdurchsatztestung von Katalysatorbibliotheken

Während in der pharmazeutischen Hochdurchsatzforschung die Testung auf einen einzigen Parameter - die Aktivität - ausgerichtet ist, müssen bei der Materialentwicklung mehrere Parameter bestimmt werden, wodurch der Probendurchsatz begrenzt wird. Eine Beschleunigung wird in der Regel durch Standardisierung, Automatisierung und Parallelisierung erreicht, wobei trotz einer Reduktion des experimentellen Aufwands ein Höchstmaß an Informationen gewonnen werden soll [100]. Es lässt sich feststellen, dass die Datenqualität, d.h. der Informationsgehalt mit dem Probendurchsatz abnimmt. Anhand des Probendurchsatzes und des Informationsgehalt werden zwei Klassen von Verfahren unterschieden. Die Verfahren des sogenannten „Primary Screening“ zeichnen sich

durch hohe Probendurchsätze aus und dienen der groben Abtastung eines großen Parameterraums, um potenziell aktive Leitsubstanzen zu identifizieren und den Suchraum einzugrenzen. Da die Reaktionsbedingungen des „Primary Screening“ häufig stark von den konventionellen Versuchsbedingungen abweichen, ist die Gefahr der Identifizierung falsch Positiver oder des Übersehens falsch Negativer beim „Primary Screening“ gegeben. Eine begleitende Validierung unter konventionellen Versuchsbedingungen bleibt daher unerlässlich. Beim „Secondary Screening“ hingegen werden geringe Probenzahlen unter nahezu konventionellen Reaktionsbedingungen getestet. Hier ist das Ziel die Optimierung bekannter oder im „Primary Screening“ entdeckter Leitsubstanzen [80].

Übliche analytische Verfahren im „Primary Screening“ sind optische bzw. orts aufgelöste massenspektrometrische Methoden. Eine der ersten in der Katalyseforschung angewendeten optischen Hochdurchsatzmethoden ist die Infrarot-Thermographie, bei der die Wärmetönung von exothermen Reaktionen als Indikator für katalytische Aktivität ausgenutzt wird. Die IR-Thermographie ist ein paralleles und kontaktloses Verfahren, bei dem die freiwerdende Reaktionswärme mit Hilfe einer IR-Kamera über die Temperaturänderung einer Probe erfasst wird. Nach ersten Arbeiten von Pawlicki in den 1980er Jahren [101] wandten Willson et al. diese Methode auf die Hochdurchsatzanalyse einer 16 Elemente umfassenden Bibliothek von Katalysatoren für die Knallgasreaktion an [102]. Der verwendete Aufbau erlaubte jedoch nur die Auflösung sehr großer Temperaturunterschiede im Bereich von etwa 80 °C. Durch die Berücksichtigung der individuellen Emissivitäten der Katalysatoren erreichten Maier et al. eine Auflösung von 0,1 K [103], wodurch es möglich wurde, auch kleinste Katalysatormengen auf ihre katalytische Aktivität zu untersuchen. Da über die IR-Thermographie die Gesamttemperaturänderung bestimmt wird, ist es problematisch die Methode auf unselektive Reaktionen anzuwenden, da keine Aussage über die Produktverteilung getroffen werden kann. Dennoch wurde die IR-Thermographie auf zahlreiche Reaktionen erfolgreich angewendet. Beispiele sind die CO-Oxidation [104, 105], die selektive Methanisierung von CO [106], die Partialoxidation von Methanol [107], der katalytische Rußabbrand [97, 108] oder die Suche nach Anoden-Katalysatoren für die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) [109].

Flexiblere Screeningverfahren stellen orts aufgelöste massenspektrometrische Verfahren dar, welche eine genauere Analyse der Umsätze und der Produktverteilung ermöglichen. Die orts aufgelösten Methoden basieren üblicherweise auf der Kopplung von konventio-

nellen Analysegeräten mit einem Multireaktor. Die Testung der Materialien erfolgt sequenziell, wobei zum Wechseln von einer Probe zur nächsten entweder der Reaktor oder die Probennahmeeinheit der Analytik bewegt werden. Bei der von Weinberg et al. entwickelten Methode wurden die einzelnen Bibliotheksplätze mittels eines XY-Tisches unter einer Sonde für die Gaszu- und -abfuhr positioniert und mit einem CO₂-Laser auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt [110]. Maier et al. koppelten ein Massenspektrometer mit einem Pipettierroboter, der ein Kapillarbündel bewegte, welches die Eduktgaszufuhr sowie die Verbindung zum MS enthielt [111]. Claus et al. beschrieben einen Monolithreaktor, dessen Waben gleichzeitig mit dem Reaktionsgas durchströmt und deren Produktströme mit Hilfe einer Kapillare nacheinander massenspektrometrisch getestet wurden [112].

Für das „Secondary Screening“ werden häufig Parallelreaktoren verwendet, welche gleichzeitig oder nacheinander mit dem Reaktionsgas durchströmt werden. Die Analytik kann mit Standardmethoden wie Gaschromatographie, Massenspektrometrie oder spektroskopischen Methoden erfolgen. Die Screeningsysteme unterscheiden sich in der Ausführung von Eduktgasversorgung und Analytik [113–117]. Mittlerweile bieten Firmen wie hte AG oder Amtec GmbH Komplettlösungen für Parallelreaktoren an.

Datenanalyse

Während eines Hochdurchsatzexperiments können große Datenmengen anfallen. Daher ist ein intelligentes Datenmanagement für die Speicherung und Analyse der Hochdurchsatzdaten von großer Bedeutung. Das Ziel des sogenannten „Data Mining“ ist es, aus experimentellen Daten konkrete Zusammenhänge zwischen bestimmten Variablen (z.B. zwischen chemischer Zusammensetzung und katalytischer Aktivität) zu erkennen und daraus Deskriptoren abzuleiten, die die gezielte Entwicklung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften ermöglichen [80]. Eine typische Methode ist das Clustern, bei dem Elemente mit ähnlichen Eigenschaften zu Gruppen zusammengefasst werden, welche wiederum in Übergruppen zusammengefasst werden können [118]. Die Hauptkomponentenanalyse (*principal component analysis*, PCA) ist eine Methode zur Reduktion der Dimensionalität multivariater Datensätze, indem die Variablen in einer möglichst geringen Zahl von Linearkombinationen dargestellt werden [119]. Mit Hilfe dieser Technik wird die Visualisierung multidimensionaler katalytischer Datensätze durch die Redukti-

on auf 2 oder 3 Dimensionen möglich, was die Analyse der Daten und die Erkennung von Aktivitätstrends deutlich erleichtert. PCA und Clustern sind Verfahren der multivariaten Statistik und erfordern daher große Datensätze. Angesichts der großen Datenmengen, die beim „Primary Screening“ entstehen, stellt die Erzeugung ausreichend großer Datensätze in der katalytischen Hochdurchsatzforschung in der Regel aber kein Problem dar.

1.3.2 Kombinatorische Untersuchungen zur Methanolsynthese

Trotz der großen wirtschaftlichen Bedeutung war die Methanolsynthese Gegenstand nur weniger kombinatorischer Untersuchungen. Die Studien befassten sich dabei ausschließlich mit Cu-Katalysatoren und hatten zumeist die „Feineinstellung“ der Zusammensetzung sowie die systematische Untersuchung der Syntheseparameter zum Ziel. Aufgrund der Hochdruckbedingungen kamen in diesen Studien oft massive Parallelreaktoren zum Einsatz, die unter nahezu konventionellen Bedingungen operierten [93].

Baltes et al. variierten systematisch die Parameter der Kofällung von CuO/ZnO/Al₂O₃ und testeten die Materialien bei 45 bar und 245 °C in einem 49fach-Reaktor [120]. Am aktivsten waren Katalysatoren, die bei pH 6-8 und 70 °C gefällt, 20-60 min gealtert und anschließend bei 300 °C kalziniert wurden. Diese Katalysatoren enthielten eine Cu/Zn-Malachitphase, welche auf nach der Kalzinierung im Material verbliebene Carbonat-Spezies zurückzuführen waren. Da Zn und Cu in Malachit gegeneinander ausgetauscht werden können, entsteht nach der Reduktion ein inniger Kontakt zwischen Cu- und ZnO-Partikeln, welcher als Grund für die große Aktivität gedeutet wurde.

Die Gruppe von Omata beschäftigte sich eingehend mit der kombinatorischen Katalysatoroptimierung für die Methanolsynthese unter Anwendung künstlicher neuronaler Netze und genetischer Algorithmen. Für Hochdurchsatzuntersuchungen entwickelten sie einen Mikroreaktor in der Geometrie herkömmlicher Mikrotiterplatten mit 96 Sacklöchern, in welche Glasröhrchen mit dem Katalysator eingesetzt wurden. Jedes Glasröhrchen war mit einer eigenen Gasversorgung versehen. Für die Testung unter erhöhtem Druck wurde der Reaktor in einen Autoklaven eingesetzt. Die Analyse erfolgte colorimetrisch durch die Oxidation von Methanol mit K₂Cr₂O₇ in Anschluss an die Reaktion. Diese Methode wurde gewählt, da die Analyse mit einem Mikrotiterplattenlesegerät quasi-parallel ausgeführt werden konnte [87]. Anhand der Optimierung eines Cu-Zn-Al-Sc-Katalysators zeigten dieselben Autoren, dass die Katalysatorentwicklung durch

die Kombination von genetischen Algorithmen und einem trainierten künstlichen neuronalen Netz deutlich beschleunigt werden konnte [121]. In einer weiteren Studie trainierten die Autoren ein künstliches neuronales Netzwerk mit einem Datensatz von 234 über Kofällung hergestellten Cu-Zn-Al-Sc-B-Zr-Katalysatoren, die sich in Zusammensetzung, Fällungsagens und Kalzinierungstemperatur unterschieden, um anhand dieser Daten das globale Maximum der Aktivität zu berechnen. Als aktivster Katalysator wurde $\text{Cu}_{0,43}\text{Zn}_{0,17}\text{Al}_{0,23}\text{Sc}_{0,11}\text{B}_{0,0}\text{Zr}_{0,06}\text{O}_{1,22}$ identifiziert, das mit 2,2 Äquivalenten Oxalsäure gefällt und bei 334 °C kalziniert wurde. Wenngleich die Abhängigkeit der Aktivität von der Oxalsäuremenge experimentell nicht bestätigt werden konnte, konnte die reale Methanol-Raum-Zeit-Ausbeute von $\text{Cu}_{0,43}\text{Zn}_{0,17}\text{Al}_{0,23}\text{Sc}_{0,11}\text{B}_{0,0}\text{Zr}_{0,06}\text{O}_{1,22}$ dennoch recht genau vorhergesagt werden [122].

1.3.3 Ausgewählte Hochdurchsatzanwendungen von Mikroreaktoren

Eine interessante Einsatzmöglichkeit für Mikrostrukturreaktoren ist das Screening nach neuen heterogenen Katalysatoren. Üblicherweise sind Screening-Mikroreaktoren als Parallelreaktoren ausgelegt, um die schnelle und effiziente Testung großer Probenzahlen zu ermöglichen. In diesem Kontext hat sich besonders das Konzept der Mikrokanalreaktoren bewährt, in denen der Katalysator als dünner Film auf den Kanalwänden immobilisiert ist.

Parallelmikroreaktoren können sich in der Art ihrer Ausführung unterscheiden. Ein verbreitetes Konstruktionsprinzip ist die Verwendung von mikrostrukturierten Platten oder Folien, die, aufeinander gestapelt und eingebettet in eine Hüllstruktur, den Reaktor bilden. Der entscheidende Vorteil dieser Systeme ist der relativ schnelle Austausch der Platten. Mikrostrukturierte Stapelreaktoren wurden unter Anderem in der Dehydratation von Isopropanol [123] sowie in der Epoxidierung von Ethylen [124] angewendet.

Mies et al. entwickelten einen Achtfach-Mikrostrukturreaktor, der unter Anderem für die Untersuchung Co-ausgetauschter Zeolithe für die Ammonoxidation von Ethylen angewendet wurde [125, 126]. Der Reaktor verfügte über einen gemeinsamen Eingang für alle Kanäle und getrennte Ausgänge, wobei die Probennahmekapillaren in die Ausgänge eingeführt waren, um eine Kreuzvermischung zwischen den Kanälen zu verhindern. Um eine hohe Temperaturfestigkeit zu erreichen wurde der Reaktor aus Molybdän gefertigt, welches durch das Aufdampfen einer 200 nm dicken Al_2O_3 -Schicht gegen Korrosion ge-

schützt wurde.

Ein von Senkan et al. vorgestelltes Konzept beruhte auf der Untersuchung von Katalysatorpresslingen, die sequentiell überströmt und per Massenspektrometrie analysiert wurden [127]. Einen anderen Weg beschritt die hte AG mit ihrem Einzelkugel-Mikroreaktor der sich durch außergewöhnlich hohe Probendurchsätze auszeichnete. In Verbindung mit einer positionierbaren MS-Probennahmekapillare konnten Bibliotheken mit bis zu 625 Proben sequenziell getestet werden [99, 128].

1.4 Der Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist eine Methode zur Synthese nichtmetallischer anorganischer Materialien, die auf der Bildung eines hochvernetzten Festkörpers durch Hydrolyse einer geeigneten Vorstufe beruht [129]. Die Bedeutung dieser Methode liegt in der präzisen Kontrolle von chemischer Zusammensetzung und Mikrostruktur [73, 74]. Die Bandbreite möglicher Anwendungen von Sol-Gel-Materialien reichen von der Beschichtungstechnologie [130, 131], über optische, chemische und Biosensoren [131–134] bis hin zur Synthese von heterogenen Katalysatoren [74, 135].

Das grundlegende Prinzip aller Sol-Gel-Prozesse ist die Hydrolyse einer Metallvorstufe (häufig Metallalkoxide) gefolgt von einer Polykondensation der hydrolysierten Spezies. Dabei bildet sich in einem ersten Schritt eine kolloidale Dispersion des Kondensats, das sogenannte Sol, aus der sich durch die fortschreitende Vernetzung ein Lösemittel enthaltender Festkörper, das Gel, bildet. Durch die fortschreitende Vernetzung und die Verdrängung des Lösemittels aus den Poren verfestigt sich das Gel während des Alterungsprozesses. Erfolgt die Trocknung unter Normalbedingungen werden Xerogele erhalten, wohingegen die Trocknung unter überkritischen Bedingungen in der Bildung von Aerogelen resultiert [129]. Ein Nachteil der Trocknung unter Normalbedingungen besteht darin, dass durch die Kapillarkräfte des verdampfenden Lösemittels die Porenstruktur des Festkörpers kollabiert und somit die Struktur des Gels verloren geht. Werden die Gele hingegen unter überkritischen Bedingungen getrocknet kann die Struktur des Gels erhalten werden [136]. Üblicherweise werden die getrockneten Gele abschließend thermisch behandelt, um die organischen Bestandteile zu entfernen und Metalloxide zu erhalten. Durch die Copolymerisation unterschiedlicher Metallvorstufen können auf diesem Wege

homogene Mischoxide erhalten werden.

Die Anwesenheit von Wasser ist prinzipiell ausreichend um die Hydrolyse zu starten, trotzdem wird zur Beschleunigung häufig ein Katalysator eingesetzt. Es wird zwischen saurer, basischer und fluoridischer Katalyse unterschieden, welche nach unterschiedlichen Reaktionsmechanismen ablaufen. Bei der sauer katalysierten Hydrolyse erfolgt die Aktivierung des Metallzentrums durch die Protonierung einer Alkoxid-Gruppe, welche in einer nukleophilen Substitution durch Wasser verdrängt wird. Die hydrolysierte Spezies kann nun Kondensationsreaktionen mit aktivierten Alkoxiden oder anderen hydrolysierten Spezies eingehen. Der Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses ist in Abbildung 1.3 am Beispiel von Tetraethoxysilan (TEOS) gegeben. Im Falle der basischen Katalyse erfolgt der nukleophile Angriff am Metallzentrum durch Hydroxid-Ionen, während bei der fluoridischen Katalyse das Fluorid-Anion als Nukleophil wirkt.

Für die Darstellung homogener Mischoxide kann die basisch katalysierte Route nicht

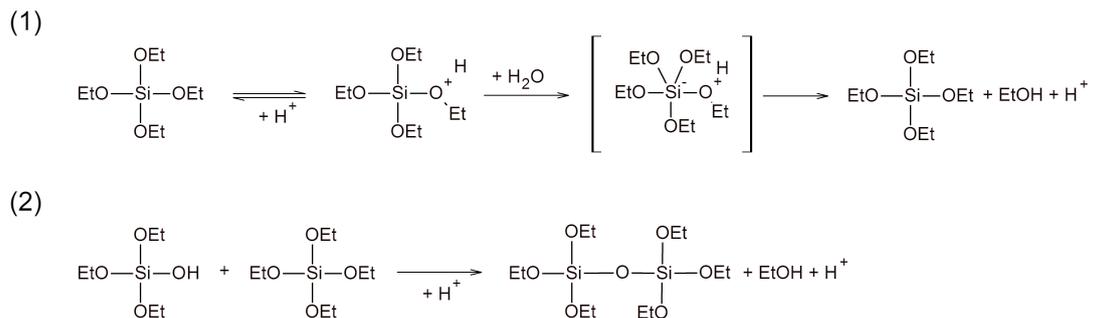


Abbildung 1.3: Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses am Beispiel von Tetraethoxysilan. (1) Hydrolyse, (2) Kondensation.

angewendet werden, da die Alkoxide auf Grund der unterschiedlichen Lewis-Aciditäten ihrer Metallzentren verschieden schnell hydrolysieren und folglich keine homogene Verteilung der Metallatome im Netzwerk erfolgt. Da die Protoniergeschwindigkeiten der Alkoxidliganden weniger abhängig vom Metallzentrum sind, sind homogene Mischoxide über die saure Katalyse zugänglich.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen Hydrolyse und Kondensation sind stark vom pH-Wert abhängig und beeinflussen die Mikrostruktur der Gele. Bei niedrigen pH-Werten läuft die Hydrolyse deutlich schneller ab als die Kondensation. Nach vollständiger Hydrolyse kondensieren die Monomere zu Clustern welche

sich zu schwach verzweigten Strukturen vernetzen. Unter basischen Bedingungen kommt es durch die teilweise Wiederabspaltung von Monomeren zu einer ständigen Umorganisation des Kondensats, welches in stark verzweigten Strukturen resultiert.

Eine verwandte Strategie für die Synthese von Mischoxiden beruht auf der Komplexierung von Metallatomen in einer polymeren Matrix und der anschließenden thermischen Entfernung der Matrix. Bei der von Sin und Odier vorgestellten Methode wird in einer wässrigen Metallsalzlösung eine radikalische Copolymerisation von Methacrylamid und N,N'-Methylenbisacrylamid durchgeführt, wobei sich ein Gel mit einer statistischen Verteilung der Metallionen bildet. Nach der thermischen Entfernung der Polymermatrix werden nanoskalige Mischoxide erhalten. Durch die Komplexierung mit EDTA sind auch wasserempfindliche Spezies für diese Synthese zugänglich [137, 138].

Eine ähnliche Methode ist die so genannte Ethylenglykolroute, bei der Metallnitrate in Ethylenglykol, Wasser und konzentrierter Salpetersäure gelöst werden. Bei der anschließenden Wärmebehandlung wird ein Teil des Ethylenglykols zu Oxalsäure oxidiert, welche mit Ethylenglykol zu einem Polyester kondensiert, in dem die Metallatome komplexiert werden. Nach der Entfernung des organischen Gerüsts durch Kalzinierung wird das Metalloxid erhalten [139].

1.5 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war die kombinatorische Suche nach neuen Heterogenkatalysatoren für die technische Methanolsynthese. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf palladiumhaltigen Katalysatoren, die als interessante Klasse von Methanolsynthesekatalysatoren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war. Im Rahmen dieser Arbeit sollten folgende Aufgabenstellungen bearbeitet werden:

- In Analogie zu geträgerten Pd-Katalysatoren sollten homogene palladiumhaltige Mischoxide synthetisiert werden. Dazu sollte eine neue Synthesemethode entwickelt werden, welche für eine Vielzahl von Elementkombinationen geeignet sein sollte. Methode der Wahl sollte der sauer katalysierte Sol-Gel-Prozess sein, über den homogene Mischoxide zugänglich sind.
- Für das Katalysatorscreening unter erhöhtem Druck sollte ein Mikroreaktor eingerichtet werden, der in Vorarbeiten bereits für den Hochdurchsatzeinsatz vali-

diert worden war. Dafür sollte der Messablauf möglichst vollständig automatisiert werden, um die Reproduzierbarkeit der Testbedingungen zu verbessern. Für die Validierung sollte ein Strömungsrohrreaktor für die Validierung in den Aufbau integriert werden und ebenfalls weitgehend automatisiert werden.

- In einem kombinatorischen Ansatz sollten neue palladiumhaltige Mischoxide als Katalysatoren für die Methanolsynthese entwickelt werden. Die Synthese sollte über die neu entwickelte Sol-Gel-Methode erfolgen, während für das Screening der Mikroreaktor zum Einsatz kommen sollte.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Entwicklung einer Sol-Gel-Route für die Synthese homogener Palladium-Mischoxide

Der Sol-Gel-Prozess ist eine Methode zur Darstellung anorganischer Feststoffe, welche die Synthese von Mischoxiden unterschiedlicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung unter milden Reaktionsbedingungen ermöglicht. Neben einer homogenen Mischung der Elemente auf atomarer Ebene zeichnen sich Sol-Gel-Mischoxide durch einen amorphen Charakter und ausgeprägte Porosität aus, weshalb sie besonders für die Katalysatorforschung von großem Interesse sind [74, 140]. Die Bedeutung des Sol-Gel-Prozesses für die Hochdurchsatzforschung liegt in der leichten Automatisierbarkeit durch die Verwendung von Pipettierrobotern, da die Reagenzien in flüssiger Form vorliegen und bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck gemischt werden können. Über Sol-Gel-Rezepturen sind im Wesentlichen alle Metalle des Periodensystems für die Synthese von Mischoxiden zugänglich sind. Die Auswahl der Rezepte richtet sich vorrangig nach dem Vorhandensein einer gelierbaren Vorstufe für die Hauptkomponente des Mischoxids. Typische Vorstufen sind Alkoxide oder Propionate, während die Dotierstoffe meistens in der Form von anorganischen Salzen vorgelegt werden [104, 106]. In der Ethylenglykolroute werden keine gelierenden Vorstufen benötigt, da die Metallkationen vom Polymernetzwerk komplexiert werden [139].

In der heterogenen Katalyse kommen Edelmetalle oft in geträgerter Form zur Anwendung, um eine möglichst hohe Dispersion zu erreichen oder spezifische Partikelgrößen einzustellen [135]. Auch edelmetallhaltige Sol-Gel-Materialien sind oft heterogener Natur mit eingebetteten Edelmetallpartikeln, welche sich durch Segregation während des Gelierungsprozess bilden [141–144]. Das Ziel dieser Arbeit war es, eine universelle Sol-Gel-Methode für homogene palladiumhaltige Mischoxide zu entwickeln, die neben Palladium auf eine Vielzahl weiterer Elemente anwendbar war. In Analogie zum geträgerten Katalysator Pd/CeO₂ wurde das Mischoxid Pd₅Ce₉₅ als Modellsystem ausgewählt. Ei-

ne Herausforderung stellte die verhältnismäßig schlechte Löslichkeit der Palladiumsalze dar, was in vielen Fällen während des Gelierungsprozesses zur Niederschlagsbildung führte. Das Hauptkriterium für die Eignung einer Synthesemethode war daher die optische Homogenität der erzielten Gelkörper. Vorab sollte daher zunächst die Löslichkeit von Palladium(II)-acetat in verschiedenen Lösemitteln untersucht werden, um anhand der Ergebnisse eine Vorauswahl geeigneter Sol-Gel-Routen zu treffen.

2.1.1 Untersuchungen zur Löslichkeit von Palladium(II)-acetat

Als Vorstufe für Palladium wurde Palladium(II)-acetat ausgewählt, welches als gebräuchlicher Katalysator in der organischen Katalyse leicht bezogen werden konnte. Die notwendigen Bedingungen für die Eignung einer Sol-Gel-Methode waren eine ausreichend hohe Löslichkeit von Palladium(II)-acetat in den für die Synthesen verwendeten Lösemitteln sowie eine gewisse zeitliche Stabilität der Lösung, um das Ausfallen von Palladium während des Gelierungsprozesses zu vermeiden. Tabelle 2.1 fasst die Ergebnisse der Löslichkeitstests zusammen. Die Propionatsynthese beruht auf der Gelierung von Metallpropionaten in alkoholischer Lösung mit Propionsäure als Katalysator. Dabei wird das Hauptelement des Mischoxids üblicherweise als Propionat vorgelegt, während für die Dotierstoffe beliebige Vorstufen eingesetzt werden können [104]. Das gängige Lösemittel

Lösemittel	Löslichkeit	Bemerkungen
Methanol	0,1 mol/l	nach einigen Tagen Bildung eines grauen Niederschlags.
Methanol/Propionsäure	keine	sofortige Bildung eines grauen Niederschlags.
Aceton	0,22 mol/l	löst sich bis 0,1 mol/l glatt, danach durch Erwärmen; Lösung über Tage stabil.
Ethylenglykol/Wasser	0,1 mol/l	nach einigen Minuten Bildung eines grauen Niederschlags.
i-Propanol/Propionsäure	0,1 mol/l	Lösung über Tage stabil.

Tabelle 2.1: Ergebnisse der Löslichkeitstests von Palladiumacetat in verschiedenen Lösemitteln.

dieser Syntheseroute ist Methanol. In Methanol löste sich Palladium(II)-acetat glatt in Konzentrationen von bis zu 0,1 mol/l. Obwohl die Lösung ausreichend lang stabil war, wurde augenblicklich nach der Zugabe des Katalysators Propionsäure ein grauschwarzer Niederschlag beobachtet.

Die Propionatsynthese eignet sich ausdrücklich für die Katalysatorentwicklung auf Grundlage eines bestimmten aktiven Elements, für welches eine lösliche Propionatvorstufe vorliegt. Für die Materialentwicklung auf Basis verschiedener Matrixelemente ist die Methode unter Anderem aus Gründen der Vergleichbarkeit der Materialien untereinander weniger geeignet. Nicht zuletzt ist die Auswahl an Elementen durch die Verfügbarkeit geeigneter Propionate beschränkt. Aus diesen Gründen wurde die Propionatsynthese als Synthesemethode für die Entwicklung palladiumbasierter Mischoxide verworfen.

Im Arbeitskreis entwickelte Syntheserouten, die eine größere Flexibilität bei der Auswahl der Matrixelemente erlauben, sind die Ethylenglykol- [139], die Propionsäure- [145] und die Diacetonalkoholsynthese [146]. Da die Lösung von Palladium(II)-acetat in der Mischung aus Ethylenglykol und Wasser nicht stabil war, wurde die Ethylenglykol-Route ebenfalls ausgeschlossen. Palladium(II)-acetat löste sich dagegen in der Mischung aus i-Propanol und Propionsäure, so dass die Propionsäure-Route als geeignete Syntheseroute identifiziert wurde. Das beste Lösemittel mit einer Löslichkeit von bis zu 0,22 mol/l war Aceton.

2.1.2 Untersuchungen zur Propionsäuresynthese

Die Propionsäuresynthese basiert auf Arbeiten von Wessler et al. [145] und Welsch [147]. Bei dieser Methode werden die Elementvorstufen mit einer Konzentration von 0,25 mol/l in einer Mischung von i-Propanol und Propionsäure gelöst und zum Gelieren gebracht. Üblicherweise wird die Synthese in GC-Gläschen in Ansätzen von bis zu 500 µmol durchgeführt. Eine Aufskalierung der Ansatzgröße kann bisweilen ein Problem darstellen. So wird die Verdampfung des Lösemittels und demzufolge der Gelierungsprozess maßgeblich durch die Geometrie des Reaktionsgefäßes bestimmt, welches Auswirkungen auf Materialeigenschaften wie die spezifische Oberfläche oder Porosität haben kann.

Um den Effekt des Reaktionsgefäßes auf die Materialeigenschaften zu untersuchen, wurden dotierte Cer-Oxide in unterschiedlichen Glasgefäßen synthetisiert und ihre spezifischen Oberflächen verglichen. Für die bessere Vergleichbarkeit untereinander wurde für jede Probe eine Stammlösung in der gewünschten Elementzusammensetzung ange-

Zusammensetzung	spezifische Oberfläche [m ² /g]	
	Rollrandglas	GC-Gläschen
Sm ₅ Ce ₉₅	54	52
Yb ₅ Ce ₉₅	38	28
La ₁₀ Ce ₉₀	43	34
Ti ₁₀ Ce ₉₀	70	7
Bi ₁₀ Ce ₉₀	- *	2
Zr ₁₀ Ce ₉₀	36	8
Mo ₁₀ Ce ₉₀	58	35

Tabelle 2.2: Ergebnisse der Einpunkt-BET-Messungen der Cer-haltigen Mischoxide ohne Palladium. Messgas: Stickstoff; Temperatur: -196 °C.

* Die Oberfläche war zu gering, um sie mit dem verwendeten Gerät aufzulösen (s. Text).

setzt und für das Gelieren auf 2 ml-GC-Gläschen bzw. 20 ml-Rollrandgläser aufgeteilt. Die spezifischen Oberflächen der Materialien wurden gemäß der Einpunkt-BET-Methode ermittelt, bei der die Oberflächenbestimmung anhand eines einzelnen Messpunktes erfolgt [148, 149]. Die Methode ist deutlich schneller als die Mehrpunkt-BET-Methode und dabei ausreichend akkurat, um strukturell ähnliche Materialien untereinander vergleichen zu können. Die Bestimmung allzu kleiner spezifischer Oberflächen war mit dem verwendeten Gerät nicht möglich, so dass für einige Proben die spezifischen Oberflächen nicht bestimmt werden konnten. Aus Tabelle 2.2 geht hervor, dass die Proben der aufskalierten Ansätze grundsätzlich höhere spezifische Oberflächen besaßen als die in GC-Gläschen synthetisierten Proben. Interessanterweise wurde bei den analogen palladiumhaltigen Cer-Mischoxiden ein gegenläufiger Trend beobachtet. Wie aus den in Tabelle 2.3 dargestellten Ergebnissen der Einpunkt-BET-Messungen hervorgeht, bewirkte die Dotierung mit Palladium generell eine drastische Abnahme der spezifischen Oberfläche.

2.1.3 Untersuchungen zur Polymersynthese

Die Polymersynthese beruht auf der radikalischen Polymerisation von Methacrylamid-Derivaten in einer Metallsalzlösung, wobei die Salzlösung vom gebildeten Polymerharz absorbiert wird [137, 138]. Die Gelierung erfolgt dabei in der Regel innerhalb weniger Minuten. Es handelt sich um eine sehr flexible Methode, da die Polymerisation über einen

Zusammensetzung	spezifische Oberfläche [m ² /g]	
	Rollrandglas	GC-Gläschen
Pd ₅ Sm ₅ Ce ₉₀	8	15
Pd ₅ Yb ₅ Ce ₉₀	26	40
Pd ₅ La ₁₀ Ce ₈₅	24	50
Pd ₅ Ti ₁₀ Ce ₈₅	36	39
Pd ₅ Bi ₁₀ Ce ₈₅	9	4
Pd ₅ Zr ₁₀ Ce ₈₅	4	-*
Pd ₅ Mo ₁₀ Ce ₈₅	24	32

Tabelle 2.3: Ergebnisse der Einpunkt-BET-Messungen der Cer-haltigen Mischoxide mit Palladium.

* Die Oberfläche war zu gering, um sie mit dem verwendeten Gerät aufzulösen (s. Text).

breiten pH-Bereich (pH 1-10) durchgeführt werden kann und somit für eine Vielzahl von Metallen zugänglich ist. Da einige Metallkationen von den Momomeren komplexiert werden, kann die Polymerisation durch diese Metalle unterbunden werden.

