

---

Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg



**Festkörperchemische und katalytische Untersuchungen an  
übergangsmetallmodifizierten Aluminiumoxid-Trägermaterialien**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät**

(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Diplomchemikerin Angelika Rivel  
geb. am 12.11.1969 in Zittau

Gutachter:

1. Prof. Dr. S. Engels (Halle)
2. Prof. Dr. H.-P. Abicht (Halle)
3. Prof. Dr. H. Lieske (Berlin)

Halle (Saale), 09.03.2001

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung	1
2.	Literaturüberblick	3
2.1.	Aluminiumoxid und seine Modifikationen	3
2.2.	Nickel-Trägerkatalysatoren	7
2.3.	Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	9
2.4.	Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	11
2.5.	Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$	12
2.6.	Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$	13
2.7.	Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	14
2.8.	Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	15
3.	Probenpräparation	16
4.	Untersuchungsmethoden	19
4.1.	Physikalisch - chemische Untersuchungsmethoden	
4.1.1.	Stickstofftieftemperaturadsorption	19
4.1.2.	Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	22
4.1.3.	Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (TPDA)	23
4.1.4.	CO-Chemisorptionsmessungen	25
4.1.5.	Radiochemische Untersuchungen	27
4.1.6.	Thermoanalyse	30
4.1.7.	FMR-Spektroskopie	31
4.1.8.	Röntgendiffraktometrie	34
4.2.	Katalytische Charakterisierung	
4.2.1.	Cyclohexandehydrierung	36
4.2.2.	Ethanhydrogenolyse	37
5.	Ergebnisse und Diskussion	39
5.1.	Das Ausgangsträgermaterial	39
5.2.	Das System $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$	42
5.3.	Das System $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	49
5.4.	Das System $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	57

## Inhaltsverzeichnis

---

5.5.	Das Sytem Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub>	67
5.6.	Das Sytem Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -WO <sub>3</sub>	75
5.7.	Das Sytem Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	84
5.8.	Das Sytem Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91
6.	Zusammenfassung	98
7.	Abstract	102

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Anhang

---

# 1. EINFÜHRUNG

Stand und Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie sind eng mit der Entwicklung der Katalyse verbunden; Schätzungen zufolge kommen 60-70% aller Industriechemikalien irgendwann mit Katalysatoren in Berührung [1].

Der Begriff Katalyse [katalysis = Auflösung, Zersetzung] wurde erstmals von BERZELIUS im Jahre 1835 verwendet. Fast 70 Jahre später definierte W. OSTWALD einen Katalysator als „... Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“.

Die ökonomischen und ökologischen Bedingungen am Ende dieses Jahrhunderts stellen mittlerweile das Auffinden neuer hochentwickelter Verfahren zur Herstellung bereits vorhandener Verbindungen oder zumindest die Verbesserung einzelner Produktionsschritte in den Mittelpunkt der Forschung. Bei der Suche nach immer effizienteren Verfahren zur Produktherstellung spielt die konsequente Optimierung von Rohstoffeinsatz, Energieverbrauch und Produktionsausbeute eine entscheidende Rolle. Dies spiegelt sich auch bei der Erforschung heterogener Katalysatorsysteme wieder: man ist bemüht, durch eine geeignete Modifizierung die katalytischen Eigenschaften zu optimieren und die Anwendungsgebiete der Katalysatoren zu vergrößern.

Aufgrund der komplexen Vorgänge, die bei heterogen katalysierten Reaktionen ablaufen, erfolgt die Suche nach geeigneten Katalysatoren meist empirisch. Dabei ist neben der Auswahl der geeigneten Katalysatorkomponenten auch die Präparationsmethode ausschlaggebend, da nach verschiedenen Methoden hergestellte Katalysatoren unterschiedliche Eigenschaften besitzen können z. B. [2]. In diesem Zusammenhang gewinnt das Aluminiumoxid und seine unterschiedlichen Modifikationen zunehmend an Bedeutung. Aufgrund seiner Stabilität läßt es sich hervorragend als Trägermaterial verwenden, um die Sinterstabilität der katalytisch aktiven Komponenten zu erhöhen. Aber auch seine chemischen Eigenschaften lassen sich für die Katalyse nutzen, seine LEWIS- und BRØNSTEDT-aciden Zentren können die Aktivität des Katalysators wesentlich beeinflussen.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Charakterisierung der Struktur und der katalytischen Eigenschaften unterschiedlich modifizierter Aluminiumoxidträgerkatalysatoren; durch eine gezielte Beeinflussung des Trägermaterials während der Synthese bzw. durch postsynthetische Modifizierung sollen die katalytisch relevanten Eigenschaften zielgerichtet verändert werden. Damit soll das Verständnis der Wirkungsweise von multifunktionalen Katalysatorsystemen vertieft und Ansatzpunkte für die Entwicklung leistungsfähiger Katalysatorsysteme gegeben werden.

Die Herstellung des Trägermaterials erfolgte über ein nahezu abproduktfreies Verfahren: Feinteiliger Hydrargillit einheitlicher morphologischer Struktur wurde einer Thermoschockbehandlung unterzogen, was zur Bildung hochreaktiver teilkristalliner Übergangsaluminiumoxidformen führte. Bei der anschließenden Rehydratation dieses stark fehlgeordneten Produkts erhält man faserförmigen Böhmit, aus dem sich durch eine entsprechende thermische Behandlung oberflächenreiche und thermostabilisierte Oxidphasen entwickeln [3, 4,

---

5, 6, 7]. Durch die Anwesenheit von Übergangsmetallionen bzw. Übergangsmetalloxyanionen während der Rehydratation läßt sich diese Oxidphase weiterstabilisieren und es ist möglich, verschiedene Promotor- bzw. Aktivkomponenten in das sich ausbildende Böhmitgitter einzubringen. Das Ergebnis sind Mischphasensysteme, die - in Abhängigkeit von den eingesetzten Modifizierungskomponenten - sehr unterschiedliche textuelle und katalytische Eigenschaften aufweisen.

Nachfolgend sollen die Mischphasensysteme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  mittels physikalisch-chemischer und katalytischer Untersuchungsmethoden einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Außerdem sollen radichemische Untersuchungen an dem mit  $^{51}\text{Cr}$  (in Form von  $\text{Cr}^{3+}$  bzw.  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) dotierten System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Aufschlüsse über die Vorgänge während der Rehydratation geben.

„Bedenkt man, daß die Katalyse ein wahres „Land unbegrenzter Möglichkeiten“ ist, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß fortgesetzte experimentelle Forschungen nicht nur volle theoretische Aufklärung geben, sondern auch hinsichtlich einer weiteren Vervollkommnung des technischen Verfahrens Bedeutung zu erlangen vermöchten.“[8]

## 2. LITERATURÜBERBLICK

### 2.1. Aluminiumoxid und seine Modifikationen

Dem Aluminiumoxid in seinen mannigfaltigen Modifikationen kommt aufgrund ihrer Eigenschaften eine besondere Bedeutung als Katalysator, Katalysatorträger und Komponente in Mischkatalysatoren zu.

Im folgenden soll eine Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Aluminiumhydroxid- und Aluminiumoxidmodifikationen gegeben werden.

Der thermische Abbau der Hydroxide Hydrargillit ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), Bayerit ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) und Nordstrandit ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) und Oxidhydroxide des Aluminiums Böhmit ( $\alpha$ -AlO(OH)) und Diaspor ( $\beta$ -AlO(OH)) führt zu den verschiedenen Modifikationen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hoch- und Tieftemperaturformen). Endprodukt dieser Phasenumwandlungen ist in jedem Fall der hexagonale Korund ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Übergangsaluminiumoxide sind durch definierte Strukturen mit sowohl unterschiedlichen chemischen Eigenschaften als auch variierenden Porenstrukturen charakterisiert. Die Struktur des gebildeten Aluminiumoxids wird von der Art der Hydroxide und von den physikalischen Bedingungen bei der Phasenumwandlung beeinflusst. In Abb.1 wird das Phasenumwandlungsverhalten am Beispiel des Hydrargillits dargestellt [3, 4, 5, 6, 7, 9]. Die ausgebildete Porenstruktur und die Porengrößenverteilung sind die ausschlaggebenden Faktoren für die Verfügbarkeit der aktiven Zentren und auch für den Transport der Reaktanden bzw. der Produkte zur oder von der aktiven Oberfläche.

*Hydrargillit* ist Hauptbestandteil des Bauxits und besitzt als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aluminium eine große technische Bedeutung. Die Struktur des Hydrargillits besteht aus Doppelschichten von dichtgepackten Hydroxidgruppen, die sich genau gegenüberstehen (Schichtfolge AB BA). Die oktaedrischen Zwischengitterplätze sind zu zwei Dritteln mit Aluminiumionen besetzt. Aufgrund dieser Teilbesetzung der Oktaederlücken kommt es zu einer leichten Deformation der Gitterstruktur, da unbesetzte oktaedrisch koordinierte Gitterplätze einen höheren Platzbedarf aufweisen als gefüllte Lücken [8, 10, 11].

Die aus der Schichtstruktur und der hexagonalen Anordnung der Al<sup>3+</sup>-Ionen resultierenden parallel zur c-Achse verlaufenden Kanäle haben eine leichte Spaltbarkeit der [001]-Ebene zur Folge [12]. Damit ist eine wesentliche Voraussetzung für den Schockcalcinationsprozeß gegeben: Das bei der Dehydratation entstehende Kondensationswasser kann das Kristallgitter auch aus randfernen Zonen verlassen (Abb. 2). Das Kristallgitter des Hydrargillits wird durch Alkaliionen stabilisiert. Aufgrund dessen ist er zur direkten Katalysatorherstellung weniger geeignet, da die Alkaliionen die sauren Zentren auf der Oberfläche blockieren und somit säurekatalysierte Reaktionen unterbinden [13]. Es ist deshalb erforderlich, den Hydrargillit in Übergangsaluminiumoxide zu überführen. Durch deren Hydratation werden verschiedene Aluminiumaquoxide,

insbesondere Pseudoböhmit und Böhmit, gebildet, die anschließend durch eine thermische Behandlung in aktive Aluminiumoxide,  $\gamma$ - oder  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , überführt werden können.

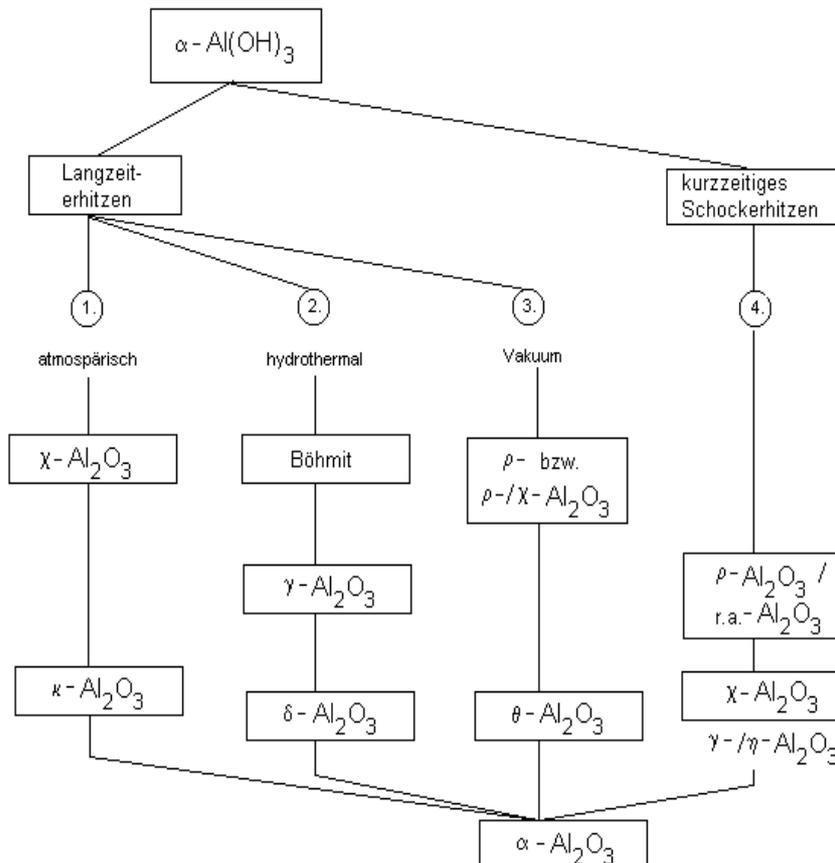


Abb. 1: Thermischer Abbau von Hydrargillit [14]

Für die Herstellung von auf Aluminiumoxid basierenden Katalysatorträgern ist also besonders die Bildung böhmiteicher Festkörperphasen von Bedeutung. Sowohl die Kristallinität dieser Böhmitphasen aber auch ihre Zusammensetzung werden in starkem Maße von den Rehydratationsbedingungen bestimmt: Unter hydrothermalen Bedingungen erhält man z. B. ein sehr gut kristallisiertes Produkt [12], während man bei der Rehydratation röntgenamorpher Aluminiumoxide oder der Neutralisation basischer bzw. saurer aluminiumhaltiger Lösungen teilkristalline Phasen erhält [7]. Böhmitreiche Gele erhält man durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten (Aluminiumalkoxiden) [15]. Durch Veränderung der Rehydratationszeit und -temperatur kann man das Verhältnis Pseudoböhmit : Böhmit : Bayerit - und damit auch die Morphologie des Endprodukts - direkt beeinflussen [16].

Die Kristallstruktur des Böhmits besteht aus Doppelschichten entgegengesetzt miteinander verknüpfter  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Doppel„moleküle“, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind (Abb. 3). Der Wassergehalt ist dabei - in Abhängigkeit von der Kristallinität bzw. dem Abstand der  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Doppelketten - unterschiedlich.

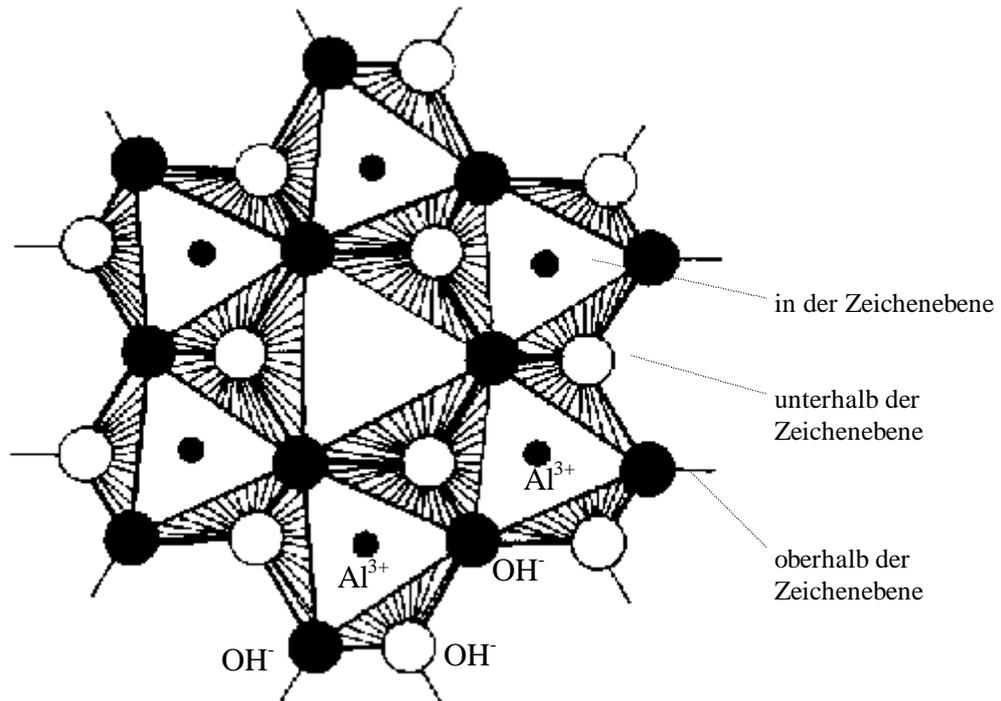


Abb. 2: Hydrargillitkristallgitter (Ausschnitt)

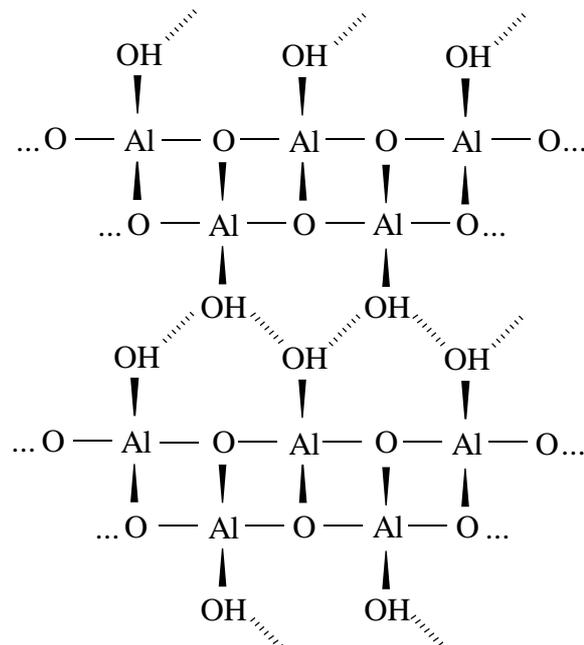


Abb. 3: Böhmit (wasserstoffbrückenverknüpfte Schichtstruktur) [12 ]

---

Bei der thermischen Zersetzung der böhmhaltigen Übergangsaluminiumoxide entstehen - je nach Calcinationstemperatur - entweder aktives  $\gamma$ -Aluminiumoxid (eine Mischung aus  $\gamma$ - oder  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder dessen Hochtemperaturformen [17]. Dieses  $\gamma$ -Aluminiumoxid besitzt eine gestörte Spinellstruktur, deren kubische Elementarzellen tetragonal verzerrt sind [18]. Neuere Untersuchungen [19] ergaben jedoch eine statistischen Verteilung der Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ ) und der Anwesenheit von Hydroxid-Ionen im Anionen-Teilgitter, so daß die Annahme einer Spinellstruktur zumindest fragwürdig erscheint. Nach Meinung von SOLED [20] kann das  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch als Defekthydroxid betrachtet werden.