In einer Lösung von Pd(NO₃)₂ und Ce(NO₃)₃ · 6H₂O in konzentrierter Essigsäure wurde zunächst keine Gelierung beobachtet. Nachdem sich zuerst ein flockiger Niederschlag bildete, setzte die Gelierung erst nach 2 Tagen ein. Eine verdünnt essigsäure Lösung von Pd(NO₃)₂ war nicht stabil, allerdings setzte unmittelbar nachdem Palladium ausgefallen war die Gelierung ein. Da Palladium offenbar der Grund für die Hemmung der

	S _{BET} [m ² /g]	V _{Pore} [cm ³ /g]	Porenradienverteilung	
			häufigster Radius [nm]	mittlerer Radius [nm]
1	154	0,119	1,3	2,5
2	168	0,136	1,3	2,7
3	144	0,095	1,4	2,3
4	75	0,140	1,6	5,0

Tabelle 2.4: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen von gemäß der Polymersynthese hergestelltem Pd₅Ce₉₅ bei der Temperatur von flüssigem N₂ (77,3 K). Proben 1 & 2: Ansätze in Essigsäure; Probe 3: Polymerisation nach Komplexierung der Metalle mit EDTA; Probe 4: Probe 3 nach Kalzinierung. S_{BET}: spezifische Oberfläche; V_{Pore}: Gesamtporenvolumen.

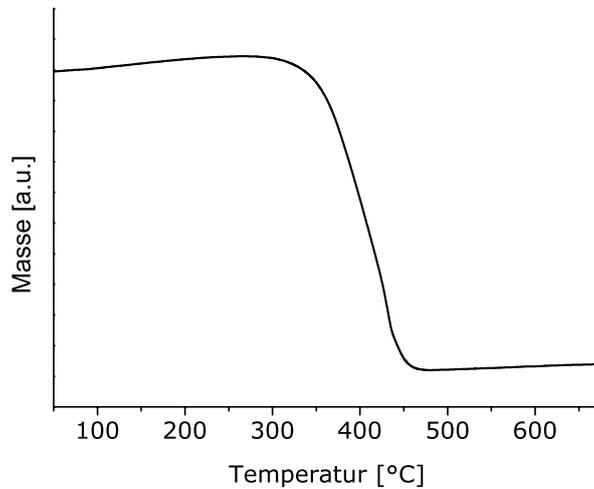


Abbildung 2.1: Thermogravimetrische Analyse des Massenverlustes von gemäß der Polymersynthese hergestelltem Pd₅Ce₉₅; Heizrate: 5 °C/min. Der Anstieg in der Masse zu Anfang und Ende der Messung beruht auf dem Auftrieb, der bei dieser Messung nicht korrigiert wurde.

Polymerisation war, wurden in einem weiteren Ansatz Pd(NO₃)₂ und Ce(NO₃)₃ · 6H₂O vor der Polymerisation mit EDTA komplexiert. Die Gelierung verlief bei diesem Ansatz glatt innerhalb weniger Minuten.

Alle Ansätze wurden bei 350 °C kalziniert, wonach sie noch einen beträchtlichen Anteil unvollständig verbrannter Rückstände des Polymernetzwerkes enthielten. Die thermogravimetrische Analyse in synthetischer Luft, welche in Abbildung 2.1 dargestellt ist, zeigte, dass der Abbrand bei 350 °C einsetzt und bei 450 °C abgeschlossen ist. Auf Grundlage dieses Ergebnisses wurde ein Ansatz erneut bei 400 °C kalziniert. Wie in Tabelle 2.4 für Probe 4 zu sehen ist, führte die Kalzinierung bei 400 °C zu einer deutlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche. Obwohl prinzipiell Sinterprozesse für die Abnahme der Oberfläche verantwortlich sein können, war der Grund wohl vor Allem im Abbrand der amorphen Rußanteile zu suchen. Gegen Sintern spricht auch die Tatsache, dass die Porosität des Materials erhalten blieb, während die Verbreiterung der Porenradienverteilung durch die Entfernung des Rußes aus den Poren erklärt werden kann.

2.1.4 Untersuchungen zur Diacetonsynthese

Bei der Diacetonsynthese dienen Nitrate als Elementvorstufen, welche zuerst mit 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on (Diacetonalkohol) komplexiert und mit Propionsäure als Katalysator zur Gelierung gebracht werden [146]. Als Lösemittel werden üblicherweise Alkohole wie Methanol verwendet. In Abschnitt 2.1.1 wurde dargestellt, dass methanolische Lösungen von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart katalytischer Mengen Propionsäure nicht ausreichend lang stabil waren. Durch die Zugabe von in Aceton gelöstem $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ zu verschiedenen Zeiten der Gelierung eines methanolischen Cer-Sols sollte untersucht werden, ob auf diese Weise das Ausfallen von Palladium verzögert werden konnte. In Tabelle 2.5 sind die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen für diese Materialien angegeben, welche im Wesentlichen übereinstimmten. Alle Materialien besaßen kleine spezifische Oberflächen und geringe Porenvolumina mit einer breiten Porengrößenverteilung. Da bei allen Ansätzen, unabhängig vom Zeitpunkt der Zugabe, Palladium ausfiel, wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

	S_{BET} [m ² /g]	V_{Pore} [cm ³ /g]	Porenradienverteilung	
			häufigster Radius [nm]	mittlerer Radius [nm]
sofort	17	0,041	1,4	5,4
3 h	14	0,044	1,9	5,6
1 d	12	0,039	1,6	4,6

Tabelle 2.5: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen von gemäß der Diacetonroute hergestellten Pd₅Ce₉₅ bei der Temperatur von flüssigem N₂ (77,3 K). S_{BET} : spezifische Oberfläche; V_{Pore} : Gesamtporenvolumen.

Aufgrund der guten Löslichkeit von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einer Vielzahl organischer Lösemittel wurde die Synthese vollständig in Aceton durchgeführt. Um eine allzu schnelle Verdampfung von Aceton zu vermeiden, erfolgte die Synthese in Reaktionsgefäßen, welche mit eingestochenem Parafilm abgedeckt waren. Der erhaltene Gelkörper war transparent und optisch homogen. Obwohl das kalzinierte Xerogel mit 25 m²/g über eine verhältnismäßig kleine spezifische Oberfläche verfügte, wurde die Synthese in Aceton dennoch als vielversprechende Syntheseroute erachtet.

Synthese von Pd₅Ti₉₅ über die modifizierte Diacetonalkoholsynthese

Für die Anwendung in der kombinatorischen Materialforschung ist es von wesentlicher Bedeutung, dass eine Syntheseroute für eine Vielzahl von Elementkombinationen und -zusammensetzungen durchführbar ist. Als zweites Modellsystem neben Pd₅Ce₉₅ wurde daher Pd₅Ti₉₅ über die modifizierte Diacetonalkohol-Route synthetisiert. Auch für Pd₅Ti₉₅ wurden homogene Gele erhalten. Wie aus Tabelle 2.6 hervorgeht, verfügte Pd₅Ti₉₅, verglichen mit Pd₅Ce₉₅, über eine sehr hohe spezifische Oberfläche und über ein großes Porenvolumen. Die Porenradienverteilung ließ auf Poren im Bereich zwischen Mikro- und Mesopores schließen. Die Charakterisierung von Pd₅Ti₉₅ wird in Kapitel 2.4.1 detailliert diskutiert.

	S _{BET} [m ² /g]	V _{Pore} [cm ³ /g]	Porenradienverteilung	
			häufigster Radius [nm]	mittlerer Radius [nm]
Pd ₅ Ce ₉₅ O _x	25	0,110	3,0	3,3
Pd ₅ Ti ₉₅ O _x	273	0,194	1,3	1,9

Tabelle 2.6: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen von gemäß der modifizierten Diacetonroute hergestelltem Pd₅Ce₉₅ und Pd₅Ti₉₅ bei der Temperatur von flüssigem N₂ (77,3 K). S_{BET}: spezifische Oberfläche; V_{Pore}: Gesamtporenvolumen.

2.1.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung zu den Synthesemethoden

Bei der Entwicklung einer Sol-Gel-Methode für palladiumhaltige Mischoxide stellte die generell schlechte Löslichkeit von Palladium(II)-Salzen das Hauptproblem dar. Als mögliche Routen wurden die Propionsäure- sowie eine modifizierte Diacetonalkohol-Synthese identifiziert, da mit den entsprechenden Lösemitteln stabile Lösungen von Pd(OAc)₂ in akzeptablen Konzentrationen erhalten wurden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Pd(OAc)₂ in Methanol und in einem Ethylenglykol/Wasser-Gemisch erwiesen sich die Propionat- und die Ethylenglykolroute als ungeeignet.

Eine alternative Route stellte die Polymersynthese dar, bei der durch Polymerisation ein Harz auf Acrylamidbasis gebildet wurde, welches die Salzlösung aufsaugte. Im Gegensatz zu vielen Sol-Gel-Methoden verlief die Reaktion innerhalb weniger Minuten. Obwohl diese Synthese aufgrund der großen pH-Toleranz für eine Vielzahl von Metallen zugänglich war, stellte der große Anteil organischer Bestandteile ein Problem bei der

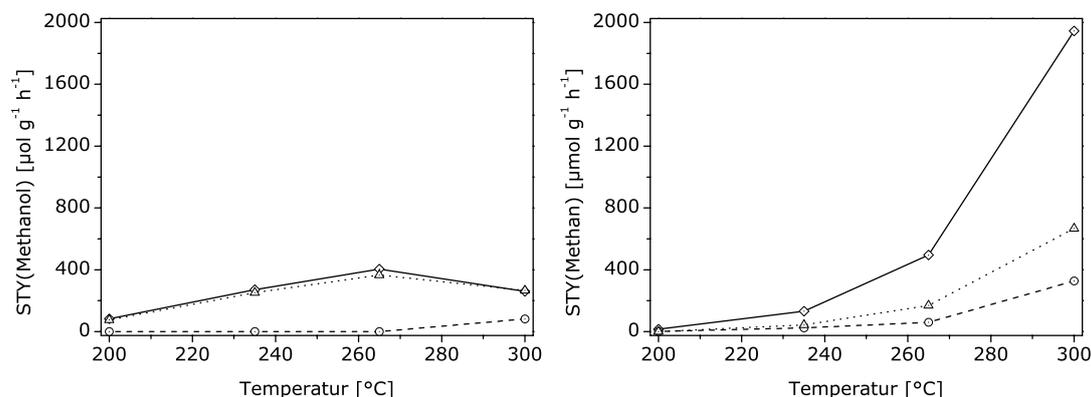


Abbildung 2.2: Einfluss der Synthesemethode auf Aktivität und Selektivität von $\text{Pd}_5\text{Ce}_{95}$. ◇ modifizierte Diacetonroute; △ Diacetonroute; ○ Propionsäureroute. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 20 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

Kalzinierung dar. Für ein vollständiges Abbrennen waren Temperaturen von mindestens 400 °C notwendig, während bei gängigen Sol-Gel-Methoden möglichst geringe Kalzinierungstemperaturen erwünscht sind, um den amorphen Charakter der Oxide zu erhalten. Wenngleich die Polymersynthese eine universelle Synthesemethode darstellte, ergab sich eine wichtige Einschränkung dieser Methode für den Hochdurchsatz aus den für jede Elementkombinationen individuell einzustellenden Syntheseparametern wie pH-Wert oder der EDTA-Komplexierung. Aus diesen Gründen wurde die Polymersynthese nicht als mögliche Präparationsmethode berücksichtigt.

Beim Vergleich der in Abbildung 2.2 dargestellten katalytischen Aktivitäten der verschiedenen Materialien zeigten sich zum Teil deutliche Unterschiede. Am aktivsten waren die Katalysatoren der normalen sowie der modifizierten Diacetonalkohol-Synthese, welche vergleichbare Methanolausbeuten zeigten. Die über die Propionsäure- und die Polymer-Route synthetisierten Materialien waren de facto inaktiv und erzielten nur bei Temperaturen von 300 °C geringe Raum-Zeit-Ausbeuten an Methanol. Obwohl die Methanol-Selektivität für die modifizierte Diacetonalkohol-Synthese schlechter war als für die Diacetonalkohol-Route, wurde sie trotzdem als geeignete Synthesemethode für die kombinatorische Studie ausgewählt, da die Homogenität der Gele das ausschlaggebende Kriterium war, um für alle Materialien eine gleiche Dispersion von Palladium zu gewähr-

leisten. Die Übertragbarkeit auf andere Elementzusammensetzungen wurde am Beispiel von $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ demonstriert. Auch für dieses Material wurden transparente und homogene Gele erhalten. Das nach der Kalzinierung erhaltene Mischoxid verfügte über eine mit $273 \text{ m}^2/\text{g}$ außerordentlich große spezifische Oberfläche und zeigte hohe Methanol-ausbeuten, wenngleich die Selektivität zu Methan erheblich war (s. Abschnitt 2.3.2).

2.2 Übersicht über die Versuchsaufbauten

Dieses Kapitel gibt einen detaillierten Überblick über den für das Katalysatorscreening entwickelten Messaufbau. Dabei wurde der Aufbau so konzipiert, dass der Screening- und der konventionelle Reaktor über eine gemeinsame Gasversorgung sowie Prozessanalytik verfügten, wodurch eine bessere Vergleichbarkeit zwischen Screening- und konventionellen Testergebnissen gewährleistet werden sollte. Das Arbeiten unter erhöhtem Druck stellte besondere Anforderungen an den Messaufbau. Um eine sichere Fahrweise bei Drücken von etwa 30 bar zu gewährleisten, waren alle Bauteile des Aufbaus für Drücke von 100 bar ausgelegt. Dank der Integration eines Prozessleitsystems von *HiTeC Zang* konnten automatisiert definierte Temperaturprogramme gefahren werden.

Im Folgenden wird zunächst ein Gesamtüberblick über den Messaufbau gegeben, bevor im Detail auf die Reaktoren eingegangen wird.

2.2.1 Detaillierte Beschreibung des Messaufbaus

In Abbildung 2.3 auf Seite 35 ist das Fließschema des Messstandes gezeigt. Der Messstand umfasste den 10fach-Multireaktor für die Screeningexperimente, den Strömungsrohrreaktor für die konventionelle Katalysortestung sowie einen Bypass, zwischen denen mittels Magnetventilen umgeschaltet werden konnte. Die Gasversorgung erfolgte über 2 getrennte Gruppen von jeweils 3 Massendurchflussreglern, welche für den Niederdruck- (1) bzw. Hochdruckbetrieb (2) ausgelegt waren und zwischen denen mittels eines Dreiwegehahns (3) gewechselt werden konnte.

Die Ansteuerung der Reaktoren sowie des Bypasses erfolgte durch jeweils zwei synchron schaltende Magnetventile hinter der Gasversorgung (4) und vor der Analytik (5). Aufgrund der Wasserempfindlichkeit der für die Analyse des Produktgases verwendeten Molsiebsäule, befand sich vor der Analytik ein 10 cm langes Trockenröhrchen aus Edel-

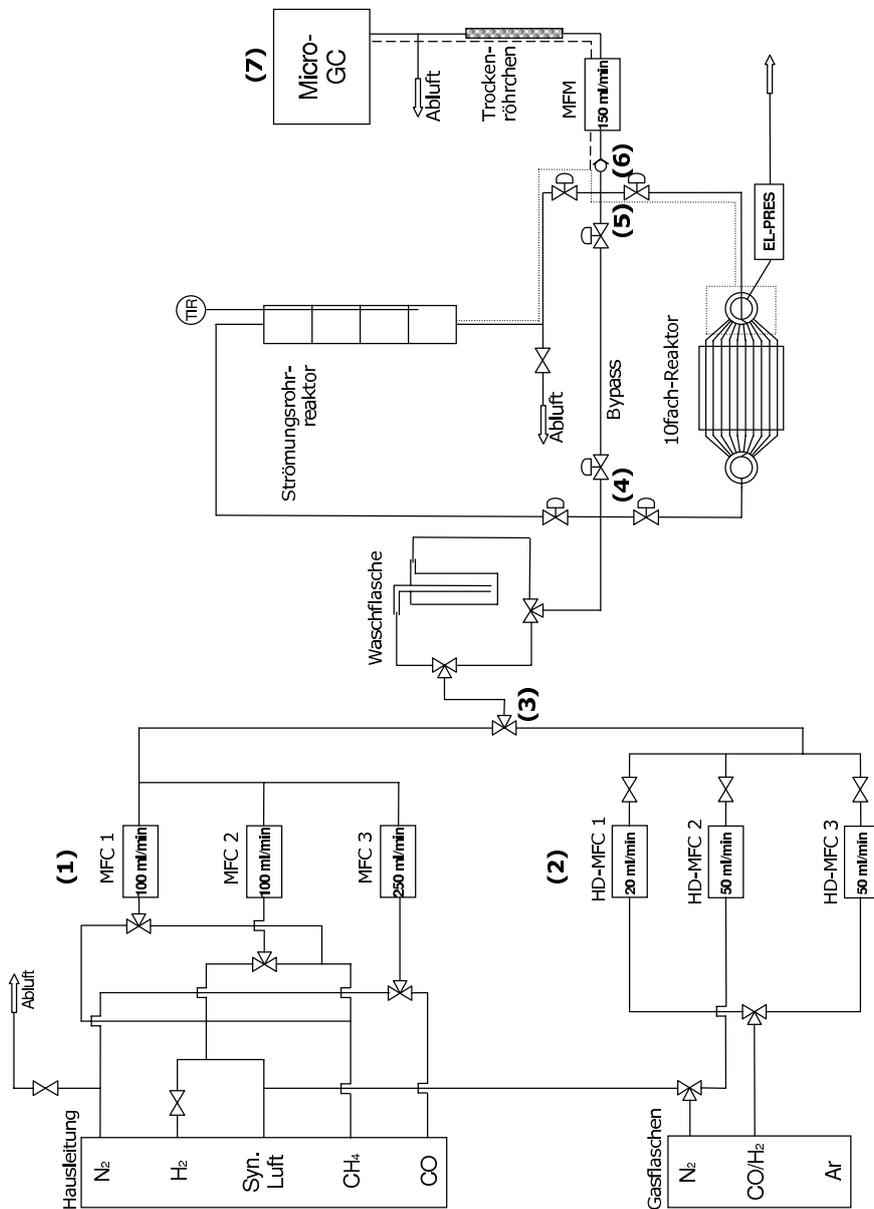


Abbildung 2.3: Fließschema des Messstandes.

stahl (Durchmesser: 6 mm), welches mit Drierite ($\text{CaSO}_4/\text{CoCl}_2$) der Korngröße 1 - 2 mm befüllt war.

Als Gasleitungen wurden ausschließlich Edelstahlkapillaren verwendet. Um das Auskondensieren von entstandenem Methanol an den Kapillarwänden zu vermeiden, wurde die Kapillare ab dem Ausgang des Strömungsrohrreaktors mit Heizbändern beheizt. Im Bereich erhöhten Drucks (gepunktete Linie) betrug die Temperatur $190\text{ }^\circ\text{C}$, während der drucklose Bereich (gestrichelte Linie) auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt wurde.

Die Druckregelung erfolgte mit Hilfe eines Überstromventils (6), dessen Öffnungsdruck auf Werte zwischen 5 und 100 bar eingestellt werden konnte. Der maximale Betriebsdruck war durch die Massendurchflussregler gegeben, die bis 100 bar betrieben werden konnten.

Massendurchflussregler, Magnetventile, Druckregler und Reaktorheizungen, sowie Druckmesser und Temperaturfühler wurden über eine Regeleinheit des Typs *MSR_Manager* der Firma HiTec Zang gesteuert. Mit Hilfe der zugehörigen Software *Menue* wurde ein Steuerprogramm programmiert, durch die der Ablauf der katalytischen Tests weitgehend automatisiert werden konnte. Für Arbeitsschritte, die sich nicht automatisieren ließen, wie das Umlegen von Hähnen oder das Starten des GCs, wurden im Programm Haltepunkte gesetzt, von denen aus das Steuerprogramm manuell fortgesetzt werden konnte.



Abbildung 2.4: *MSR_Manager* für die Reaktorsteuerung (HiTec Zang).

Beschreibung des Strömungsrohrreaktors

Der Strömungsrohrreaktor bestand aus einem zylinderförmigen Edelmantel mit einem Innendurchmesser von 13 mm, welcher von 5 ringförmigen Heizelementen ummantelt wurde und in dessen Inneres ein Reaktionsrohr mit dem zu untersuchenden Katalysator eingesetzt wurde. Die aus Glas gefertigten Reaktionsrohre besaßen eine Länge von 300 bis 310 mm und einen Innendurchmesser von 6 mm. 180 mm unterhalb des oberen Endes war eine Glasfritte eingeschmolzen, auf welcher die pulverförmigen Materialien platziert wurden. Um eine Kontamination der Glasfritte mit Katalysator zu verhindern, wurde das Reaktionsrohr zwischen den katalytischen Tests in HNO_3 ausgekocht.

Der Reaktor wurde oben und unten durch zwei Flanschdeckel druckdicht verschlossen. Die Gasversorgung erfolgte über den oberen Flanschdeckel durch eine Edelstahlkapillare mit einem Außendurchmesser von 6 mm, welche in das Glasrohr hineinragte. In die Edelstahlkapillare war ein Thermoelement druckfest eingelötet, das bis in die Materialschüttung reichte und der Temperatursteuerung diente. Die Kapillare am Reaktorausgang war vom Flanschdeckel an beheizt und isoliert, um das Auskondensieren von gebildetem Methanol an den Kapillarwänden zu verhindern.



Abbildung 2.5: Strömungsrohrreaktor für konventionelle Katalysatorortestungen.

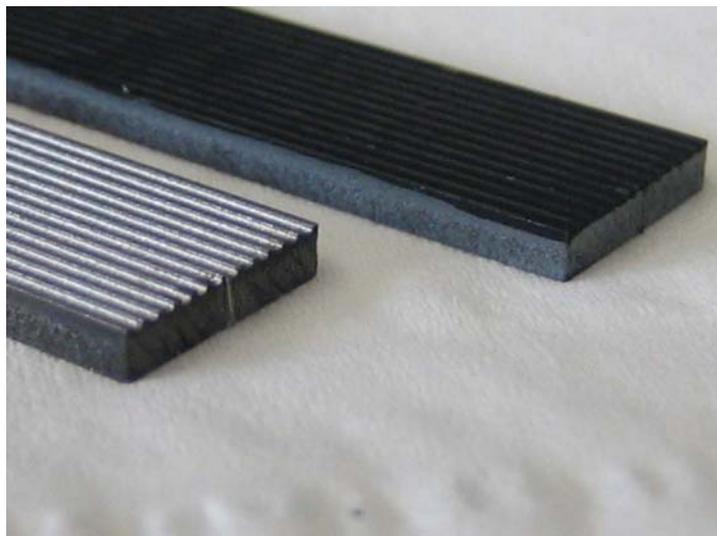
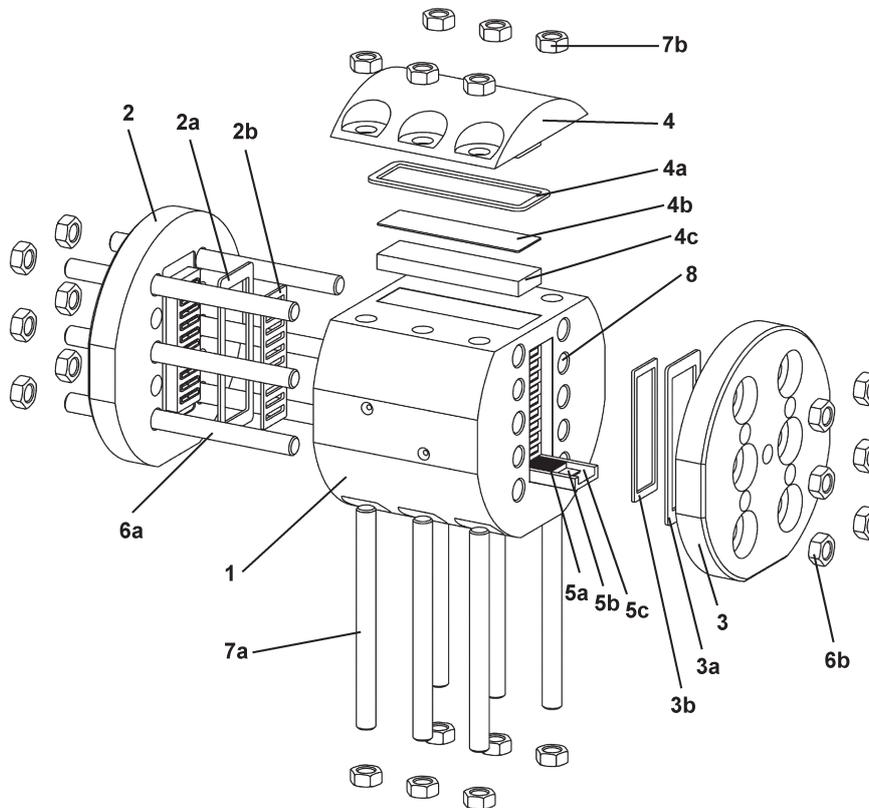


Abbildung 2.6: Darstellung der Mikrokanalplatten mit und ohne Beschichtung.

Beschreibung des Screeningreaktors

Die Einrichtung und Validierung des vom Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH gefertigten Mehrplattenstapel-Mikrostrukturreaktors erfolgte bereits in vorhergehenden Arbeiten im Rahmen einer Diplomarbeit [150]. Er ermöglichte das sequenzielle Screening von bis zu 10 Materialien. Die Explosionszeichnung des 10fach-Mikroreaktors ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Für das Screening wurden die zu testenden Materialien auf geätzte Edelstahl-Mikrokanalplatten (**5a**), welche in Abbildung 2.6 gezeigt sind, aufgetragen. Die beschichteten Plättchen wurden in Schubladen (**5c**) platziert und als Stapel von 10 Schubladen in die Aussparung in der massiven Edelstahl-Hüllstruktur (**1**) eingesetzt wurden. Der Plattenstapel wurde durch das Aufschrauben des oberen Deckels (**4**) verpresst und die Platten somit gegeneinander abgedichtet. In einem typischen Screeningexperiment wurden die Probenkanäle sequenziell mit dem Reaktionsgas durchströmt.

Bei Vorversuchen wurde eine erhebliche Verschleppung des Methanolsignals festgestellt, welches auf die Auskondensation von Methanol an den Kapillarwänden zurückzuführen war. Um die Verschleppung zu verringern wurde das Zehnfachventil am Reaktorausgang mit einem eigens angefertigten Ofen (s. Abbildung 2.10 versehen und auf 160 °C geheizt. Wie aus Abbildung 2.8 hervorgeht konnte durch die Installation der Heizung die Verschleppung sowie das Rauschen des Methanolsignals weitgehend unterdrückt werden. Da das Methanolsignal trotz der Heizung um etwa 30 Minuten verzögert war, wurde eine



1	Reaktorkammer	4c	Anpressleiste
2	Parallelauslass	5a	Schublade
2a	Dichtung außen	5b	Dichtung Schublade
2b	Dichtung innen	5c	Katalysatorträger
3	Paralleleingang	6a	Schrauben axial
3a	Dichtung außen	6b	Muttern axial
3b	Dichtung innen	7a	Schrauben radial
4	Deckel	7b	Muttern radial
4a	Dichtung außen	8	Schächte Heizpatronen
4b	Ausgleichskörper		

Abbildung 2.7: Explosionszeichnung des 10fach-Mikroreaktors (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH).

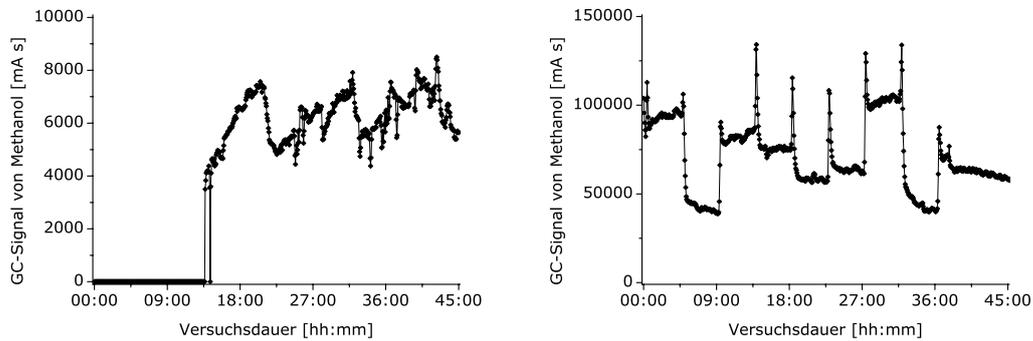


Abbildung 2.8: Einfluss der Heizung des Reaktorausgangs auf das Methanolsignal. *links*: Screeningexperiment vor Installation der Heizung; *rechts*: Screeningexperiment nach Installation der Heizung. Gasfluss: 12 ml/min, Druck: 30 bar, Temperatur: 235 °C, Messzeit je Kanal: 4,5 h.

Messzeit von 4,5 h pro Kanal gewählt. Ein weiterer Grund für die lange Messzeit waren Überschwinger des Methanolsignals nach einem Kanalwechsel. Diese Überschwinger waren der Natur des Aufbaus geschuldet, da während des Screenings eines einzelnen Kanals die anderen Kanäle einer stehenden Reaktionsatmosphäre bei der Reaktions-

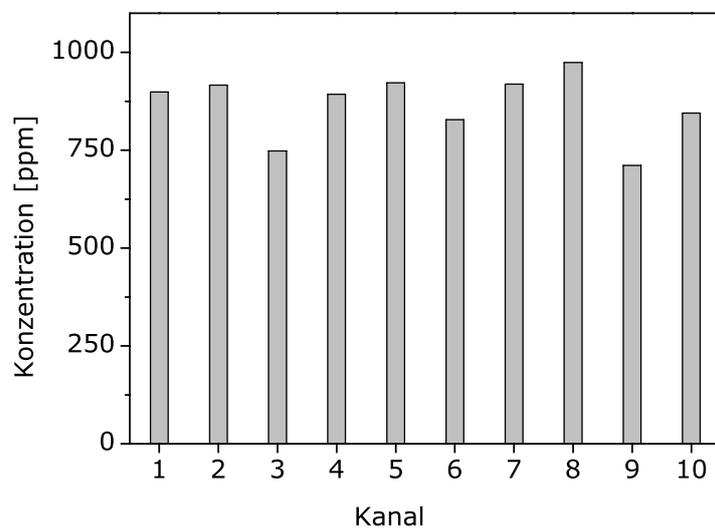


Abbildung 2.9: Blindwert des Mikroreaktors und der unbeschichteten Mikrokanalplatten für die Methanolbildung. Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} \approx 35 \text{ h}^{-1}$; Druck: 30 bar; Temperatur: 235 °C.

temperatur ausgesetzt waren.

Da aufgrund der modularen Bauweise vor allem bei erhöhten Drücken eine deutliche Kreuzvermischung zwischen benachbarten Kanälen beobachtet wurde, ist der Mikroreaktor im Wesentlichen für eine qualitative Bewertung der Katalysatoraktivitäten geeignet. Ein weiterer Grund für die qualitative Bewertung war die relativ hohe katalytische Blindaktivität des Reaktormaterials, wie in Abbildung 2.9 anhand der Methanolbildung der unbeschichteten Mikrokanalplatten abzulesen ist. Aus diesem Grund wurden die Aktivitäten der Katalysatoren stets auf einen Referenzkatalysator normiert. Um die Grundaktivität des Reaktors berücksichtigen zu können, wurde in jedem Screeningexperiment zusätzlich zu der Referenz auch eine unbeschichtete Mikrokanalplatte getestet. Pro Screeningexperiment konnten so bis zu 8 Materialien untersucht werden. Da die Katalysatoren mitunter deutliches Formierungsverhalten zeigten, wurden alle Proben eine Stunde im Reaktionsgas bei Prozessdruck und einer Temperatur von 265 °C vorbehandelt. Die Dauer eines typischen Screeningexperiments mit 8 Materialien betrug einschließlich Zusammenbau des Reaktors und Vorbehandlung drei Tage. Dies entspricht in etwa einer dreifachen Beschleunigung im Vergleich zu konventionellen Strömungsrohrtests.

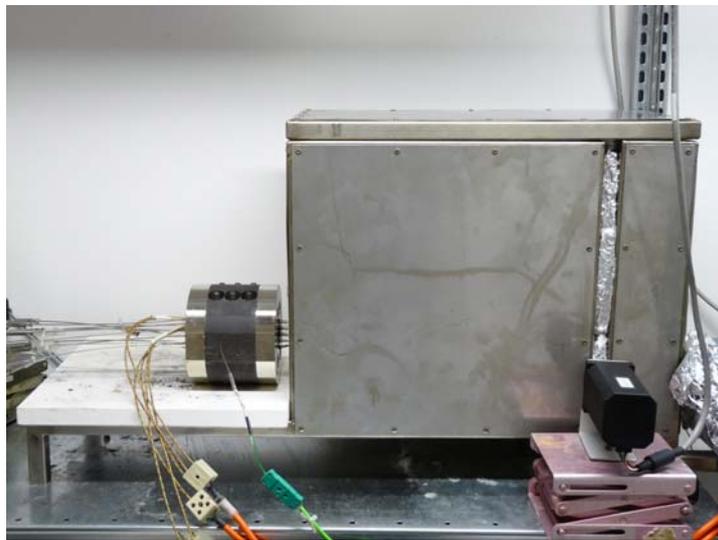


Abbildung 2.10: Screening-Mikroreaktor mit Ventilofen am Reaktorausgang.

2.2.2 Kalibrierung und Quantifizierung

Die Analytik des Reaktionsgasstromes erfolgte mittels Mikro-Gaschromatografie. Für die Quantifizierung wurden CO, H₂, CH₄ und CH₃OH kalibriert. Die Permanentgase CO, H₂ und CH₄ konnten mittels Massendurchflussreglern zuverlässig dosiert werden. Da der Messaufbau allerdings nicht für die kontrollierte Verdampfung von Flüssigkeiten ausgelegt war, wurde für die Kalibrierung von Methanol eine andere Methode gewählt. Dazu wurde ein definiertes Volumen Methanol in einer Gasmaus bekannten Volumens quantitativ verdampft. Da die Kalibrierung nur für geringe Methanolgehalte durchgeführt wurde, wurde für die Berechnung der resultierenden Gasphasenkonzentration das ideale Gasgesetz herangezogen. Die verwendete Formel sowie die detaillierte Vorgehensweise bei der Kalibrierung sind im experimentellen Teil auf Seite 90 beschrieben.

Für die Kalibrierung wurden 3 Gasmäuse verwendet und jede Konzentration jeweils

Konzentration	Probenanzahl	Mittelwert	Standardabweichung	Vertrauensintervall (95 %)
500 ppm	6	29288	5762	6047
2500 ppm	6	86850	24293	25494
5000 ppm	6	196667	18117	19012
10000 ppm	6	356396	36122	37908
50000 ppm	5	1511718	93383	115950

Tabelle 2.7: Statistische Auswertung der Kalibrierung von Methanol. Die Werte für Mittelwert, Standardabweichung und Vertrauensintervall beziehen sich auf die integrierten Peakflächen der Chromatogramme.

zweimal hergestellt. Anschließend wurde für jede Konzentration das 95 %-Konfidenzintervall berechnet. Die in Tabelle 2.7 zusammengefassten Ergebnisse verdeutlichen, dass vor allem im unteren Konzentrationsbereich eine große relative Streuung zu verzeichnen war, während die Werte für Konzentrationen ab 5000 ppm um 8 - 12 % streuten. Da trotz dieser Streuung der Messwerte eine Regressionsgerade mit einer Korrelation von 99,9 % berechnet werden konnte, wurden die erhaltenen Messwerte für die Kalibrierung verwendet. In Abbildung 2.11 ist die Kalibrierung mit den oberen und unteren Grenzen dargestellt.

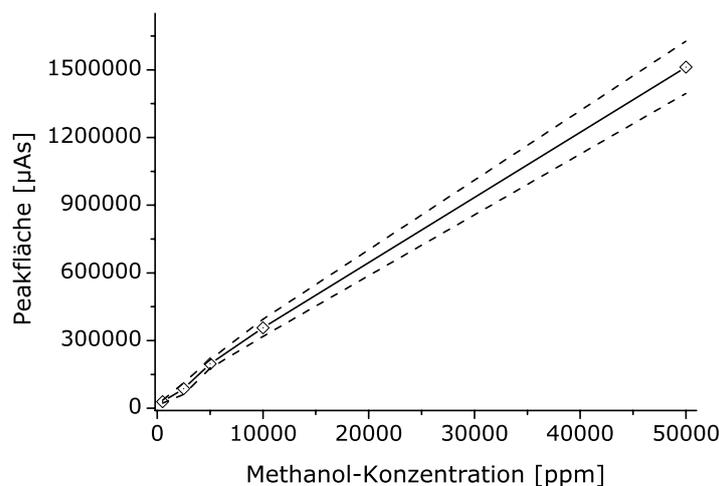


Abbildung 2.11: Vertrauensintervall der Kalibrierungspunkte von Methanol

2.2.3 Wahl der optimalen Parameter für die konventionellen Tests

Die konventionellen katalytischen Tests wurden in einem Schüttgutreaktor bei einem Druck von 30 bar und Temperaturen von 200 - 300 °C durchgeführt. Die massenbezogene Raumgeschwindigkeit (*Weight Hourly Space Velocity*, WHSV) betrug bei allen Versuchen $3,5 \text{ h}^{-1}$. Aufgrund der hohen Exothermie wurden die Katalysatoren im Massenverhältnis 1:5 mit Seesand verdünnt, welcher eine größere Kornfraktion hatte als der Katalysator, um die Erhöhung des Druckabfalls durch die Verdünnung zu minimieren. Üblicherweise wurde die Temperatur schrittweise erhöht und für eine gewisse Zeit gehalten. Vor den katalytischen Tests wurden die Katalysatoren für 1 h in 15 ml/min H_2 und 15 ml/min N_2 bei 300 °C reduziert. Diese Parameter entsprechen im Wesentlichen den in der Literatur beschriebenen [50].

2.3 Kombinatorische Entwicklung neuartiger Niederdruckkatalysatoren für die Methanolsynthese

2.3.1 Vorgehensweise bei der kombinatorischen Studie

Durch die Anwendung von Hochdurchsatztechniken kann die Katalysatorentwicklung erheblich beschleunigt werden. Da der Parameterraum möglicher Elementkombinationen nahezu unendlich ist, ist die Suchstrategie von wesentlicher Bedeutung. Es gibt prinzi-

piell zwei unterschiedliche Ansätze [151]. Beim wissensbasierten Ansatz geht man von Elementen aus, deren katalytische Wirkung für eine gegebene Reaktion bekannt ist. Der Parameterraum ist relativ begrenzt und die Entwicklung besteht im Grunde in der Verbesserung bekannter Katalysatorsysteme. Der zweite Ansatz dagegen beruht auf der zufälligen Kombination verschiedener Elemente.

Aufgrund des verhältnismäßig kleinen Probendurchsatzes wurde in dieser Arbeit der wissensbasierte Ansatz gewählt. Geträgerte Pd-Katalysatoren sind als Katalysatoren für die Methanolsynthese bekannt, wobei Aktivität und Selektivität maßgeblich durch den Kontakt zwischen Metall und Träger beeinflusst werden. Der sauer katalysierte Sol-Gel-Prozess eröffnet die Möglichkeit, auf atomarer Ebene gemischte Oxide zu synthetisieren [74] und somit einen größtmöglichen Kontakt zwischen Metall und „Träger“ zu erreichen. Aufgrund des innigen Kontakts von Pd und den Matrixelementen in den Mischoxiden kann angenommen werden, dass sich die Sol-Gel-Materialien in Aktivität und Selektivität von den analogen geträgerten Katalysatoren unterscheiden. Ausgehend von in der Literatur beschriebenen Trägern sollten in einem kombinatorischen Ansatz neuartige palladiumhaltige Mischoxide entwickelt und auf ihre katalytischen Eigenschaften für die Methanolsynthese getestet werden.

Der Sol-Gel-Prozess ist als Synthesemethode für die kombinatorische und Hochdurchsatz-Materialforschung besonders geeignet, da über diese Methode eine Vielzahl unterschiedlich zusammengesetzter Mischoxide unter identischen Bedingungen hergestellt werden können, wodurch eine Vergleichbarkeit untereinander gewährleistet ist. In Verbindung mit Pipettierrobotern und Planungssoftwares wie *Plattenbau* kann die Bibliotheks-synthese zu einem hohen Maß automatisiert werden [152]. Die Synthese erfolgte nach der für die Verwendung von Palladium(II)-Vorstufen weiterentwickelten Diacetonalkohol-Syntheseroute. Bei dieser Arbeit wurde auf eine Automatisierung der Synthese verzichtet, da sie für die verhältnismäßig kleinen Bibliotheken keinen Zeitgewinn bedeutet hätte. In diesem Falle wurde die manuelle Synthese vorgezogen, da so eine bessere Kontrolle von Reaktionsparametern wie der Löslichkeit der Vorstufen gewährleistet werden konnte.

Vor dem Screening wurden die pulverförmigen Materialien dispergiert und in die Mikrokanäle der Plättchen eingestrichen. Die Vorbehandlung sowie das Screening erfolgten in einem voll automatisierten Messstand. Die Analyse des Reaktionsgases erfolgte mit-

tels Gaschromatographie, wobei die Chromatogramme anhand des Abgleichs von Protokolldateien von Ventilschaltung und Gaschromatographen (GC) den einzelnen Kanälen zugeordnet werden konnten. Die Datenauswertung erfolgte makrogestützt mittels *MS Excel*.

Als zeitlicher Engpass des Arbeitsablaufs erwies sich das Wechseln der Materialien, wozu der Reaktor vollständig aus dem Messstand ausgebaut und geöffnet wurde. Der Wiedereinbau in den Messstand erfolgte mittels 20 Schraubverbindungen, die vor dem Test auf ihre Druckdichtigkeit geprüft werden mussten. In der Regel nahm der Wechsel einen halben Tag in Anspruch, welches bei einer Gesamtdauer von drei Tagen für das Screening von 8 Materialien erheblich war.

Ausgangssituation und Voruntersuchungen

Vor dem Beginn der kombinatorischen Studie sollten in Voruntersuchungen geeignete Katalysatorsysteme ausgewählt werden. In den Arbeiten von Weiß zur Methanolspaltung erwiesen sich $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ und $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ als aktive und selektive Katalysatoren, die bei 350 °C Methanol mit Umsätzen von 96 % und Selektivitäten höher 95 % zu CO und H_2 spalten [153]. Da es sich bei der Methanolspaltung um die Rückreaktion der Methanolsynthese handelt, lag die Vermutung nahe, dass diese Katalysatoren auch die Methanolsynthese katalysieren. In den katalytischen Tests im Strömungsrohr zeigte sich allerdings, dass $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ und $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ ausschließlich die Hydrierung von CO zu Methan katalysierten, so dass diese Katalysatoren als Basis der kombinatorischen Studie ausgeschlossen wurden.

Als vielversprechender erwiesen sich hier Pd-basierte Katalysatoren, welche als geträgerte Systeme in der Literatur beschrieben sind [34, 35, 41]. In Abbildung 2.12 ist das Ergebnis des Strömungsrohrtest des geträgerten Katalysators Pd/TiO₂ (5 mol-% Pd, 95 % Ti) dargestellt. Bis 265 °C wurden Methanolausbeuten von bis zu 850 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ erreicht, während bis 235 °C nur geringe Methanbildung auftrat. Auf Grundlage der Ergebnisse der Voruntersuchungen und hinsichtlich der erhöhten Schwefeltoleranz [54] wurden Pd-basierte Mischoxide als Katalysatorsystem für die kombinatorische Studie ausgewählt. Ausgangspunkt waren verschiedene Elemente üblicher Trägeroxide, mit denen binäre Mischungen mit Palladium hergestellt und getestet wurden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden in der 2. Generation ternäre Mischoxide synthetisiert, bei

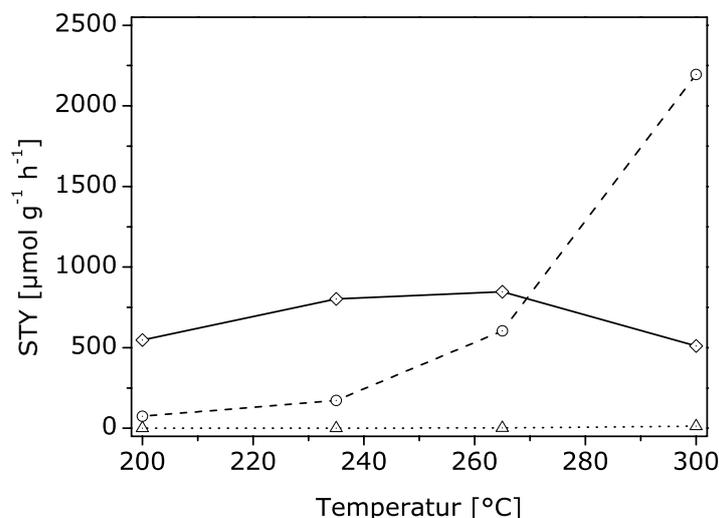


Abbildung 2.12: Ergebnis des katalytischen Tests von $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$. \diamond Methanol; \circ Methan; \triangle Ethan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 $^\circ\text{C}$, Raumdruck.

denen jeweils 2 Matrixelemente mit Palladium kombiniert wurden. Da in der 2. Generation nur geringe Verbesserungen der katalytischen Leistung erreicht wurden, wurde eine weitere Generation auf Grundlage der 1. Generation geplant, wobei der aktivste Katalysator $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ durch die Dotierung mit Alkali- und Erdalkalimetallen weiterentwickelt werden sollte. Wenngleich diese Generation nicht auf der 2. Generation aufbaute wurde sie dennoch formal als 3. Generation bezeichnet. Die 4. Generation schließlich wurde anhand der Ergebnisse aus den Generationen 2 und 3 geplant. In Abbildung 2.13 ist die Materialentwicklung zusammengefasst.

2.3.2 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 1. Katalysatorgeneration

In der ersten Generation sollte eine Vorauswahl geeigneter Matrixelemente getroffen werden. Als Elemente wurden Si, Ti, Y, Zr und Ce ausgewählt. Pd/CeO_2 und Pd/ZrO_2 sind aktive und hochselektive Katalysatoren für die Methanolsynthese [41, 50]. Pd/SiO_2 ist nur wenig aktiv, zeichnet sich aber durch eine hohe Selektivität aus, während Pd/TiO_2 sehr aktiv aber wenig selektiv ist [41]. Trotzdem wurden Si und Ti als Matrixelemente

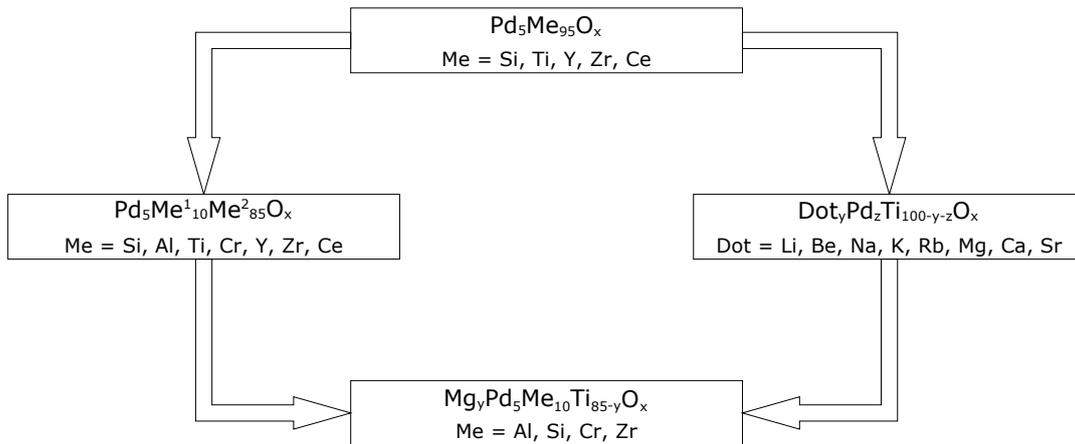


Abbildung 2.13: Überblick über die Materialentwicklung.

ausgewählt, um die katalytischen Eigenschaften der analogen Mischoxide zu untersuchen. Y wurde ausgewählt, da Y_2O_3 ausgeprägte Metall-Träger-Wechselwirkungen mit Pd eingeht, welche dessen H_2 -Adsorptionseigenschaften dramatisch verändern [154]. Andere Metalle wurden nicht ausgewählt, da sie entweder CO dissoziativ hydrieren (Fe, Co, Ni [32, 33]) oder über die verwendete Sol-Gel-Methode keine Mischoxide mit Pd zugänglich waren (Cr, Mn, Zn, Mo). Al wurde nicht berücksichtigt, da es wegen seiner sauren Eigenschaften die Weiterreaktion von Methanol zu Dimethylether katalysiert [41]. Es wurden binäre Mischoxide der Zusammensetzung Pd_5Me_{95} synthetisiert und im Strömungsrohr getestet. Die Ergebnisse der katalytischen Tests sind in den Abbildungen 2.14 bis 2.16 dargestellt. Neben Methanol waren Methan und Ethan die einzigen detektierbaren Reaktionsprodukte. Die mit Abstand höchste Methanol-Ausbeute wurde für Pd_5Ti_{95} beobachtet, während Pd_5Ce_{95} nur mäßige und Pd_5Zr_{95} sowie Pd_5Si_{95} unterhalb von $300\text{ }^\circ\text{C}$ keine Aktivität für Methanol zeigten. In den Abbildungen 2.15 und 2.16 sind die Raumzeitausbeuten von Methanol, Methan und Ethan für Pd_5Ti_{95} , Pd_5Ce_{95} und Pd_5Y_{95} gegeben. Die Katalysatoren unterschieden sich deutlich in der Selektivität. Mit steigender Temperatur wird die Methanisierung die dominierende Reaktion. So sank die Methanolausbeute von Pd_5Ti_{95} oberhalb von $235\text{ }^\circ\text{C}$ stark ab, während die Methanisierung stark anstieg und ab $265\text{ }^\circ\text{C}$ die vorherrschende Reaktion war. Diese Resultate waren im Einklang mit den Ergebnissen von Shen et al., welche für Pd/TiO₂ mit steigenden Temperaturen eine Abnahme der Methanolausbeute bei gleichzeitig zunehmender Methanisierungsaktivität beobachteten [41]. Für Pd_5Ce_{95} war die Methanalausbeute im

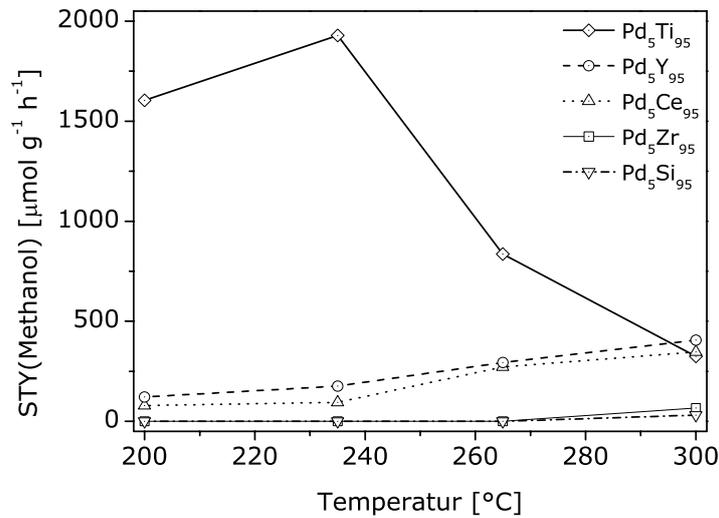


Abbildung 2.14: Raum-Zeit-Ausbeuten von Methanol für die Katalysatoren der 1. Generation. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

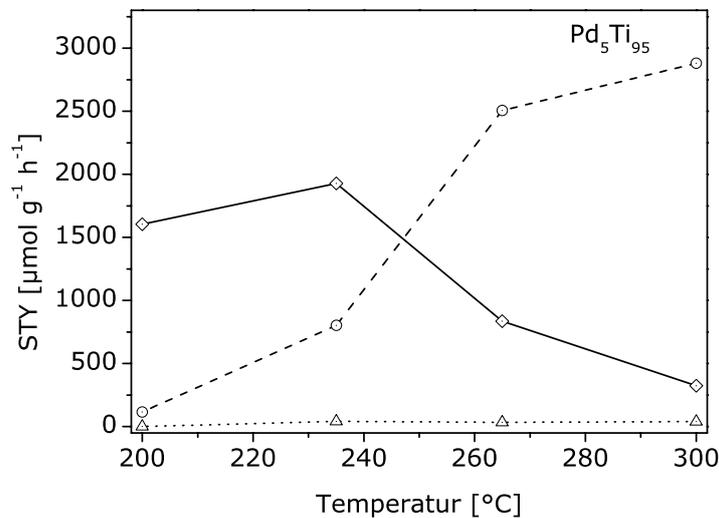


Abbildung 2.15: Selektivität von $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ für die Hydrierung von CO. \diamond Methanol; \circ Methan; \triangle Ethan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

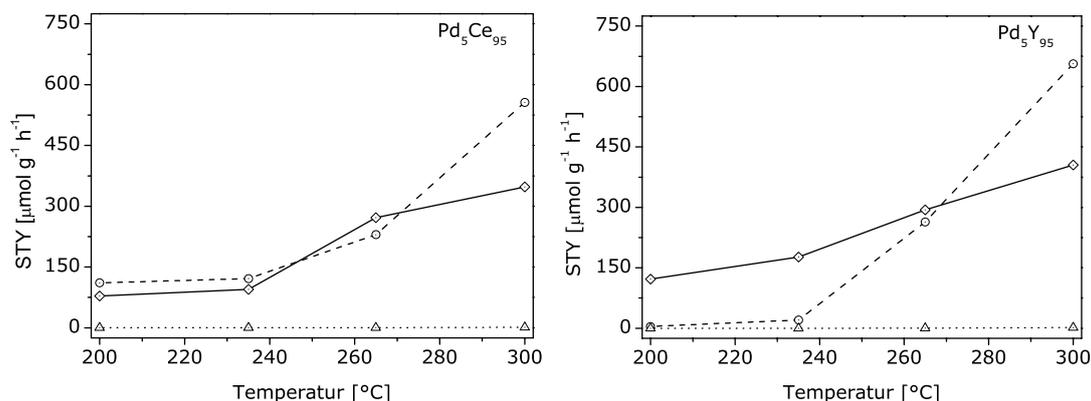


Abbildung 2.16: Selektivität von Pd₅Ce₉₅ und Pd₅Y₉₅ für die Hydrierung von CO. ◇ Methanol; ○ Methan; △ Ethan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min (CO/H₂ = 33/67; WHSV = 3,5 h⁻¹); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min (H₂/N₂ = 50/50) bei 300 °C, Raumdruck.

betrachteten Temperaturbereich stets gleich oder größer als die Ausbeute an Methanol. Diese Beobachtung war überraschend, da für vergleichbare Pd/CeO₂-Katalysatoren die Methanausbeute um mindestens eine Größenordnung unter der von Methanol lag [155]. Am selektivsten war Pd₅Y₉₅, für das auch bei 235 °C nur sehr geringe Methanausbeuten beobachtet wurden. Die Selektivität zu Ethan, welches als einziges Produkt neben Methanol und Methan detektiert wurde, war für alle Katalysatoren sehr gering. Als Ergebnis der Voruntersuchung wurde Pd₅Ti₉₅ als potentieller Katalysator für die Methanolsynthese identifiziert. Wenngleich für höhere Temperaturen die Methanbildung die dominierende Reaktion war, zeigte Pd₅Ti₉₅ die mit Abstand höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten von Methanol.

2.3.3 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 2. Katalysatorgeneration

Da keiner der Katalysatoren aus Generation hohe Aktivität und hohe Selektivität auf sich vereinen konnte, sollten in der 2. Generation binäre Kombinationen der Matrixelemente gebildet werden, um über diesen Weg eine mögliche Verbesserung des Reaktivitätsverhalten zu erzielen. Es wurden jeweils 2 Elemente dergestalt miteinander kombiniert, dass ein Element mit 85 mol-% die Matrix bildete, während das zweite Element

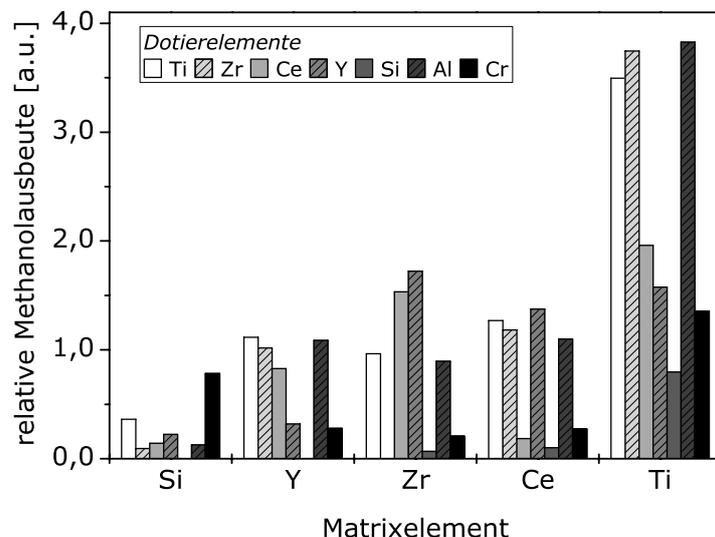


Abbildung 2.17: Ergebnis des Katalysatorscreenings der 2. Generation.

mit 10 mol-% hinzudotiert wurde. Zusätzlich zu den Elementen aus Generation 1 wurden Cr und Al als Dotierelemente eingesetzt. Da diese Elemente über die verwendete Sol-Gel-Route keine Gele bildeten, wurden sie als Matrixmetalle ausgeschlossen. Der Palladiumgehalt betrug in allen Materialien 5 mol-%.

In Abbildung 2.17 sind die Ergebnisse des Screenings zusammengefasst. Die in der 1. Generation gefundenen Aktivitätstrends für die Matrixelemente bestätigten sich in der 2. Generation. Am aktivsten waren die Ti-Katalysatoren, während die Si-basierten Katalysatoren die geringsten Aktivitäten zeigten. Die Aktivitäten der Katalysatoren variierten stark in Abhängigkeit vom Dotierstoff. Dabei waren kaum allgemeingültige Zusammenhänge zwischen Dotierstoff und Aktivität ableitbar. Grundsätzlich schien die Dotierung mit Ti, Zr und Al eine Aktivierung zu bewirken, während Si desaktivierend wirkte. Die Wirkung der anderen Dotierstoffe war stark vom Matrixelement abhängig. So wirkte Y desaktivierend auf Ti, während $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$ und $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Ce}_{85}$ die aktivsten Katalysatoren innerhalb ihrer Gruppe waren. Da $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Y}_{85}$ zu den aktivsten Katalysatoren des Y-Systems gehörte, schien sich die Bildung einer Yttrium-stabilisierten ZrO_2 -Phase aktivierend auf die Methanolsynthese auszuwirken.

Die Dotierung der in der 1. Generation katalytisch inaktiven Materialien $\text{Pd}_5\text{Si}_{95}$ und $\text{Pd}_5\text{Zr}_{95}$ bewirkte unabhängig vom Dotierelement eine Aktivierung. Die Aktivitätszunahme war offenbar in den katalytischen Aktivitäten der Dotierelemente begründet, wie

		STY(Methanol)	STY(Methan)
		[$\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$]	
Pd ₅ Ti ₉₅	200 °C	1604	116
	235 °C	1928	803
Pd ₅ Zr ₁₀ Ti ₈₅	235 °C	1510	242
	235 °C	1968	1231
Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₅	200 °C	1100	267
	235 °C	1850	1180
Pd ₅ Ce ₁₀ Ti ₈₅	200 °C	463	203
	235 °C	670	784
Pd ₅ Y ₁₀ Ti ₈₅	200 °C	367	287
	235 °C	437	1195
Pd ₅ Al ₁₀ Ti ₈₅	200 °C	157	44
	235 °C	762	585
Pd ₅ Si ₁₀ Ti ₈₅	200 °C	59	145
	235 °C	215	740

Tabelle 2.8: Ergebnisse der katalytischen Tests der dotierten Pd-Ti-Mischoxide der 2. Generation. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; WHSV = 3,5 h^{-1}); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

am Pd-Si-System ersichtlich wird. Der Aktivitätstrend der Dotierstoffe $\text{Ti} > \text{Y} \approx \text{Ce} > \text{Zr}$ folgte der in der 1. Generation gefundenen Reihenfolge. Eine Ausnahme bildete hier Cr, welches allein im Si-System aktivierend wirkte.

Die starken Dotierungseffekte zeigten sich auch in den konventionellen Tests. Wie aus Tabelle 2.8 ersichtlich wird, konnten die Ti-basierten Katalysatoren anhand ihrer katalytischen Aktivität für die Methanolsynthese in zwei Gruppen unterteilt werden. Während Pd₅Zr₁₀Ti₈₅ und Pd₅Cr₁₀Ti₈₅ bei 200 °C Methanolausbeuten von über 1000 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ zeigten, wiesen die anderen Materialien nur moderate Ausbeuten von weniger als 500 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Methanol auf. Es bleibt festzuhalten, dass alle dotierten Katalysatoren weniger aktiv waren als das undotierte Pd₅Ti₉₅. Dagegen wirkte sich die Dotierung deutlich auf die Methanisierung aus, und führte in den meisten Fällen zu einer

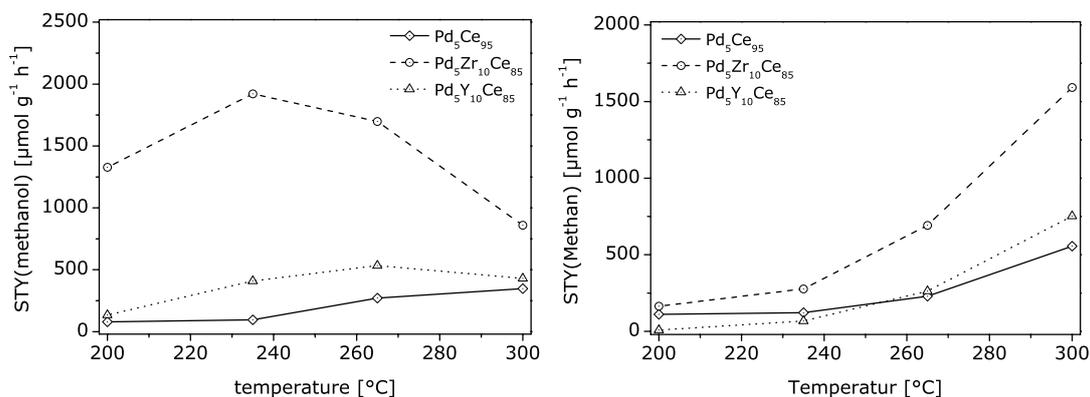


Abbildung 2.18: Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Ce-Mischoxide der 2. Generation. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 $^\circ\text{C}$, Raumdruck.

Steigerung der Methanausbeuten.

In Abbildung 2.18 sind die Ergebnisse der konventionellen katalytischen Tests für die Ce-basierten Materialien dargestellt, welche in dieser Generation das beste Selektivitätsverhalten zeigten. Die Methanausbeuten waren deutlich geringer und wurden nicht in dem Maße durch Dotierung beeinflusst wie bei den anderen Katalysatoren dieser Generation. Im Gegensatz dazu war der Einfluss der Dotierung auf die Methanolsynthese erheblich. Bei 235 $^\circ\text{C}$ überstieg die Methanolausbeute von $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ die von $\text{Pd}_5\text{Ce}_{95}$ um das 20-fache, während die Methanausbeute lediglich doppelt so hoch war.

Die beste Übereinstimmung zwischen Screening und Strömungsröhrtests zeigten die Zr-basierten Katalysatoren. In den katalytischen Tests, deren Ergebnisse in Abbildung 2.19 dargestellt sind, zeigte sich, dass die Dotierung mit Y und Ce den größten aktivierenden Effekt hatte. Generell zeigten die Zr-basierten Katalysatoren jedoch bedeutende Methanausbeuten.