## 2.2. Nickel-Trägerkatalysatoren

Die Hydriereigenschaften von Nickelkatalysatoren wurden 1906 von Sabatier bei der Umsetzung von Kohlenmonoxid zu Methan erkannt [1].

Zu den ältesten Nickelkatalysatoren gehört das Raney-Nickel, das 1925 erstmals technisch eingesetzt wurde. Um die Nachteile der hochdispersen Nickelkatalysatoren zu vermeiden, bringt man Nickelsalze auf Trägermaterialien auf. Die dadurch hervorgerufenen Wechselwirkungen zwischen Aktivkomponente und Träger (bzw. bei Mehrkomponentenkatalysatoren zwischen Aktivkomponente und Promotor) führen zu Veränderungen der chemischen Eigenschaften der Aktivkomponente und damit auch zu einer Veränderung der katalytischen Eigenschaften des Katalysators.

Nickel-Trägerkatalysatoren finden bei Hydrierprozessen in der Industrie eine breite Anwendung. Die Selektivität und Aktivität derartiger Katalysatoren ist aber in starkem Maße von verschiedenen Kriterien abhängig, insbesondere von der Art und der Stärke der Wechselwirkung des Metalls mit dem Träger, da diese Wechselwirkung Dispersität, Reduzierbarkeit sowie Beständigkeit der aktiven Komponente gegen Agglomeration stark beeinflusst.

NARAYANAN und SREEKANTH [21] beispielsweise untersuchten den Einfluß verschiedener Metalloxidträger auf die Hydrieraktivität von Nickel und bestätigten den bekannten Tatbestand, daß Reduzierbarkeit und Dispersität von den strukturellen und texturellen Eigenschaften des Trägers abhängig sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch CHEN et al. [22], die die Auswirkungen verschiedener Aluminiumoxidträgermaterialien auf die Eigenschaften von Nickel-Trägerkatalysatoren untersuchten.

Verschiedene Autoren [23, 24, 25, 26, 27] gingen der Frage nach, inwieweit eine Vorbehandlung des Aluminiumoxidträgermaterials die Aktivität und Oberflächenzusammensetzung der Katalysatoren beeinflusst. Durch eine Calcination von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zwischen 600 und 800°C vor der Beladung mit Nickel verringert sich beispielsweise die Wechselwirkung zwischen den Nickel-Spezies und dem Aluminiumoxid, so daß die Metalloberfläche, die für die Adsorption von Wasserstoff bzw. für den gesamten Hydrierprozeß zur Verfügung steht, anwächst [24].

Um ein einheitliches, reproduzierbares Katalysatorsystem zu erhalten, in dem die aktiven Komponenten in einheitlicher Form vorliegen, spielt die Katalysatorpräparation, aber auch die nachfolgende Vorbehandlung der Katalysatorproben eine wichtige Rolle. Zu den wichtigsten Präparationsmethoden zur Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren zählen:

- Tränkung ( aus wässriger oder nichtwässriger Lösung )
- Gasphasenimprägnierung
- Sol-Gel-Prozesse
- Metallaufdampfung

Hierbei wird man mit dem komplizierten Problem konfrontiert, derart verschiedene Schritte wie Trocknung, Calcination, Reduktion usw. sowie die dabei auftretenden variablen Größen, z. B. Zeit, Temperatur, Heizrate oder Strömungsgeschwindigkeit von Gasen, zu kontrollieren.

Bei Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkatalysatoren kommt die Metall-Träger-Wechselwirkung vermutlich über die Bildung von NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ähnlichen Spezies zustande [28, 29]. ZIELINSKY [30, 31] untersuchte den Einfluß von Nickeloxid auf die Gesamtmorphologie von Aluminiumoxidkatalysatoren mittels „Temperaturprogrammierter Reduktion“. Nickeloxid existiert auf dem Träger in zwei Formen: in einer „freien“ Form als Nickeloxid und in „gebundener“ Form als stöchiometrisches oder nichtstöchiometrisches „Nickelaluminat“. Der Reduktionsprozeß führt dann zur Bildung einer bidispersen Struktur von großen und kleinen Nickelkristalliten auf der Oberfläche des Trägers. Die Schwierigkeiten bei der Reduktion der Metallkomponente(n) in den Trägerkatalysatoren werden durch die Wechselwirkungen der kleinen hochdispersen Kristallite mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger hervorgerufen; besonders in Anwesenheit von Wasser führt die Reduktion von Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkatalysatoren zur Bildung von nichtstöchiometrischem Nickelaluminat vorwiegend an den Ecken und Kanten der Ni-Kristallite. Durch gezielte Veränderung der Reduktionsbedingungen kann man dabei die katalytischen Eigenschaften des Katalysators beeinflussen [32, 33, 34, 35, 36], beispielsweise hat eine Veränderung des pH-Wertes der Ausgangslösung einen direkten Einfluß auf die Größe der Ni-Partikeln des Katalysators [37].

Des weiteren übt auch das Ausmaß der Beladung der Katalysatoren einen Einfluß auf deren katalytische Aktivität aus, da damit die Struktur der Reaktionszentren auf der Katalysatoroberfläche verändert werden kann. HUANG et al. [38] identifizierten über XPS- und ESCA-Messungen bei gering beladenen (< 1 Ma-%), reduzierten Katalysatoren die Nickel-Spezies als NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dagegen waren bei höher beladenen Katalysatoren sowohl Nickel als auch NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nachweisbar. KESTER und FALCONER [28] bzw. KESTER et al. [29] zeigten, daß sich die katalytischen Eigenschaften von gering beladenen Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkatalysatoren von denen höher beladener Katalysatoren unterscheiden. Sie folgerten, daß sich durch Wechselwirkung zwischen aufgetränkten Ni<sup>2+</sup>-Ionen und dem Aluminiumoxid während der Katalysatorherstellung und dem Reduktionsprozeß zwei verschiedene Reaktionszentren ausbilden, deren Verteilung von der Ni-Beladung abhängig ist. Sie konnten außerdem nachweisen, daß die Bildung einer größeren Anzahl aktiver Zentren mit wachsender Beladung ansteigt. Nach BARTHOLOMEW und FARRAUTO [32] wird allerdings mit zunehmender Ni-Beladung die Dispersität desselben auf dem Träger geringer. SCHEFFER et al. [39] kamen bei Untersuchungen mittels „Temperaturprogrammierter Reduktion“ zu dem Ergebnis, daß nach Calcination bei niedrigen Temperaturen und geringer Beladung (2% Ni) das Ni auf der Oberfläche des Trägers eingeschlossen vorliegt. Bei höherer Beladung wiesen sie die Bildung NiO-ähnlicher Spezies nach, deren Reduktion aufgrund der Wechselwirkung mit Al-Ionen des Trägers schwieriger ist als die des reinen Nickeloxids. Bei hohen Calcinationstemperaturen wird die Bildung einer ausgedehnten Spinellphase auf Kosten der Oberflächenphase bevorzugt.

## 2.3. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Eine der bedeutendsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Heterogenen Katalyse in den letzten Jahren war die Untersuchung des Trägereinflusses auf disperse Metalle, die als Katalysator bei chemischen Reaktionen eingesetzt werden. Diese Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem Träger können zu Veränderungen der Oberflächenzentren des Trägers durch das Metall [30, 40], zur Unterdrückung der Chemisorptionseigenschaften des dispersen Metalls [30, 40, 41, 42] sowie zu Veränderungen der Aktivität und der Selektivität bei verschiedenen katalytischen Reaktionen [41, 43, 44] führen. Diese Einflüsse werden als „strong metal support interaction“ (SMSI) zusammengefaßt.

Eines in dieser Hinsicht am besten untersuchten Systeme ist das System  $\text{Ni/TiO}_2$ . Als erste berichteten TAUSTER et al. [40, 45] über diese ungewöhnlichen Effekte bei verschiedenen Metall/Trägeroxid-Systemen. Sie fanden, daß die Wasserstoff- und CO-Chemisorptionskapazität an reduzierten Ru, Rh, Pd, Os, Ir/ $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren mit wachsender Reduktionstemperatur geringer wird und erklärten das durch die Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung zwischen dem Edelmetall und dem Titanoxidträger. Danach sollte diese chemische Bindung im Fall des Systems  $\text{Pt/TiO}_2$  letzten Endes durch die Ausbildung der Fernordnungsphase  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  - und damit durch die Formierung eines gemeinsamen d-Bandes - zustande kommen. Auch VANNICE und GARTEN [44] führten Veränderungen bei der Adsorption von  $\text{H}_2$  und CO und der Aktivität und Selektivität bei der  $\text{H}_2\text{-CO}$ -Reaktion auf diese „strong metal support interaction“ zurück. Sie untersuchten Proben der Systeme  $\text{Ni/TiO}_2$ ,  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$  und stellten fest, daß im Fall des  $\text{TiO}_2$  als Trägermaterial die Aktivität pro Gramm Nickel höher ist als bei den anderen Proben. Diese Aussage ist besonders für die industrielle Nutzung der Katalysatoren von Bedeutung, da man unter diesen Bedingungen eine hohe Aktivität pro Gramm Katalysator erwartet.

Nutzt man allerdings reines Titandioxid als Trägermaterial, so hat man den Nachteil, daß dieses eine geringe Sinterstabilität besitzt. Man versucht deshalb, das aktive  $\text{TiO}_2$  und einen Träger mit guter thermischer Stabilität zu kombinieren, z. B. mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  [46, 47, 48].

LANSINK ROTGERINK et al. [49] fanden bei Zugabe eines Titanacetylacetonatkomplexes zu einem  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator für SMSI charakteristische Veränderungen der Chemisorptionseigenschaften sowie des Verhaltens bei der Reaktion von  $\text{H}_2$  und CO. MC VICKER und ZIEMIAK [46] untersuchten die  $\text{H}_2$ -Chemisorptionskapazitäten von Pt und Rh auf  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägern und fanden Werte, die zwischen denen von  $\text{M/TiO}_2$  und  $\text{M/Al}_2\text{O}_3$  liegen. RIECK und BELL [50] modifizierten  $\text{Pd/SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren mit  $\text{TiO}_2$  und erreichten dadurch eine höhere Aktivität bei der Methanisierungsreaktion; gleichzeitig mit der erhöhten Aktivität konnte eine Verringerung der scheinbaren Aktivierungsenergie nachgewiesen werden. YERMAKOV et al. [51] fanden bei der Modifizierung von  $\text{Ni/SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren mit  $\text{TiO}_2$  Werte für Aktivität und

Selektivität, die zwischen denen der Systeme  $\text{Ni/SiO}_2$  und  $\text{Ni/TiO}_2$  liegen. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch KO et al. [52] bei Untersuchungen der Chemisorptionseigenschaften am System  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ .

Nach [32, 43] erhöht sich die spezifische Aktivität bei der CO-Hydrierung zu Methan über  $\text{Ni/TiO}_2$ -Katalysatoren gegenüber der bei  $\text{Ni/SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren gefundenen, da bei letzteren die Metall-Träger-Wechselwirkungen gering sind [53].

Verschiedene Autoren [54, 55, 56] gehen bei  $\text{M/TiO}_2$ -Systemen von der Anwesenheit partiell reduzierten  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_x$ ,  $x < 2$ ) auf der Oberfläche von Metallen der VIII. Nebengruppe aus. Diese  $\text{TiO}_x$ -Teilchen sind beweglich und können schon bei Temperaturen, wie sie bei katalytischen Reaktionen oder der Katalysatorvorbereitung üblich sind, auf der Oberfläche der aufgetragenen Metallteilchen wandern. SANCHEZ und GAZQUEZ [57] zufolge diffundieren andererseits die Metallteilchen dabei entlang von "Kanälen", die durch die Entfernung von Sauerstoff auf der Oberfläche entstehen. DE BOKX et al. [58] dagegen gehen von der Bildung einer Nickel-Titan-Sauerstoff-Verbindung (möglicherweise  $\text{NiTiO}_3$ ) aus.

Die Herstellung von mit  $\text{TiO}_2$  modifizierten Trägerkatalysatoren kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Herstellung solcher Katalysatoren ist dabei, daß die katalytisch aktiven Komponenten in möglichst homogener Verteilung vorliegen sollen.

ZHAOBIN et al. [59] versuchten dies durch eine Fällung aus ammoniakalischer  $\text{TiCl}_4$ -Lösung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , die Tränkung und Gasphasenimprägnierung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Titantriisopropylat und durch Aufbringen von  $\text{TiCl}_4$  über einen Stickstoffstrom zu erreichen. Eine homogene Dispersität konnte nach TEM-Aufnahmen nur bei den durch letztgenannte Methode hergestellten Proben sowie bei den durch Tränkung hergestellten Proben nachgewiesen werden.

Auch im Bereich der Hochtemperaturfestkörperreaktionen spielen Zusätze von  $\text{TiO}_2$  eine wichtige Rolle. IKEGAMI et al. [60] stellten Proben aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  her, die mit Lösungen aus  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  und Ethanol getränkt und anschließend gesintert wurden. Die  $\text{Ti}^{4+}$ - bzw.  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen (bzw. die entsprechenden Oxide) beeinflussen aufgrund ihres unterschiedlichen Einflusses auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten die Verdichtung des Festkörpers. So bewirkt der Einbau von  $\text{TiO}_2$  in das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitter eine Verdichtung des Festkörpers im Anfangs- bzw. Zwischenstadium, während der Einbau von  $\text{MgO}$  im Endstadium zum gleichen Effekt führt.

## 2.4. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Trägerkatalysatoren, die Chrom als Aktiv- bzw. Promotorkomponente enthalten, verdienen aus verschiedenen Gründen Aufmerksamkeit. Chromoxid erhöht z. B. sowohl die Selektivität als auch die Ausbeute an Olefinen und langkettigen Kohlenwasserstoffen bei der CO-Hydrierung [61], da die Dissoziation von CO durch Wechselwirkung des Sauerstoffatoms des CO mit dem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gefördert wird. Dieser Effekt des Chromoxids auf die Reduktion von Carbonylkomponenten wurde sowohl bei reinem Nickel als auch an Raney-Nickel beobachtet [62, 63].

Außerdem kommt den Chromoxidträgerkatalysatoren als Katalysator für die Hydrierung / Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und für die Polymerisation von Ethylen (Phillips Katalysator:  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ) eine große industrielle Bedeutung zu. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht dabei die Aufklärung der Reaktionsmechanismen sowie die Rolle der dabei entstehenden aktiven Chromspezies [64, 65, 66, 67]. Durch kinetische und spektroskopische Untersuchungen wurde diese erhöhte Aktivität aktiven Chromspezies höherer Oxidationsstufen zugeschrieben:  $\text{Cr}^{4+}$  [68] oder  $\text{Cr}^{5+}$  [69, 70] oder auch Mischoxidationsstufen von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{6+}$  [71, 72]. Im Gegensatz dazu begründeten KRAUS et al. [73, 74, 75] die Rolle von  $\text{Cr}^{2+}$ , das durch Reduktion der Katalysatoren mit Kohlenmonoxid erhalten wurde, als den aktiven Oxidationszustand des Chroms. KAZANSKY et al. [69] fanden bei Katalysatoren, die aus Cr(III)-Salzen oder deren Komplexen hergestellt worden waren, eine höhere Aktivität als bei Katalysatoren, für die Cr(II)-Salze verwendet wurden. Zusätzlich kann man die Aktivität von Cr(VI)-haltigen Katalysatoren erhöhen, indem man sie einer milden Reduktion in Kohlenmonoxid unterwirft.

FUBINI et al. [65] konnten mittels Kalorimetrie und UV-VIS-Spektroskopie nachweisen, daß bei der thermischen Behandlung von  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren zwei verschiedene Prozesse ablaufen. Zum einen lagert sich ein Teil des  $(\text{CrO}_3)_x$  auf der Oberfläche unter Bildung von Chromaten und Dichromaten, die bei höheren Temperaturen thermisch stabil sind, ab. Andererseits gehen nicht abgelagerte  $(\text{CrO}_3)_x$ -Spezies in eine niedrigere Oxidationsstufe über. Bei der Reduktion mit CO erhielten sie zu 98% Cr(II)-Spezies, die von ihnen in vier verschiedene "Formen" unterteilt wurden: zwei aktive Cr(II)-Spezies ( $\text{Cr}_A$  und  $\text{Cr}_B$ ) sowie zwei weniger aktive Formen ( $\text{Cr}_{C1}$  und  $\text{Cr}_{C2}$ ).

Durch Raman-Untersuchungen von  $(\text{CrO}_3)_x$ , das auf verschiedene Trägermaterialien aufgetragen wurde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), konnten KIM und WACHS [76] nachweisen, daß bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Trägern polymere Chromoxid-Spezies vorliegen, während im Fall des  $\text{SiO}_2$  isolierte Chromspezies gefunden wurden; bei  $\text{MgO}$  bildeten sich - aufgrund der starken Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{MgO}$  - nichtstöchiometrische Zusammensetzungen wie  $\text{Mg}_x(\text{CrO}_4)_y$  aus. Sie konnten nachweisen, daß die Reaktivität dieser Oberflächen-Chromoxidspezies in erster Linie von der Natur der Trägeroxide abhängig ist und nicht von der molekularen Struktur dieser Spezies. Die Selektivität von Chromoxid-Trägerkatalysatoren wird stark von den Säure-Base-Charakteristika der Trägeroxide beeinflusst.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch ELLISON [66] bei der Untersuchung von Chromoxid-clustern auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Trägern mittels Fast - Atom Bombardement - Secondary - Ion Mass Spectrometry.

WECKHUUSEN et al. [77] kamen bei der systematischen Untersuchung von Chromoxid-Trägerkatalysatoren in Abhängigkeit von der Trägerzusammensetzung (Si : Al-Verhältnis) und der Beladung mit Chromoxid zu dem Ergebnis, daß die molekulare Struktur der Chromoxidspezies an hydratisierten Oberflächen vom isoelektrischen Punkt des Trägeroxids und der Cr-Beladung abhängig ist: Mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und höherer Chrom-Beladung konnten sie einen Anstieg der polymeren Chromoxidspezies verzeichnen.

## 2.5. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$

Molybdänoxidhaltige Katalysatoren finden in der petrolchemischen Industrie eine breite Anwendung. Dabei wird die katalytisch aktive Spezies (Molybdänoxid) meist auf einen inaktiven Träger aufgebracht, um zum einen die katalytische Aktivität und Selektivität zu verbessern und zum anderen die Lebensdauer und die mechanische Beanspruchbarkeit zu erhöhen. LUO et al. [78] konnten für das System Ni-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine höhere Aktivität, eine bessere thermische Beanspruchbarkeit und eine höhere Beständigkeit gegenüber Schwefel nachweisen als für das System Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sie kamen zu dem Schluß, daß eine Zugabe von Molybdän die Konzentration an Ni-Atomen auf der Trägeroberfläche erhöht und sich gleichzeitig die Größe der Nickelkristallite verringert.

Um eine möglichst einheitliche Verteilung des  $\text{MoO}_3$  auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial zu erreichen, werden in der Literatur zwei verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen: zum einen die Tränkung und anschließende Calcination bei  $500^\circ\text{C}$  [79, 80] und zum anderen die Gasphasenabsorption von  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  [81].

Verschiedene Studien zum Einfluß des Trägermaterials auf die Oberflächen- und auch auf die katalytischen Eigenschaften von Molybdänoxid/Träger-Katalysatoren [82, 83, 84, 85, 86] haben gezeigt, daß die gebildeten Molybdänoxid-Spezies - und das sich daraus ergebende katalytische Verhalten - stark vom Trägermaterial, den Präparationsbedingungen und der thermischen Nachbehandlung abhängig sind. Die Molybdänkomponente wird im Verlauf der Imprägnierung und der Calcination an die Al-OH-Gruppen gebunden, wobei sich Al-O-Mo-Bindungen ausbilden [79]. In Abhängigkeit vom Gehalt an Molybdän bilden sich unterschiedliche Mo-Spezies aus: bei geringer Beladung erfolgt bevorzugt eine Bildung von isolierten, tetraedrisch koordinierten  $[\text{MoO}_4]$ -Spezies, bei höheren Gehalten bilden sich polymere Molybdätstrukturen, in denen das Mo(VI)-Ion oktaedrisch koordiniert ist. Die Ausbildung einer kristallinen Phase konnte erst bei Gehalten von mehr als 13 Ma-% Mo nachgewiesen werden [87] (im Gegensatz zum System  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ , bei dem immer eine kristalline Phase vorliegt), eine Bildung von  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  tritt erst bei Calcinationstemperaturen von über 950 K auf [88, 90]. Zusätzlich hat auch der pH-Wert der Tränklösung einen Einfluß auf die Adsorption der Mo-Spezies und damit auf die sich ausbildende Struktur der  $\text{MoO}_3$ -Katalysatoren [88, 89, 90, 91].

BRITO und LAINE [92], die den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Reduzierbarkeit von  $\text{MoO}_3$  - Trägerkatalysatoren untersuchten, stellten fest, daß sich die aus TPR - Spektren abgeleiteten Ergebnisse sowohl

mit der Menge an MoO<sub>3</sub> als auch mit der Art des Trägers stark verändern. KADKHODAYAN und BRENNER [93] wiesen nach, daß aufgrund der Wechselwirkungen des Metalloxids mit dem Trägermaterial die Reduktion gehemmt wird, so daß die Reduktion zwangsläufig bei höheren Temperaturen abläuft als bei den reinen Oxiden und umgekehrt die Reoxidation bei niedrigeren Temperaturen stattfindet.

## 2.6. Das System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - WO<sub>3</sub>

Reines Wolframoxid ist bekannt als acid wirkender Katalysator für die n-Heptanspaltung [94]. Außerdem werden Wolframoxide bzw. ihre reduzierten Formen als Katalysatoren für die Olefinisomerisierung [95] und die Alkoholdehydratisierung [96] eingesetzt.

Auch im Fall der WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren wird deren Aktivität und Selektivität von den eingesetzten Verbindungen, der Konzentration, der Dauer der Tränkung und dem pH-Wert der Lösung beeinflusst, da durch diese Größen die Anwesenheit entweder monomerer oder polymerer Spezies in der Tränklösung bestimmt wird [97]. Diese Spezies können - abhängig von den Wechselwirkungen der gelösten Spezies mit dem Träger und dem Diffusionsvermögen - zu einer unterschiedlichen Verteilung des WO<sub>3</sub> auf dem Trägermaterial führen. VERMAIRE und VAN BERGEN [98] definierten nach Untersuchungen an über Gleichgewichtsadsorption hergestellten WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben die Menge an spontan absorbiertem W auf  $988 \pm 21 \mu\text{mol pro } 100 \text{ m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ . Anhand verschiedener Untersuchungsmethoden [99, 100, 101, 102, 103, 104, 105] konnte für WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren eine starke Wechselwirkung zwischen den WO<sub>x</sub>-Spezies und dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial nachgewiesen werden. Dies führt zu einer Stabilisierung des Wolframoxids auf der Trägeroberfläche, wodurch die Reduktion zu einem niedrigeren Oxidationszustand erst bei sehr hohen Temperaturen [39] möglich bzw. ganz verhindert [104] wird. Für die starke Wechselwirkung der Ni-Spezies mit dem Träger im Fall von NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren werden von SCHEFFER et al. [39] zwei Gründe vorgeschlagen: einerseits ein Einschluß des Nickels in die W-enthaltende Oberfläche des Trägers (Bildung einer NiWOAl-Phase) und andererseits die Bildung von NiWO<sub>4</sub> durch Festkörperdiffusion während der Calcination.

WILSON et al. [106] konnten bei Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren eine höhere Hydrieraktivität gegenüber aromatischen Verbindungen nachweisen als für die entsprechenden molybdänhaltigen Hydrierkatalysatoren.

Bei der Untersuchung von Wolframzusätzen auf die Eigenschaften von Nickelkatalysatoren für die Dampfreformierung konnten BOROWIECKI und GOLEBIOWSKI [107] eine Verringerung der aktiven Oberfläche durch den Promoterzusatz nachweisen, die allerdings unabhängig von der Menge des zugegebenen Wolframs ist. Außerdem konnten sie mit zunehmendem Promotorzusatz ein Ansteigen der Effektivität und gleichzeitig eine Stabilisierung gegenüber einem Kaliumzusatz feststellen.

Quantenmechanische Berechnungen, die BERNHOLC et al. [108] an Übergangsmetalloxid/ Aluminiumoxid-Trägersystemen (TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durchführten, ergaben eine über den gesamten Träger ausgedehnte Ladungsdelokalisierung, was zu einem Anstieg der BRØNSTED-Acidität führt.

## 2.7. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$

Die Verwendung von  $\text{CeO}_2$  in Verbindung mit anderen Metallen oder Trägermaterialien ist in der Literatur Gegenstand vielfältiger Untersuchungen, insbesondere die Verwendung des  $\text{CeO}_2$  als Komponente in Edelmetall/Träger-Abgaskatalysatoren (Edelmetall: Pd, Pt; Träger zumeist  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]. Allerdings finden cermodifizierte Trägermaterialien mittlerweile auch für andere zu katalysierende Reaktionen eine Anwendung, z. B. Pt-Rh/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei der hydrierenden Oxidation von Propan [117]. SINGH und DEV [118] entwickelten einen 0.1 %  $\text{CeO}_2$  enthaltenden Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator für die Gasphasendehydrierung sekundärer Alkohole in die entsprechenden Ketone, MAHMOUD [119] konnte durch Zusatz von 10% Ce zu einem (Pt-Ni)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysator bei der Hydrierung von Phenylacetylen eine Aktivitätssteigerung von 60% erreichen, ohne daß sich dadurch die Selektivität veränderte.

Die Wirkung des Oxids ist dabei vielfältig: Es wird eine Stabilisierung des Trägermaterials gegenüber extremer thermischer Belastung erzielt [120, 121], im Fall von mit Cer dotierten Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren kommt es zu einer Stabilisierung des gesamten Systems, da sowohl das Wachstum der Ni-Kristallite als auch die Wechselwirkung des NiO mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die Bildung von  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  unterdrückt werden [120].  $\text{CeO}_2$  verbessert außerdem die Reduzierbarkeit der Edelmetalle [122] und ist wegen seiner Fähigkeit zum Wechsel der Oxidationsstufe ein Speichermedium für Sauerstoff; ein Mechanismus hierfür wurde von LE NORMAND et al. [110] vorgeschlagen.

Zur Herstellung von Proben des Systems  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  werden vorwiegend gleichartige Methoden angewendet. SCHMITZ und USMEN [123] tränkten herkömmliches  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Cernitratlösung. Sie konnten nachweisen, daß die bei 900°C einsetzende Ceraluminatbildung besonders bei niedrig mit Cer beladenen Proben auftritt. SHYU et al. [111] konnten durch verschiedene Untersuchungen am System  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  drei verschiedene Ce-Spezies nachweisen: eine  $\text{CeAlO}_3$ -Vorstufe sowie kleine und große  $\text{CeO}_2$ -Kristallite; sie konnten außerdem eine Abhängigkeit der Aluminatbildung von der  $\text{CeO}_2$ -Teilchengröße belegen. SERRE et al. [124] verwendeten mit Cernitratlösung und Hexachloroplatinsäure getränkte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterialien für Untersuchungen mittels „Temperaturprogrammierter Reduktion“, unter Verwendung von Kohlenmonoxid als Reduktionsgas.

Während einerseits sowohl die Reihenfolge der Impregnung als auch die Art der eingesetzten Cerverbindung die Dispersität der aktiven Komponente beeinflusst [120], wird ein Teil des Cers während des Fällprozesses als kristallines  $\text{CeO}_2$  abgeschieden [125], dessen Menge durch die Calcinationstemperatur bestimmt wird. Dieser Phasenwechsel wird von einem partiellen Wechsel des Oxidationszustandes begleitet.

## 2.8. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Explizite Angaben zum System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  im hier untersuchten Niedertemperaturbereich sind in der Literatur derzeit kaum zu verzeichnen, einzig Untersuchungen unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten sind zahlreich.

So wird beispielsweise mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dotiertes  $\text{ZrO}_2$  als Material für Sauerstoffionenleiter eingesetzt [126]. YAGI et al. [127] untersuchten den Einfluß von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  auf AlN-Keramiken im Hinblick auf deren Sinterverhalten und die Veränderung des thermischen Diffusionskoeffizienten. Der Zusatz von Yttriumoxid zu einer homogenen  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Mischkeramik führt zu einer excellenten Beständigkeit derselben gegenüber abnormalem Kornwachstum bei einer Hochtemperaturbehandlung [128]. LARTIGUE et al. [129] und GRUFFEL et al. [130] konnten eine festigkeitserhöhende Wirkung des Yttriums auf feinkörniges Aluminiumoxid nachweisen; ein Zusatz von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  verhindert demnach die Ausbreitung intrinsischer Fehlstellen bei höheren Temperaturen.

Eine breite Anwendung findet das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Strukturstabilisator der kubischen  $\text{ZrO}_2$ -Phase in Zirkon-Keramiken. Durch diesen und andere Zusätze ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ) wird die unter Volumenexpansion ablaufende tetragonal  $\rightarrow$  monoklin-Umwandlung des  $\text{ZrO}_2$  eingeschränkt [131, 132, 133, 134, 135]. Es wurde nachgewiesen, daß die Zugabe von Yttrium den tetragonalen und kubischen Zustand des  $\text{ZrO}_2$  stabilisiert [136].

Bei röntgenographischen Untersuchungen an Proben des Systems  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  im Niedertemperaturbereich konnte LUSKY [6] einen mit steigendem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt höheren Amorphisierungsgrad der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase nachweisen. Außerdem erfolgte auch bei höheren Vorbehandlungstemperaturen keine Ausbildung einer yttriumhaltigen Phase, die bei einem thermischen Abbau von  $\text{YCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zu erwarten gewesen wäre. Dies läßt darauf schließen, daß diese Übergangsmetallverbindung entweder vollständig in die Gitterstruktur des Aluminiumoxids integriert wurde oder die Teilchen im röntgenamorphen Bereich vorliegen. HEYSE [137] konnte anhand verschiedener temperaturprogrammierter Meßverfahren nachweisen, daß eine Reduktion yttriummodifizierter Aluminiumoxidträgermaterialien im Bereich bis 1073 K nicht möglich ist. Außerdem ist von einem vollständigen Einbau der Yttrium-Komponente nur bei sehr gering beladenen Proben auszugehen.