Wie aus Abbildung 2.20 hervorgeht konnten die Si-basierten Katalysatoren gemäß ihrer Aktivitäts-Selektivitäts-Charakteristika in drei Gruppen eingeteilt werden: $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Si}_{85}$ zeigte hohe Methanolsynthese- und Methanisierungsaktivitäten, während mit $\text{Pd}_5\text{Ti}_{10}\text{Si}_{85}$ geringe Methanolausbeuten bei gleichzeitig hoher Methanisierungsaktivität beobachtet wurden. Am Selektivsten waren $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Si}_{85}$ und $\text{Pd}_5\text{Ce}_{10}\text{Si}_{85}$, welche jedoch nur mäßige Methanolausbeuten zeigten.

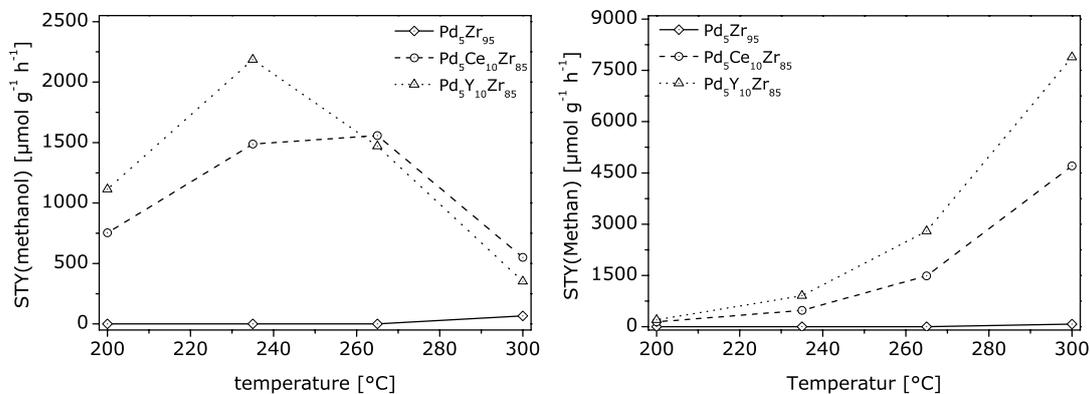


Abbildung 2.19: Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Zr-Mischoxide der 2. Generation. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

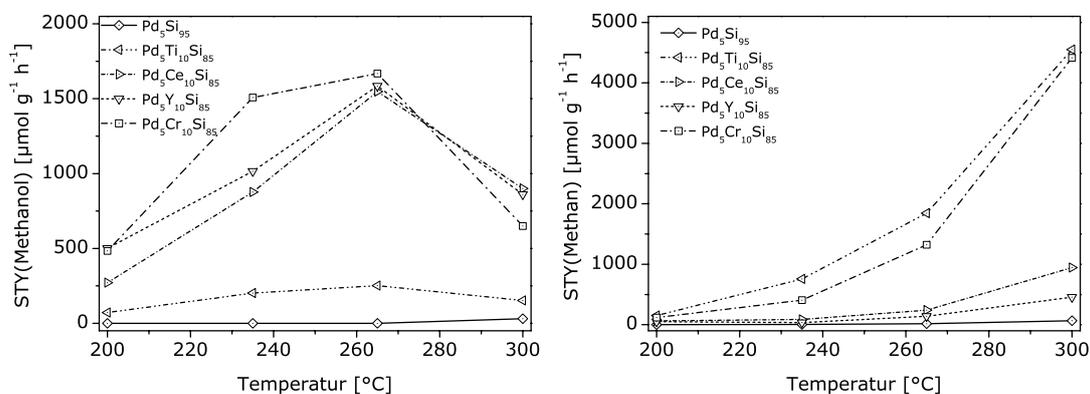


Abbildung 2.20: Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Si-Mischoxide der 2. Generation. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

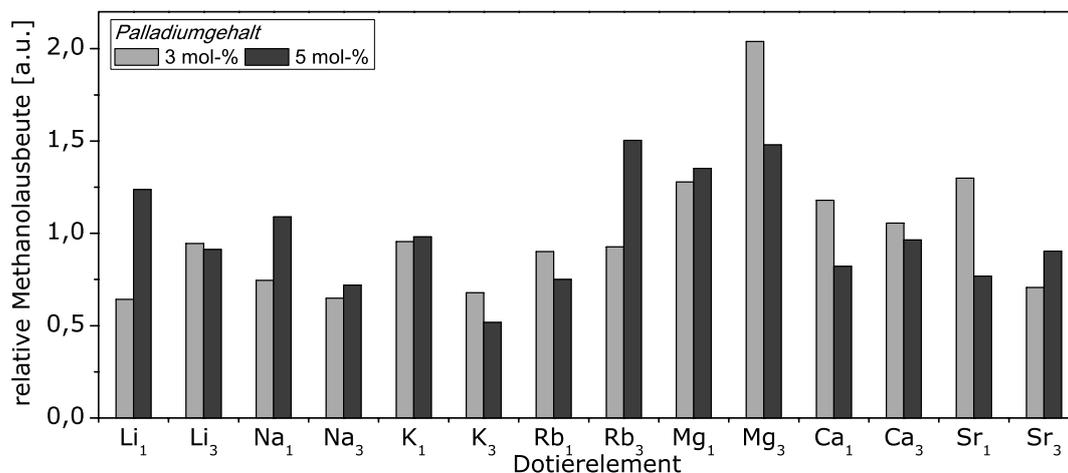


Abbildung 2.21: Ergebnis des Katalysatorscreenings der 3. Generation.

2.3.4 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 3. Katalysatorgeneration

In der 2. Katalysatorgeneration wurden Ce- und Zr-basierte Katalysatoren entdeckt, die neben einer hohen Methanolsyntheseaktivität auch über hohe Selektivitäten verfügten. Neben Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ und Pd₅Y₁₀Zr₈₅ zeigte jedoch kein weiterer Katalysator eine ähnlich hohe Methanolausbeuten wie Pd₅Ti₉₅. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 für die 2. Generation nachgewiesen, wirkte sich die Dotierung mit Übergangsmetallen hauptsächlich auf die Methanisierung aus. Da der promotierende Effekt von Erdalkalimetallen auf geträgerte Pd-Katalysatoren bekannt ist [38, 39], sollte in der 3. Generation der Einfluss der Alkali- und Erdalkalimetall-dotierung auf die Reaktivität von Pd₅Ti₉₅ untersucht werden. Die Dotierung erfolgte mit Gehalten von 1 und 3 mol-%. Der Palladiumgehalt war 3 bzw. 5 mol-%. Da die für eine ausreichende Löslichkeit von Ba notwendige Wassermenge zum Ausfällen von Palladium während des Gelierungsprozesses führte, wurde auf die Dotierung mit Ba verzichtet.

Aus Abbildung 2.21 geht hervor, dass die Erdalkalimetall-dotierten Katalysatoren die höchsten relativen Methanolsyntheseaktivitäten zeigten, wobei die Mg-haltigen Materialien sich aus dieser Gruppe herausheben.

In den Strömungsrohrtests konnten die katalytischen Trends weitestgehend bestätigt werden. Bezogen auf die Methanolsynthese erwiesen sich die Erdalkalimetalle als beste

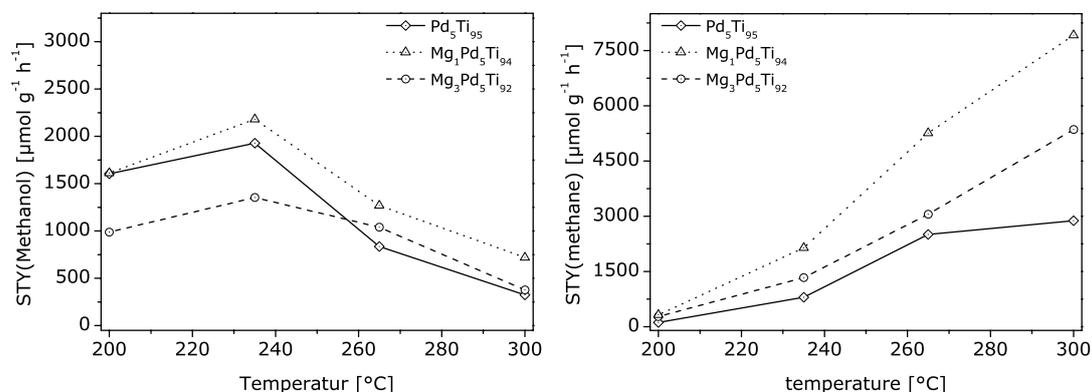


Abbildung 2.22: Einfluss der Magnesiumdotierung auf Aktivität und Selektivität von palladiumhaltigen Titanoxiden. *links*: Raum-Zeit-Ausbeute von Methanol; *rechts*: Raum-Zeit-Ausbeute von Methan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; WHSV = 3,5 h^{-1}); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

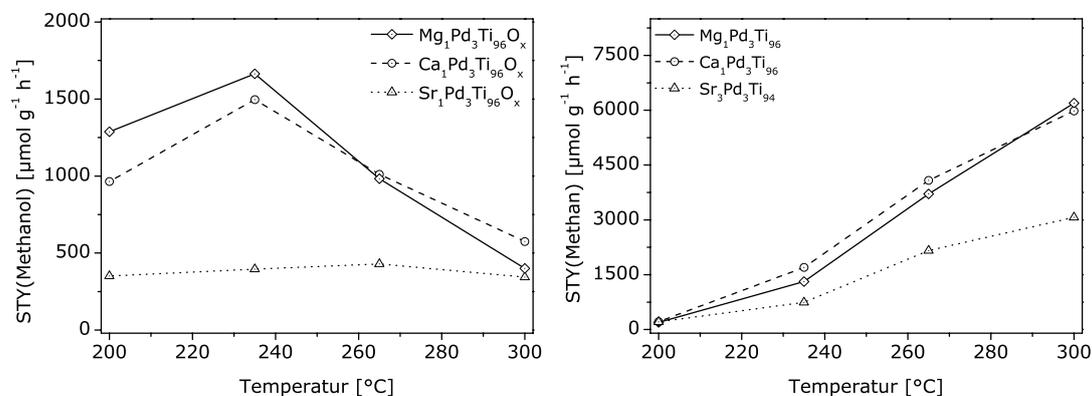


Abbildung 2.23: Einfluss des Dotierelements auf Aktivität und Selektivität von palladiumhaltigen Titanoxiden. *links*: Raum-Zeit-Ausbeute von Methanol; *rechts*: Raum-Zeit-Ausbeute von Methan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; WHSV = 3,5 h^{-1}); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

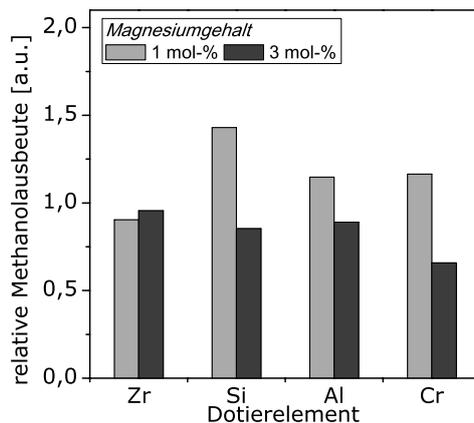


Abbildung 2.24: Ergebnis des Katalysatorscreenings der 4. Generation.

Dotierelemente. Die hohe Methanolbildungsrate von $\text{Rb}_3\text{Pd}_5\text{Ti}_{92}$ hingegen erwies sich als falsch positiver Befund und konnte im Strömungsgrohr nicht bestätigt werden. Aus Abbildung 2.23 wird ersichtlich, dass der promotierende Effekt der Erdalkalidotierung auf die Methanolsynthese innerhalb der Gruppe sank.. Der Gehalt des Dotierstoffes hatte einen großen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren, wie in Abbildung 2.22 exemplarisch für die Mg-Dotierung gezeigt ist. Während sich die Dotierung mit 1 mol-% promotierend auf die Methanolausbeute auswirkte, verringerte sich bei einer Dotierung von 3 mol-% die methanolbezogene Aktivität. Die Methanisierung wurde durch die Mg-Dotierung stark beschleunigt, so dass sowohl für $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}\text{O}_x$ als auch für $\text{Mg}_3\text{Pd}_5\text{Ti}_{92}\text{O}_x$ deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten von Methan erzielt wurden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Dotierung in Hinblick auf die Methanolsynthese keine Verbesserung bewirkte. Wenngleich $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$ bei 235 °C eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute von Methanol zeigte als $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}\text{O}_x$, wurde die unerwünschte Methanisierung durch die Dotierung ebenfalls beschleunigt, so dass im Ergebnis die Methanol-Selektivität schlechter war als für $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$.

2.3.5 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen zur 4. Katalysatorgeneration

In der 4. Katalysatorgeneration wurde auf den Ergebnissen der Generationen 2 und 3 aufgebaut. Als Matrixelement wurde erneut Ti ausgewählt, da Ti-basierte Katalysa-

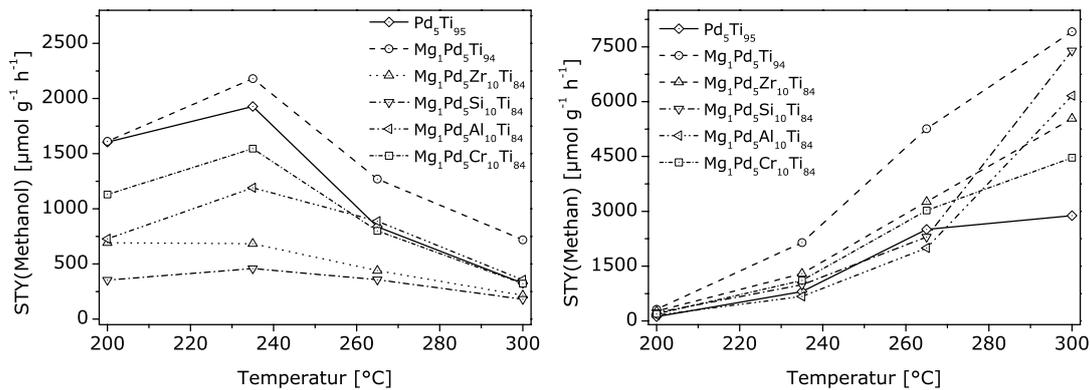


Abbildung 2.25: Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Ti-Mischoxide der 4. Generation. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 $^\circ\text{C}$, Raumdruck.

toren die höchsten Methanolaktivitäten zeigten und durch die Dotierung mit Mg die Methanolausbeute gesteigert werden konnte. Für die 4. Generation wurden Al, Si, Cr und Zr als Dotierelemente ausgewählt, da die entsprechend dotierten Materialien hohe Methanolsyntheseaktivitäten aufwiesen ($\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ti}_{85}$, $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{85}$), bzw. die geringsten Methanalausbeuten zeigten ($\text{Pd}_5\text{Al}_{10}\text{Ti}_{85}$, $\text{Pd}_5\text{Si}_{10}\text{Ti}_{85}$). Der Dotiergehalt betrug wie in der 2. Generation 10 mol-%. Mg wurde in den Gehalten 1 und 3 mol-% dotiert. Der Palladiumgehalt betrug wie in den vorherigen Generationen 5 mol-%.

Die Ergebnisse des Screenings sind in Abbildung 2.25 dargestellt. Es wird deutlich, dass für die Katalysatoren der 4. Generation kein erkennbarer Aktivitätstrend in Abhängigkeit von der Dotierung ableitbar war. In den Strömungsrohrtests, deren Ergebnisse in Abbildung 2.25 zusammengefasst sind, erwiesen sich alle Katalysatoren als weniger aktiv als $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ und $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$. Da auch die Methanisierungsaktivität für keinen der Katalysatoren geringer war als für das undotierte $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$, wurde das Screening nach dieser Generation abgebrochen.

2.3.6 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse der kombinatorischen Studie

In der kombinatorischen Studie wurden in 4 Generationen etwa 100 palladiumhaltige Materialien synthetisiert und in einem Screening mit mittlerer Durchsatzgeschwindigkeit auf ihre Aktivitäten für die Synthese von Methanol aus Synthesegas getestet. In jeder

Generation wurden die potenziellen Leitverbindungen in konventionellen Strömungsrohrversuchen auf Aktivität und Selektivität getestet.

Ausgangspunkt für die Studie waren verschiedene Elemente, deren Oxide als Träger für Pd-Methanolsynthesekatalysatoren in der Literatur beschrieben worden waren. Als Mischoxide unterschieden sich die Katalysatoren deutlich in ihrem Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten von vergleichbaren geträgerten Katalysatoren. Durch Kombination und Dotierung wurden die Katalysatoren variiert. Charakteristisch für alle Katalysatoren war der Anstieg der Methanisierungsaktivität mit der Temperatur, während die Methanolbildung ein Maximum bei 235 °C erreichte und danach deutlich abfiel, so dass hohe Methanol-Selektivitäten in der Regel lediglich im Temperaturbereich bis 235 °C erreicht werden konnten.

Die größten Methanolsyntheseaktivitäten wies die Gruppe der Ti-basierten Katalysatoren auf, wobei die katalytische Leistung von Pd₅Ti₉₅ durch die Dotierung kaum verbessert werden konnte. Generell wirkte sich die Dotierung lediglich auf die unerwünschte Methanisierungsreaktion promotierend aus, während die Methanolsyntheseaktivität gar nicht beschleunigt oder inhibiert wurde. Ein anderes Bild ergab sich für Ce- und Zr-basierte Materialien, für die durch die Dotierung große Aktivitätssteigerungen erzielt wurden.

Mit den palladiumhaltigen homogenen Sol-Gel-Mischoxiden wurde eine Klasse von Materialien untersucht, die bisher nicht als Katalysatoren für die Methanolsynthese beschrieben wurden und sich unter gegebenen Reaktionsbedingungen (WHSV= 3,5 h⁻¹, 30 bar, 200 - 300 °C) und vergleichbaren Pd-Gehalten (5 mol-%) von ähnlichen geträgerten Katalysatoren absetzten. In Abbildung 2.26 sind die Ergebnisse der katalytischen Tests von Pd/TiO₂ und Pd₅Ti₉₅ gegenübergestellt. Als neue Katalysatoren wurden Pd₅Y₁₀Zr₈₅ und Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ identifiziert, welche für weitere Untersuchungen ihrer strukturellen Eigenschaften ausgewählt wurden. Zusätzlich wurde das System Pd-Mg-Cr-Ti ausgewählt, um die Auswirkungen der strukturellen auf die katalytischen Eigenschaften näher zu beleuchten. Die Ergebnisse der Charakterisierungsergebnisse sind in Kapitel 2.4 zusammengefasst.

2.3.7 Erkenntnisse zur Screeningmethode

Neben der Untersuchung einer neuen Klasse von Materialien als Katalysatoren für die Methanolsynthese wurden wichtige Erkenntnisse über die Screeningmethode gewonnen, die für die Beurteilung der Ergebnisse von Bedeutung sind. Die Qualität der Ergebnisse eines Screeningexperiments hängt maßgeblich davon ab, wie sehr sich die Messbedingungen von den realen Bedingungen des Prozesses unterscheiden, für den ein Material oder ein Katalysator optimiert werden soll. In Abbildung 2.27 sind die Ergebnisse des Screenings gegen die Methanolausbeuten in den katalytischen Tests unter vergleichbaren Temperatur- und Druckbedingungen (235 °C, 30 bar) dargestellt. Aus Gründen der Orientierung ist eine Diagonale durch die Mittelwerte von Screening und konventionellen Tests gelegt. Es wird deutlich, dass die Werte stark um die Diagonale streuen. Der Grund dafür liegt offensichtlich in den großen Unterschieden der Versuchsbedingungen von Screening und konventionellen katalytischen Tests. Der wesentliche Unterschied zwischen Screening und konventionellen Tests bestand darin, dass die Materialien als Katalysatorschichten gescreent wurden, während die Validierung im kontinuierlichen Festbettreaktor erfolgte. Es ist davon auszugehen, dass sich die Transportphänomene in den Katalysatorfilmen von denen im Strömungsrohr unterscheiden. Durch die technischen Gegebenheiten der Gasdosierung sowie der geringen Katalysatormengen auf den

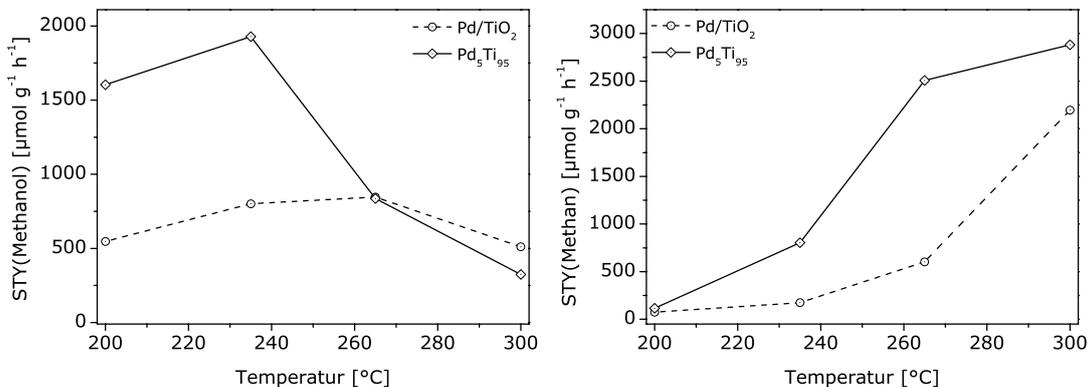


Abbildung 2.26: Vergleich der Reaktivitäten von Pd/TiO₂ und Pd₅Ti₉₅. *links*: Raum-Zeit-Ausbeute von Methanol; *rechts*: Raum-Zeit-Ausbeute von Methan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 µm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 µm); Gasfluss: 12 ml/min (CO/H₂ = 33/67; WHSV = 3,5 h⁻¹); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min (H₂/N₂ = 50/50) bei 300 °C, Raumdruck.

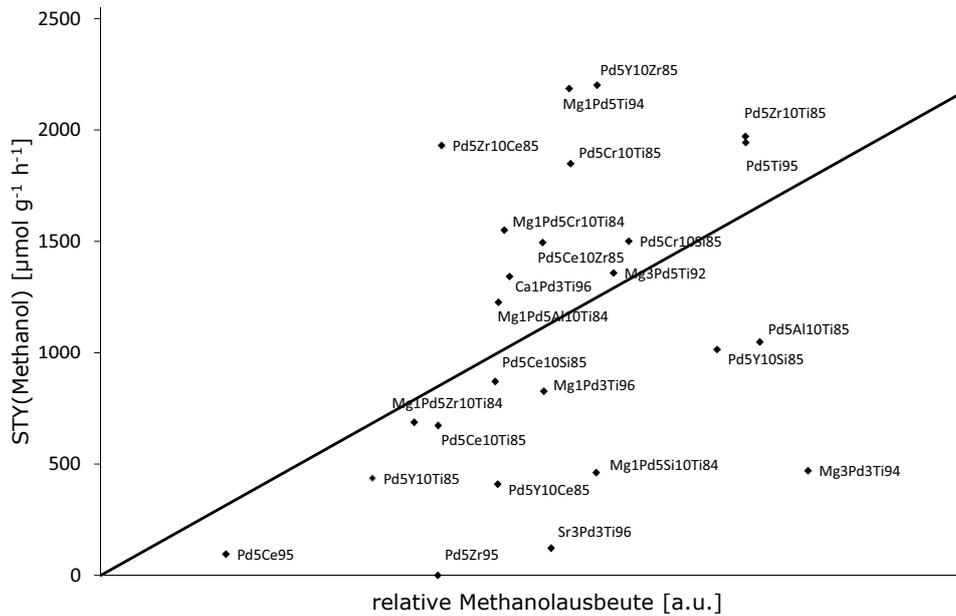


Abbildung 2.27: Korrelation zwischen Screening- und konventionellen Tests bei 235 °C und 30 bar.

Mikrokanalplättchen konnte die Katalysatorbelastung im Screening nicht unter 35 h⁻¹ gesenkt werden und lag damit um das Zehnfache höher als in den Strömungsrohrtests. Da die Strömungsgeschwindigkeit mit dem Quadrat in den Druckverlust über das Katalysatorbett eingeht, wurde die WHSV für die katalytischen Tests mit 3,5 h⁻¹ als die minimale Katalysatorbelastung gewählt, bei der keine Massentransportlimitierungen auftraten. Um den Effekt der Porendiffusion im Falle des Screenings zu minimieren wurde eine Kornfraktion von 50 - 100 μm verwendet.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 dargelegt, führte die modulare Bauweise zur Kreuzvermischung zwischen benachbarten Kanälen, wodurch grundsätzlich nur eine qualitative Beurteilung der Screeningergebnisse möglich war. Durch den Bezug auf einen Referenzkatalysator konnte aber innerhalb eines Screeningexperiments eine recht gute Beurteilung der Katalysatoren untereinander erfolgen. Da der Reaktor sowie die Platten aus hochlegierten, nickelhaltigen Stählen gefertigt waren, wies der Reaktor jedoch eine bedeutende Blindaktivität für die Bildung von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen auf, so dass es schwierig war, Aussagen über die Selektivität treffen zu können.

Diese Ergebnisse verdeutlichen einen grundsätzlichen Konflikt des Katalysatorscreenings, bei dem die Datenqualität häufig zugunsten großer Durchsatzzahlen reduziert wird. Aus diesem Grund ist für eine gerichtete, erfolgreiche Optimierung eine Validierung der Screeningergebnisse unter konventionellen Testbedingungen im Verlauf des kombinatorischen Entwicklungsprozess unerlässlich.

Wenngleich sich die Screeningbedingungen deutlich von den Reaktionsbedingungen im konventionellen katalytischen Test unterscheiden, ist der präsentierte Versuchsaufbau durchaus für die kombinatorische Katalysatorentwicklung geeignet. Durch die Minimierung von Transportlimitierungen in beiden Reaktoren kann die Zuverlässigkeit der Screeningergebnisse erhöht werden. Da der Screeningreaktor mit 8 Proben nur einen verhältnismäßig kleinen Probendurchsatz erlaubt, ist der Aufbau im Wesentlichen für die Optimierung bekannter Katalysatorsysteme und weniger für das breitgefächerte Screening unbekannter Zusammensetzungen geeignet.

2.4 Die Charakterisierung ausgewählter Palladium-basierter Mischoxide

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren der kombinatorischen Studie dargestellt. Um einen Einblick in die Wirkung der einzelnen Dotierelemente auf die Struktur zu gewinnen, wurden $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$, $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$, $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{85}$ und $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ ausgewählt, welche deutliche Aktivitäts- und Selektivitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Dotierung zeigten. Darüberhinaus wurden $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ und $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$ ausgewählt, welche sehr selektiv bzw. sehr aktiv bezüglich der Methanolsynthese waren. Zunächst sollen die Reaktivitäten der betrachteten Katalysatoren zusammengefasst werden.

2.4.1 Zusammenfassung der Reaktivitäten

In Abbildung 2.28 sind die Raum-Zeit-Ausbeuten der Hauptprodukte Methanol, Methan und Ethan für $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$, $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$, $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{85}$ und $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ gegenübergestellt. Die Methanolaktivität zeigte bei allen Katalysatoren den gleichen temperaturabhängigen Verlauf mit einem Maximum bei 235 °C. Die maximalen Ausbeuten lagen zwischen 1546 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ($\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$) und 2181 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ($\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$).

Generell war der Einfluss der Dotierung auf die Methanolsynthese relativ gering. Die

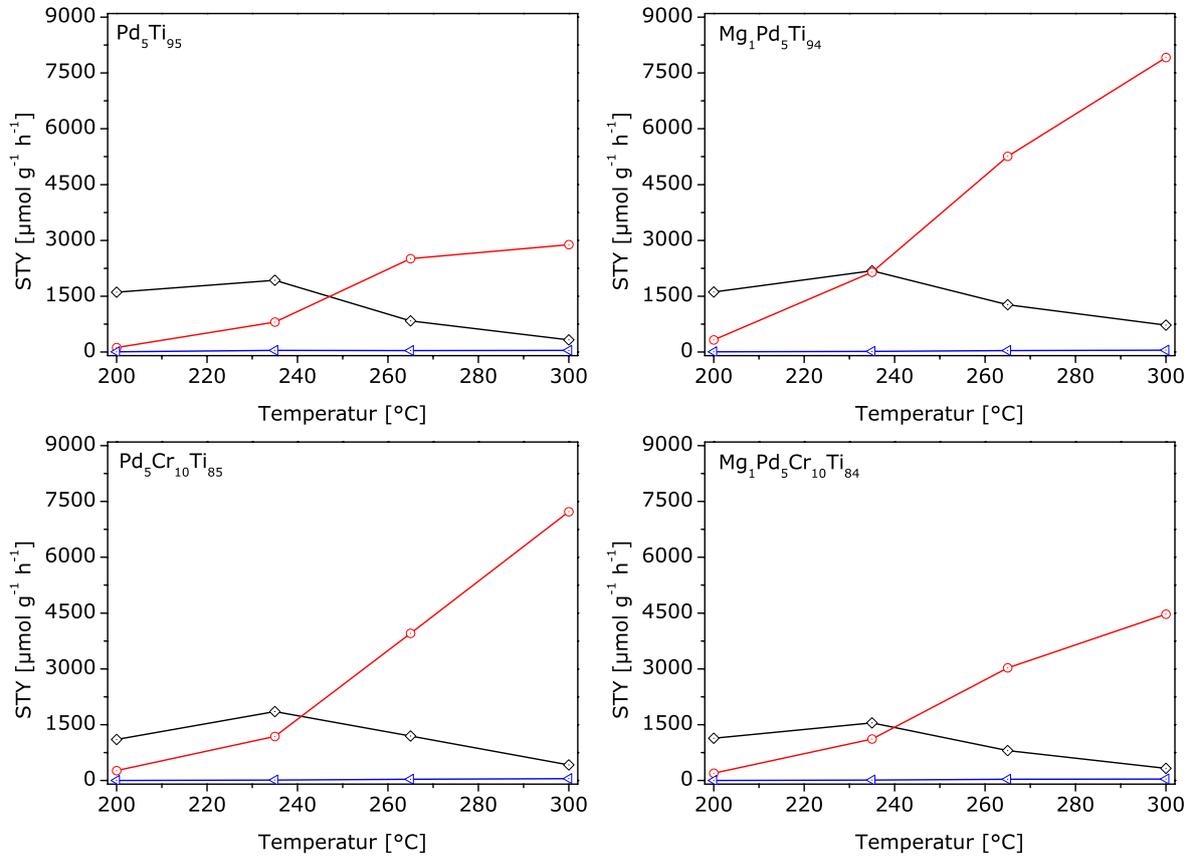


Abbildung 2.28: Überblick über die Reaktivitäten im Pd-Mg-Cr-Ti-System.

—◇— Methanol; —○— Methan; —◁— Ethan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 $^{\circ}\text{C}$, Raumdruck.

Methanisierungsreaktion wurde durch die Dotierung deutlich stärker beeinflusst und resultierte stets in der Zunahme der Methanisierungsaktivität. Für Mg war der Effekt am ausgeprägtesten, so dass für $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$ die Methanausbeute bereits bei 235 $^{\circ}\text{C}$ ähnlich hoch war wie die von Methanol. Im Falle der Cr-Dotierung war der promotierende Effekt auf die Methanisierung weniger ausgeprägt. Interessanterweise führte die gemeinsame Dotierung mit Mg und Cr zu einer Verringerung der Methanisierung im Vergleich zu den einfach dotierten Katalysatoren. Da $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ auch über die geringste Methanolaktivität verfügte, schienen Mg und Cr im Zusammenspiel einen desaktivierenden

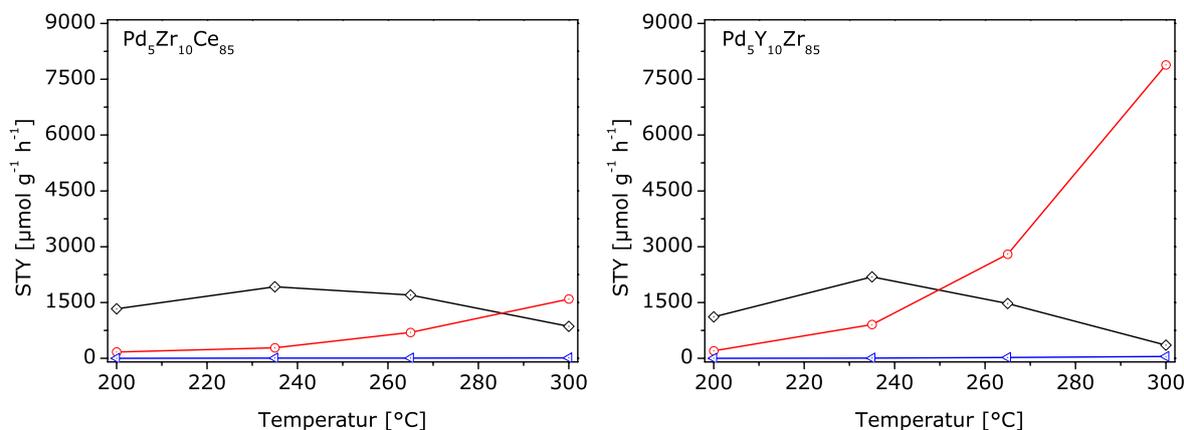


Abbildung 2.29: Reaktivität von $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ und $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$.