### 3. PROBENPRÄPARATION

Als Trägermaterial wurde ein durch Thermoschockbehandlung hergestelltes Übergangsaluminiumoxid eingesetzt. Um diese teilkristallinen Übergangsaluminiumoxide zu erhalten, wurde feinteiliger Hydrargillit ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) einheitlicher morphologischer Struktur (siehe Tab. 1) einer *Schockcalcination* unterworfen.

Tab. 1 Eigenschaften des Ausgangshydrargillits [3, 138]

Versuchsparameter / Methode	Ausgangshydrargillit
<i>Chemische Analyse:</i>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ma-%) (900°C/4 h)	~ 65.5
Na <sub>2</sub> O (Ma-%)	~ 0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ma-%)	~ 0.035
<i>Röntgenographische Phasenzusammensetzung:</i>	Hydrargillit hoher Kristallinität
<i>Morphologie:</i>	pseudohexagonale Plättchen
<i>Korngröße:</i>	
d <sub>K50</sub> (µm)	1
<i>Spezifische Oberfläche:</i>	
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	10

Diese Schockcalcination erfolgte nach einem bei RUDOLPH [139] und RUDOLPH et al. [140] beschriebenen Prinzip in einem Schwingfeuerreaktor. Das entstehende teilkristalline Übergangsaluminiumoxid zeichnet sich durch eine einheitliche Phasenzusammensetzung, eine hohe Festkörperreaktivität und einen hohen Anteil an fünffach koordinierten Al<sup>3+</sup>-Ionen aus [3, 141,4]. An diese Schockcalcination schloß sich eine *Rehydratation* der Proben in Gegenwart geeigneter Verbindungen der Zusatzkomponenten an (Abb. 4). Dazu wurde in einem Sulfurierkolben, ausgerüstet mit Thermometer, Kühler und Rührer, eine entsprechende Menge an destilliertem

Wasser vorgelegt (Feststoff - Flüssigkeitsverhältnis 1 : 7.5) [138, 142]. Gleichzeitig wurde auch der jeweilige Anteil an Zusatzkomponente zugegeben :

- Promotorzusätze:
- *Ti* in Form von  $\text{TiOSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
  - *Cr* in Form von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
  - *Ce* in Form von  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
  - *Y* in Form von  $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
  - *Mo* in Form von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$
  - *W* in Form von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- Aktivkomponente:
- *Ni* in Form von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die Zusätze wurden im Bereich zwischen 2 und 5 Ma.-% bzw. 4 und 12 Ma.-% variiert.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 90°C wurde eine entsprechende Menge an Hydrargillit zugegeben. Nach weiteren 2 h Rehydratation wurden die Proben abfiltriert, mit der doppelten Menge an Wasser gewaschen und bei 110°C 24 h getrocknet.

Die anschließende Calcination führt schließlich zur Bildung von oberflächenreichem, phasenstabilisiertem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Außerdem wird durch diese Calcination die Ausbildung einer feinverteilten und homogenen Promotoroxidphase begünstigt.

Die Zugabe der Aktivkomponente  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  erfolgte während der Phase der Rehydratation (Probenreihe V) oder aber nach der Rehydratation und Trocknung durch das klassische Tränkverfahren (Probenreihe G). Dabei wurde zunächst eine definierte Menge an Wasser in einem Becherglas vorgelegt, darin die berechnete Menge an  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  aufgelöst und anschließend unter Rühren das rehydratisierte und getrocknete Trägermaterial zugegeben. Nach 24 h wurden die Proben dann abfiltriert und nochmals bei 110°C 24 h getrocknet. Bei einigen ausgewählten Proben wurde außerdem noch eine Calcination bei 300 bzw. 500°C nach dem Rehydratationsschritt und vor dem Tränkprozeß durchgeführt (Probenreihe F).

Die Zugabe der Promotorelemente während der Rehydratation stellt die Voraussetzung für deren Einbau in das sich ausbildende Böhmitgitter dar. Aufgrund der Schichtstruktur des Böhmits werden diese Zusatzkomponenten vorwiegend in die Zwischengitterschichten eingelagert [143]. Infolge dieses Einbaus wird die Zahl der freien OH-Gruppen auf dem Träger reduziert, so daß die Sinterstabilität des reaktiven Trägers erhöht wird (Verringerung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe) [144].

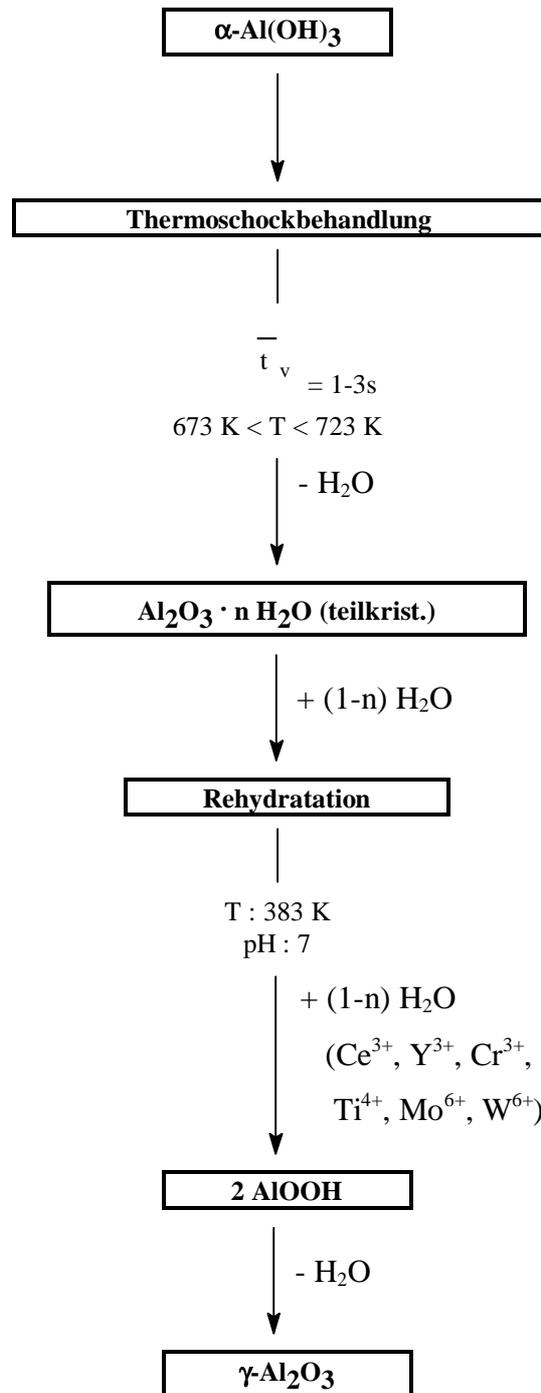


Abb. 4 Schema der Herstellung modifizierter Proben aus aktiviertem Hydrargillit

## 4. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

### 4.1. Physikalisch - chemische Untersuchungsmethoden

#### 4.1.1. Stickstofftieftemperaturadsorption

Die Charakterisierung poröser Festkörper hinsichtlich der Größe der Oberfläche und der Porosität erfolgt hauptsächlich mittels Gasadsorptionsmessungen. Für mikro- bzw. meso-poröse Adsorbentien hat sich dabei die Methode der Stickstofftieftemperaturadsorption bewährt. Dabei wird mittels volumetrischer Messungen die Menge an Adsorptiv  $x_A$  bei konstanter Temperatur (77 K für Stickstoff als Adsorptiv) in Abhängigkeit vom Relativdruck ermittelt. Aus den erhaltenen Daten können Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen, spezifische Oberflächen, Porengrößen, Porengrößenverteilungen und die mittleren Porendurchmesser nach verschiedenen Methoden berechnet werden (siehe z.B. [145]).

Zur Bestimmung der Oberfläche von Festkörpern ist die nach BRUNAUER, EMETT und TELLER [146] vorgeschlagene Methode die am häufigsten angewendete Methode. Grundlage für die Auswertung bildet die Gleichung < 1 >:

$$\frac{1}{\left(x_A \left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right)} = \frac{1}{x_S C} = \frac{C-1}{x_S C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad < 1 >$$

$x_A$  ist die Masse des adsorbierten Gases,  $x_S$  die Masse an Adsorptiv bei monomolekularer Bedeckung,  $P$  der Gleichgewichtsdruck und  $P_0$  der Sättigungsdampfdruck. Der Term  $C$  ist eine Konstante und beinhaltet die Adsorptionsenergie der ersten Adsorptionsschicht.

Voraussetzung für die Bestimmung der Oberfläche nach dieser Gleichung sind konstante Temperatur- und Druckverhältnisse sowie die Kenntnis des Platzbedarfs eines Adsorptivmoleküls, s. < 2 >:

$$a_m = \frac{p/4 \cdot d^2}{p/6 \cdot \sqrt{3}} = \frac{1}{2} d^2 \sqrt{3} \quad < 2 >$$

Daraus ergibt sich für den Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls - unter der Annahme  $\rho_{\text{LIQ}} = 0.8081 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  -  $a_m = 0.16277 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ .

Mit Hilfe von Gleichung < 3 > kann dann die Gesamtoberfläche S der Probe bestimmt werden:

$$S = \frac{x_S \cdot N_A \cdot a_m}{M} \quad < 3 >$$

$N_A$  steht für die AVOGADRO-Konstante, M für das Molekulargewicht des Adsorptivs. Die *spezifische Oberfläche*  $S_{\text{BET}}$  des Festkörpers erhält man, wenn man die Gesamtoberfläche S der Probe auf deren Masse  $m_0$  bezieht, s. < 4 >:

$$S_{\text{BET}} = \frac{S}{m_0} \quad < 4 >$$

Das *Gesamtporenvolumen* poröser Festkörper kann aus der adsorbierten Stickstoffmenge bei einem relativen Druck nahe 1 ( $0.95 \leq P/P_0 \leq 1$ ) unter der Annahme berechnet werden, daß alle Poren mit flüssigem Adsorptiv gefüllt sind [147]. Das Volumen des adsorbierten Stickstoffs  $V_{\text{ads}}$  kann in das Volumen des flüssigen Stickstoffs  $V_p$  in den Poren mit Hilfe von Gleichung < 5 > umgerechnet werden:

$$V_p = \frac{P_a V_{\text{ads}} V_m}{R T} \quad < 5 >$$

$P_a$  und T sind hierbei Umgebungsdruck und -temperatur,  $V_m$  das molare Volumen des flüssigen Adsorptivs ( $34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  für  $\text{N}_2$ ).

Da die Poren, die bei einem relativen Druck von ungefähr 1 nicht gefüllt worden sind, einen unwesentlichen Beitrag zum Gesamtporenvolumen und zur Oberfläche des Festkörpers leisten, kann die *mittlere Porengröße* aus dem Porenvolumen abgeschätzt werden. Unter Annahme einer zylindrischen Porengeometrie kann der mittlere Porenradius  $r_p$  über Gleichung < 6 > berechnet werden:

$$r_p = \frac{2 V_p}{S_{\text{BET}}} \quad < 6 >$$

Für die Berechnung des mittleren Porenradius einer Probe mit anderer Porengeometrie ist die Kenntnis der Form der Hysterese der Adsorptions- / Desorptionsisothermen notwendig.

Als *Porengrößeverteilung* bezeichnet man allgemein die Verteilung des Porenvolumens auf die einzelnen Porengrößen. Für die Berechnung solcher Verteilungen geht man normalerweise vom Desorptionsast der Isothermen aus, da dessen Werte durch eine höhere thermodynamische Stabilität gekennzeichnet sind.

Da sich die Adsorption in Mikroporen von den Adsorptionsvorgängen in Makro- und Mesoporen grundlegend unterscheidet [148], erfolgt die Berechnung der Porengrößenverteilungen nach unterschiedlichen Berechnungsmethoden.

Bei der Berechnung der Porengrößenverteilung von Mesoporen geht man - unter der Annahme einer zylindrischen Porengeometrie - von der KELVIN-Gleichung < 7 > aus:

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad < 7 >$$

Mit  $r_K$  wird dabei der KELVIN -Radius der Pore bezeichnet, mit  $\gamma$  die Oberflächenspannung des Stickstoffs bei Siedetemperatur (8.85 ergs/mm<sup>2</sup> bei 77 K).  $V_m$  entspricht dem Molvolumen des flüssigen Stickstoffs,  $R$  der idealen Gaskonstante (8.31·10<sup>7</sup> J/K mol),  $T$  der Siedetemperatur und  $P/P_0$  dem relativen Druck des Stickstoffs.

Unter Verwendung der Konstanten für Stickstoff reduziert sich Gleichung < 7 > zu:

$$r_K (\text{\AA}) = \frac{4.15}{\log(P/P_0)} \quad < 8 >$$

Der KELVIN -Radius  $r_K$  ist der Radius der Pore, bei dem bei einem relativen Druck  $P/P_0$  Kondensation auftritt. Dieser Radius  $r_K$  ist allerdings nicht der wirkliche Porenradius, da vor der Kondensation in der Pore noch etwas Adsorption auftritt. Man führt deshalb einen Korrekturkoeffizienten  $t$  ein, der die Dicke der adsorbierten Schicht wiedergibt:

$$r_P = r_K + t \quad < 9 >$$

Dieses statistische "t" kann nach verschiedenen Methoden berechnet werden, vgl. z. B. [149, 150].

Im Gegensatz zu Adsorptionsvorgängen an makro- und mesoporösen Substanzen erfolgt im Falle mikroporöser Substanzen keine Ausbildung einer kondensierten Phase mit sphärischem Meniskus, man kann demzufolge bei der Berechnung nicht von einer Schicht - für - Schicht - Bedeckung ausgehen [148]. Bei der Berechnung von Porengrößenverteilungen mikroporöser Substanzen geht man nach einem von BRUNAUER vorgeschlagenem Verfahren vor [151, 152]. Dabei bestimmt man zusätzlich zur gemessenen Adsorptionsisotherme eine  $t$ -Kurve [149, 150], die die Abhängigkeit der statistischen Schichtdicke  $t$  vom relativen Druck  $P/P_0$  an einem nichtporösen Adsorbens der gleichen chemischen Zusammensetzung wiedergibt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen sowie der Anteile an Meso- bzw. Mikroporen erfolgte - nach unterschiedlicher Vorbehandlung - mit einem Texturanalysegerät AUTOSORB-1 der Firma Quantachrome Corporation.

Um die vollständigen Texturdaten zu erhalten, wurde die gesamte Isotherme (jeweils 40 Meßpunkte für Adsorptions- und Desorptionsast der Isothermen) vermessen; die Bestimmung der spezifischen Oberflächen erfolgte über die Fünfpunkt- Methode.

#### 4.1.2. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die „Temperaturprogrammierte Reduktion“ ist eine wichtige Methode, um Aussagen über das Reduktionsverhalten von Festkörpern innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls zu erhalten.

Aus dem Verbrauch an Wasserstoff während der Reduktion läßt sich der Reduktionsgrad der Metalle bestimmen. Außerdem können die Wechselwirkungen der Aktiv- bzw. Promotor-komponenten mit dem Träger beschrieben werden, es ist aber unter bestimmten Voraussetzungen auch möglich, die verschiedenen Spezies eines Elementes zu charakterisieren, da die Reduzierbarkeit und die Aktivierungsenergie der Reduktion stark von der Koordinationssphäre, der Position auf dem Träger und der Dispersität abhängig sind.

Das Meßprinzip der Temperaturprogrammierten Reduktion (s. Abb. 5) beruht auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit eines Meßgasstromes gegenüber einem Referenzgas und wurde erstmals von ROBERTSON et al. [153] beschrieben.

##### *Versuchsablauf:*

Um die Metallkomponenten in der gewünschten oxidischen Form zu erhalten, wurden die Proben zunächst in situ im Luftstrom (5 l/h, Aufheizgeschwindigkeit 20 K/min) bei 573 -773 K calciniert. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reduktionsgas (7 Mol-% H<sub>2</sub>, 93 Mol-% Ar) durch den Reaktor geleitet und bis auf eine Temperatur von 1073 K aufgeheizt, wobei der Gasstrom zunächst durch die Referenzseite der WLZ, dann durch die Katalysatorschüttung, durch eine Kühlfalle bei 195 K (zur Entfernung des während der Reduktion gebildeten Wassers) und anschließend durch den Probenausgang des Detektors ging. Die Heizrate während der Messung betrug 8 K/min.

Die Meßwerterfassung erfolgte on-line mit einem Computer 286 AT 16, die Temperatur- und Meßbereiche wurden mit einem work-bench-Programm festgelegt.

Mit Hilfe dieses Meßverfahrens wurden der Einfluß der Promotorzusätze auf die Reduzierbarkeit der Aktivkomponente sowie die Eigenreduzierbarkeit der Promotorzusätze untersucht.

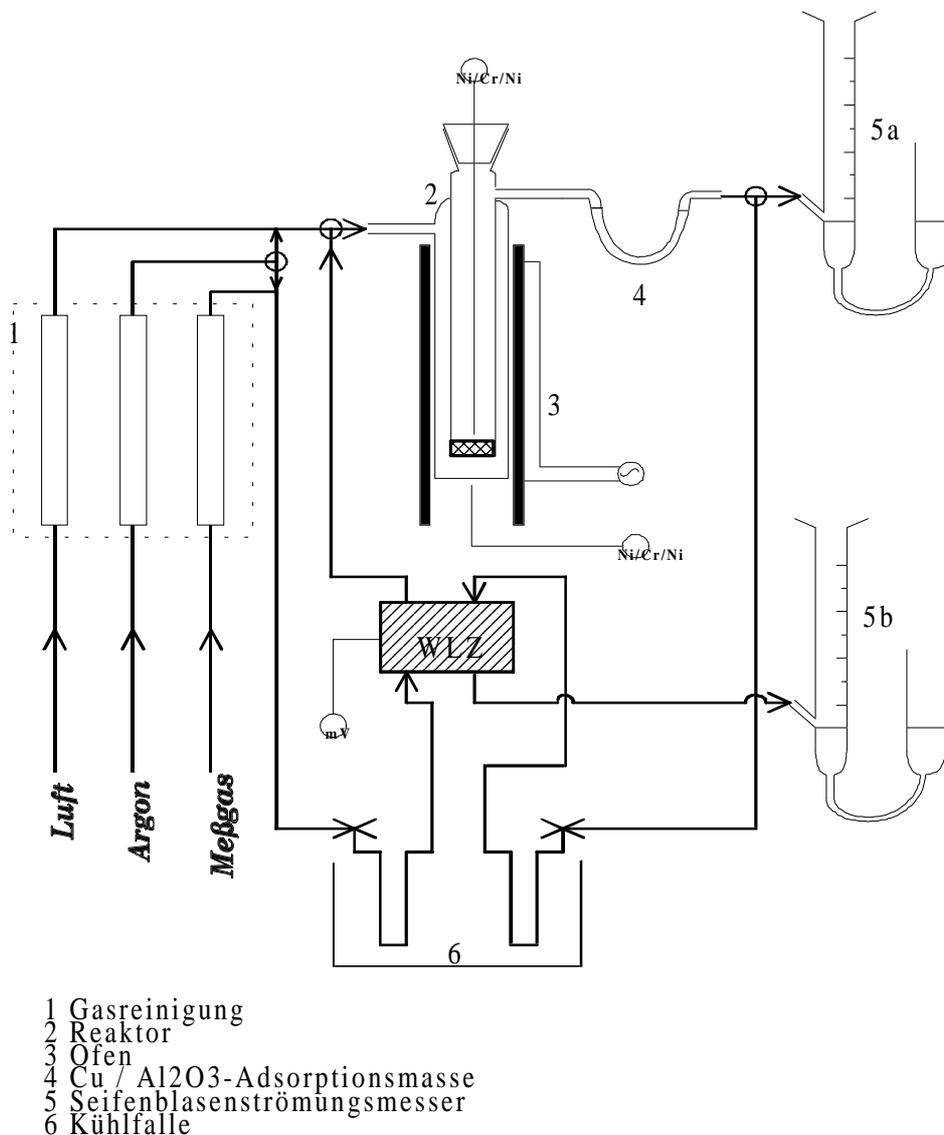


Abb. 5 Schema des apparativen Aufbaus einer Anlage zur „Temperaturprogrammierten Reduktion“

### 4.1.3. Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (TPDA)

Mit Hilfe von temperaturprogrammierten Desorptionsverfahren kann die aktive Festkörperoberfläche von Katalysatoren und Adsorbentien hinsichtlich ihrer Acidität bzw. ihres Ad- und Desorptionsverhalten charakterisiert werden.

Das Verfahren der TPDA (siehe Abb. 6) wurde von CVETANOVIC und AMMENOMIYA [154] ausführlich beschrieben. Die erhaltenen Spektren zeigen allerdings nicht die Verteilung der verschiedenen aktiven Zentren,

die sich auf der Oberfläche befinden, auf, da sie in starkem Maße von den Betriebsbedingungen abhängen. Es erfolgt deshalb zumeist eine Beschränkung auf die phänomenologische Auswertung der Desorptionskurven, insbesondere auf die Lage der Peakmaxima, die eng mit der Säurestärke verknüpft sind.

Nach HASHIMOTO et al. [155] ergibt sich die Gesamtdesorptionsgeschwindigkeit von einer heterogenen Oberfläche als Summe aus der Anzahl der aktiven Zentren mit verschiedenen Aktivierungsenergien für die Desorption.

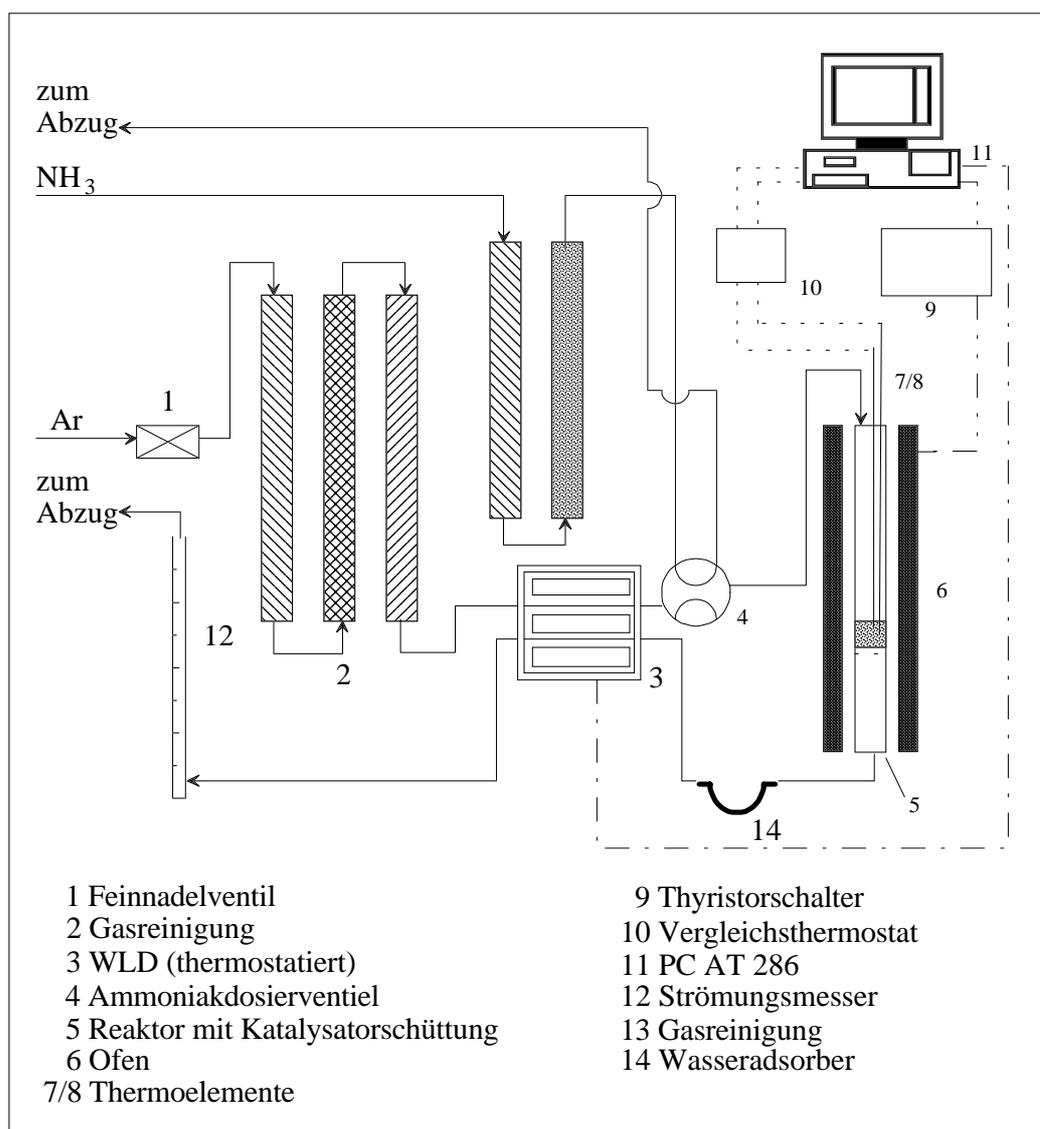


Abb. 6 Schema einer Apparatur zur Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak

*Versuchsablauf:*

Zunächst wurden die Proben (500 mg, 250 - 400 µm) in einem Argontränergasstrom, aus dem über eine Gasreinigung die Wasser- und Sauerstoffspuren entfernt wurden, 1h calciniert (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, Calcinationstemperatur 573 K) und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Begasung

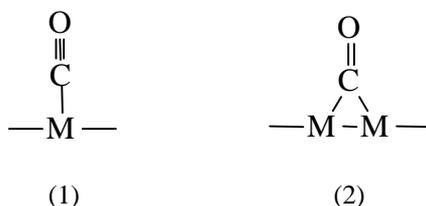
mit Ammoniak - der über Ätznatron-Türme gereinigt wurde - erfolgte bei 373 K impulsweise über eine Dosierschleife (44  $\mu\text{mol NH}_3$ ) bis zur Erreichung des Sättigungsgleichgewichtes. Um ein Verfälschen der Meßwerte durch Wasserspuren, die beim Erhitzen der Probe entstehen, zu vermeiden, wurde eine KOH - Trocknung zwischengeschaltet. Die sich anschließende Desorption des Ammoniaks erfolgte wieder im Argonstrom bis 1023 K, wobei als Detektor wieder eine Wärmeleitfähigkeitszelle eingesetzt wurde.

Anhand der Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak sollte der Einfluß der verschiedenen Promotorzusätze auf die Oberflächenacidität sowie auf brønsted- bzw. lewissaurer Zentren untersucht werden.

#### 4.1.4. CO-Chemisorptionsmessungen

Chemisorptionsmessungen von Gasen stellen eine geeignete Methode dar, um Aussagen hinsichtlich der Anzahl und Stärke reaktiver bzw. sorptionsfähiger Zentren zu treffen sowie die Dispersität reduzierter Metallcluster zu bestimmen. Im Gegensatz zur Physisorption - bei der die Adsorption ausschließlich auf molekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist - beruht die Chemisorption auf einem teilweisen Elektronenaustausch zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Diese Wechselwirkungen werden bei Metallen u. a. durch deren nur teilweise besetzte d-Bänder verursacht [156]. Voraussetzung für die Anwendung von Chemisorptionsmessungen ist in jedem Fall die Kenntnis der Stöchiometrie der Chemisorptionsreaktion sowie der Ausschluß chemischer Reaktionen des Adsorptivs (in diesem Fall des Kohlenmonoxids) mit den zu charakterisierenden Komponenten.

Für die Chemisorption von CO an Metalloberflächen konnten anhand IR-spektroskopischer Untersuchungen zwei verschiedene Chemisorptionskomplexe nachgewiesen werden, deren Bildung von elektronischen Faktoren und von der Struktur der Oberfläche abhängig ist:



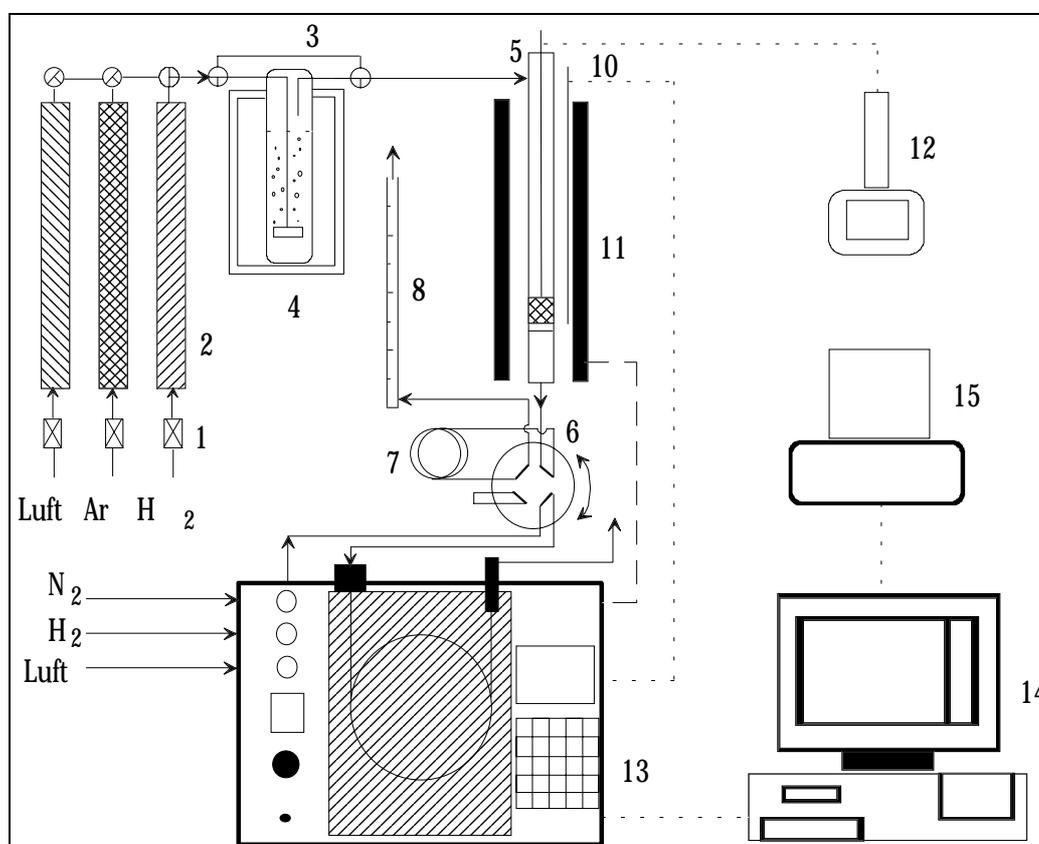
Nach YATES und CARLAND [157] sollte im System Ni-CO mit zunehmender Kristallitgröße und höherem Ordnungsgrad der „Brückenkomplex“ (2) begünstigt werden.

Bei der Berechnung des Verhältnisses der Oberflächenatome zur Gesamtzahl der Atome (F-Wert) geht man von einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 (Zahl der adsorbierten CO-Moleküle : Zahl der

Oberflächenatome) aus. Die für die CO-Chemisorption und für die Ethanhydrogenolyse verwendete Apparatur ist schematisch in Abb. 7 dargestellt.

*Versuchsablauf:*

Die Katalysatorproben wurden zunächst im Luftstrom (Strömungsgeschwindigkeit 5l/h) 1h bei 573 - 773 K calciniert und nach der Abkühlung auf Raumtemperatur im Wasserstoffstrom (Strömungsgeschwindigkeit 5l/h, Reduktionstemperatur 573 K) 2h reduziert. Die Begasung mit Kohlenmonoxid erfolgte bei 273 K impulsweise über eine Dosierschleife. Der Verlauf der Chemisorption bis zum Sättigungsgleichgewicht wurde über eine Wärmeleitfähigkeitszelle verfolgt.