—◇— Methanol; —○— Methan; —◁— Ethan. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator (50-100 μm) verdünnt mit 400 mg Seesand (100-200 μm); Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 $^{\circ}\text{C}$, Raumdruck.

Effekt auf das System Pd-Ti zu haben. Mit allen Katalysatoren wurde Ethan als einziges Nebenprodukt neben Methan gebildet, allerdings waren die gebildeten Mengen generell sehr gering.

Zusammenfassend lässt sich für das Katalysatorsystem Pd-Mg-Cr-Ti feststellen, dass die Dotierung stets eine Verschlechterung der Reaktivität mit Bezug auf Methanol bewirkt. So zeigte $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$ höhere Methanolausbeuten als $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$, allerdings war die promotierende Wirkung auf die Methanisierung deutlich größer und die resultierende Methanoselektivität damit verringert. Grundsätzlich lässt sich über die Selektivität aussagen, dass außer Methan und Ethan keine Nebenprodukte detektiert wurden. Für Cu-basierte Katalysatoren werden oft höhere Oxygenate als Nebenprodukte erhalten, die ein Problem für die Reinheit des Produktes darstellen. Die Bildung von Methan und Ethan resultiert zwar in einer ungünstigen Kohlenstoffbilanz, sie können als gasförmige Nebenprodukte jedoch leicht von Methanol getrennt werden.

In Abbildung 2.29 sind die Produktverteilungen für $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ und $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$ gegeben. $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$ war auf Methanol bezogen der aktivste Katalysator, allerdings waren die Methanalausbeuten vergleichbar hoch wie für Ti-basierten Katalysatoren. $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ zeigte bei den in diesem Kapitel betrachteten Katalysatoren die höchste Methanoselekti-

vität, wengleich im Gegensatz zu CeO_2 -getragerten Katalysatoren auch Methanisierung beobachtet wurde.

Die in Abbildung 2.26 auf Seite 59 dargestellten Ergebnisse der katalytischen Tests machen deutlich, dass sich die Sol-Gel-Materialien in ihrem Reaktivitätsverhalten deutlich von vergleichbaren getragerten Materialien unterscheiden. Für Temperaturen bis 235°C zeigte $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ eine gegenüber Pd/TiO_2 deutlich erhöhte Methanolaktivität bei vergleichbaren Methanausbeuten. Die Methanisierungsaktivität beider Katalysatoren steigt mit der Temperatur, wobei die Methanausbeuten des getragerten Katalysators sehr viel geringer waren.

2.4.2 Physisorptionsuntersuchungen an ausgewählten Katalysatoren

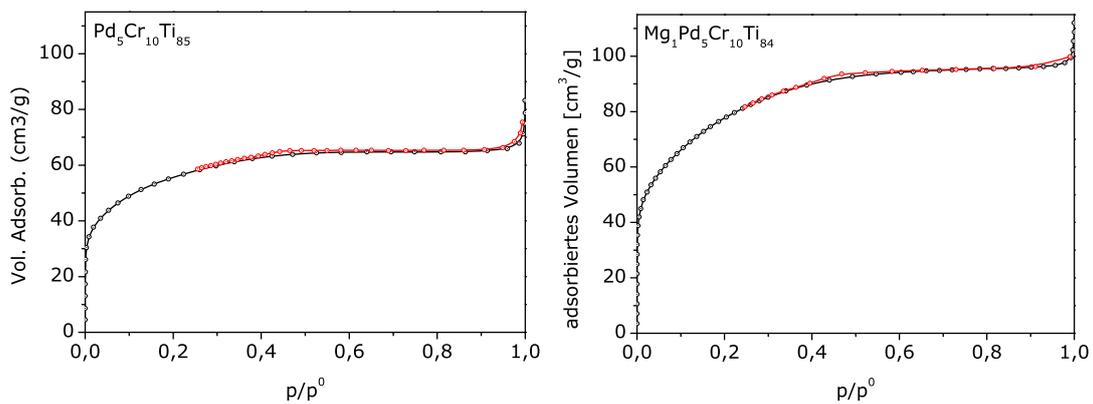


Abbildung 2.30: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{85}$ und $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ mit N_2 bei der Temperatur von flüssigem N_2 (77,3 K). $-\circ-$ Adsorption; $-\circ-$ Desorption.

Für die Charakterisierung der Oberfläche und der Porosität der Katalysatoren wurden Adsorptions- und Desorptionisothermen mit N_2 bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (77,3 K) aufgenommen. In Abbildung 2.30 sind die Adsorptions- und Desorptionisothermen von $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{85}$ und $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ dargestellt. Die Hysterese zwischen Adsorption und Desorption, die bei allen untersuchten Materialien auftrat, weist auf mesoporöse Eigenschaften (Porendurchmesser $d_{\text{pore}} = 2 - 50 \text{ nm}$) der Katalysatoren hin. Die Radienverteilungen der Mesoporen wurde aus den Desorptionisothermen gemäß der Methode von Barrett, Joyner und Halenda ermittelt [156]. Die Porenradienvertei-

	S_{BET} [m ² /g]	V_{Pore} [cm ³ /g]	Porenradienverteilung	
			häufigster Radius [nm]	mittlerer Radius [nm]
Pd ₅ Ti ₉₅	255	0,138	1,34	1,77
Mg ₁ Pd ₅ Ti ₉₄	262	0,151	1,30	1,62
Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₅	192	0,102	1,32	1,58
Mg ₁ Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₄	272	0,149	1,41	1,77
Pd ₅ Zr ₉₅	27	0,017	1,50	2,56
Pd ₅ Y ₁₀ Zr ₈₅	194	0,135	1,34	2,20
Pd ₅ Zr ₁₀ Ce ₈₅	90	0,074	1,91	2,92

Tabelle 2.9: Ergebnisse der Physisorptionsmessungen mit N₂ bei der Temperatur von flüssigem N₂ (77,3 K). S_{BET} : spezifische Oberfläche; V_{Pore} : Gesamtporenvolumen.

lungen werden durch zwei Werte charakterisiert. Der häufigste Radius kennzeichnet das globale Maximum der Porenradienverteilung, bei dem die größte Menge Adsorbat desorbiert. Der mittlere Radius entspricht dem Porenradius, bei dem die Fläche unter der Porenradienverteilung in zwei gleich große Teile geteilt wird. Je näher die beiden Werte beieinander liegen, desto symmetrischer und schärfer ist die Porenradienverteilung. Eine breite Verteilung hingegen ist durch stark voneinander abweichende Werte charakterisiert.

In Tabelle 2.9 sind die charakteristischen Werte für die N₂-Physisorptionsmessungen der Katalysatoren gegeben. Alle Katalysatoren des Systems Pd-Mg-Cr-Ti verfügten über hohe spezifische Oberflächen und große Porenvolumina. Es ist ersichtlich, dass die Dotierung einen großen Effekt auf Porenvolumen und Oberfläche hatte. So resultiert die Cr-Dotierung in einer starken Abnahme der spezifischen Oberfläche, während die Dotierung mit Mg eine geringe Vergrößerung zur Folge hat. Die gemeinsame Dotierung mit Mg und Cr resultierte in einer deutlichen Zunahme der spezifischen Oberfläche von fast 20 m²/g. Ähnlich wie bei der Betrachtung der Reaktivitäten wird deutlich, dass die Wirkung von Mg und Cr in Mg₁Pd₅Cr₁₀Ti₈₄ nicht einfach eine „Addition“ der Einzelwirkungen ist. Der starke Effekt der Y-Dotierung auf Pd₅Zr₉₅ schlug sich auch in den Oberflächeneigenschaften nieder, wie aus der drastischen Zunahme von spezifischer Oberfläche und Porenvolumen ersichtlich wurde.

Die Adsorptionsisothermen aller Katalysatoren außer Pd₅Zr₉₅ und Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ waren durch einen steilen Anstieg des adsorbierten Volumens zu Beginn der Adsorption (p/p^0)

	S_{BET} [m ² /g]	V_{Pore} [cm ³ /g]	Porenradienverteilung	
			häufigster Radius [nm]	mittlerer Radius [nm]
Pd ₅ Ti ₉₅	250	0,135	1,29	1,73
Mg ₁ Pd ₅ Ti ₉₄	258	0,146	1,30	1,66
Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₅	202	0,111	1,26	1,65
Mg ₁ Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₄	272	0,145	1,23	1,58
Pd ₅ Zr ₉₅	12	0,009	1,29	3,50
Pd ₅ Y ₁₀ Zr ₈₅	191	0,143	1,23	2,06
Pd ₅ Zr ₁₀ Ce ₈₅	95	0,076	1,29	3,53

Tabelle 2.10: Ergebnisse der Physisorptionsmessungen mit Ar bei der Temperatur von flüssigem Ar (87,5 K). S_{BET} : spezifische Oberfläche; V_{Pore} : Gesamtporenvolumen.

< 0,1) gekennzeichnet, was auf die mögliche Anwesenheit von Mikroporen ($d_{\text{Pore}} \leq 2$ nm) hinwies. Maier et al. zeigten anhand verschiedener Materialien definierter Porosität, dass N₂ als Adsorbat für eine zuverlässige Analyse der Mikroporosität ungeeignet ist [140]. Werden die Isothermen dagegen mit Argon als Adsorbat bestimmt und logarithmisch aufgetragen, sind mikroporöse Materialien durch einen ausgeprägten S-förmigen Verlauf der Kurve mit einem Wendepunkt im Bereich von $p/p^0 = 10^{-5} - 10^{-1}$ gekennzeichnet, wie in Abbildung 2.31 für den Zeolithen Na-Y gezeigt ist. Das Physisorptionsexperiment von Na-Y diente zur Validierung der Messmethode. Die Porenanalyse ergab eine enge Porenradienverteilung mit einem mittleren Radius von 0,35 nm. Dieser Wert war in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Maier et al., die über dieselbe Methode einen Durchmesser von 0,70 nm bestimmten. Die Ar-Isothermen der Mischoxide wiesen in der logarithmischen Auftragung zwischen $p/p^0 = 10^{-5} - 10^{-1}$ keinen Wendepunkt auf, so dass Mikroporosität für die betrachteten Materialien zweifelsfrei ausgeschlossen werden konnte. Über die Ar-Physisorption konnten die Ergebnisse der N₂-Physisorption bestätigt werden, wie aus dem Vergleich der Tabellen 2.9 und 2.10 hervorgeht. Die starken Abweichungen für Pd₅Zr₉₅ sind offenbar auf die geringe Oberfläche zurückzuführen, wodurch eine exakte Bestimmung nur mit sehr großen Probenmengen möglich wird.

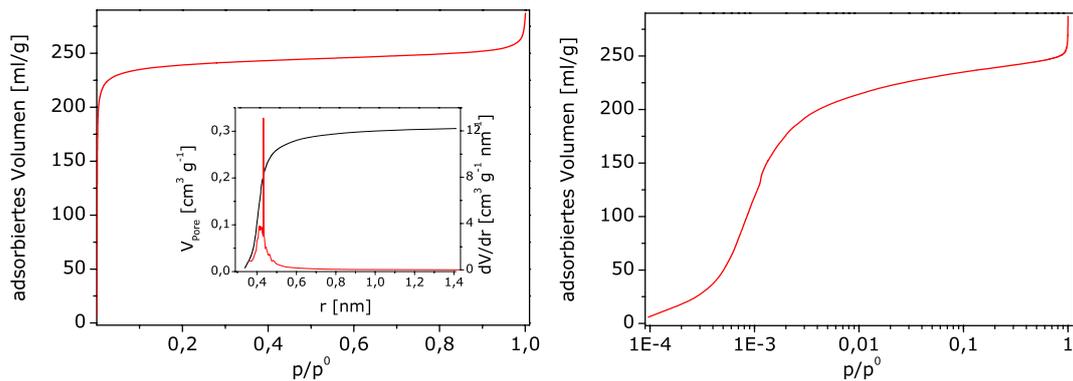


Abbildung 2.31: Ar-Adsorptionsisotherme von Na-Y bei der Temperatur von flüssigem Ar (87,5 K). *links*: lineare Auftragung mit innenliegender Porenradialverteilung; *rechts*: logarithmische Auftragung.

2.4.3 Charakterisierung der präparierten und aktivierten Materialien mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

In Abbildung 2.32 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme des Katalysatorsystems Pd-Mg-Cr-Ti im präparierten sowie im aktivierten Zustand gegeben. Die geringen Intensitäten sowie der große amorphe Untergrund sind ein Hinweis auf die geringe Kristallinität der Materialien. Aus Lage und Intensität der Reflexe lässt sich schließen, dass der kristalline Teil von TiO_2 in allen Proben in der tetragonalen Phase Anatas vorlag. Die Stabilisierung der Anatas-Phase durch Pd ist in der Literatur beschrieben worden [157–159]. Im präparierten Zustand lag der kristalline Anteil von Pd in oxidischer Form als tetragonales Palladinit vor, während nach der Reduktion in den kristallinen Anteilen ausschließlich metallisches, kubisches Pd nachzuweisen war. Durch die Reduktion erhöhte sich der kristalline Anteil von Anatas. Die Gitterkonstanten wurden mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt und sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Elementarzelle von Anatas im präparierten Zustand deutlich verkleinert war und sich während der Aktivierung aufweitet¹. Da dieser Effekt für alle Materialien im gleichen Maße auftrat, könnte der Einbau von Pd^{2+} in die Elementarzelle eine mögliche Erklärung sein. Da die Ionenradien von Pd^{2+} (0,64 Å [160]) und Ti^{4+} (0,68 Å [161]) ähnlich sind, ist ein Austausch der Kationen grundsätzlich möglich. Shah et al. berichteten, dass Pd^{2+}

¹Die Literaturwerte für die Gitterkonstanten der anverfeinerten Phasen sind im Anhang in Tabelle A.1 zu finden

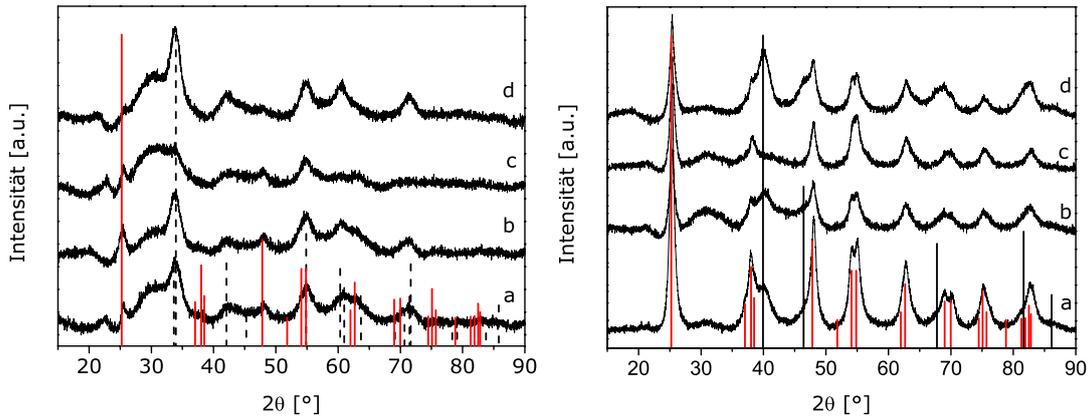


Abbildung 2.32: Röntgendiffraktogramme von $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ (a), $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$ (b), $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{85}$ (c) und $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ (d). *links*: wie präpariert; *rechts*: nach reduktiver Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck. — Pd (ICSD: 64920); — Palladinit (PdO, ICSD: 29281); — Anatas (TiO_2 , ICSD: 154610).

bevorzugt die Zwischengitterplätze besetzt, machten allerdings keine Aussage über den Einfluss der Insertion auf die Dimensionen der Elementarzelle [160]. Für einen Pd-Gehalt von 0,5 Gew.-% wiesen Crisan et al. eine Verkleinerung der Elementarzelle von Anatas nach, allerdings war der Effekt sehr klein und kehrte sich für Gehalte oberhalb 1 Gew.-% um [158]. Der Beweis der Pd-Insertion wurde allerdings nur indirekt erbracht, da in den Röntgendiffraktogrammen kein PdO nachweisbar war. Für die palladiumhaltigen Ti-Mischoxide ist es nicht auszuschließen, dass nur ein geringer Teil von Pd^{2+} in das Gitter von TiO_2 inkorporiert wird. Die Vergrößerung der Elementarzelle während der Reduktion könnte dann aus der Auslagerung des reduzierten Pd resultieren. Die Untersuchungen von Rammutla et al. zur Einlagerung von Edelmetallen in das Gitter von Anatas mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) ergaben jedoch, dass eine Einlagerung von Pd^{2+} nicht stattfindet [157].

In allen Materialien des Systems Pd-Mg-Cr-Ti waren Anatas, Palladinit und metallisches Palladium die einzigen kristallinen Phasen, was darauf hindeutet, dass Mg und Cr entweder amorph vorlagen oder in die Elementarzellen der kristallinen Phasen eingebaut wurden. Für Cr^{3+} , welches über einen ähnlichen Ionenradius wie Ti^{4+} verfügt, wurde der Einbau in das Anatas-Gitter beschrieben [161–163]. Anatas verfügt darüberhinaus über Zwischengitterplätze [164], in die kleine Kationen wie Mg^{2+} eingebaut werden können.

Die Dotierung mit Mg und Cr wirkten sich auf die Kristallisation der Pd- und Ti-Anteile aus. Aus den Intensitäten und der Verbreiterung der Beugungsreflexe von Anatas in Pd₅Cr₁₀Ti₈₅ lässt sich ableiten, dass Cr hemmend auf die Kristallisation wirkte. Für Mischoxide mit unterschiedlichen Cr/Ti-Verhältnissen zeigten Khaleel et al. kürzlich, dass eine Dotierung von 10 % die Anatas-Phase stabilisiert und gleichzeitig die Kristallisation hemmt [165]. Mg scheint die Kristallisation von Palladinit zu unterstützen, wie an den ausgeprägten Palladinit-Reflexen in den Diffraktogrammen von Mg₁Pd₅Ti₉₄ und Mg₁Pd₅Cr₁₀Ti₈₅ abzulesen ist. Die verglichen mit Pd₅Ti₉₅ weniger intensiven Anatas-Beugungsreflexe der reduzierten dotierten Materialien deuten darauf hin, dass durch die Dotierung die Kristallisation während der reduktiven Vorbehandlung gehemmt wurde und somit der amorphe Charakter der Katalysatormatrix „stabilisiert“ wurde.

Grundsätzlich ist eine Diskussion der Strukturparameter für amorphe Gefüge wie die hier betrachteten Mischoxide schwierig, da die Systeme aus verschiedenen Kationen sehr

		präpariert		reduziert ^a	
		PdO	TiO ₂	Pd	TiO ₂
Pd ₅ Ti ₉₅	a [Å]	3,030(2)	3,765(2)	3,888(1)	3,7847(4)
	c [Å]	5,296(6)	9,425(7)		9,471(1)
	D [nm]	4,5(1)	11(1)	4,0(1)	11,9(1)
Mg ₁ Pd ₅ Ti ₉₄	a [Å]	3,035(2)	3,769(2)	3,887(1)	3,784(1)
	c [Å]	5,307(6)	9,444(8)		9,461(3)
	D [nm]	4,9(1)	7,5(3)	3,9(1)	10,7(2)
Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₅	a [Å]	- ^b	- ^b	- ^b	3,789(1)
	c [Å]	- ^b	- ^b	- ^b	9,435(2)
	D [nm]	- ^b	- ^b	- ^b	11,4(2)
Mg ₁ Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₄	a [Å]	3,033(1)	3,778(4)	3,900(1)	3,790(1)
	c [Å]	5,317(5)	9,43(2)		9,461(3)
	D [nm]	5,7(2)	15(2)	4,3(1)	10

Tabelle 2.11: Einfluss der Dotierung auf die strukturellen Parameter der kristallinen Pd- und Ti-Anteile. a,c - Gitterkonstanten der Elementarzelle; D - mittlere Kristallitgröße.

^a 2 h in 50 % (v/v) H₂ in N₂ bei 300 °C.

^b keine Verfeinerung aufgrund der geringen Kristallinität möglich.

komplex sind und die genaue Stöchiometrie der Oxide nicht bekannt ist.

Während die Dotierung von Pd₅Ti der Kristallisierung der Matrix entgegenwirkte, konnte für die Y-Dotierung von Pd₅Zr der entgegengesetzte Effekt beobachtet werden. In Abbildung 2.33 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von Pd₅Zr₉₅ und Pd₅Y₁₀Zr₈₅ dargestellt. Während Pd₅Zr₉₅ vollständig amorph war, enthielt Pd₅Y₁₀Zr₈₅ kristalline Anteile von Palladinit und tetragonalem ZrO₂. Der stabilisierende Effekt von Y auf die tetragonale Modifikation von ZrO₂ ist bekannt [166, 167] und findet z.B. in Hochtemperaturanwendungen wie der Lambdasonde Anwendung [168]. Bemerkenswert ist hier, dass die katalytische Aktivität erst aus der Strukturierung der Matrix resultierte. Die Schulter bei etwa 35 ° im Diffraktogramm des aktivierten Pd₅Y₁₀Zr₈₅ legt die Vermutung nahe, dass Pd nur unvollständig reduziert wurde. Eine Anverfeinerung von Palladinit war zwar möglich, allerdings konnte aufgrund der starken Korrelation mit dem Untergrund die Anwesenheit von Palladinit nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Da kationische Pd-Spezies als aktive Zentren in der Methanolsynthese gelten und Pd₅Y₁₀Zr₈₅ eine außergewöhnlich hohe Methanolaktivität zeigte, kann indirekt auf die Anwesenheit von kationischem Pd geschlossen werden. Die mittlere Kristallitgröße von ZrO₂ ist mit etwa 3 nm sehr klein. Palladinit und metallisches Pd haben ähnliche Kristallitgrößen wie in den Ti-basierten Katalysatoren. Eine Zusammenfassung der Strukturparameter von Pd₅Y₁₀Zr₈₅ sowie Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ gibt Tabelle A.2 im Anhang.

In den in Abbildung 2.34 gegebenen Röntgenpulverdiffraktogrammen von Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ konnten weder im präparierten noch im reduzierten Zustand kristalline Pd-Phasen identifiziert werden. Die einzige kristalline Phase war CeO₂. Die über Rietveld-Verfeinerung bestimmte Gitterkonstante war gegenüber dem Literaturwert etwas verkleinert, was auf den Einbau von Zr⁴⁺ in das Kristallgitter von CeO₂ schließen lässt [169]. Das Fehlen kristalliner Pd-Phasen weist auf eine große Dispersion hin, allerdings ist der Einbau von Pd in CeO₂ grundsätzlich möglich [170].

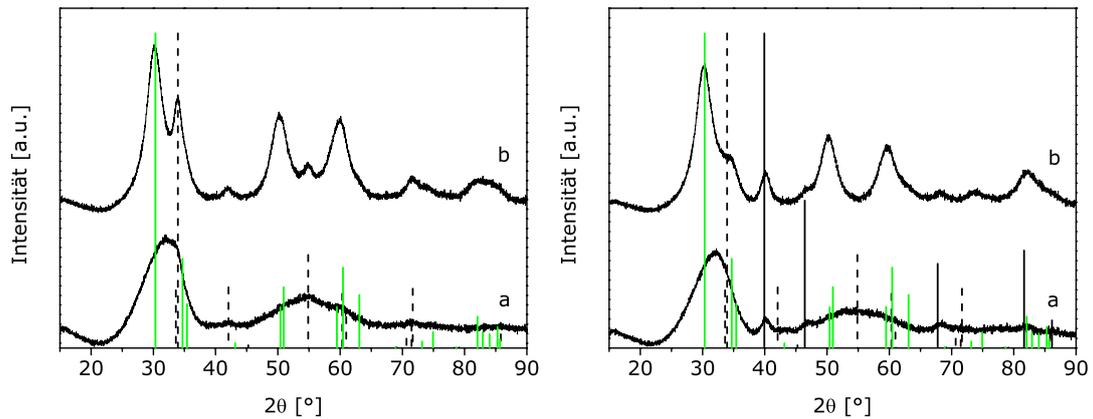


Abbildung 2.33: Röntgendiffraktogramme von $\text{Pd}_5\text{Zr}_{95}$ (a) und $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$ (b). *links*: wie präpariert; *rechts*: nach reduktiver Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.
 — Pd (ICSD: 64920); - - Palladinit (PdO, ICSD: 29281); — ZrO₂ (ICSD: 93028).

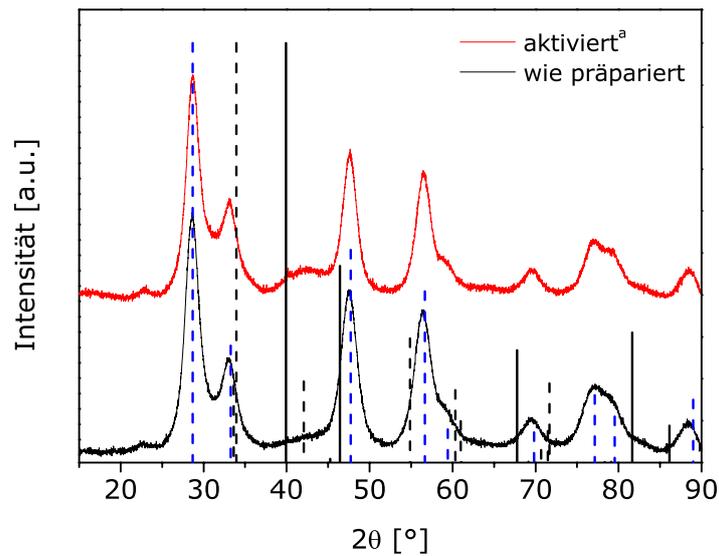


Abbildung 2.34: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ im präparierten und aktivierten Zustand.
 — Pd (ICSD: 64920); - - Palladinit (PdO, ICSD: 29281); — CeO₂ (ICSD: 155604).
^aVorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

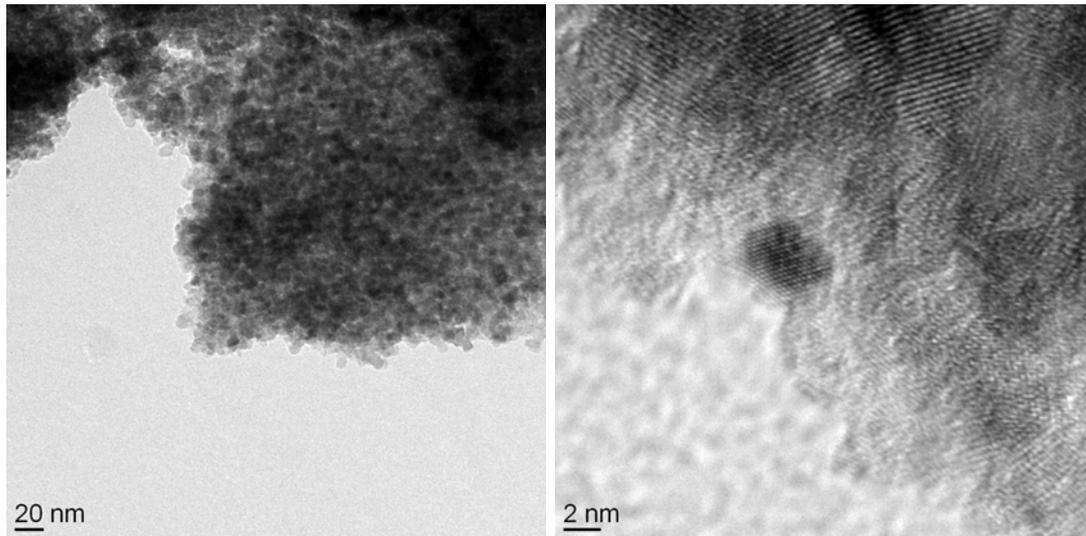


Abbildung 2.35: TEM-Aufnahmen von $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ im präparierten Zustand.

2.4.4 Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen ausgewählter Katalysatoren

In Abbildung 2.35 sind TEM-Aufnahmen unterschiedlicher Auflösung von $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ im präparierten Zustand gegeben. Es sind Ansammlungen von ähnlich großen Partikeln in der Größenordnung von 10 nm zu erkennen, welches im Einklang mit den Ergebnissen der XRD-Analyse steht. Die mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) bestimmte Elementzusammensetzung entsprach der aus der Synthese zu erwartenden Zusammensetzung. Die räumlich auf einzelne Partikel begrenzte EDX-Analyse ergab dieselben Ergebnisse. Wie bereits in den XRD-Messungen gesehen, ist das Material weitestgehend amorph. In der hochaufgelösten TEM-Aufnahme sind vereinzelte kristalline Partikel zu erkennen, die anhand des Netzebenenabstands als PdO identifiziert werden konnten. Die Partikelgröße liegt auch hier im Bereich der aus der Halbwertsbreite der Röntgenpulverdiffraktogramme bestimmten mittleren Kristallitgröße von 4 nm.

In Abbildung 2.36 ist zu erkennen, dass es während der reduktiven Vorbehandlung zu einer Entmischung des Mischoxids kommt. Die Kristallite konnten durch Abgleich der Netzebenenabstände als metallisches Pd identifiziert werden. In der hochaufgelösten Aufnahme ist zu erkennen, dass das Partikel mit der Ti-Matrix dekoriert ist, welches ein Zeichen für das Vorhandensein von SMSI ist. Die SMSI zwischen Pd und TiO_2 und die

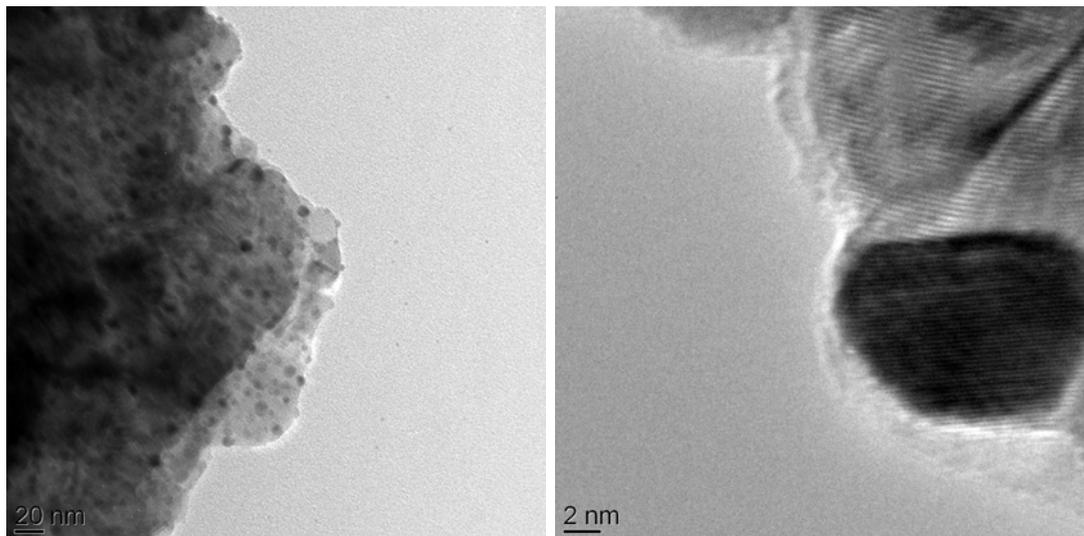


Abbildung 2.36: TEM-Aufnahmen von Pd₅Ti₉₅ nach reduktiver Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min (H₂/N₂ = 50/50) bei 300 °C, Raumdruck.

daraus resultierende Dekorierung ist in der Literatur umfassend beschrieben worden.

Ergebnisse der Charakterisierungsuntersuchungen

Die Ergebnisse der Charakterisierung können wie folgt zusammengefasst werden:

- Über die modifizierte Diacetonalkoholroute waren hochamorphe palladiumhaltige Mischoxide mit hoher spezifischer Oberfläche und großem Porenvolumen zugänglich. Pd₅Ti₉₅O_x wies im präparierten Zustand Partikelgrößen von wenigen Nanometern auf, die eine homogene Elementverteilung zeigten. Nach der Reduktion bildeten sich im Material quasi-monodisperse Pd-Partikel mit Größen um 5 nm. Durch hochauflösende TEM-Aufnahmen war eine Dekorierung der Pd-Partikel an der Oberfläche zu erkennen.
- Die Ti-basierten Materialien waren hochamorph und verfügten über hohe spezifische Oberflächen sowie große Porenvolumina. Die Dotierung mit Mg und Cr hatten einen großen Einfluss auf die Reaktivität, wobei in jedem Fall die Methanisierung beschleunigt wurde. Die Mg-Dotierung scheint sich hauptsächlich auf die Eigenschaften von Pd auszuwirken, während die Cr-Dotierung zu einer Modifizierung von TiO_x führt.

- Ein Hinweis der Wirkung von Pd auf Mg zeigt sich in der verstärkten Kristallisation von metallischem Pd in den reduzierten, Mg-haltigen Katalysatoren. Da die strukturellen Veränderungen jedoch gering waren, bewirkte die Mg-Dotierung offenbar eine Veränderung der Natur der Pd-Zentren, welches in der verstärkten dissoziativen Chemisorption von CO resultierte.
- Die Cr-Dotierung wirkte sich auf die oxidische Ti-Phase aus. Die Hemmung der Kristallisation der Anatas-Phase schien durch den Einbau von Cr bewirkt zu werden. Generell resultierte die Cr-Dotierung in einer Desaktivierung der Methanolsynthese. Ein Zusammenhang zwischen dem Anteil kristalliner Pd-Phasen und der Reaktivität konnte aus den Ergebnissen jedoch nicht abgeleitet werden.
- Die Dotierung mit Y wirkte sich drastisch auf die strukturellen Eigenschaften von Pd₅Zr₉₅ aus und führte zu einer Vergrößerung von Oberfläche und Porenvolumen, sowie zur Kristallisation von ZrO₂. Dieses Ergebnis ist auf die stabilisierende Wirkung von Y auf ZrO₂ zurückzuführen, die in der Literatur ausgiebig beschrieben wurde.
- Die beste Methanol-Selektivität zeigte Pd₅Zr₁₀Ce₈₅. Da Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ unter den betrachteten Katalysatoren die geringste Oberfläche aufwies, schien diese nicht ausschlaggebend für die katalytische Aktivität zu sein. Der Grund schien eher in der hohen Pd-Dispersion zu liegen.

2.4.5 Untersuchungen auf Limitierung der Methanolsynthese durch Stoffübergang und Porendiffusion

Eine heterogen katalysierte Reaktion umfasst neben der eigentlichen Umsetzung am aktiven Zentrum auch physikalische Transportvorgänge wie den Stoffübergang an der Phasengrenze zwischen Reaktandenstrom und Katalysatorkorn und die Porendiffusion, die die Makrokinetik der Umsetzung bestimmen können. Die Untersuchungen zur Porendiffusion wurden während der Entwicklung des Screeningsaufbaus an Pd₅Ce₉₅ durchgeführt, während die Stoffübergangslimitierung an Pd₅Ti₉₅ untersucht wurde.

Das Prinzip der Untersuchung der Stoffübergangslimitierung beruht auf der Verringerung der laminaren Grenzschicht zwischen Fluidphase und Katalysatoroberfläche durch

die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit. Die Verweilzeit wird dabei konstant gehalten, indem das Verhältnis von Volumenstrom und Katalysatormenge konstant gehalten wird. In Abbildung 2.37 ist zu sehen, dass unterhalb von 3 ml/min bis 12 ml/min die Methanolausbeute ansteigt, was auf die Limitierung der Reaktion durch den Stoffübergang hinweist. Von 12 ml/min zu 24 ml/min bleibt die Ausbeute im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, was bedeutet, dass in diesem Bereich eine Stoffübergangslimitierung ausgeschlossen ist.

Da eine Massentransportlimitierung im Mikroreaktor lediglich durch die Porendiffusion

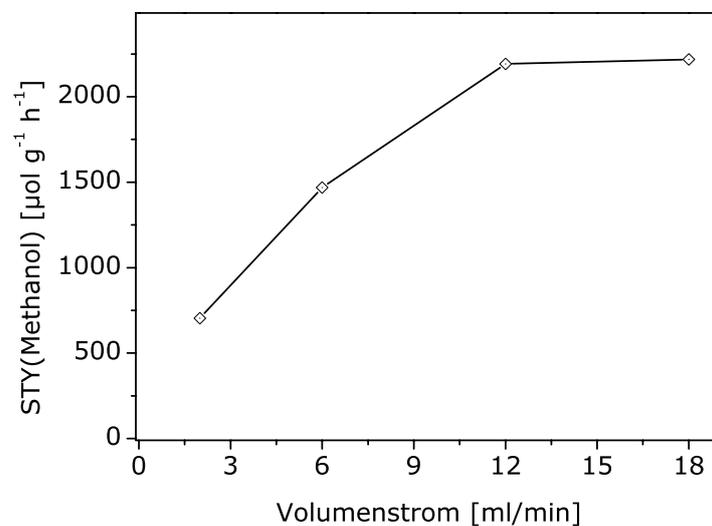


Abbildung 2.37: Untersuchungen zur Stoffübergangslimitierung. Reaktionsbedingungen: Katalysator (32-100 μm) im Verhältnis 1/4 mit Seesand (100-200 μm) verdünnt; Reaktionsgas: $\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$; Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

bedingt sein kann, war es nötig vor Beginn des Screenings eine solche Limitierung auszuschließen. Dazu wird die maximale Porenlänge durch die Änderung der Kornfraktion des Katalysators abgewandelt, während die übrigen Reaktionsparameter konstant gehalten werden. Die aus Abbildung 2.38 ersichtlichen Unterschiede in der katalytischen Aktivität deuteten auf eine Porendiffusionslimitierung hin, da durch die Verringerung der Kornfraktion die Methanolausbeute gesteigert wurde. Da die Verringerung der Korngröße mit einer Zunahme des Strömungswiderstandes der Schüttung einhergeht, wurde auf kleinere Kornfraktionen als 50 μm verzichtet und die Kornfraktion von 50 - 100 μm für

die Tests ausgewählt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass durch die Wahl einer kleinen Kornfraktion von

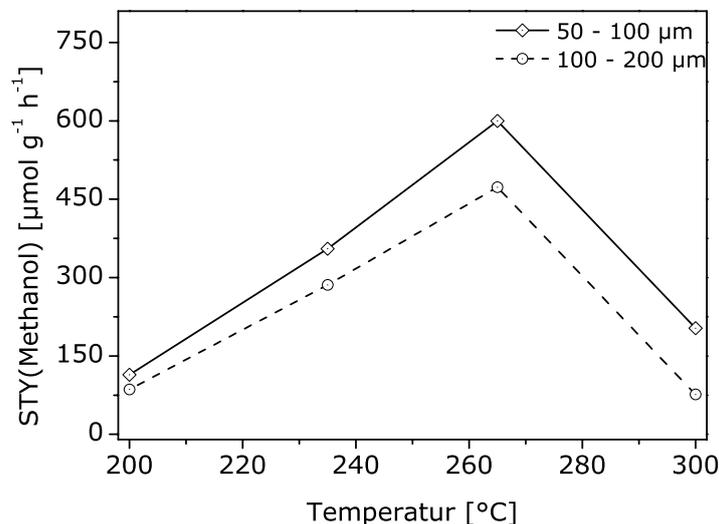


Abbildung 2.38: Untersuchungen zur Diffusionslimitierung. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 400 mg Seesand; Gasfluss: 12 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2 = 33/67$; $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$); Druck: 30 bar. Vorbehandlung: 1 h in 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$) bei 300 °C, Raumdruck.

32 - 100 µm der Einfluss der Porendiffusion verringert werden konnte und für Volumenströme ab 12 ml/min keine Stoffübergangslimitierung auftritt. Da alle betrachteten Materialien über ähnliche Oberflächen und Porositäten verfügten konnte davon ausgegangen werden, dass für die hier betrachteten besonders aktiven Materialien für die Methanolsynthese keine Massentransportlimitierung vorlagen und folglich die Unterschiede in der Reaktivität auf die Natur der aktiven Zentren zurückzuführen waren.

2.5 Palladium imprägnierte Core-Shell-Partikel

Die sogenannte Stöbersynthese ist eine Methode zur Darstellung monodisperser sphärischer SiO_2 -Partikel [171], welche breite Anwendung in Material- und Biowissenschaften finden [172–175]. Durch die Variation der Prozessparameter (Konzentrationen von Wasser und Ammoniak, Art des Monomers, Lösemittel, Temperatur) sind Partikel mit Durchmessern von 0,05 - 2 µm zugänglich. Im Allgemeinen ergeben schnell hydrolysier-

bare Silikate kleinere Partikel. Mit steigender Kettenlänge des Alkohols werden größere Partikel erzielt, während die Größenverteilung breiter wird. Wilhelm et al. beschrieben eine Methode zur Beschichtung von Stöber-Partikeln mit TiO_2 -Nanopartikeln über Heterokoagulation [176, 177]. Dazu wird zunächst durch Hydrolyse von Titanalkoxiden ein Nanosol hergestellt, mit dem die Stöber-Partikel beschichtet wird. Die Triebkraft ist hier die attraktive Wechselwirkung zwischen den Partikeln aufgrund unterschiedlicher Oberflächenladungen.

Ziel der Untersuchung war es, geträgerte Palladiumkatalysatoren des Core-Shell-Typs herzustellen und auf ihre katalytischen Eigenschaften für die Methanolsynthese zu untersuchen. Dazu wurden Stöber-Partikel mit Partikelgrößen von 150, 350 und 850 nm

	d(SiO_2) [nm]	Gehalt [Atom-%]	
		Si	Ti
$\text{SiO}_2(\text{I})@\text{TiO}_2$	150	98	2
$\text{SiO}_2(\text{II})@\text{TiO}_2$	350	71	29
$\text{SiO}_2(\text{III})@\text{TiO}_2$	850	73	27

Tabelle 2.12: Elementzusammensetzung der $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ -Materialien.

synthetisiert und mit TiO_2 sowie ZrO_2 beschichtet, welche sich in der kombinatorischen Studie als geeignete Matrixelemente für Palladium-Katalysatoren erwiesen haben. Die Beschichtung der Partikel mit ZrO_2 erfolgte gemäß der Vorschrift von Ye et al. [178], die Beschichtung mit TiO_2 erfolgte gemäß Wilhelm et al. [176]. Für eine erfolgreiche Heterokoagulation müssen SiO_2 und TiO_2 gegensätzliche Oberflächenladungen aufweisen. Dies ist der Fall, wenn das Titan-Nanosol einen pH kleiner 2 aufweist und die Suspension der Stöberpartikel leicht basisch ist. Die Wahl des pH ist dabei unabhängig von der Größe der SiO_2 -Partikel. Obwohl alle drei Ansätze unter strenger Kontrolle des pH-Wertes durchgeführt wurden, ergab die Analyse der Elementzusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenz (RFA), dass auf den Stöberpartikeln der Größe 150 nm nur eine geringe Menge Titan zurückgehalten wurde, während die anderen Ansätze vergleichbare Titangehalte zeigten. Dies widerspricht den Beobachtungen von Wilhelm et al., wonach kleinere SiO_2 -Partikel aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche eine größere Kapazität für die Adsorption von TiO_2 -Partikeln aufweisen [176]. Eine mögliche Erklärung könnte die Agglomeration der Stöberpartikel in der Suspension sein, die auch durch die Behandlung im Ultraschall nicht aufgebrochen werden kann und wodurch die zu-

	spezifische Oberfläche [m ² /g]	
	Stöberpartikel	nach der Imprägnierung
Pd/SiO ₂ (I)@TiO ₂	7	16
Pd/SiO ₂ (II)@TiO ₂	13	33
Pd/SiO ₂ (II)@ZrO ₂	13	217
SiO ₂ (III)@TiO ₂	7	87
Pd/Si ₉₂ Ti ₈ O _x	394	242

Tabelle 2.13: Übersicht über die hergestellten Materialien.

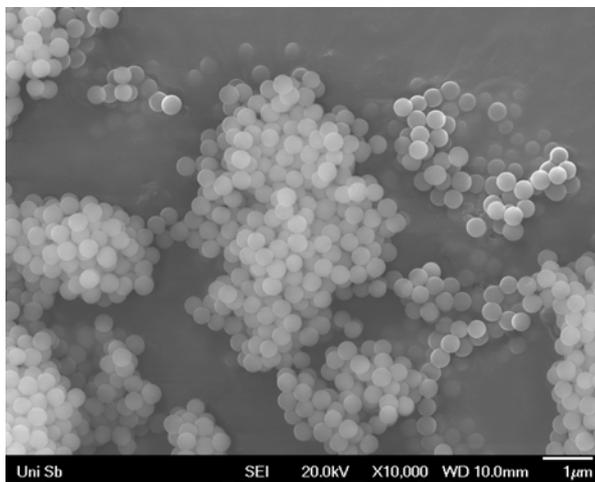


Abbildung 2.39: REM-Aufnahme von SiO₂(II)

gängliche Oberfläche verringert wird. Die Vermutung der Agglomeration wurde durch die Physisorptionsmessungen untermauert. Generell weisen die beschichteten Materialien außergewöhnlich kleine spezifische Oberflächen auf, die deutlich unter den in der Literatur beschriebenen Werten liegen [179]. Abbildung 2.39 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme der unbeschichteten Stöberpartikel, auf der mehrere Partikelanhäufungen zu sehen sind.

Alle Materialien wurden mit 5 Mol-% Pd imprägniert. In Abbildung 2.40 sind REM-Aufnahmen von Pd-SiO₂(II)@TiO₂ und Pd-SiO₂(II)@ZrO₂ gegeben, wobei TiO₂ und ZrO₂ als mehr oder weniger große amorphe Anhäufungen zu erkennen sind. Die Aufnahmen belegen, dass über die verwendete Synthesemethode keine Core-Shell-Partikel erhalten werden. Die Oberflächenbelegung mit TiO₂ ist inhomogen, wobei nicht zu erkennen

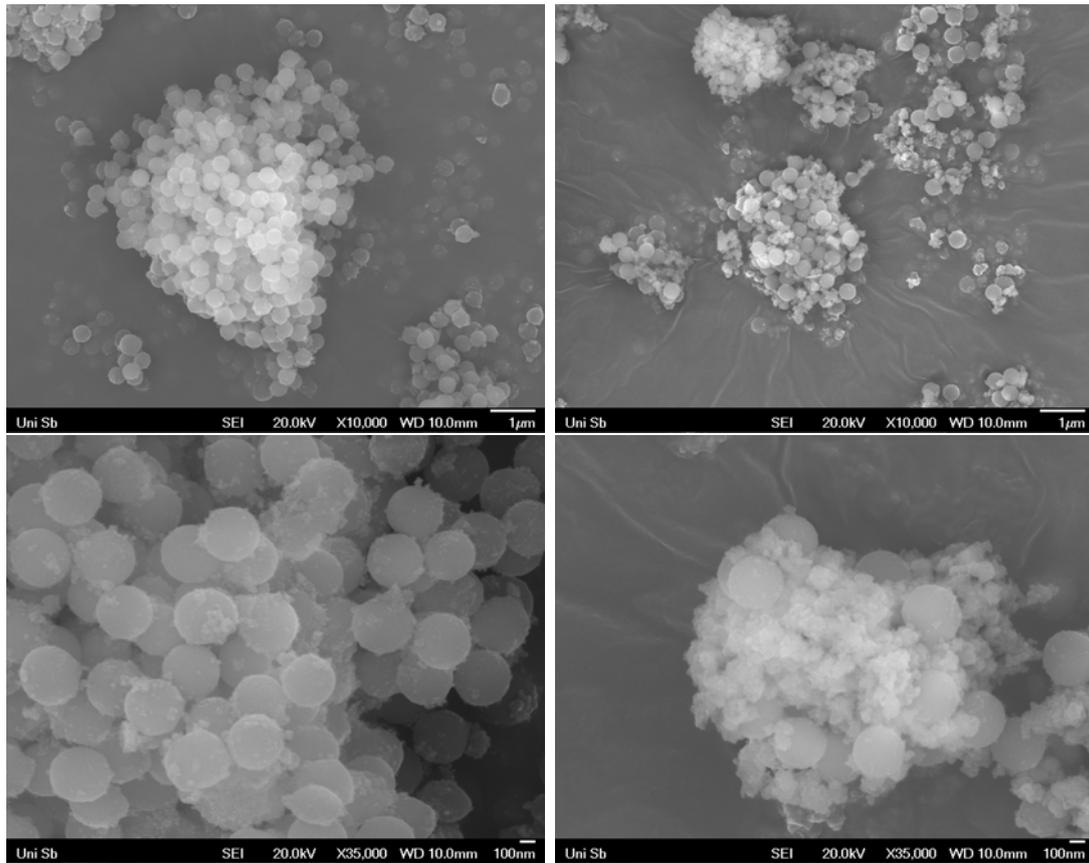


Abbildung 2.40: REM-Aufnahmen der imprägnierten Core-Shell-Partikel.
links: Pd-SiO₂@TiO₂; *rechts:* Pd-SiO₂@ZrO₂

ist, ob sich eine Monoschicht von TiO₂ ausgebildet hat. Aufgrund der darunterliegenden SiO₂-Partikel ist eine Analyse der Elementzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (EDX) schwierig. ZrO₂ dagegen neigt zur Ausbildung größerer amorpher Gefüge, in denen die Stöberpartikel teilweise eingebettet sind. Als Folge dieser amorphen Gefüge außerhalb der Stöberpartikel nimmt die Oberfläche drastisch zu, wie aus Tabelle 2.13 ersichtlich wird. Da TiO₂ hauptsächlich auf den Stöberpartikeln zu finden ist, sind die Veränderungen der spezifischen Oberflächen für die TiO₂ enthaltenden Materialien nur gering und beruhen wahrscheinlich auf dem teilweisen Aufbrechen der Agglomerate während der Beschichtung.

In den katalytischen Tests zeigte Pd-SiO₂@ZrO₂ außergewöhnlich hohe Methanolausbeuten, während die Materialien des Typs Pd-SiO₂@TiO₂ kaum bessere Aktivitäten

als das vergleichbare Pd-Si₉₂Ti₈ aufwiesen. Die Trägerung auf SiO₂ hat offenbar keinen großen Effekt auf die katalytischen Eigenschaften. Entscheidender für eine hohe Aktivität scheint der amorphe Charakter der Matrizes zu sein. Die Synthese der Nanosole lässt sich formal als Sol-Gel-Prozess auffassen, der nach der vollständigen Hydrolyse des Monomers durch Fällung abgebrochen wird, wodurch nanoskalige Partikel erhalten werden können. Neben dem amorphen Charakter scheint also die Partikelgröße ein wesentliches Kriterium zu sein. Dies deckt sich mit den Ergebnissen für Pd₅Ti₉₅O_x, welches im präparierten Zustand ebenfalls Partikelgrößen kleiner 10 nm aufweist.

3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige homogene palladiumhaltige Mischoxide über den Sol-Gel-Prozess synthetisiert und in einer kombinatorischen Studie auf ihre katalytischen Eigenschaften für die Methanolsynthese aus Synthesegas getestet. Zunächst wurde eine Synthesestrategie entwickelt, die die Herstellung homogener Mischoxide über einen großen Zusammensetzungsbereich ermöglichte. Über die modifizierte Diacetonalkoholroute konnten amorphe palladiumhaltige Mischoxide mit hohen spezifischen Oberflächen von bis zu $270 \text{ m}^2/\text{g}$ und großen Porenvolumina größer $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ synthetisiert werden. Die Homogenität der Elementverteilung konnte für $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ mittels TEM nachgewiesen werden.

Für die kombinatorischen Untersuchungen wurde ein Messaufbau entwickelt, der eine automatisierte sequenzielle Testung von bis zu 10 Katalysatoren unter Druckbedingungen erlaubte. Das Screening der Katalysatoren erfolgte in der Form von Katalysatorschichten, die auf die Wände von Mikrokanälen aufgebracht wurden. Die Katalysatorbewertung war qualitativer Natur und wurde auf eine Referenz bezogen, die in jedem Test mitlief. Trotz der verhältnismäßig kleinen Durchsatzzahlen konnte die Untersuchung des Zusammensetzungsraumes durch den Einsatz des Reaktors beschleunigt werden.

In insgesamt 4 Generationen wurden etwa 100 verschiedene Katalysatoren untersucht. Die Entwicklung der Materialien erfolgte auf Basis der Raum-Zeit-Ausbeute von Methanol. Durch begleitende konventionelle Tests wurde besonderes Augenmerk auf das Pd-Ti-System gelegt, wobei sich $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ti}_{85}$ mit einer Methanol-Ausbeute von $1928 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$, $235 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar) als der mit Abstand aktivste Katalysator im Screening erwies. Da die Ti-basierten Katalysatoren, analog zu Pd/TiO₂, deutliche Methanisierungsaktivität zeigten, wurde die Entwicklung in der 3. und 4. Generation darauf ausgerichtet, durch Dotierung die Selektivität zu erhöhen. In konventionellen Tests zeigte sich aber, dass die Dotierung von Pd-Ti stets zu einer Zunahme der Methanisierungsaktivität führte, während die Methanolausbeute nur geringfügig erhöht oder gar verringert wurde.

In der kombinatorischen Studie wurden $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$, $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$ und $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ als neuartige Katalysatoren für die Methanolsynthese identifiziert. Wenngleich die Methanisierungsaktivität mit steigender Temperatur bisweilen stark zunahm, konnten mit diesen Katalysatoren bei 235 °C und 30 bar hohe Raum-Zeit-Ausbeuten an Methanol von 2185 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ für $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$, 1928 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ für $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$, sowie 1922 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ für $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ erzielt werden. Damit waren die erzielten Methanolausbeuten deutlich höher als die des geträgerten Katalysators Pd/TiO_2 , welcher unter denselben Reaktionsbedingungen eine Raum-Zeit-Aubeute von 802 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Methanol aufwies. Neben der Methanolbildung war allerdings auch die Bildung des Nebenproduktes Methan deutlich gegenüber Pd/TiO_2 (173 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ bei 235 °C und 30 bar) erhöht. Dabei wies $\text{Pd}_5\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{85}$ mit 278 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ die geringste Methanausbeute auf, während die Methanausbeuten von $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$ und $\text{Pd}_5\text{Y}_{10}\text{Zr}_{85}$ mit 803 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ und 906 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ im Vergleich höher lagen.

Um die Rolle der Dotierstoffe im Pd-Mg-Cr-Ti-System aufzuklären, wurden $\text{Pd}_5\text{Ti}_{95}$, $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Ti}_{94}$, $\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{85}$ und $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ mittels XRD, TEM und Physisorptionsmethoden charakterisiert. Aufgrund des amorphen Charakters der Proben konnten die Wirkungen der Dotierstoffe Mg und Cr mit den verwendeten Methoden nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Cr und Mg unterschieden sich in ihren strukturdirigierenden Effekten. Während Mg eine Vergrößerung der Oberfläche bewirkte und die Kristallisation von metallischem Pd während der Reduktion unterstützte, schien Cr die Kristallisation von Anatas zu hemmen. Die Methanolsyntheseaktivität wurde durch die Dotierung kaum beeinflusst, während die Methanisierung in jedem Falle beschleunigt wurde.

Die synthetisierten Mischoxide zeichneten sich gegenüber den vergleichbaren geträgerten Pd-Katalysatoren durch eine bis zu 2,5 mal höhere Methanolsynthesaktivität aus. Da mit $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ein äußerst effizientes und hochoptimiertes, edelmetallfreies Katalysatorsystem im technischen Einsatz ist, werden palladiumbasierte Katalysatoren im Kontext der klassischen großtechnischen Methanolsynthese kaum Bedeutung erlangen. Denkbar wären aber Anwendungen im Zusammenhang alternativer Synthesegasquellen wie Biogas, da für geträgerte Pd-Katalysatoren eine im Vergleich zu Cu-Katalysatoren erhöhte Resistenz gegenüber schwefelhaltigen Verunreinigungen nachgewiesen werden konnte [54]. Die Schwefelresistenz der neu entwickelten palladiumhaltigen Mischoxidkatalysatoren wurde nicht untersucht, da die Empfindlichkeit der Gaschromatographiesäulen

gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen dies nicht zuließen. Die Auswahl der Analytikmethode erfolgte aus der Abwägung heraus, dass mittels der Mikro-Gaschromatographie eine schnelle prozessbegleitende Analyseverfahren zur Verfügung stand, welches im Hinblick auf den Hochdurchsatz entscheidender war als die Robustheit der Methode gegen Schwefel. Aus diesem Grunde wäre es für weiterführende Arbeiten interessant, durch die Auswahl einer anderen Analyseverfahren den Einfluss von schwefelhaltigen Verunreinigungen im Synthesegas auf die katalytischen Eigenschaften der neu entwickelten Katalysatoren zu testen. Für den Fall, dass die Katalysatoren über eine erhöhte Schwefeltoleranz verfügen, könnte darauf aufbauend eine Weiterentwicklung und Optimierung der besten Katalysatoren dieser Studie hinsichtlich Selektivität und Schwefeltoleranz erfolgen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Herstellung der Katalysatoren

4.1.1 Imprägnierung

In einen 50 ml Einhalskolben wurden 2,009 g TiO_2 (25,15 mmol) mit einer Lösung von 297,8 mg Palladium(II)-acetat (1,33 mmol) in 15 ml Aceton versetzt und für etwa 2 h am Rotationsverdampfer mit 150 Umdrehungen/min gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel bei vermindertem Druck abgezogen. Der erhaltene Feststoff wurde über Nacht bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet und abschließend für 5 h bei 350 °C in stehender Luft kalziniert (Aufheizrate: 30 °C/h).

4.1.2 Sol-Gel-Methoden

Synthese nach der modifizierten Diacetonalkohol-Route

Die Synthese erfolgte analog zu [180], wobei wegen der deutlich besseren Löslichkeit von Palladium(II)-acetat Aceton als Lösemittel verwendet wurde. Allen Synthesen lagen folgende molaren Verhältnisse zu Grunde:

$$x \cdot \text{Me}^1 : y \cdot \text{Me}^2 : 6 \cdot (x + y)\text{KB} : 19 \cdot (x + y)\text{Aceton} : 0,04 \cdot (x + y)\text{PS}$$

Hierbei bezeichnen Me^1 und Me^2 die im Mischoxid enthaltenen Metalle, KB den Komplexbildner 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on (Diacetonalkohol) und PS Propionsäure. Die Vorgehensweise soll an Hand der Synthese von 10 mmol $\text{Mg}_1\text{Pd}_5\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{84}$ exemplarisch dargestellt werden. In einem 400 ml Becherglas wurden 7,42 ml 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on vorgelegt und nacheinander unter Rühren 8,40 ml einer 1 M Titan(IV)-isopropoxid-Lösung (8,4 mmol), 10,00 ml einer 0,1 M Chrom(III)-acetylacetonat-Lösung (1 mmol), 5,00 ml einer 0,1 M Palladium(II)-acetat-Lösung (0,5 mmol) und 1,00 ml einer 0,1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (0,1 mmol) hinzupipettiert. Das Becherglas wurde mit Parafilm verschlossen und für etwa 2 h rühren gelassen. Nach der Zugabe von 30 μl

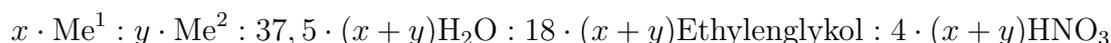
Propionsäure wurde für weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde der Parafilm eingestochen und das Becherglas für 5 d zum Gelieren in den Abzug gestellt. Die Gele wurden abschließend für 2 d bei etwa 50 °C getrocknet bevor sie für 5 h bei 300 °C in stehender Luft kalziniert wurden (Heizrate: 12 °C/h). Der erhaltene Feststoff wurde mittels eines Achat-Mörsers gemörsert und in 3 Siebfraktionen aufgeteilt (<50 µm, 50 - 100 µm, 100 - 200 µm). In der nachfolgenden Tabelle sind die Ansätze der Stammlösungen gegeben.

	m [mg]	V _{Aceton} [ml]
Titan(IV)-isopropoxid (95 %)	2513	8,5
Chrom(III)-acetylacetonat	349	10,0
Palladium(II)-acetat	112	5,0
Mg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	26	1,0

Tabelle 4.1: Ansätze der Stammlösungen für die modifizierte Diacetonalkoholroute. Um die Löslichkeit von Mg(NO₃)₂·H₂O zu erhöhen, wurden zusätzlich 20 µl H₂O hinzugegeben.

Synthese nach der Ethylenglykol-Route

Die Ethylenglykol-Route ist eine Abwandlung der von Chen et al. präsentierten Sol-Gel-Synthese [139]. Hier kommt Ethylenglykol als Komplexbildner zur Anwendung, wobei ein kleiner Anteil des Ethylenglykols durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxidiert wird und als Netzwerkbildner wirkt. Den Synthesen lagen folgende Molverhältnisse zu Grunde:

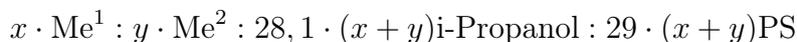


Das Vorgehen soll an Hand der Synthese von Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ erläutert werden. Alle Stammlösungen wurden in einer Lösemittelmischung von H₂O und Ethylenglykol im Volumenverhältnis 26,94/50,00 mit einer Konzentration von 0,684 M angesetzt, da dies dem oben gegebenen Molenverhältnissen entsprach. Für einen Ansatz von 10 mmol bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Metall wurden 3,691 g Ce(NO₃)₃·6H₂O (8,5 mmol) in 13,12 ml, 0,115 g Pd(NO₃)₂·H₂O (0,5 mmol) in 0,77 ml und 0,231 g ZrO(NO₃)₂ (1,0 mmol) in 1,54 ml der Lösemittelmischung gelöst. Die Stammlösungen wurden in ein 20 ml-Rollrandglas pipettiert und einige Minuten gerührt, bevor 2,79 ml konzentrierte

HNO₃ hinzugegeben und für einige Minuten weitergerührt wurde. Für die Wärmebehandlung wurde diese Lösung auf insgesamt 3 20 ml-Rollrandgläser aufgeteilt und gemeinsam in einem 250 ml-Schraubdeckelglas platziert. Während der Wärmebehandlung in stehender Luft wurde die Probe zunächst für 12 h auf 80 °C und dann für 60 h auf 105 °C erwärmt. Abschließend erfolgte die Kalzinierung bei 400 °C für 5 h in stehender Luft. Der erhaltene Feststoff wurde mittels eines Achat-Mörsers gemörsert und in 3 Siebfraktionen aufgeteilt (<50 µm, 50 - 100 µm, 100 - 200 µm).

Synthese nach der Propionsäure-Route [181]

Die Synthesen wurden auf Grundlage folgender molarer Verhältnisse durchgeführt:



Die Vorgehensweise soll an Hand der Synthese von Pd₅Zr₁₀Ce₈₅ erläutert werden. Alle Stammlösungen wurden in einer Mischung von i-Propanol/Propionsäure = 50/50 (v/v) angesetzt. Für einen Ansatz von 10 mmol im Metallanteil wurden 3,691 g Ce(NO₃)₃·6H₂O (8,5 mmol) in 34 ml (0,25 mol/l), 0,468 g Zr(IV)-n-Propoxid 70 % w/w in n-Propanol (1,0 mmol) in 4 ml (0,25 mol/l) und 0,112 g Palladium(II)-acetat (0,5 mmol) in 5 ml (0,1 mol/l) der Lösemittelmischung gelöst und über Nacht rühren gelassen. Die Lösungen wurden in einen 100 ml Polypropylen-Becher pipettiert und über Nacht im verschlossenen Becher gerührt. Anschließend wurde der Becher zur Gelierung offen in den Abzug gestellt. Das nach etwa 6 d erhaltene Gel wurde für 5 h bei 250 °C (Heizrate: 30 °C/h) und anschließend für 5 h bei 400 °C (Heizrate: 30 °C/h) in stehender Luft kalziniert. Der erhaltene Feststoff wurde mittels eines Achat-Mörsers gemörsert und in 3 Siebfraktionen aufgeteilt (<50 µm, 50 - 100 µm, 100 - 200 µm).

4.1.3 Materialsynthese über die Polymerroute

Die Synthese erfolgte gemäß der Vorschrift von Sin et al. [137, 138]. In ein 100 ml-Becherglas wurden 0,4609 g Pd(NO₃)₂ (0,5 mmol) eingewogen und in 200 µl konzentrierter HNO₃ und 19,8 ml H₂O gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit 10 ml einer ammoniakalischen EDTA-Lösung (0,1 M) versetzt und anschließend mit konzentrierter HNO₃ auf pH 3-4 eingestellt. 4,1262 g Ce(NO₃)₃·6H₂O (9,5 mmol) wurden in einem 500 ml-Becherglas vorgelegt und in 95 ml H₂O gelöst. Für die Komplexbildung wurde die Lösung mit einer ammoniakalischen EDTA-Lösung (0,5 M) versetzt und auf pH 3-4

eingestellt.

Nach dem Mischen der Pd(II)- und Ce(III)-Lösungen wurden 16,3213 g Methacrylamid und 1,6363 g N,N'-Methylenbisacrylamid hinzugefügt und die Lösung unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Nach Zugabe einer Spatelspitze des Radikalstarters Dibenzoylperoxid setzte die Gelierung nach wenigen Minuten ein. Der Großteil des überstehenden Lösemittels wurde durch einstündiges Halten der Temperatur entfernt. Nach 4 d im Trockenschrank bei 50 °C wurde der Feststoff für 5 h bei 300 °C kalziniert (Heizrate: 12 °C/h). Für die vollständige Entfernung der Rußrückstände wurde der Feststoff erneut für 5 h bei 400 °C kalziniert (Heizrate: 12 °C/h).

4.1.4 Synthese der Core-Shell-Materialien

Synthese der Stöberpartikel

Die Darstellung der Stöberpartikel erfolgte gemäß der Vorschrift von Filipović et al. [179]. Die Synthese soll am Beispiel der Stöberpartikel mit einem Durchmesser von 350 nm dargelegt werden. In einem 500 ml-Becherglas wurden 16,5 ml Tetraethylorthosilikat (TEOS) (74,5 mmol) und 281 ml Ethanol vorgelegt. Unter starkem Rühren wurden 5,1 ml Ammoniumhydroxid-Lösung (25 %) und 50 ml destilliertes Wasser zugegeben und anschließend über Nacht gerührt. Die Partikel wurden abzentrifugiert und Ethanol durch wiederholtes Aufschlämmen und Abzentrifugieren gegen destilliertes Wasser ausgetauscht. Für die weitere Verwendung wurde die Konzentration der Dispersion auf 3,6 Gew.-% eingestellt.

Beschichtung mit ZrO₂ und Pd-Imprägnierung

Die Darstellung der SiO₂@ZrO₂-Partikel erfolgte gemäß der Vorschrift von Ye et al. [178]. 810 mg einer 70 Gew.-%igen ZrO₂-Lösung in 1-Propanol und 230 mg der Partikeldispersion wurden in 173 ml i-Propanol für 1,5 h unter Rückfluss gerührt. Die beschichteten Partikel wurden abzentrifugiert.

Unter starkem Rühren wurden 4,8 ml einer 0,1 molaren Pd(OAc)₂-Lösung (0,48 mmol) in Aceton zugegeben und das Gemisch etwa eine Stunde im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Aceton bei 50 °C und vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abgezogen. Abschließend wurde der hellbraune Feststoff über Nacht bei 50 °C im Vakuumschrank getrocknet.

Beschichtung mit TiO₂ und Pd-Imprägnierung

Die Beschichtung mit TiO₂ erfolgte gemäß der Vorschrift von Wilhelm et al. [176]. 12,1 g Titan(IV)-propylat (98 %) (41,7 mmol) wurden in 138 ml Ethanol vorgelegt. Unter starkem Rühren wurden 1,5 ml Salzsäure (37 %) zugetropft. Nach drei Stunden wurden 150 ml destilliertes Wasser zugegeben, wodurch sich die anfänglich klare Lösung etwas trübte. Nach Rühren über Nacht wird das Ethanol im Rotationsverdampfer bei 50 °C und vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 130 ml H₂O dispergiert, so dass ein 2,9 Gew.-%iges Sol erhalten wurde.

Für die Beschichtung wurden 20 ml der Stöberpartikel-Dispersionen mit 20 ml H₂O verdünnt und unter starkem Rühren mit 4,7 ml des Titan-Sols versetzt und einige Stunden gerührt. Die Imprägnierung mit Pd erfolgte wie bei der Imprägnierung von SiO₂@ZrO₂.

4.1.5 Beschichtung der Mikrokanalplatten

Für die Screeningexperimente wurden die Materialien auf geätzte Mikrokanalplatten aufgebracht. Dazu wurden jeweils 15 mg eines Materials (Siebfraktion: 32 - 100 µm) in ein 1,5 ml GC-Gläschen eingewogen und in 150 µl einer Mischung aus Polyvinylalkohol/Wasser = 1/16 (m/m) aufgeschlämmt. Anschließend wurden 100 µl der Aufschlämmung auf ein Ende der Edelstahlplättchen aufgetragen und mittels einer Rasierklinge blasenfrei in die Kanäle eingestrichen. In einem Ofen wurden die beschichteten Platten zunächst für 10 h bei 105 °C getrocknet, bevor sie für 5 h bei 300 °C kalziniert wurden.

4.2 Katalysator-Testung

Der Aufbau des Messaufbaus für das Katalysatorscreening und die konventionellen Testungen erfolgte mit Unterstützung durch Herrn Rudolf Richter und Herrn Joachim Kriesamer. Die detaillierte Beschreibung sowie Abbildungen des Reaktorbaus findet sich in Kapitel 2.2 auf Seite 2.2.

4.2.1 Katalysator-Screening

In einem typischen Screening-Experiment wurden 8 Katalysatoren, eine Leerplatte sowie eine Referenz zufällig auf die 10 Positionen innerhalb des Reaktors verteilt, um Ortsabhängigkeiten auszuschließen. Die Vorbehandlung erfolgte in der Reaktionsmischung

(CO/H₂ = 33/67) bei einem Druck von etwa 30 bar. Dazu wurde bei 235 °C nacheinander jeder Kanal nacheinander mit 15 ml/min der Reaktionsmischung durchströmt. Für das Materialscreening wurde jeder Kanal für 4,5 h mit 12 ml/min der Reaktionsmischung überströmt, während fortlaufend die Methanolbildung mittels GC-Analyse bestimmt wurde. Für jeden Katalysator wurde die Methanolbildung über die jeweils letzten 20 GC-Messungen gemittelt.

4.2.2 Konventionelle Katalysatortestung

Für die konventionelle Testung der Katalysatoren wurden für gewöhnlich 100 mg eines Katalysators der Siebfraktion 50 - 100 µm mit 400 mg Seesand der Siebfraktion 100 - 200 µm verdünnt und in ein Glasrohr gefüllt, in dessen Innerem sich eine Glasfritte befand. Um eine Kontamination von früheren Versuchen zu vermeiden, wurde das Glasrohr zwischen den katalytischen Tests in verdünnter HNO₃ ausgekocht. Nach Einsetzen des Glasrohrs in den Edelstahlmantel des Strömungsrohrreaktors wurde dieser mit Flanschdeckeln verschlossen und eine einstündige Vorbehandlung des Katalysators bei 300 °C und einem Gasfluss von 30 ml/min (H₂/N₂ = 50/50) bei Raumdruck durchgeführt. In einem standardmäßigen Test wurden bei einem Druck von etwa 30 bar und einem Gasfluss von 12 ml/min (CO/H₂ = 33/67) nacheinander die Temperaturen 200 °C, 235 °C, 265 °C und 300 °C eingestellt und für 3 h gehalten, während die Methanolbildung fortlaufend per GC-Analyse bestimmt wurde. Zu Beginn und Ende einer Messung wurden für 90 min die Ausgangskonzentrationen der Eduktgase über den Bypass bestimmt. Während der gesamten Versuchsdauer wurden alle Prozessparameter des Messstandes aufgezeichnet, so dass eine Zuordnung der GC-Messungen zu den entsprechenden Messtemperaturen über einen Abgleich der Systemzeiten von Mess- und GC-Computer möglich war. Die GC-Sequenz wurde gestartet, sobald der Betriebsdruck erreicht war. Die Methanolbildung wurde für jede Temperatur über die jeweils letzten 10 GC-Messungen gemittelt.

4.2.3 Bestimmung der Gaskonzentrationen mittels Gaschromatographie

Die Einrichtung der Analytik erfolgte mit Hilfe von Frau Heike Höltzen. Die Analyse des Produktgases erfolgte „on-line“ mit einem Micro-Gaschromatographen des Typs Varian CP4900, der über 2 Trennsäulen und Wärmeleitfähigkeitsdetektor verfügte. Permanentgase wie H₂, N₂, CO und CH₄ wurden über eine 5Å Molsiebsäule (CP-Molsieve 5A) getrennt, während die flüchtigen organischen Produkte (< C₅) sowie H₂O über eine Di-

methylpolysiloxansäule (CP-Sil 5CB) getrennt wurden. Die Probenahme erfolgte über ein T-Stück direkt aus dem Produktgasstrom. In Tabelle 4.2 sind die Parameter der verwendeten Methode aufgeführt.

Säule:	MS5, 10 m	5CB, 8 m
Stationäre Phase	Molsieb, 500 pm	Dimethylsiloxan
Säulentemperatur:	80 °C	60 °C
Säulendruck:	120 kPa	100 kPa
Injektortemperatur:	90 °C	60 °C
Injektionszeit:	50 ms	30 ms
Backflush:	9 s	-
Trenndauer:	160 s	50 s
Ansaugzeit:		40 s
Temperatur der Sample Line:		100 °C
Trärgas:		Argon

Tabelle 4.2: Parameter der GC-Methode *mire_MeOH.met*.

Kalibrierung des GC

Die Permanentgase H₂, CO und CH₄ wurden über die Massendurchflussregler dosiert, wobei die Konzentrationen durch Verdünnung mit N₂ eingestellt wurden. Für die Kalibrierung von N₂ wurde auf die Konzentrationen der H₂-Kalibrierung zurückgegriffen. Die Konzentrationen wurden aus den gemessenen Massendurchflüssen berechnet. Für jede Konzentration wurde über 5 Chromatogramme gemittelt.

Die Kalibrierung von Methanol erfolgte mit Hilfe von Gasmäusen, in die ein definiertes Volumen Methanol pipettiert und verdampft wurde. Die Berechnung der Volumina erfolgte auf Grundlage des idealen Gasgesetzes gemäß folgender Formel:

$$V_{liq}^{MeOH} = \frac{c_{gas}^{MeOH} \cdot V_{GM} \cdot M_{MeOH}}{V_{mol}^{IG} \cdot \rho_{liq}^{MeOH}}$$

Hier sind c_{gas}^{MeOH} die Gaskonzentration von Methanol, V_{GM} das Volumen der Gasmaus, M_{MeOH} die molare Masse von Methanol, V_{mol}^{IG} das molare Volumen eines idealen Gases und ρ_{liq}^{MeOH} die Dichte von flüssigem Methanol.

Es wurden 3 Gasmäuse verwendet, deren Volumina vor der Kalibrierung bestimmt wurden. Jede Konzentration wurde für jede Gasmaus zweimal hergestellt. Dazu wurde die Gasmaus zunächst für 20- 30 min mit Stickstoff gespült, bevor das entsprechende Volumen an Methanol hinzupipettiert wurde. Das Gasgemisch wurde über eine Kanüle durch ein Septum aus der verschlossenen Gasmaus angesaugt. Die vollständigen Daten der Kalibrierung sind im Anhang gegeben.

Gasmaus 1 (V = 535,3 ml)		Gasmaus 2 (V = 486,4 ml)		Gasmaus 3 (V = 475,8 ml)	
V [μ l]	c [ppm]	V [μ l]	c [ppm]	V [μ l]	c [ppm]
0,48	495	0,44	500	0,44	500
2,42	2497	2,20	2498	2,20	2498
4,85	5004	4,40	4996	4,40	4996
9,69	9998	8,81	10004	8,81	10004
48,40	49938	44,00	49962	44,00	49962

Tabelle 4.3: Übersicht über die für die Kalibrierung pipettierten Volumina an Methanol und die daraus resultierenden Volumenkonzentrationen in der Gasphase

4.3 Charakterisierung

4.3.1 Aktivierung der Materialien

Diejenigen Proben, die in ihrer aktivierten Form analysiert werden sollten, wurden vorher analog zur Aktivierung vor den katalytischen Tests aktiviert. Dazu wurden 100 mg einer Probe (Siebfraktion: 50 - 100 μ m) unverdünnt in den Strömungsrohrreaktor eingebracht und für 60 min bei 300 °C und 30 ml/min ($H_2/N_2 = 50/50$) bei Umgebungsdruck behandelt. Anschließend wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre in Rollrandgläser überführt und bis zur Analyse in einem Exsikkator unter Vakuum aufbewahrt.

4.3.2 Sorptionsmethoden

Physisorption

Die Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen erfolgte statisch-volumetrisch mit Stickstoff bei 77,3 K) oder mit Argon bei 87,5 K(Sorptomatic 1990, Carlo Erba). Vor Beginn des Experiments wurden die Proben für 2 h bei 200 °C im Hochvakuum ausgeheizt, um eine adsorbatfreie Probenoberfläche zu erhalten. Die spezifische

Oberfläche wurde gemäß der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller ermittelt [182, 183]. Für die Analyse der Porenradienverteilung der Mesoporen wurde die Methode von Barrett, Joyner and Halenda angewendet [156].

4.3.3 Elektronenmikroskopische Methoden

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen wurden auf einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs JEM 2011 (JEOL) von Herrn Dipl.-Ing. J. Schmauch am Lehrstuhl für Technische Physik der Universität des Saarlandes von Prof. Dr. R. Birringer durchgeführt. Als Probenträger kamen mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze (3,05 mm Durchmesser, Plano GmbH) zur Anwendung. Zur Vorbereitung wurden die Proben in einem Achatmörser mit Methanol vermörsert und im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurden Probenpartikel auf den Probenträger aufgebracht, indem dieser durch die Suspension geführt wurde.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden von Herrn Dipl.-Ing. J. Schmauch am Lehrstuhl für Technische Physik der Universität des Saarlandes von Prof. Dr. R. Birringer auf einem Elektronenmikroskop vom Typ Nova600 Nanolab (FEI) gemessen. Die Proben wurden auf Graphitträger aufgebracht und mit Platin bedampft, um die Proben leitfähig zu machen.

4.3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden von Frau M. Roth und Herrn M.A. Kolb auf einem PANalytical X'Pert-Röntgenpulverdiffraktometer in θ/θ - Geometrie vermessen. Die Anregung erfolgte mit Ni-gilterter Cu-Strahlung. Die Analyse der Diffraktogramme erfolgten mit dem Programm X'Pert HighScore Plus [184]. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte durch Herrn Prof. K. Stöwe. Für die Zuordnung der Beugungsreflexe wurde die ICSD-Datenbank verwendet. Die Anverfeinerung der Strukturparameter und Kristallitgrößen wurde mit der Software TOPAS unter Verwendung eines Fundamentalparametermodells durchgeführt [185].

4.3.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die chemische Zusammensetzung der Materialien wurde mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (Eagle μ Probe II, Roanalytic GmbH) bestimmt. Als Rönt-

genquelle diente eine Rhodium-Anode. Für die Messung wurden die pulverförmigen Proben in die Sacklöcher einer Plexiglasplatte gefüllt und anschließend in den Messraum eingebracht, welcher vor der Messung evakuiert wurde. Die qualitative Analyse erfolgte durch Energieabgleich der gemessenen Übergänge mit tabellierten Werten. Für die Quantifizierung des Metallgehaltes wurde ein standardfreies Fundamentalparametermodell angewendet.

Literatur

- [1] J. Floren, A Successful Global Industry Depends on open Markets, Methanol Institute Milestones 2010.
- [2] A. Mittasch, M. Pier, K. Winkler, Ausführung organischer Katalysen, Dt. Patent 415 686, **1923**.
- [3] A. Mittasch, K. Winkler, M. Pier, Verfahren zur Gewinnung organischer Verbindungen durch katalytische Gasreaktionen, Dt. Patent 441 433, **1923**.
- [4] J. Hansen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, 1. Aufl., **1997**, S. 1856.
- [5] P. Frolich, M. Fenske, P. Taylor, C. S. Jr., Catalysts for the formation of alcohols from carbon monoxide and hydrogen: II - Synthesis of methanol with catalysts composed of copper and zinc, *Ind. Eng. Chem.* **1928**, *20*, 1327–1330.
- [6] J. Gallagher, J. Kidd, Methanol synthesis, UK Patent 1159035, **1965**.
- [7] D. Cornthwaite, Methanol synthesis and catalyst compositions therefor, UK Patent 1296212, **1970**.
- [8] M. Specht, A. Band, Der Methanolkreislauf, *Themen 98/99 "Nachhaltigkeit der Energie" Forschungsverbund Sonnenenergie* **1999**, 59–65.
- [9] G. Olah, A. Goeppert, G. Prakash, Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Green, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons.
- [10] G. Olah, A. Goeppert, G. Prakash, *Beyond oil and gas: the methanol economy*, Wiley-VCH, **2006**.
- [11] A. Ward, E. Bruni, M. Lykkegaard, A. Feilberg, A. Adamsen, A. Jensen, A. Poulsen, Real time monitoring of a biogas digester with gas chromatography, near infrared spectroscopy, and membrane-inlet mass spectrometry, *Bioresource Technol* **2011**, *102*, 4098–4103.

- [12] <http://www.hs-merseburg.de/PhysChem/>.
- [13] I. Wender, Reactions of synthesis gas, *Fuel Process. Technol.* **1996**, *48*, 189–297.
- [14] A. Rosovskii, Y. Kagan, G. Lin, E. Slivinskii, S. Loktev, L. Liberov, A. Bashkirov, Mechanisms of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. II. Selection of the reaction mechanism, *Kinet. Katal.* **1976**, *17*, 1314–1320.
- [15] A. Rosovskii, G. Lin, L. Liberov, E. Slivinskii, S. Loktev, Y. Kagan, A. Bashkirov, Mechanism of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. III. Determination of rates of individual stages using ^{14}C , *Kinet. Katal.* **1977**, *18*, 691–699.
- [16] K. Klier, Methanol synthesis, *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 243–313.
- [17] G. Chinchin, P. Denny, D. Parker, M. Spencer, D. Whan, Mechanism of methanol synthesis from $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ^{14}C -labelled reactants, *Appl. Catal.* **1987**, *30*, 333–338.
- [18] G. Chinchin, P. Denny, J. Jennings, M. Spencer, K. Waugh, Synthesis of methanol part 1. Catalysts and kinetics, *Appl. Catal.* **1988**, *36*, 1–65.
- [19] G. Sheffer, T. King, Potassium's promotional effect of unsupported copper catalysts for methanol synthesis, *J. Catal.* **1989**, *115*, 376–387.
- [20] T. Fleisch, R. Mieville, Studies on the chemical state of Cu during methanol synthesis, *J. Catal.* **1984**, *90*, 165–172.
- [21] G. Chinchin, K. Waugh, D. Whan, The activity and state of the copper surface in methanol synthesis, *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 101–107.
- [22] G. Chinchin, M. Spencer, K. Waugh, D. Whan, Promotion of methanol synthesis and the water-gas shift reactions by adsorbed oxygen on supported copper catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2193–2212.
- [23] M. Muhler, E. Törnqvist, L. Nielsen, B. Clausen, H. Topsøe, On the role of adsorbed atomic oxygen and CO_2 in copper based methanol synthesis catalysts, *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 1–10.
- [24] G. Chinchin, K. Mansfield, M. Spencer, The Methanol Synthesis - How Does it Work, *Chemtech* **1990**, *20*, 692–699.
- [25] M. Behrens, Meso- and nano-structuring of industrial $\text{Cu}/\text{ZnO}/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ catalysts, *J. Catal.* **2009**, *267*, 24–29.

- [26] L. Wang, L. Yang, Y. Zhang, W. Ding, S. Chen, W. Fang, Y. Yang, Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas, *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 723–728.
- [27] M. Behrens, S. Kissner, F. Girsgdies, I. Kasatkin, F. Hermerschmidt, K. Mette, H. Ruland, M. Muhler, R. Schlögl, Knowledge-based development of a nitrate-free synthesis route for Cu/ZnO methanol synthesis catalysts via formate precursors, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1701–1703.
- [28] R. N. d’Almoncourt, X. Xia, J. Strunk, E. Loeffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, The influence of strongly reducing conditions on strong metal-support interactions in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1525–1538.
- [29] S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess, On the role of oxygen defects in the catalytic performance of zinc oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2965–2969.
- [30] Y. Zhang, R. Yang, N. Tsubaki, A new low-temperature methanol synthesis method: mechanistic and kinetic study of catalytic process, *Catal. Today* **2008**, *132*, 93–100.
- [31] H.-K. Lim, M.-J. Park, S.-H. Kang, H.-J. Chae, J. Bae, K.-W. Jun, Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10448–10455.
- [32] M. Vannice, The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂/CO Mixtures over the Group VIII Metals. I. The Specific Activities and Product Distributions of Supported Metals, *J. Catal.* **1975**, *37*, 449–461.
- [33] M. Vannice, The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂/CO Mixtures over the Group VIII Metals. II. The Kinetics of the Methanation Reaction over Supported Metals. *J. Catal.* **1975**, *37*, 462–473.
- [34] M. Poutsma, L. Elek, P. Ibarbia, A. Risch, J. Rabo, Selective formation of methanol from synthesis gas over palladium catalysts, *J. Catal.* **1978**, *52*, 157–168.
- [35] Y. Ryndin, R. Hicks, A. Bell, Y. Yermakov, Effects of metal-support interactions on the synthesis of methanol over palladium, *J. Catal.* **1981**, *70*, 287–297.

- [36] F. Fajula, R. Anthony, J. Lunsford, Methane and methanol synthesis over supported palladium catalysts, *J. Catal.* **1982**, *73*, 237–256.
- [37] Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, Selective hydrogenation of carbon monoxide on palladium catalysts, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 135–143.
- [38] J. Driessen, E. Poels, J. Hinderman, V. Ponec, On the selectivity of palladium catalysts in synthesis gas reactions, *J. Catal.* **1983**, *82*, 26–34.
- [39] A. Gotti, R. Prins, Effect of metal oxide additives on the CO hydrogenation to methanol over Rh/SiO₂ and Pd/SiO₂, *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 143–151.
- [40] C. Sellmer, R. Prins, N. Kruse, XPS/SIMS studies of the promoter action in methanol synthesis over silica-supported Pd catalysts, *Catal. Lett.* **1997**, *47*, 83–89.
- [41] W.-J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta, The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation, *Appl. Catal. A* **2001**, *213*, 225–232.
- [42] V. Ponec, Cu and Pd, two catalysts for CH₃OH synthesis: the similarities and the differences, *Surf. Sci.* **1992**, *272*, 111–117.
- [43] V. Ponec, Active centres for synthesis gas reactions, *Catal. Today* **1992**, *12*, 227–254.
- [44] F. Le Normand, J. Barrault, B. Breault, A. Kiennemann, Catalysis with palladium deposited on rare earth oxides: influence of the support on reforming and syngas activity and selectivity, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 257–269.
- [45] U. Ozkan, M. Kumthekar, G. Karakas, Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO₂ catalysts for NO reduction with methane, *Catal. Today* **1998**, *40*, 3–14.
- [46] P. Berlowitz, D. Goodman, The activity of Pd(110) for methanol synthesis, *J. Catal.* **1987**, *108*, 364–368.
- [47] A. Gotti, R. Prins, Basic metal oxides as co-catalysts in the conversion of synthesis gas to methanol on supported palladium catalysts, *J. Catal.* **1998**, *175*, 302–311.

- [48] A. Gusovius, T. Watling, R. Prins, Ca promoted Pd/SiO₂ catalysts for the synthesis of methanol from CO: the location of the promoter, *Appl. Catal. A* **1999**, *188*, 187–199.
- [49] Y. Matsumura, W.-J. Shen, Y. Ichihashi, M. Okumura, Low-temperature methanol synthesis catalyzed over ultrafine palladium particles supported on cerium oxide, *J.Catal.* **2001**, *197*, 267–272.
- [50] W. Shen, Y. Ichihashi, Y. Matsumura, A comparative study of palladium and copper catalysts in methanol synthesis, *Catal.Lett.* **2002**, *79*, 125–127.
- [51] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, Metal-support interaction between Pd/CeO₂ catalysts, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1603–1608.
- [52] W.-J. Shen, Y. Ichihashi, H. Ando, Y. Matsumura, M. Okumura, M. Haruta, Effect of reduction temperature on structural properties and CO/CO₂ hydrogenation characteristics of a Pd-CeO₂ catalyst, *Appl.Catal.A* **2001**, *217*, 231–239.
- [53] W.-J. Shen, A. Kobayashi, Y. Ichihashi, Y. Matsumura, M. Haruta, Growth of Pd particles in methanol synthesis over Pd/CeO₂, *Catal.Lett.* **2001**, *73*, 161–165.
- [54] Y. Ma, Q. Ge, W. Li, H. Xu, Methanol synthesis from sulfur-containing syngas over Pd/CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. B* **2009**, *90*, 99–104.
- [55] W. Löhder, L. Bergann, Verfahrenstechnische Mikroapparaturen und Verfahren zu ihrer Herstellung, DDR Patent 246 257, **1986**.
- [56] U. Schubert, S. Amberg-Schwab, B. Breitscheidel, Metal complexes in inorganic matrixes: 4. Small metal particles in palladium-silica composites by sol-gel processing of metal complexes, *Chem.Mater.* **1989**, *1*, 576–578.
- [57] K. Jähnisch, V. Hessel, H. L. M., Baerns, Chemie in Mikrostrukturreaktoren, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 410–451.
- [58] A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Microstructured catalytic reactors, *Adv. Catal.* **2010**, *53*, 47–122.
- [59] J. Knight, A. Vishwanath, J. Brody, R. Austin, Hydrodynamic focusing on a silicon chip: mixing nanoliters in microseconds, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *80*, 3863–3866.
- [60] J.-I. Yoshida, A. Nagaki, T. Yamada, Flash chemistry: fast chemical synthesis by using microreactors, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7450–7459.

- [61] P. Watts, S. Haswell, The application of micro reactors for organic synthesis, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 235–246.
- [62] K. Jensen, Microreaction engineering - is small better?, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 293–303.
- [63] C. Cao, D. Palo, A. Tonkovich, Y. Wang, Catalyst screening and kinetic studies using microchannel reactors, *Catal. Today* **2007**, *125*, 29–33.
- [64] R. Myrstad, S. Eri, P. Pfeifer, E. Rytter, A. Holmen, Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor, *Catal. Today* **2009**, *147S*, S301–S304.
- [65] S. Ajmera, C. Delattre, M. Schmidt, K. Jensen, Microfabricated differential reactor for heterogeneous phase catalyst testing, *J. Catal.* **2002**, *209*, 401–412.
- [66] C. Horny, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Micro-structures string-reactor for auto-thermal production of methanol, *Chem. Eng. J.* **2004**, *101*, 3–9.
- [67] J. Ganley, K. Riechmann, E. Seebauer, R. Masel, Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors, *J. Catal.* **2004**, *227*, 26–32.
- [68] I. Aartun, T. Gjervan, H. Venvik, O. Görke, P. Pfeifer, M. Fathi, A. Holmen, K. Schubert, Catalytic conversion of propane to hydrogen in microstructured reactors, *Chem. Eng. J.* **2004**, *101*, 93–99.
- [69] Y.-S. Seo, S.-P. Yu, S.-J. Cho, K.-S. Song, The catalytic heat exchanger using catalytic fin tubes, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 43–53.
- [70] I. Yuranov, N. Dunand, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Metal grids with high-porous surface as structured catalysts: preparation, characterization and activity in propane total oxidation, *Appl. Catal. B* **2002**, *36*, 183–191.
- [71] R. Zapf, C. Becker-Willinger, K. Berresheim, Detailed characterization of various porous alumina-based catalyst coatings within microchannels and their testing for methanol steam reforming, *Trans IChemE* **2003**, *81*, 721–729.
- [72] M. Roumanie, C. Delattre, F. Mittler, G. Marchand, V. Meille, C. de Bellefon, C. Pijolat, G. Tournier, P. Pouteau, Enhancing surface activity in silicon micro-reactors: use of black silicon and alumina as catalyst supports for chemical and biological applications, *Chem. Eng. J.* **2008**, *135*, S317–S326.
- [73] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc. New York, **1990**.

- [74] G. Frenzer, W. Maier, Amorphous porous mixed oxides: sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281–331.
- [75] A. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, D. Qiu, T. LaPlante, W. Rogers, Microchannel process technology for compact methane steam reforming, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 4819–4824.
- [76] A. Tonkovich, D. Kuhlmann, A. Rogers, J. McDaniel, S. Fitzgerald, R. Arora, T. Yuschak, Microchannel technology scale-up to commercial capacity, *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *83*, 634–639.
- [77] J. Hanak, The „multiple-sample concept“ in materials research: Synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems, *J. Mat. Sci.* **1970**, *5*, 964–971.
- [78] H. Geysen, R. Meloen, S. Barteling, Use of peptide synthesis to probe viral antigens for epitopes to a resolution of a single amino acid, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1984**, *81*, 3998–4002.
- [79] X.-D. Wang, S. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. Schultz, A combinatorial approach to materials discovery, *Science* **1995**, *268*, 1738–1740.
- [80] W. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, Kombinatorische und Hochdurchsatz-Techniken in der Materialforschung, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6122–6179.
- [81] U. Rodemerck, M. Baerns, *Basic principles in applied catalysis* (Hrsg.: M. Baerns), Springer Heidelberg, **2004**.
- [82] D. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, Wiley, **2008**.
- [83] R. Ramos, M. Menéndez, J. Santamaría, Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor, *Catal. Today* **2000**, *56*, 239–245.
- [84] J. Serra, A. Chica, A. Corma, Development of a low temperature light paraffin isomerization catalysts with improved resistance to water and sulphur by combinatorial methods, *Appl. Catal. A* **2003**, *239*, 35–42.
- [85] J. Paul, R. Janssens, J. Denayer, G. Baron, P. Jacobs, Optimization of MoVSb oxide catalysts for partial oxidation of isobutane by combinatorial approaches, *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 407–413.

- [86] S. Koong, F. Clerc, D. Farrusseng, C. Mirodatos, S. Woo, S. Park, Application of evolutionary strategies in the experimental optimization of catalytic materials, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 2–12.
- [87] Y. Watanabe, T. Umegaki, M. Hashimoto, K. Omata, M. Yamada, Optimization of Cu oxide catalysts for methanol synthesis by combinatorial tools using 96 well microplates, artificial neural network and genetic algorithm, *Catal. Today* **2004**, *89*, 455–464.
- [88] A. Corma, J. Serra, P. Serna, S. Valero, E. Argente, V. Botti, Optimisation of olefin epoxidation catalysts with the application of high-throughput and genetic algorithms assisted by artificial neural networks (softcomputing techniques), *J. Catal.* **2005**, *229*, 513–524.
- [89] N. Vriamont, B. Covaerts, P. Grenouillet, C. de Bellefon, O. Riant, Design of genetic algorithms for the stimulated evolution of a library of asymmetric transfer hydrogenation catalysts, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6267–6278.
- [90] M. Klimczak, P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus, High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts. Part I: V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B* **2010**, *95*, 39–47.
- [91] C. Gaudillère, P. Vernoux, C. Mirodatos, G. Caboche, D. Farrusseng, Screening of ceria-based catalysts for internal methane reforming in low temperature SOFC, *Catal. Today* **2010**, *157*, 263–269.
- [92] M. Domine, M. Hernández-Soto, Y. Pérez, Development of metal nanoparticles supported materials as efficient catalysts for reductive amination reactions using high-throughput experimentation, *Catal. Today* **2011**, *159*, 2–11.
- [93] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J.-D. Grunwaldt, M-Muhler, F. Schüth, High-throughput screening under demanding conditions: Cu/ZnO catalysts in high pressure methanol synthesis, *J. Catal.* **2003**, *216*, 110–119.
- [94] C. Bluthardt, C. Fink, K. Flick, A. Hagemeyer, M. Schlichter, A. V. jr., Aqueous synthesis of high surface area metal oxides, *Catal. Today* **2008**, *137*, 132–143.
- [95] D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. Bem, R. Broach, G. Lewis, M. Miller, J. Moscoso, Combinatorial chemistry - The emperors new clothes?, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 367–373.

- [96] T. Lin, S. Kellici, K. Gong, K. Thompson, J. Evans, X. Wang, J. Darr, Rapid automated materials synthesis instrument: exploring the composition and heat-treatment of nanoprecursors toward low temperature red phosphors, *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 383–392.
- [97] H. Reichenbach, H. An, P. McGinn, Combinatorial synthesis and characterization of mixed metal oxides for soot combustion, *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 347–354.
- [98] A. Furka, F. Sebestyén, M. Asgedom, G. Dibó, General method for rapid synthesis of multicomponent peptide mixtures, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *37*, 487–493.
- [99] J. Klein, T. Zech, J. Newsam, S. Schunk, Application of novel Split&Pool-principle for the fully combinatorial synthesis of functional inorganic materials, *Appl. Catal. A* **2003**, *254*, 121–131.
- [100] S. Voelkening, A. Ohrenberg, D. Duff, High Throughput-Experimentation in der Materialforschung und Prozessoptimierung, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 718–722.
- [101] P. Pawlicki, R. Schmitz, Spatial effects on supported catalysts, *Chem. Eng. Prog.* **1987**, *83*, 40–45.
- [102] F. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. Richardson, D. Luss, R. Willson, Infrared thermography screening of combinatorial libraries of heterogeneous catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801–4803.
- [103] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, IR-thermographische Erkennung katalytischer Aktivität in kombinatorischen Bibliotheken heterogener Katalysatoren, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792.
- [104] J. Saalfrank, W. Maier, Edelmetallfreie Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur durch gezielte Evolution, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2062–2066.
- [105] S. Cypes, A. Hagemeyer, Z. Hogan, A. Lesik, G. Streukens, A. V. Jr., W. Weinberg, K. Yaccato, High throughput screening of low temperature CO oxidation catalysts using IR thermography, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **2007**, *10*, 25–35.
- [106] M. Krämer, M. Duisberg, K. Stöwe, W. Maier, Highly selective CO methanation catalysts for the purification of hydrogen-rich gas mixtures, *J. Catal.* **2007**, *251*, 410–422.

- [107] S. Schuyten, E. Wolf, Selective combinatorial studies on Ce and Zr promoted Cu/Zn/Pd catalysts for hydrogen production via methanol oxidative reforming, *Catal. Lett.* **2006**, *106*, 7–14.
- [108] N. Olong, K. Stöwe, W. Maier, A combinatorial approach for the discovery of low temperature soot oxidation catalysts, *Appl. Catal. B* **2007**, *74*, 19–25.
- [109] Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, High-throughput screening of PEMFC anode catalysts by IR thermography, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 220–223.
- [110] P. Cong, R. Doolen, Q. Fan, D. Ciaquinta, S. Guan, E. McFarland, D. Poojary, K. Self, H. Turner, W. Weinberg, Kombinatorische Parallelsynthese und Hochgeschwindigkeitsrasterung von Heterogenkatalysator-Bibliotheken, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 507–512.
- [111] M. Orschel, J. Klein, H-W.Schmidt, W.F.Maier, Erkennung der Selektivität von Oxidationsreaktionen auf Katalysatorbibliotheken durch orts aufgelöste Massenspektrometrie, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 2961–2965.
- [112] P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, Miniaturization of screening devices for the combinatorial development of heterogeneous catalysts, *Catal. Today* **2001**, *67*, 319–339.
- [113] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, Parallel synthesis and fast catalytic testing of catalyst libraries for oxidation reactions, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 413–416.
- [114] A. Corma, J. Serra, A. Chica, Discovery of new paraffin isomerization catalysts based on $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and WO_x/ZrO_2 applying combinatorial techniques, *Catal. Today* **2003**, *81*, 495–506.
- [115] S. Moehmel, N. Steinfeldt, S. Engelschalt, M. Holena, S. Kolf, M. Baerns, U. Dingerdissen, D. Wolf, R. Weber, M. Bewersdorf, New catalytic materials for high-temperature synthesis of hydrocyanic acid from methane and ammonia by high-throughput approach, *Appl. Catal. A* **2008**, *334*, 73–83.
- [116] L. Olivier, S. Haag, H. Pennemann, C. Hoffmann, C. Mirodatos, A. van Veen, High-temperature parallel screening of catalysts for the oxidative coupling of methane, *Catal. Today* **2008**, *137*, 80–89.

- [117] M. Fait, R. Abdallah, D. Linke, E. Kondrantenko, U. Rodemerck, A novel multi-channel reactor system combined with operando UV/vis diffuse reflectance spectroscopy: proof of principle, *Catal. Tod* **2009**, *142*, 196–201.
- [118] A. Frantzen, D. Sanders, J. Scheidtmann, U. Simon, W. Maier, A flexible database for combinatorial and high-throughput materials science, *QSAR Comb.Sci.* **2005**, *24*, 22–28.
- [119] S. Sieg, C. Suh, T. Schmidt, M. Stukowski, K. Rajan, W. Maier, Principal component analysis of catalytic functions in the composition space of heterogeneous catalysts, *QSAR Comb.Sci.* **2007**, *26*, 528–535.
- [120] C. Baltès, S. Vukojevic, F. Schüth, Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃, *J. Catal.* **2008**, *258*, 334–344.
- [121] T. Umegaki, Y. Watanabe, N. Nukui, K. Omata, M. Yamada, Optimization of Catalyst for Methanol Synthesis by a Combinatorial Approach Using a Parallel Activity Test and Genetic Algorithm Assisted by a Neural Network, *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 850–856.
- [122] K. Omata, Y. Watanabe, M. Hashimoto, T. Umegaki, M. Yamada, Simultaneous optimization of preparation conditions and composition of the methanol synthesis catalyst by an all-encompassing calculation on an artificial neural network, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3282–3288.
- [123] A. Rouge, B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk, A. Renken, Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytical dehydration of isopropanol, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 1419–1427.
- [124] H. Kestenbaum, A. L. de Olivera, W. Schmidt, F. Schüth, Silver-catalyzed oxidation of ethylene to ethylene oxide in a microreaction system, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 710–719.
- [125] M. Mies, E. Rebrov, M. de Croon, J. Schouten, Design of a molybdenum high throughput reactor for high temperature screening of catalytic coatings, *Chem. Eng. J.* **2004**, *101*, 225–235.
- [126] M. Mies, E. Rebrov, C. Schiepers, M. de Croon, J. Schouten, High-throughput screening of Co-BEA and Co-ZSM-5 coatings in the ammoxidation of ethylene to acetonitrile in a microstructured reactor, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5097–5101.

- [127] S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, I. Onal, High-throughput testing of heterogeneous catalyst libraries using array microreactors and mass spectrometry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2965–2971.
- [128] T. Zech, G. Bohner, O. Laus, J. Klein, M. Fischer, Design, fabrication, and application of a massively parallel single-bead microreactor system for high-throughput experimentation in heterogeneous catalysis, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 062215.
- [129] R. Corriu, D. Leclercq, Neue Entwicklungen der Moleküchemie für Sol-Gel-Prozesse, *Angew* **1996**, *108*, 1524–1540.
- [130] M. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanaga, H. Yang, T. Watanabe, Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *47*, 203–236.
- [131] B. MacCraith, C. McDonagh, G. O’Keeffe, A. McEvoy, T. Butler, F. Sheridan, Sol-Gel Coatings for Optical Chemical Sensors and Biosensors, *Sens. Actuators B* **1995**, *29*, 51–57.
- [132] K. Flavin, J. Mullaney, B. Murphy, E. Owens, P. Kirwan, K. Murphy, H. Hughes, P. McLoughlin, The Development of Novel Organically Modified Sol-Gel Media for Use with ATR/FTIR Sensing, *Analyst* **2007**, *132*, 224–229.
- [133] J. Estella, J. Echevarría, M. Laguna, J. Garrido, Silica Xerogels of Tailored Porosity as Support Matrix for Optical Chemical Sensors. Simultaneous Effect of pH, Ethanol:TEOS and Water:TEOS Molar Ratios, and Synthesis Temperature on Gelation Time, in Textural and Structural Properties, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 286–294.
- [134] J. Wang, Sol-Gel Materials for Electrochemical Biosensors, *Anal. Chim. Acta* **1999**, *399*, 21–27.
- [135] G. Hutchings, J. Védrine, *Basic principles in applied catalysis* (Hrsg.: M. Baerns), Springer Heidelberg, **2004**.
- [136] N. Hüsing, C. Raab, V. Torma, A. Roig, H. Peterlik, Periodically Mesoporous Silica Monoliths from Diol-Modified Silanes, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2690–2692.
- [137] A. Sin, P. Odier, Gelation by Acrylamide, a Quasi-Universal Medium for the Synthesis of Fine Oxide Powders for Electroceramic Applications, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 649–652.

- [138] A. Sin, B. E. Montaser, P. Odier, Nanopowders by Organic Polymerisation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 541–545.
- [139] C. Chen, M. Nasrallah, H. Anderson, Synthesis and Characterization of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ thin films from polymeric precursors, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3555–3560.
- [140] S. Storck, H. Bretinger, W. Maier, Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Appl. Catal. A* **1998**, *174*, 137–146.
- [141] W. Zou, R. Gonzalez, Thermal stability of silica supported palladium catalysts prepared by the sol-gel method, *Appl. Catal. A* **1996**, *126*, 351–364.
- [142] S. Sakka, H. Kozuka, Sol-gel preparation of coating films containing noble metal colloids, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 701–705.
- [143] S. Lambert, C. Cellier, P. Grange, J.-P. Pirard, B. Heinrichs, Synthesis of Pd/SiO₂, Ag/SiO₂, and Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity, *J. Catal.* **2004**, *221*, 335–346.
- [144] L. Hu, K. B. J. Hill, Sol-gel synthesis of Pt/Al₂O₃ catalysts: effect of Pt precursor and calcination procedure on Pt dispersion, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *259*, 51–60.
- [145] B. Wessler, V. Jéhanno, A. Rossner, W. Maier, Combinatorial synthesis of thin film libraries for microwave dielectrics, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 30–34.
- [146] D. Kim, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2006**.
- [147] F. Welsch, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [148] I. Halász, G. Schay, Vereinfachte Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Adsorbentien. I) Isothermen von Stickstoff bei 90° K, *Z. anorg. Chemie* **1956**, *287*, 242–252.
- [149] I. Halász, G. Schay, K. Wencke, Vereinfachte Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Adsorbentien. II) Isothermen von n-Butan bei 0°C, *Z. anorg. Chemie* **1956**, *287*, 253–260.
- [150] M. Reiser, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [151] F. Schüth, C. Hoffmann, A. Wolf, S. Schunk, W. Stichert, A. Brenner, *Combinatorial chemistry: synthesis, analysis, screening* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, **1999**, S. 463–477.

- [152] J. Scheidtmann, J. Saalfrank, W. Maier, Plattenbau - automated synthesis of catalysts and materials libraries, *Stud.Surf.Sci.Catal.* **2003**, *145*, 13–20.
- [153] T. Weiss, Diss., Universität des Saarlandes, **2008**.
- [154] A. Borgschulte, R. Westerwaal, J. Rector, B. Dam, R. Griessen, J. Schoenes, Effect of strong metal-support interactions on hydrogen sorption kinetics of Pd-capped switchable mirrors, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 155414.
- [155] W.-J. Shen, Y. Ichihashi, H. Ando, M. Okumura, M. Haruta, Y. Matsumura, Influence of palladium precursors on methanol synthesis from CO hydrogenation over Pd/CeO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation method, *Appl.Catal.A* **2001**, *217*, 165–172.
- [156] E. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [157] K. Rammutla, S. Savin, M. Matshaba, A. Chadwick, P. Ngoepe, Studies of location of precious metals in nanocrystalline titanium dioxide using XRD and XANES, *phys. stat. sol. c* **2007**, *4*, 765–769.
- [158] D. Crisan, N. Dragan, M. Crisan, M. Raileanu, A. Braileanu, M. Anastasescu, A. Ianculesu, D. Mardare, S. Luca, V. Marinescu, A. Moldovan, Crystallization study of sol-gel un-doped and Pd-doped TiO₂ materials, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 2548–2554.
- [159] A. Ahmad, M. Jaya, D. Chieh, The effect of organic binders on palladium impregnated in TiO₂ membrane synthesis: X-ray diffraction analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 3595–3599.
- [160] S. Shah, W. Li, C.-P.-Huang, O. Jung, C. Ni, Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 6482–6486.
- [161] K. Ranjit, B. Viswanathan, Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *107*, 215–220.
- [162] K. Wilke, H. Breuer, The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytical properties of titania, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *121*, 49–53.

- [163] T. Kaspar, T. Droubay, V. Shutthanandan, S. Heald, C. Wang, D. McCreedy, S. Thevuthasan, J. Bryan, D. Gamelin, A. Kellock, M. Toney, X. Hong, C. Ahn, S. Chambers, Ferromagnetism and structure of epitaxial Cr-doped anatase TiO₂ thin films, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 155327.
- [164] R. Shirley, M. Kraft, O. Inderwildi, Electronic and optical properties of aluminum-doped anatase and rutile TiO₂ from *ab initio* calculations, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 075111.
- [165] A. Khaleel, I. Shehadi, M. Al-Shamisi, Structural and textural characterization of sol-gel prepared nanoscale titanium-chromium mixed oxides, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 1282–1287.
- [166] M. Jebrouni, B. Durand, M. Roubin, Preparation of yttrium stabilized zirconia by reaction in molten nitrates and characterization, *Ann. Chim.* **1992**, *17*, 143–154.
- [167] M. Borik, M. Vishnyakova, V. Voitsitskii, A. Kulebyakin, E. Lomonova, V. Myzina, V. Osiko, V. Panov, Preparation and properties of Y₂O₃ partially stabilized ZrO₂ crystals, *Inorg. Mater.* **2007**, *43*, 1223–1229.
- [168] E. di Bartolomeo, M. Grilli, YSZ-based electrochemical sensors: from materials preparation to testing in exhausts of an engine bench-test, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2959–2964.
- [169] H.-W. Jen, G. Graham, W. Chun, R. McCabe, J.-P. Cuif, S. Deutsch, O. Tournet, Characterization of model exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports, *Catal. Today* **1999**, *50*, 309–328.
- [170] Z. Yang, G. Luo, Z. Lu, K. Hermansson, Oxygen vacancy formation energy in Pd-doped ceria: a DFT+U study, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074704.
- [171] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size Range.
- [172] J. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. Froufe-Pérez, A. Blanco, C. López, Self-assembled photonic structures, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69.
- [173] G. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations, *Angew. Chem* **2011**, *50*, 826–859.

- [174] D. Knopp, D. Tang, R. Niessner, Review: Bioanalytical Applications of Biomolecule-functionalized Nanometer-sized Doped Silica Particles, *Anal. Chim. Acta* **2009**, *647*, 14–30.
- [175] K. Taylor-Pashow, J. della Rocca, R. Huxford, W. Lin, Hybrid nanomaterials for biomedical applications, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5832–5849.
- [176] P. Wilhelm, D. Stephan, On-line tracking of the coating of nanoscaled silica with titania nanoparticles via zeta-potential measurements.
- [177] P. Wilhelm, D. Stephan, Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres.
- [178] X. Ye, Y. Zhou, Y. Sung, J. Chen, Z. Wang, Preparation and characterization of SiO₂/ZrO₂/Ag multicoated spheres, *Appl.Surf.Sci.* **2008**, *254*, 1942–1946.
- [179] R. Filipović, Z. Obrenović, I. Stijepović, L. Nikolić, V. Srdić, Synthesis of mesoporous silica particles with controlled pore structure.
- [180] D. Kim, W. Maier, Combinatorial discovery of new autoreduction catalysts for the CO₂ reforming of methane, *J.Catal.* **2006**, *238*, 142–152.
- [181] V. Jéhanno, B. Wessler, W. Rossner, G. Frenzer, W. Maier, *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials* (Hrsg.: W. Maier, R. Potyrailo), CRC Press, **2007**, S. 361.
- [182] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J.Am.Chem.Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [183] G. Fagerlund, Determination of Specific Surface by the BET Method, *Matériaux et Constructions* **1973**, *6*, 239.
- [184] X'Pert HighScore Plus v2.2c, PANalytical B.V. Almelo (Niederlande), 2007.
- [185] TOPAS V2.1, Bruker AXS, Karlsruhe (Deutschland), 2003.
- [186] I. Djerdj, A. Tonejc, Structural investigations of nanocrystalline TiO₂, *J. Alloys Compd.* **2006**, *413*, 159–174.
- [187] O. Glemser, G. Peuschel, Beitrag zur Kenntnis des System PdO/H₂O, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *281*, 44–53.
- [188] L. McKeehan, Crystal structures in the system Pd-H₂, *Phys. Rev.* **1922**, *20*, 424–432.

- [189] M. Yashima, Crystal structures, structural disorders and diffusion paths of ionic conductors from diffraction experiments, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 797–803.
- [190] G. Lucazeau, G. Dianoux, A. Ritter, C. Djurado, E. Bouvier, Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO₂ by neutron and Raman scattering studies, *Golden Book of Phase Transitions Wroclaw* **2002**, *1*, 1.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Druckabhängigkeit der Konzentration von Methanol im Gleichgewicht mit CO und H ₂	4
1.2	Änderungen der freien Enthalpie ΔG für CO-Hydrierungsreaktionen . . .	5
1.3	Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses	22
2.1	Thermogravimetrische Analyse von Pd ₅ Ce ₉₅ (Polymersynthese)	30
2.2	Einfluss der Synthesemethode auf Aktivität und Selektivität von Pd ₅ Ce ₉₅	33
2.3	Fließschema des Messstandes	35
2.4	Darstellung des <i>MSR_Manager</i> von HiTec Zang	36
2.5	Darstellung des Strömungsrohrreaktors	37
2.6	Foto der Mikrokanalplatten	38
2.7	Explosionszeichnung des 10fach-Mikroreaktors	39
2.8	Einfluss der Heizung auf das Methanolsignal	40
2.9	Blindwert des Mikroreaktors für die Methanolbildung	40
2.10	Mikroreaktor mit Ventilofen	41
2.11	Vertrauensintervalle der Kalibrierungspunkte	43
2.12	Ergebnis des katalytischen Tests von Pd ₅ Ti ₉₅	46
2.13	Überblick über die Materialentwicklung	47
2.14	Raum-Zeit-Ausbeuten von Methanol für die Katalysatoren der 1. Generation	48
2.15	Selektivität von Pd ₅ Ti ₉₅ für die Hydrierung von CO	48
2.16	Selektivität von Pd ₅ Ce ₉₅ und Pd ₅ Y ₉₅ für die Hydrierung von CO	49
2.17	Screeningergebnisse der 2. Generation	50
2.18	Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Ce-Mischoxide der 2. Generation	52
2.19	Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Zr-Mischoxide der 2. Generation	53
2.20	Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Si-Mischoxide der 2. Generation	53
2.21	Screeningergebnisse der 3. Generation	54
2.22	Einfluss der Magnesiumdotierung auf Aktivität und Selektivität	55

2.23 Einfluss des Dotierelements auf Aktivität und Selektivität	55
2.24 Screeningergebnisse der 4. Generation	56
2.25 Katalytische Aktivität der dotierten Pd-Ti-Mischoxide der 4. Generation	57
2.26 Vergleich der Reaktivitäten von Pd/TiO ₂ und Pd ₅ Ti ₉₅	59
2.27 Korrelation zwischen Screening- und konventionellen Tests	60
2.28 Überblick über die Reaktivitäten im Pd-Mg-Cr-Ti-System	62
2.29 Reaktivität von Pd ₅ Zr ₁₀ Ce ₈₅ und Pd ₅ Y ₁₀ Zr ₈₅	63
2.30 Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₅ und Mg ₁ Pd ₅ Cr ₁₀ Ti ₈₄ mit N ₂ bei 77,3 K.	64
2.31 Ar-Adsorptionisotherme von Na-Y bei 87,5 K.	67
2.32 Röntgendiffraktogramme der Materialien des Mg-Pd-Cr-Ti-Systems	68
2.33 Röntgendiffraktogramme der Materialien des Pd-Y-Zr-Systems	71
2.34 Röntgenpulverdiffraktogramme von Pd ₅ Zr ₁₀ Ce ₈₅	71
2.35 TEM-Aufnahmen von Pd ₅ Ti ₉₅ im präparierten Zustand.	72
2.36 TEM-Aufnahmen von Pd ₅ Ti ₉₅ im aktivierten Zustand.	73
2.37 Untersuchungen zur Stoffübergangslimitierung	75
2.38 Untersuchungen zur Diffusionslimitierung	76
2.39 REM-Aufnahme von SiO ₂ (II)	78
2.40 REM-Aufnahmen der imprägnierten Core-Shell-Partikel	79

Tabellenverzeichnis

2.1	Löslichkeit von Palladiumacetat	26
2.2	Einpunkt-BET-Messungen der Cer-haltigen Mischoxide ohne Palladium .	28
2.3	Einpunkt-BET-Messungen der Cer-haltigen Mischoxide mit Palladium . .	29
2.4	N ₂ -Physisorptionsmessungen von Pd ₅ Ce ₉₅ (Polymersynthese)	29
2.5	N ₂ -Physisorptionsmessungen von Pd ₅ Ce ₉₅ (Diaceton-Route)	31
2.6	N ₂ -Physisorptionsmessungen von Pd ₅ Ce ₉₅ und Pd ₅ Ti ₉₅	32
2.7	Kalibrierung von Methanol	42
2.8	Ergebnisse der konventionellen katalytischen Tests der dotierten Pd-Ti- Mischoxide der 2. Generation	51
2.9	Ergebnisse der Physisorptionsmessungen mit N ₂ bei 77,3 K.	65
2.10	Ergebnisse der Physisorptionsmessungen mit Ar bei 87,5 K.	66
2.11	Einfluss der Dotierung auf die strukturellen Parameter der kristallinen Pd- und Ti-Anteile	69
2.12	Elementzusammensetzung der TiO ₂ @SiO ₂ -Materialien	77
2.13	Übersicht über die hergestellten Materialien	78
4.1	Stammlösungen für die modifizierte Diacetonalkoholroute	85
4.2	Parameter der GC-Methode	90
4.3	Pipettierte Methanolvolumina für die Kalibrierung	91
A.1	Literaturwerte für die Gitterkonstanten der anverfeinerten Phasen.	118
A.2	Strukturelle Parameter der kristallinen Anteile von Pd ₅ Y ₁₀ Zr ₈₅ und Pd ₅ Zr ₁₀ Ce ₈₅	118
A.3	Liste der verwendeten Geräte	119
A.4	Liste der verwendeten Metallvorstufen	120
A.5	Liste sonstiger Chemikalien	121

Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
atm	Atmosphäre
a.u.	willkürliche Einheit (<i>arbitrary units</i>)
bzw.	beziehungsweise
CVD	Chemical vapor deposition
d (Einheit)	Tag
d (Symbol)	Durchmesser
DME	Dimethylether
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
GC	Gaschromatograph
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
IMM	Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
IR	Infrarot
ecIRT	emissivitätskorrigierte Infrarot-Thermographie
ml	Milliliter
µl	Mikroliter
mmol	Millimol
µmol	Mikromol
mol-%	Molprozent
MPI	Max-Planck-Institut
nm	Nanometer
OAc ⁻	Acetat-Anion
ppm	parts per million

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
S_{BET}	spezifische BET-Oberfläche
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
STY	Raumzeitausbeute (<i>space time yield</i>)
SMSI	starke Metall-Träger-Wechselwirkungen
TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UdS	Universität des Saarlandes
V_{Pore}	Porenvolumen
WHSV	massenbezogene Raumgeschwindigkeit
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XPS	röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie
ZChL	Zentrales Chemikalienlager der Universität des Saarlandes

A Anhang

A.1 Kalibrierung

Methanol

Level	Gasmaus 1		Gasmaus 2		Gasmaus 3	
	c [vol-%]	Peakfläche [mV·s]	c [vol-%]	Peakfläche [mV·s]	[vol-%]	Peakfläche [mV·s]
1	495	36983	500	34928	500	25573
1	495	29187	500	27350	500	21709
2	2497	114406	2498	82983	2498	59770
2	2497	79832	2498	66170	2498	117936
3	5004	178358	4996	209438	4996	227076
3	5004	185743	4996	190530	4996	188855
4	9998	394043	10004	378018	10004	322791
4	9998	367219	10004	301226	10004	375080
5	49938	1448049	49962	1382536	49962	1588223
5	49938	1597443	49962	1542339	-	-

Methan

Level	c(CH ₄) [vol-%]	Peakfläche [mV·s]					\bar{x}	σ [%]
		#1	#2	#3	#4	#5		
1	0,43	457331	451650	453864	453800	454367	454202	0,4
2	0,95	1067382	1066951	1074368	1074368	1064922	1069598	0,4
3	1,95	2237711	2253465	2243171	2268823	2259058	2252446	0,5
4	5,00	5687636	5733265	5722015	5733767	5740219	5723380	0,3
5	9,95	11392874	11446396	11466273	11473647	11467022	11449242	0,3
6	19,97	22812432	22906949	22975903	23001343	22972753	22933876	0,3

Kohlenmonoxid

Level	c(CO) [vol-%]	Peakfläche [mV·s]					\bar{x}	σ [%]
		#1	#2	#3	#4	#5		
1	1,50	551345	527552	539229	531167	528059	535470	1,7
2	2,41	902637	912568	914581	906939	904268	908199	0,5
3	7,44	2919670	2930496	2938931	2933218	2942769	2933017	0,3
4	14,95	5905847	5887419	5901027	5925202	5939053	5911710	0,3
5	30,08	11757286	11785055	11790364	11754661	11779547	11773383	0,1
6	50,15	19378812	19414152	19434706	19426807	19417126	19414321	0,1

Wasserstoff

Level	c(H ₂) [vol-%]	Peakfläche [mV·s]					\bar{x}	σ [%]
		#1	#2	#3	#4	#5		
1	5,06	24639719	24800898	24807001	24809594	24834926	24778428	0,3
2	9,96	46758350	47014038	47111971	47129149	47141195	47030941	0,3
3	24,95	107798188	107602141	108700293	108701207	108713411	108303048	0,5
4	50,20	205280720	205413007	205384961	204573535	205274316	205185308	0,2
5	75,15	310950270	311216135	311498625	311949905	311352951	311393577	0,1

Stickstoff

Level	c(N ₂) [vol-%]	Peakfläche [mV·s]					\bar{x}	σ [%]
		#1	#2	#3	#4	#5		
1	94,94	38162934	38461081	38466745	38466745	38494123	38410326	0,4
2	90,04	36147690	36492038	36524780	36531973	36531961	36445688	0,5
3	75,05	30454711	30734969	30742112	30729779	30726808	30677676	0,4
4	49,80	21157758	21192616	21191868	21178153	21179375	21179954	0,1
5	24,85	11164057	11179080	11172851	11175083	111698541	11172122	0,1

A.2 Ergebnisse der XRD-Untersuchungen

	ICSD	a [Å]	c [Å]
Anatas [186]	154610	3,800	9,4600
Palladinit [187]	29281	3,036	5,327
Palladium [188]	64920	3,908	-
CeO ₂ [189]	155604	5,407	-
ZrO ₂ [190]	93028	3,582	5,169

Tabelle A.1: Literaturwerte für die Gitterkonstanten der anverfeinerten Phasen.

		präpariert		reduziert ^a	
		PdO	ZrO ₂	Pd	ZrO ₂
Pd ₅ Y ₁₀ Zr ₈₅	a [Å]	3,057(4)	3,635(5)	3,904(4)	3,629(3)
	c [Å]	5,36(1)	5,18(1)		5,18(1)
	D [nm]	6,0(1)	2,9(1)	5,1(1)	3,1(1)
		PdO	CeO ₂	Pd	CeO ₂
Pd ₅ Zr ₁₀ Ce ₈₅	a [Å]	- ^b	5,3898(1)	- ^b	5,400(1)
	D [nm]	- ^b	4,9(1)	- ^b	5,8(1)

Tabelle A.2: Strukturelle Parameter der kristallinen Anteile von Pd₅Y₁₀Zr₈₅ und Pd₅Zr₁₀Ce₈₅. a,c - Gitterkonstanten der Elementarzelle; D - Kristallitdurchmesser.

^a 2 h in 50 % (v/v) H₂ in N₂ bei 300 °C.

^b zu starke Korrelation mit dem Untergrund für die Verfeinerung.

A.3 Liste der verwendeten Geräte

Gerät	Beschreibung	Hersteller
10Port-Ventil	10mpos dead-end path, m-electric	VICI Valco Instruments
10Port-Ventil	10mpos common outlet path, m-electric	VICI Valco Instruments
Druckmesser	Envec Transmitter P30	Endress+Hauser GmbH+Co. KG
Druckregler	El-Press P-512C	Bronkhorst Hi-Tec
GC-Steuersoftware	CP Maître Elite	Varian
LabBOX-Steuersoftware	<i>MSR-manager MENUE</i>	HiTec Zang
Magnetventil	Typ 52	GSR Ventiltechnik
Magnetventilsteuergerät	Eigenbau	Werkstätten der UdS
Massendurchflussregler	El-Flow F-201C, F-230M	Bronkhorst High-Tech B.V.
Mikro-Gaschromatograph	CP4900	Varian
Mikroreaktor	Mehrplattenstapel-Mikroreaktor	Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
Muffelofen	Program Controller 27	Nabertherm
Physisorptionsmessgerät	Control 750	Fisons Instruments
Physisorptionsmessgerät	Sorptomatic 1990	Fisons Instruments
Rasterelektronenmikroskop	Nova 600 Nanolab	FEI Company
Röntgendiffraktometer	X'Pert Pro MPD	PANalytical B.V.
Röntgenfluoreszenzspektrometer	Eagle μ -Probe II	Roanalytic GmbH
Steuereinheit	MSR_Manager	HiTec Zang
Strömungsrohrreaktor	Eigenbau	Werkstätten des MPI Mülheim
Temperaturregler	JUMOTron	Jumo
Transmissionselektronenmikroskop	JEM2011	JEOL
Ventilofen	Eigenbau	Werkstätten der UdS

Tabelle A.3: Liste der verwendeten Geräte.

A.4 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Alfa Aesar	$\text{Pd}(\text{acac})$	ABCR
$\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$	Merck	$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	n/a
H_3BO_3	Fluka	PdCl_2	Janssen Chimica
$\text{Bi}[\text{OC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)]_3$	Alfa Aesar	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Forschungsmuster
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ Hydrat	Aldrich
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chempur	Rb_2CO_3	Merck
CeO_2	Aldrich	RbNO_3	Fluka
$\text{Cr}_2(\text{acac})_3$	n/a	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	Fluka
CsNO_3	Strem Chemicals	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	n/a
KNO_3	n/a	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Alfa Aesar
LiNO_3	Fluka	$\text{Y}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Chempur
$[\text{Mo}(\text{OAc})_2]_2$	Aldrich	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Alfa Aesar
NaHCO_3	Grüssing	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	Normapur
NaNO_3	Merck		

Tabelle A.4: Liste der verwendeten Metallvorstufen.

Chemikalie	Hersteller
Aceton	ZChL
Dibenzoylperoxid	Acros Organics
EDTA	Acros Organics
Ethylenglykol	ZChL
Essigsäure	ZChL
HNO ₃ (65 %)	ZChL
4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on	Riedel-de-Haën
Methacrylsäureamid	Aldrich
N,N'-Methylenbisacrylamid	Sigma
Methanol	ZChL
NaOH (1,0 M)	Grüssing
NH ₃ (25 %)	ZChL
Polyvinylalkohol	Fluka
i-Propanol	ZChL
Propionsäure	Fluka

Tabelle A.5: Liste sonstiger Chemikalien.