- |                     |                                    |                         |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 1 Feinnadelventil   | 7 Seifenblasenströmungsmesser      | 13 ZSG                  |
| 2 Gasreinigung      | 8 Trennsäule                       | 14 Vergleichsthermostat |
| 3 WLZ               | 9 Meßthermoelement                 | 15 Steuergerät WLZ      |
| 4 Dosierventil      | 10 Regelthermoelement              | 16 Schreiber            |
| 5 Dosierschleife    | 11 Ofen                            | 17 Integrator           |
| 6 Reaktor mit Probe | 12 Temperatur- und Spannungsregler |                         |

Abb. 7

Schematischer Aufbau der CO-Chemisorptions- und Ethanhydrogenolyse-Apparatur

Die chemisorbierte Menge an Kohlenmonoxid wurde katharometrisch ermittelt und nach folgenden Gleichungen ausgewertet:

$$n_{\text{ads}} = \frac{\sum F_{\infty} - F_i}{F_{\infty} \cdot m_K \cdot T_R} \cdot K \cdot p \quad < 10 >$$

Dabei entspricht  $F_{\infty}$  dem Flächendurchschnitt der konstanten Peaks,  $F_i$  der Fläche der Peaks bis zur Sättigung mit CO,  $p$  dem Umgebungsdruck,  $m_K$  der Katalysatoreinwaage und  $T_R$  der Raumtemperatur. Die Konstante  $K$  läßt sich nach Gleichung < 11 > berechnen:

$$K = \frac{V_P \cdot T_0}{V_0 \cdot P_0} \quad < 11 >$$

Daraus ergibt sich - bei einem Probeschleifenvolumen  $V_P$  von 1.15 ml und unter Normalbedingungen - ein Wert von  $1.39 \cdot 10^{-4}$  mol/kPa für  $K$ .

Der mittlere Teilchendurchmesser  $d$  der Partikeln läßt sich mit der Kenntnis der Metalloberfläche  $O_m$ , der Dichte des Nickels  $\rho$  und des Platzbedarfs für ein definiertes Volumen an CO (für 1ml CO unter Normalbedingungen  $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) berechnen:

$$d = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{O_m \cdot \rho} \quad < 12 >$$

Anhand der Ergebnisse der CO-Chemisorptionsmessungen soll der Einfluß der verschiedenen Präparationsmethoden und der Promotorzusätze auf die Dispersität der Ni-Partikeln kontrolliert werden.

## 4.1.5. Radiochemische Untersuchungen

Radiochemische Analysenmethoden werden vorwiegend zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Elementen und Verbindungen genutzt. Die hier angewandte Methode der radiochemischen Indizierung (Tracermethode) erlaubt durch die radioaktive Markierung von Atomen bzw. Verbindungen deren Verfolgung bei chemischen Reaktionen, Transport- und Bewegungsvorgängen. Als Quelle dienen radioaktive

Isotope mit einer angemessenen Halbwertszeit und niedriger Quantenenergie, zumeist niederenergetische Gammastrahler oder Elektroneneinfangstrahler [158].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Vorgänge bei der Präparation von Katalysatorproben des Systems  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht werden [159]. Als Tracer wurde das Nuklid  $^{51}\text{Cr}$  (in Form von  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  und  $^{51}\text{Cr}^{3+}$ ) eingesetzt.  $^{51}\text{Cr}$  zählt zu den Elektroneneinfängern (Electron Capture); seine Halbwertszeit beträgt 27.7 Tage. Der Zerfall von Chrom-51 verläuft unter Aussendung von  $\gamma$ -Strahlung mit einer Emissionsenergie von 320.1 keV zum stabilen Vanadium-51 (s. Abb. 8).

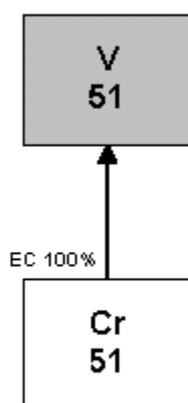


Abb. 8 Zerfallsschema des  $^{51}\text{Cr}$  <sup>160</sup>

Die Bestimmung der Gamma-Aktivität erfolgte mittels Szintillationszählung, wobei als Szintillator ein Kaliumiodid-Thallium-Bohrlochkristall verwendet wurde.

*Versuchsablauf [159]:*

#### 1. Allgemeine Vorschrift der kinetischen Messungen mit $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$

In einen 100 ml Dreihals-Rundkolben mit Thermometer und aufgesetztem Rückflußkühler legt man die entsprechende Menge an Wasser vor und fügt zunächst die Tracermenge ( $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ -Lösung; Amersham) und danach die vorgesehene Menge inaktive 0.1N Kaliumdichromatlösung (Merck) hinzu. Mit Hilfe eines Silikonölbades erhitzt man die Präparationslösung unter ständigem Rühren (Magnetheizrührer) auf die gewünschte Temperatur. Während des Aufheizens bestimmt man durch Entnahme einer Probe mittels Fortunapipette und anschließender Szintillationsmessung die Gesamtaktivität der Lösung, hierbei achtet man darauf, das für die entsprechende Messung entnommene Probenvolumen in den Reaktionskolben zurückzuführen. Ist die entsprechende Reaktionstemperatur erreicht, so wird die eingewogene Menge an thermisch aktiviertem Hydrargillit unter fortgesetztem Rühren der Präparationslösung hinzugefügt und die Zeitnahme gestartet. Mit einer Fortunapipette entnimmt man in den jeweiligen Zeitabständen etwas mehr als

das für die Szintillationsmessung vorgesehene Probenvolumen und überführt dieses in ein Zentrifugenglas. Durch anschließendes Zentrifugieren wird vom Feststoff abgetrennt. Danach pipettiert man das zur Messung benötigte Volumen ab und ermittelt die Impulsrate durch Szintillationszählung.

Sowohl den durch Zentrifugieren abgetrennten Bodenkörper als auch die Probenlösung gibt man unter Beachtung der Sicherheitsvorschriften für das Arbeiten mit radioaktiven Stoffen in einen ausschließlich für radioaktive Chrom-Abfälle vorgesehenen speziellen Sammelbehälter. Dieser ist einer kontrollierten Entsorgung zuzuführen.

Die Zugabe von Chrom(VI) als  $K_2Cr_2O_7$  erfolgt auf Grund der guten Beständigkeit der entsprechenden Maßlösungen (Ursubstanz) und der hieraus resultierenden Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse.

### 2. Allgemeine Vorschrift der Adsorptionsmessungen mit $^{51}CrO_4^{2-}$

In 250 ml Erlenmeyerkolben mit 29er Schliff legt man die entsprechende Wassermenge vor, fügt zunächst die Tracermenge ( $Na_2^{51}CrO_4$ -Lösung) und danach die vorgesehene Menge inaktive 0.1N Kaliumdichromatlösung hinzu. Man schüttelt kurz und bestimmt alsdann die Gesamtaktivität der Lösungen. Auch bei den Adsorptionsmessungen ist darauf zu achten, das zur Messung entnommene Probenvolumen wieder in die Erlenmeyerkolben zurückzugeben.

Nach Bestimmung der Gesamtaktivität erfolgt die Zugabe des Feststoffes (thermisch aktivierter Hydrargillit). Die auf diese Weise vorbereiteten und gut verschlossenen Erlenmeyerkolben werden unter Zuhilfenahme einer Schüttelmaschine 2½ Stunden geschüttelt. Danach erfolgt die Probennahme. Die entnommenen Probenvolumina werden zentrifugiert und anschließend die Impulsrate mittels Szintillationszählung gemessen.

### 3. Allgemeine Vorschrift der kinetischen Messungen mit $^{51}Cr^{3+}$

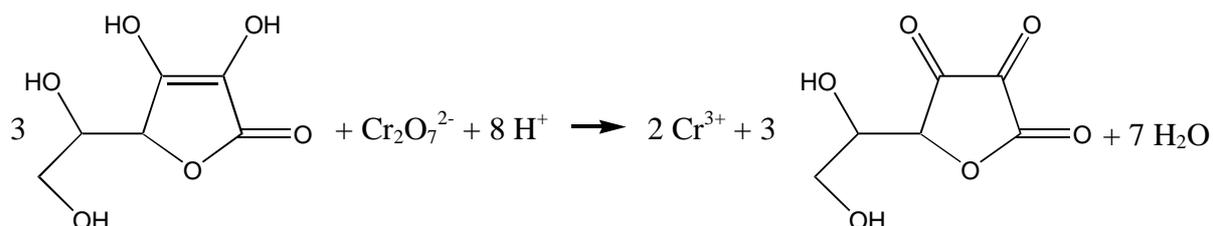
In einen 100 ml Dreihals-Rundkolben mit Thermometer und aufgesetztem Rückflußkühler legt man die entsprechende Menge an Wasser vor und fügt zunächst die Tracermenge ( $Na_2^{51}CrO_4$ -Lösung) und die Menge inaktives  $Cr_2O_7^{2-}$  ( $K_2Cr_2O_7$ -Lösung) hinzu. Im nächsten Schritt erfolgt die Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) durch Zugabe von Ascorbinsäure. Hierzu stelle man sich eine  $1.4 \times 10^{-3} M$  Ascorbinsäurelösung her. Ascorbinsäure wird durch im Wasser gelösten Sauerstoff leicht oxidiert, deshalb sind Ascorbinsäurelösungen nur begrenzt haltbar<sup>161,162</sup>. Daher verwende man stets eine frisch hergestellte Lösung.

Die einzusetzende Ascorbinsäuremenge ist so zu bemessen, daß eine vollständige Reduktion zu  $Cr^{3+}$  gewährleistet ist (Farbumschlag der Präparationslösung von gelb nach grün).

Die Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) erfolgt nach der umseitig aufgeführter Reaktionsgleichung.

Hierbei wird die Endiol- bzw. Reduktionsgruppe der Ascorbinsäure zur  $\alpha$ -Diketogruppe der Dehydroascorbinsäure oxidiert. Als Reduktionsmittel wurde Ascorbinsäure gewählt, um unerwünschte

Komplexbildungsreaktionen zurückzudrängen. Der weitere Präparationsablauf gestaltet sich wie unter 1. - Allgemeine Vorschrift der kinetischen Messungen mit  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  - beschrieben.



#### 4. Allgemeine Vorschrift der Adsorptionsmessungen mit $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$

Die Adsorptionsversuche mit  $\text{Cr}^{3+}$  verlaufen nach dem Vorlegen der entsprechenden Wassermenge und der Zugabe des Tracers ( $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ -Lösung) sowie dessen Reduktion zu  $\text{Cr}^{3+}$  mit Ascorbinsäure analog der Vorschrift 2. - Allgemeine Vorschrift der Adsorptionsmessungen mit  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ .

Anhand der radiochemischen Untersuchungen sollen Aussagen zur Kinetik der  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ - bzw.  $^{51}\text{Cr}^{3+}$ -Adsorption und Kokristallisation während der Rehydratation des thermisch aktivierten Hydrargillits sowie zu dessen Adsorptions- und Desorptionsverhalten erhalten werden, die Aufschluß über einen möglichen Einbaumechanismus des  $\text{Cr}^{3+}$  in das Trägermaterial geben sollen.

## 4.1.6. Thermoanalyse

Mit Hilfe der thermischen Analyse kann man die temperaturabhängige Änderung von bestimmten Eigenschaften einer Substanz verfolgen und so Rückschlüsse auf das zu untersuchende System ziehen. Die Differenzthermoanalyse läßt Aussagen über die Enthalpieänderung einer Substanz zu, also über physikalische Vorgänge, wie Schmelz-, Erstarrungs- oder Umwandlungsvorgänge, bei denen keine Masseveränderungen auftreten. Die Thermogravimetrie hingegen erfaßt alle Vorgänge, die mit einer Masseveränderung verbunden sind [158].

In Tabelle 2 sind noch einmal alle Effekte zusammengefaßt, die bei einem thermischen Abbau von grobkristallinem Hydrargillit auftreten:

#### *Versuchsablauf:*

Die Untersuchung erfolgte an aktivierten und rehydratisierten Proben, die 24 h bei 383 K getrocknet und anschließend einem Temperaturprogramm unterworfen wurden (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min,

Endtemperatur 1200°C, Luftstrom). Die Thermoanalyse wurde an einem Gerät der Firma NETZSCH STA 409 C durchgeführt.

Tab. 2 Thermische Abbauprodukte des Hydrargillits [142]

Temperatur /°C	Phasenumwandlung
100°C .... 120°C	Abspaltung von Wasser
um 200°C	Hydrargillit → Böhmit
um 400°C	Böhmit → $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800°C .... 900°C	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
um 1000°C	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Die Ergebnisse der Thermoanalyse sollen Aufschluß über den Ablauf der Phasenumwandlungen und über das Dehydratisierungs- und Dehydroxylierungsverhalten der Proben geben. Außerdem werden Aussagen zum Einfluß der während der Rehydratation eingebauten Fremdphasen auf das thermische Verhalten der Proben erwartet.

## 4.1.7. FMR - Spektroskopie

Eine Möglichkeit der Bestimmung von Partikelgröße und chemischer Zusammensetzung FMR-aktiver Festkörper ist die ferromagnetische Resonanzspektroskopie. Man nutzt dabei die magnetischen Eigenschaften von einzelnen, nicht spingekoppelten Elektronen aus, um Informationen über das zu untersuchende System zu erhalten.

Bei konstanter Frequenz wird die Feldstärke des homogenen Magnetfeldes, in dem sich die Probe befindet, zeitlich variiert. Dabei wird Energie absorbiert, die bei Resonanzbedingung zum Umklappen des Spins führt.

Diese Resonanzbedingung lautet :

$$\nu_0 \cdot h = \mu_B \cdot g \cdot H_{\text{eff}} \quad <13>$$

$\nu_0$  ist die Resonanzfrequenz,  $h$  das PLANK'sche Wirkungsquantum,  $\mu_B$  das BOHR'sche Magneton,  $g$  der g-Faktor und  $H_{\text{eff}}$  die Stärke des effektiven magnetischen Feldes. Aus dieser Resonanzbedingung läßt sich der g-Faktor bestimmen (Gl. <14>):

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B_{\text{res}}} \quad <14>$$

Der prinzipielle Aufbau eines ferromagnetischen Resonanzspektrometers ist in Abbildung 9 dargestellt.

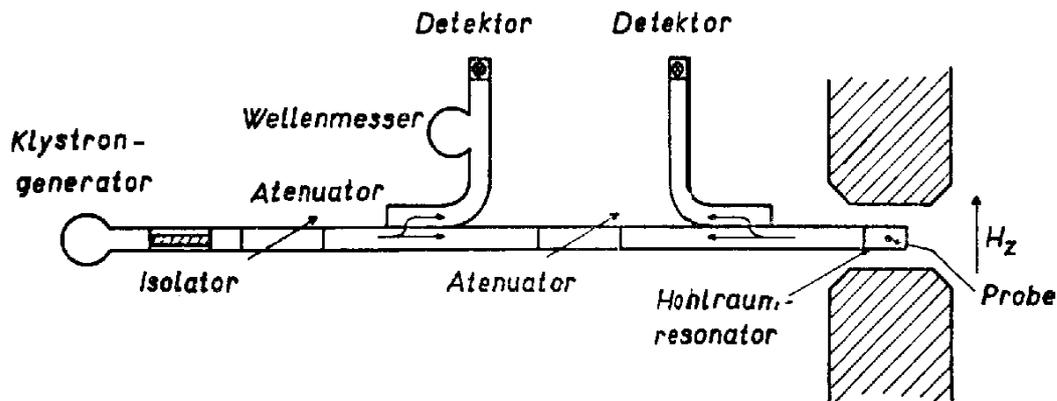


Abb. 9 Prinzipieller Aufbau eines FMR - Spektrometers [163]

Zur Berechnung der spontanen Magnetisierung und der CURIE-Temperatur zieht man die BRILLOUIN-Funktion heran, die durch die Gleichungen <15> und <16> definiert ist:

$$B_J(x) = \frac{2 \cdot J + 1}{2 \cdot J} \cdot \coth \left[ \frac{(2 \cdot J + 1) \cdot x}{2 \cdot J} \right] - \frac{1}{2 \cdot J} \cdot \cot \left[ \frac{x}{2 \cdot J} \right] = \frac{M_{s,T}}{M_{s,0}} \quad <15>$$

$$x = \frac{g_J \cdot \mu_B \cdot J \cdot H}{k \cdot T} \quad <16>$$

Für  $s = \frac{1}{2}$  und unter Berücksichtigung der WEISS'schen Molekularfeldtheorie, die das Vorhandensein der spontanen Magnetisierung bei allen ferromagnetischen Stoffen ohne ein äußeres Magnetfeld bei  $T < T_c$  voraussetzt, läßt sich über Gl. <17> die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung bestimmen [163]: Aus dieser Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung  $M_{s,T}$  kann dann die Partikelgröße abgeleitet werden.

$$\frac{M_{s,T}}{M_{s,0}} = \text{th} \left[ \frac{M_{s,T} / M_{s,0}}{T / T_c} \right] \quad <17>$$

Aus Gleichung <17> erhält man - für den Fall, daß  $x \ll 1$  gilt - das CURIE'sche Gesetz (Gl. <18>):

$$c \cong \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad \langle 18 \rangle$$

Um Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Proben treffen zu können, ist die Bestimmung der CURIE-Temperatur von besonderer Bedeutung. Definiert ist sie als die Temperatur, oberhalb der keine spontane Magnetisierung mehr auftritt. Die Bestimmung der CURIE-Temperatur kann entweder durch Extrapolation der temperaturabhängigen spontanen Magnetisierung  $I_s$  auf  $I_s = 0$  oder durch Extrapolation der CURIE-WEISS-Geraden ( $1/\chi$ ) auf  $\chi = 0$  erfolgen. Experimentell ermittelt man dazu die Magnetisierung  $I_s$  bei verschiedenen Temperaturen und extrapoliert die erhaltene Kurve auf  $I_s^3 = 0$ , wobei man  $I_s^3$  als  $I_s^3 = f(T)$  bestimmt<sup>164,165</sup>.

Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt über die GRISCOM-Funktion. Durch sie wird der Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Partikelgröße folgendermaßen beschrieben (Gl. <19>):

$$\frac{I_T^{\text{cal}}}{I_{tT}^{\text{cal}}} = \frac{M_{S,T}}{M_{S,tT}} \cdot G(x) \quad \langle 19 \rangle$$

Mit  $I_T^{\text{cal}}$  bzw.  $M_{S,T}$  wird dabei die Intensität bzw. spontane Magnetisierung bei der Temperatur T und  $I_{tT}^{\text{cal}}$  und  $M_{S,tT}$  bei der tiefsten gemessenen Temperatur tT bezeichnet. G(x) ist die GRISCOM - Funktion, die das Verhältnis der ferromagnetischen Intensität der kleinen Teilchen zu der des Bulk - Materials darstellt:

$$G(x) = \left[ \frac{(1-e^{-2x})}{(1-e^{-(2x+y)})} \cdot (1-e^{-y}) \right] + \frac{e^{-y}}{(1-e^{-y})} \cdot \left[ \frac{(x-y)}{y} \cdot (1-e^{-2x}) - e^{-y} \cdot (1-e^{-2(x-y)}) \right] \quad \langle 20 \rangle$$

x und y sind durch die Gleichungen <21> und <22> gegeben:

$$y = \frac{g \cdot \mu_B \cdot H}{k \cdot T} \quad \langle 21 \rangle$$

$$x = \frac{I_s \cdot H}{k \cdot T} \quad \langle 22 \rangle$$

$I_s$  steht hier für das wahre magnetische Moment der Partikeln, das eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Unter der Voraussetzung, daß  $I_s = N n_{\text{eff}} \mu_B m(T)$  mit  $m(T) = M_s^{\text{bulk}}(T)/M_s^{\text{bulk}}(0)$  und daß  $n_{\text{eff}}$  der Zahl der effektiven BOHR'schen Magnetone  $\mu_B$  entspricht, kann man über Gl. <23>

$$x = \frac{N \cdot n_{\text{eff}} \cdot \mu_B \cdot M_{S,T} \cdot H}{M_{S,0} \cdot k \cdot T} = \frac{V \cdot M_{S,T} \cdot H}{k \cdot T} \quad \langle 23 \rangle$$

die Partikelgröße  $V$  bestimmen [166, 167].

Diese Bestimmung erfolgt durch die Anpassung der  $I_{\text{rel}}$ -Werte über den gesamten Temperaturbereich Gl. <24>:

$$I_{\text{ges}} = M_{s,T} \cdot G(x) \quad \langle 24 \rangle$$

Die chemische Zusammensetzung  $T_c$  und die Partikelgröße  $r$  sind also für die Signalintensität  $I_{\text{ges}}$  der Probe ausschlaggebend.

*Versuchsablauf:*

Zunächst wurden die zu untersuchenden, rehydratisierten und bei 573 K calcinierten nickelhaltigen Proben aktiviert (2 h Reduktion bei 773 K, Reduktionsgas 7 %  $H_2$ , 93 % Ar) und anschließend in den Resonator eingebracht. Da der Resonator von einem starken homogenen Magnetfeld umgeben ist, erfolgt eine Ausrichtung des Magnetisierungsvektors in Feldrichtung.

Das zur Resonanz erforderliche Hochfrequenzfeld wird mit Hilfe des Klystrongenerators erzeugt. An den Detektoren wird die Differenz zwischen der eingestrahnten und von der Probe durchgelassenen elektromagnetischen Strahlung bestimmt. Die absorbierte Energie wird in Abhängigkeit von der Feldstärke in Form der ersten Ableitung aufgezeichnet [168].

## 4.1.8. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Methode zur Charakterisierung pulverförmiger Festkörper durch die man qualitative Aussagen über Phasenzusammensetzung und -stabilität erhält.

Die Röntgendiffraktogramme der ausgewählten Proben wurden mit einem Vertikalgoniometer PW 1050 der Firma PHILLIPS bzw. am XRD 7 der Firma SEIFFERT-FPM aufgenommen. Die experimentellen Bedingungen unter denen die Proben vermessen wurden, sind in Tab. 3 und Tab. 4 aufgeführt.

Die ausgewählten Proben sollen u. a. daraufhin untersucht werden, ob eine Ausbildung kristalliner Phasen mit einer vom  $Al_2O_3$  verschiedenen Struktur infolge der Zugabe der Fremdionen erfolgt (insbesondere  $CeO_2$ , Cerate, Nickelaluminat). Außerdem werden Aussagen über Störungen der Hydroxdbilanz des Systems durch Hydrolyse der Übergangsmetallkationen und die damit verbundene Ausbildung von amorphen Phasen erwartet.

Tab. 3 Experimentelle Bedingungen am Vertikalgoniometer PW 1050

Versuchsparameter	Größe/Art des Versuchsparameters
Strahlung	Cu - $K_{\alpha}$
Filter	ohne (nachgeschalteter Graphitmonochromator)
Goniometervorschub	1.5°/min
Schreibervorschub	12 m/min
Meßbereich	18000 Impulse/min
Spannung	34 kV
Stromstärke	30 mA
Divergenzblende	1.0 mm
Zählrohrblende	0.2 mm
Spannung (Zählrohr)	700 V
Winkelbereich	10° bis 70° ( $2\theta$ )

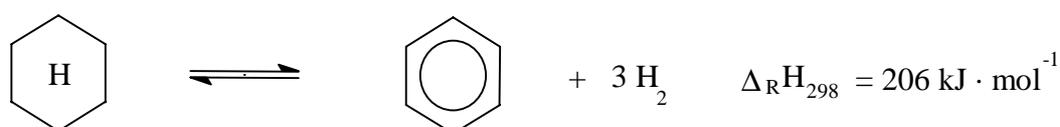
Tab. 4 Experimentelle Bedingungen am XRD 7

Versuchsparameter	Größe/Art des Versuchsparameters
Strahlung	Cu - $K_{\alpha}$
Filter	Nickel
Spannung	40 kV
Stromstärke	30 mA
Schrittweite	0.005
Zählzeit	4 s / Punkt
Divergenzblende	3.05 mm
Zählrohrblende	0.15 mm
Spannung (Zählrohr)	1600 V
Winkelbereich	10° bis 70° ( $2\theta$ )

## 4.2. Katalytische Charakterisierung

### 4.2.1. Cyclohexandehydrierung

Zur Einschätzung der Dehydrieraktivität von Katalysatoren wird als einfache Modellreaktion oft die Cyclohexandehydrierung herangezogen:



Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion ist bei Temperaturen oberhalb 573 K merklich auf die Seite der Endprodukte verschoben und liegt oberhalb 623 K vollständig auf der Seite des Benzens [169]. Die Cyclohexandehydrierung zählt zu den strukturunabhängigen Reaktionen [170,171], die spezifische Aktivität der Katalysatoren sollte deshalb relativ unabhängig von einer Veränderung der Metallkristallitgröße sein. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der CHD wird die Desorption des Benzens angesehen, demzufolge müßte die Dehydrierung des Cyclohexans an Katalysatoren, die Metallkomponenten mit einem hohen Wasserstoffsorptionsvermögen enthalten, begünstigt werden.

Die Untersuchung der Katalysatoren erfolgte mit der in Abbildung 10 dargestellten Katalyseapparatur.

#### *Versuchsablauf:*

Die Proben (100 mg, 250 - 400  $\mu\text{m}$ ) wurden zunächst mit 1.4 g Quarz als inertem Wärmeüberträger vermischt und im Luftstrom 1h bei 573 K calciniert. Anschließend erfolgten die Abkühlung der Proben und eine zweistündige Reduktion im Wasserstoffstrom bei 773 K (Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs: 5 l/h). Nach der Abkühlung auf Reaktionstemperatur (573 K) wurde der Wasserstoff zunächst über eine auf 288 K thermostatierte, mit Cyclohexan gefüllte Waschflasche und anschließend in den Reaktor geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des  $\text{H}_2$  betrug während der Messung 5 l/h und der Verbrauch an Cyclohexan 2 ml/h (5.15  $\mu\text{mol/s}$ ), außerdem wurde die Reaktionstemperatur im Reaktor während der Messung von 573 K auf 583 K erhöht.

Das entstandene Produktgemisch füllte über ein Dosierventil eine auf 473 K thermostatierte Dosierschleife und wurde alle 20 min über einen Gaschromatographen vom Typ CP 9000 der Firma Chrompack qualitativ und quantitativ analysiert (Kapillarsäule CP Sil-13 CB, 50m). Die Detektion erfolgte mittels FID, die Meßdaten wurden mit einem on-line geschalteten Computer XT 286 erfaßt und ausgewertet.

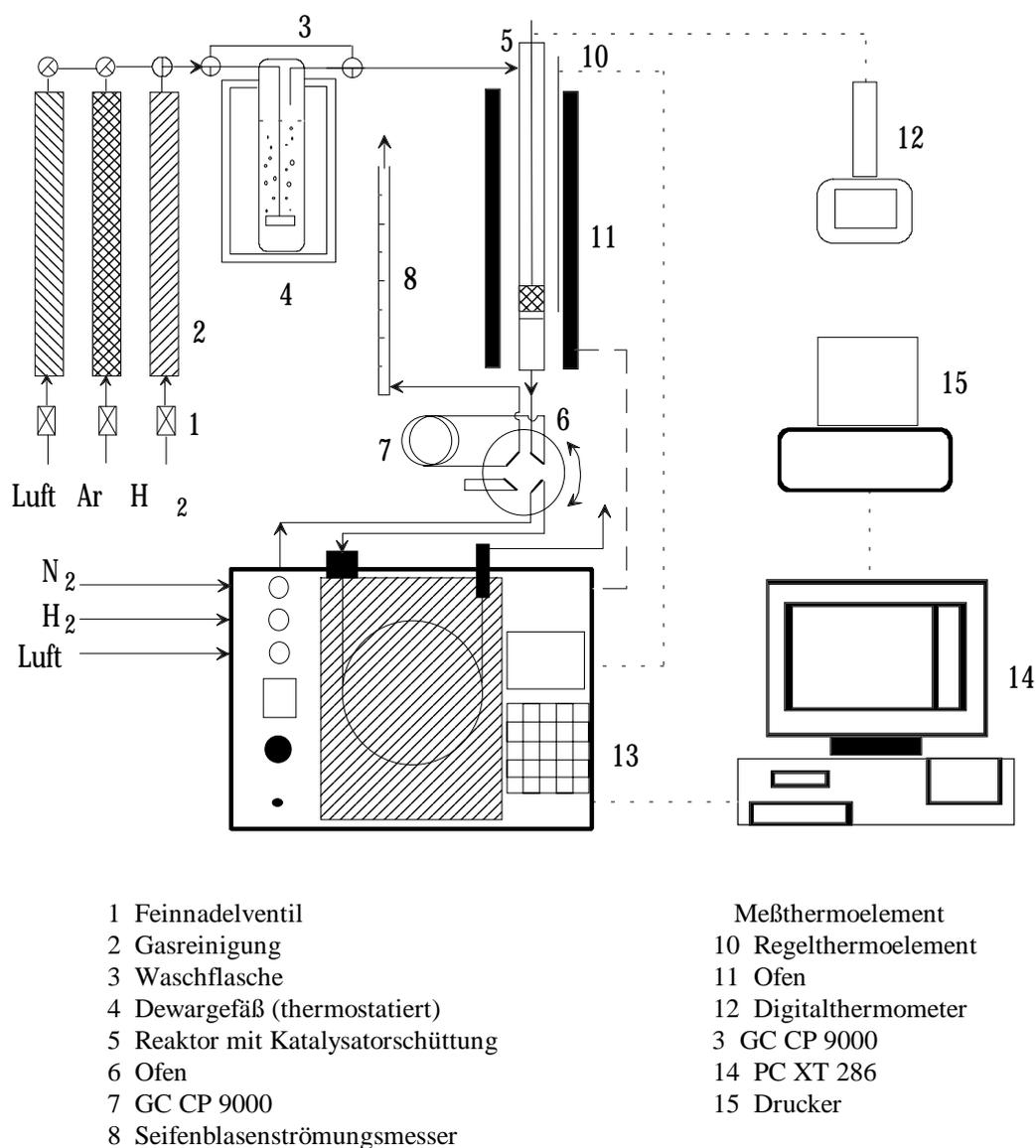
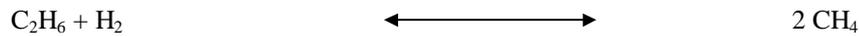


Abb. 10 Apparativer Aufbau der Katalyseapparatur zur Cyclohexandehydrierung

Anhand dieser Modellreaktion sollen Aussagen zum Dehydrierverhalten von Proben der untersuchten Katalysatorsysteme erhalten werden, insbesondere über Veränderungen der Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit von den verschiedenen Promotorzusätzen und deren Konzentration.

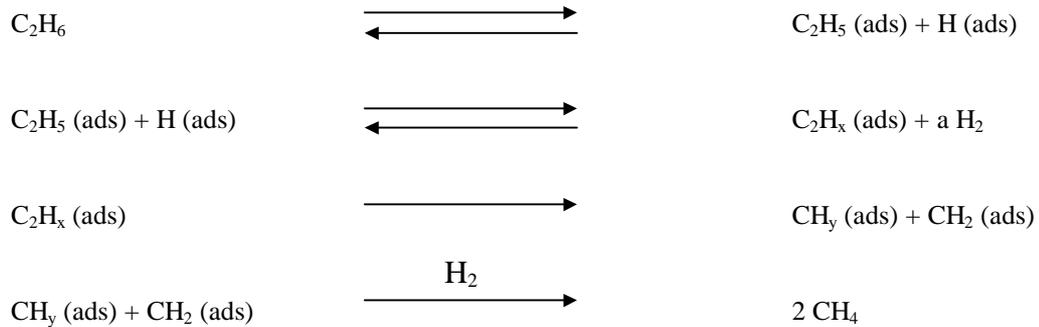
## 4.2.2. Ethanhydrogenolyse

Die Ethanhydrogenolyse wird als einfache Modellreaktion zur Charakterisierung von Katalysatoren hinsichtlich ihrer hydrogenolytischen Spaltaktivität herangezogen:



Besonders im Reformingprozeß stellt die C-C-Bindungsspaltung allerdings eine unerwünschte Nebenreaktion dar, da sie zur Verringerung der Ausbeute an Flüssigprodukten führt.

Unter der Voraussetzung, daß die C-C-Bindungsspaltung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion darstellt, wurde von SINFELT und YATES [172] folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



#### Versuchsablauf:

Die zur Hydrogenolyse verwendete Katalyseapparatur entsprach dem in Abb. 7 dargestellten Schema. Die Proben (100 mg, 250 - 400  $\mu\text{m}$ ) wurden zunächst im Luftstrom (Strömungsgeschwindigkeit 5 l/h) 1 h bei 573 K in situ calciniert, anschließend auf 473 K abgekühlt und 15 min mit Argon gespült. Anschließend erfolgte die zweistündige Reduktion im Wasserstoffstrom (Strömungsgeschwindigkeit 5 l/h) bei 773 K. Um die kinetische Auswertung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung vornehmen zu können, erfolgte die katalytische Umsetzung in einem Temperaturbereich, in dem der Ethanumsatz 30 % nicht überstieg. Mit dem Wasserstoffstrom (Strömungsgeschwindigkeit während der Messung 3 l/h) wurden der Katalysatorprobe 10 Ethanimpulse bei unsystematisch variiertem Temperatur zudosiert und das entstandene Methan/Ethangemisch über einen Gaschromatographen analysiert (Squalan/Supergel-Trennsäule).

Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten wurden - als Maß für die katalytische Aktivität - nach BASSETT und HABGOOD [173] bestimmt:

$$kK = \ln\left(\frac{1}{1-U}\right) \cdot \frac{\eta_{\text{H}_2}}{p_G \cdot m_K} \quad \text{in} \quad \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}} \quad <18>$$

$$U = \frac{F_M}{F_M + F_E \cdot f_E} \quad <19>$$

U ist der Umsatz,  $\eta_{\text{H}_2}$  der Molenstrom,  $p_G$  der Druck am Reaktoreingang und  $m_K$  die Katalysatoreinwaage. Mit F werden die Peakflächen im Gaschromatogramm bezeichnet;  $f_E$  stellt den Flächenfaktor für das Ethan dar.

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 5.1. Das Ausgangsträgermaterial

Die hier untersuchten Katalysatorsysteme sind allesamt multifunktionelle Systeme. Im Mittelpunkt der Diskussion steht der Einfluß verschiedener Promotorzusätze auf unterschiedlich hergestellte Nickel-Trägerkatalysatoren. Wie in den vorherigen Abschnitten immer wieder betont, werden die Eigenschaften von Trägerkatalysatoren in starkem Maße vom Ausgangsträgermaterial beeinflusst. Deshalb soll am Anfang der Diskussion eine Betrachtung des Trägermaterials stehen.

Bei 400°C thermisch aktivierter Hydrargillit besteht aus pseudo-hexagonalen Plättchen, aus denen sich im Verlauf der Rehydratation die feinfaserige, nadelförmige Struktur des Böhmits ausbildet[3].

Die Charakterisierung der Trägeroberflächen erfolgte mittels Stickstofftieftemperatur-adsorption. In Tab. 5 ist das Oberflächenverhalten des Trägermaterials dargestellt.

Tab.5 BET-Oberflächen des rehydratisierten Produkts nach verschiedenen Calcinationstemperaturen [145]

Calcinationstemperatur /°C	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g
300	306.3
500	253.9
600	195.5
700	230.3
800	167.1
900	133.9
1000	107.3

Insgesamt kann eine deutliche Abnahme der Größe der Oberfläche mit zunehmender Temperatur nachgewiesen werden. Dies ist einerseits mit der schrittweisen Abspaltung von Wasser aus benachbarten OH-Gruppen, wie es bei vielen hydroxidischen Materialien der Fall ist, zu erklären. Im Ergebnis dieser Wasserabspaltung resultiert die Ausbildung neuer Al-O-Al-Wechselwirkungen, wodurch eine Annäherung anderer OH-Gruppen gefördert wird, durch die dann weiteres Wasser freigesetzt werden kann. Die Folge ist ein Sintern der Probe. Zieht man außerdem die Röntgendiffraktogramme (Abb. 11) und DTA - Profile (Abb.

12) hinzu, so läßt sich nachweisen, daß insbesondere die oberhalb 900°C gebildete  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur zu einer deutlichen Verringerung der Oberflächengröße führt[142].

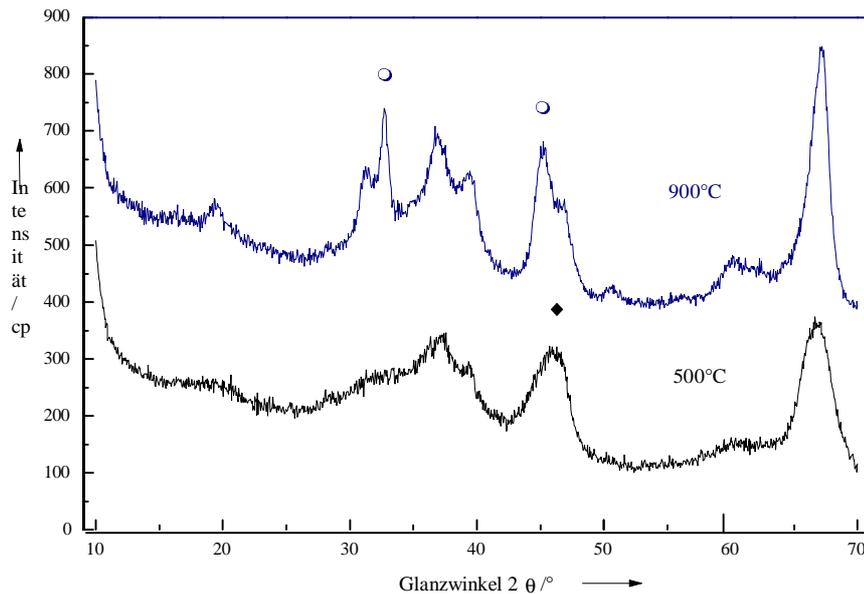


Abb.11: Röntgendiffraktogramme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterials aus thermisch aktiviertem Hydrargillit, bei 500 °C und 900 °C calciniert

Interferenzen des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (◆):  $45,9^\circ=[400]$

Interferenzen des  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (○):  $45,0^\circ=[-422]$ ;  $31,4^\circ=[400]$

Eine thermische Behandlung des Rehydratationsproduktes führt über verschiedene Phasenumwandlungen schließlich zur Ausbildung der stabilen Korundphase.

Anhand von  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen läßt sich in den thermisch aktivierten Probenmustern ein relativ hoher Anteil an 5-fach koordinierten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen nachweisen (siehe Tab. A1). Dieser Anteil ist von einer thermischen Nachbehandlung der Proben im wesentlichen unabhängig, wird jedoch durch den sich anschließenden Rehydratationsprozeß fast vollständig beseitigt.

Die TPDA-Untersuchung des thermoschockaktivierten Ausgangsmaterials ergab, daß das Ammoniak über einen Temperaturbereich von 120°C bis 500°C relativ gleichmäßig desorbiert wird (siehe Abb. 13). Ein Desorptionsmaximum ist lediglich bei ca. 200°C erkennbar. Da Lage und Größe dieses Maximums von einer Modifizierung des Trägermaterials im wesentlichen unabhängig erscheinen, handelt es sich hier wahrscheinlich um physisorbiertes Ammoniak. Der gleichmäßige Kurvenverlauf ist auf die Überlagerung verschiedener Desorptionseffekte - die aus dem Vorhandensein sowohl brønsted- als auch lewisacider Zentren resultieren - zurückzuführen.

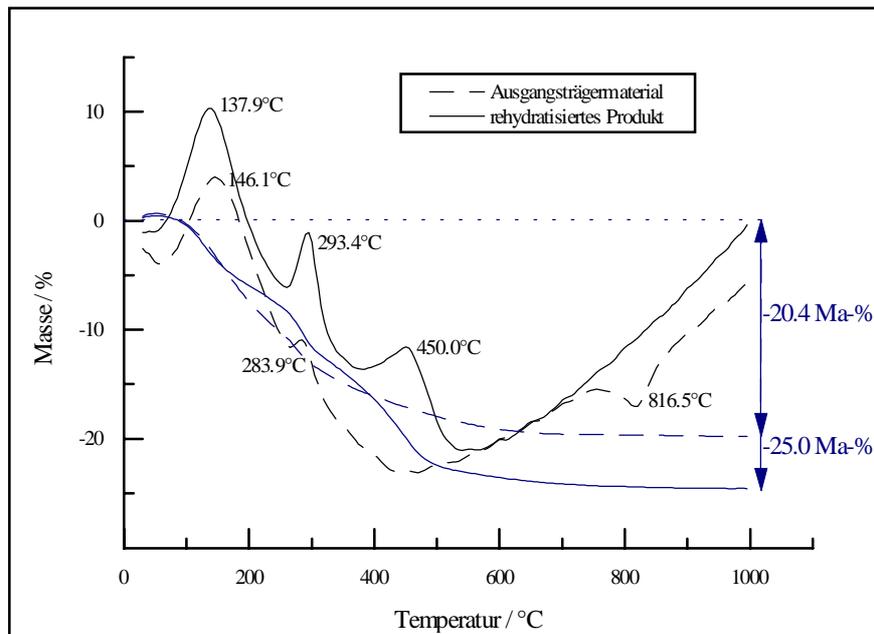


Abb. 12: DTA- und TG-Profile des Ausgangsträgermaterials und des rehydratisierten Produktes

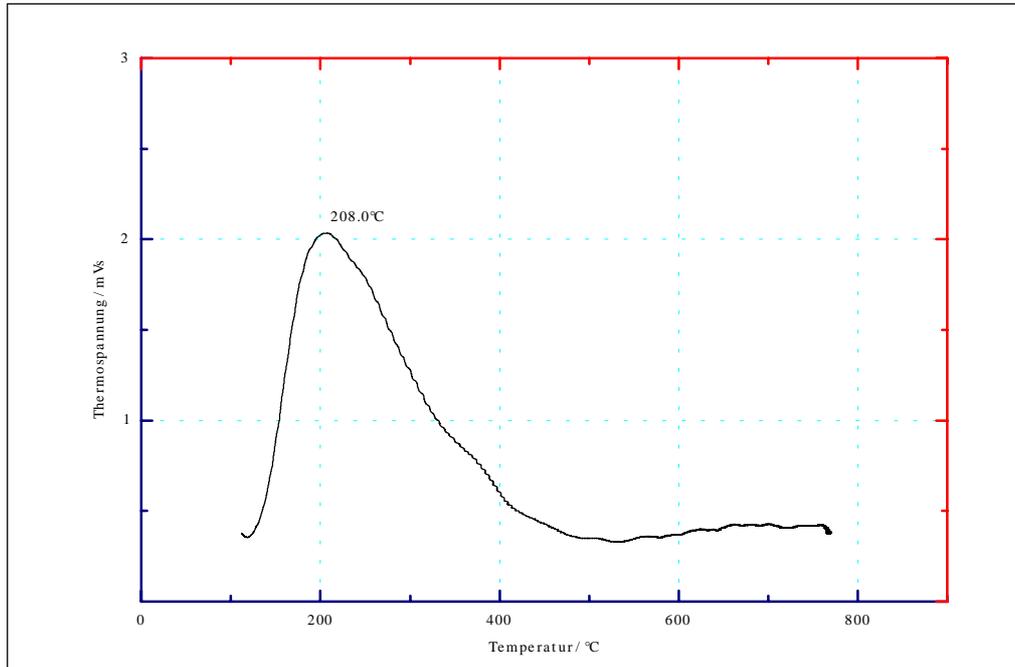


Abb. 13: TPDA-Profil des rehydratisierten Ausgangsträgermaterials

## 5.2. Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Herstellung der Nickelträgerkatalysatoren erfolgte über drei verschiedene Präparationswege: 1. Die Einbringung der aktiven Komponente während der Rehydratation, 2. die Auftränkung der Nickelverbindung nach der Rehydratation und anschließenden Trocknung des Trägermaterials, 3. die Auftränkung analog 2. mit zusätzlicher Unterstützung durch Ultraschall. Ziel der unterschiedlichen Präparationsmethoden war es herauszufinden, inwieweit sich das Einbringen der Zusatzkomponenten während der Rehydratation des thermisch aktivierten Hydrargillits im Vergleich zur herkömmlichen Tränkmethode auf Aktivität und Selektivität des Katalysators auswirkt.

Diese unterschiedlichen Präparationsmethoden sind zunächst dadurch gekennzeichnet, daß je nach Methode unterschiedlich viel Zusatzkomponente vom Träger aufgenommen wird. Erwartungsgemäß wird bei Zusatz des Promotors während der Rehydratation deutlich mehr Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aufgenommen, als bei den anderen beiden Präparationsmethoden, obwohl hier schon eine höhere Ausgangskonzentration in der Tränklösung zur Verfügung gestellt wurde (vgl. Tab.6)

Tab. 6 Nickel-Gehalt der unterschiedlich hergestellten Proben

Gehalt an Ni / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ni / Ma-% Tränkung	
Vorgabe	berechnet	Vorgabe	berechnet
2	1,98	4	2,03
5	4,78	8	2,99
7	6,86	12	4,11

Durch den Einbau sowohl der Aktivkomponente sollte über einen Austauschmechanismus die Anzahl der benachbarten OH-Gruppen verringert werden, so daß ein Zusammensintern der Probe zumindest teilweise verhindert wird. In Tab. 7 wird dieser Sachverhalt verdeutlicht. Gleichzeitig ist ein Einfluß der Präparationsmethode auf das Aluminiumoxidgitter sichtbar: Bei der Rehydratation der schockcalcinierten Produkte in Gegenwart der Zusatzkomponenten Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgt deren Einbau in das sich ausbildende Böhmitgitter offensichtlich homogener als bei einer Zugabe in einem zweiten Präparationsschritt (Probenreihe G).

Des weiteren kann davon ausgegangen werden, daß bereits eine geringe Menge an Zusatzkomponente ausreichend ist, um eine Stabilisierung des Gitter zu erreichen, während bei Zugabe größerer Mengen an Aktivkomponenten dieser Stabilisierungseffekt teilweise wieder aufgehoben wird. In Übereinstimmung mit der Arbeit von Koschel [144] kann man davon ausgehen, daß eine Austauschwechselwirkung zwischen Promotorkation und OH-Gruppen nur bei einer geringen Fremdionenkonzentration möglich ist. Bei höheren

Zusätzen wird der Einbau der Fremdionen in das sich ausbildende Böhmitgitter behindert und es erfolgt eine gleichmäßige Verteilung der Ionen auf die Oberfläche des Trägermaterials. Im Falle der Zugabe von Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist möglicherweise auch eine Bildung von Nickelaluminat in Betracht zu ziehen.

Tab. 7 BET-Oberflächen unterschiedlich mit Nickel beladener Proben ( $\vartheta_c = 300^\circ\text{C}$ )

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g
V1 (2% Ni)	417.8	G1 (4% Ni)	326.6
V2 (5% Ni)	406.5	G2 (8% Ni)	317.0
V3 (7% Ni)	384.4	G3 (12% Ni)	261.1

Diese Annahme sollte auch durch die TPR-Profile der entsprechenden Ni- Proben unterstützt werden. Nach Aussage verschiedener Autoren verläuft die Reduktion von Katalysatoren mit höherer Nickelbeladung und stark ausgeprägten Metall-Träger-Wechselwirkungen nach einem Zweistufenmechanismus[30, 32, 174, 175, 176, 177, 178]. Dabei sollte ein Tieftemperaturpeak im Bereich von 200°C (das Temperaturmaximum der Reduktion von reinem NiO liegt bei 230°C) und ein Hochtemperaturpeak mit einem Temperaturmaximum im Bereich von 450°C zu beobachten sein. Dieser Hochtemperaturpeak ist auf NiO zurückzuführen, das durch Wechselwirkung mit dem Träger entstanden ist, es handelt sich dabei um stöchiometrische bzw. nichtstöchiometrische Nickelaluminat [30] bzw. um im Träger gelöstes NiO.

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit vorbehandeltem Nickel führt schon bei Raumtemperatur letztlich zu einem dünnen Nickel-Oberflächenfilm [Ni]<sub>s</sub> [31]<sup>179</sup>. Der Wasserstoff wird an der Ni-Oberfläche dissoziativ adsorbiert und durch den Oberflächensauerstoff fixiert.

Die hergestellten Nickel-Trägerkatalysatoren weisen - mit Ausnahme des mit 7% Ni beladenen Trägers - einen einzigen Reduktionspeak bei Temperaturen zwischen 340 und 380°C auf. Erklärbar ist diese Verschiebung des Temperaturmaximums mit einer erschwerten Reduktion infolge einer teilweisen Lösung des NiO im Träger, d. h. einer Fixierung der aktiven Nickelspezies in den inneren Poren des Trägers. Dies würde auch die relativ hohen CO-Aufnahmekapazität der Proben (s. Tab. 10) erklären. Die Dispersität der aus „freien“ NiO-Phasen gebildeten Ni-Partikeln ist relativ gering, während bei der Reduktion des im Träger gelösten NiO hochdisperse Metallpartikeln gebildet werden [32, 144, 177, 180]. Die Bildung von NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf dem Träger wird vor allem durch die Anwesenheit von Wasser im bzw. auf dem Katalysatormaterial begünstigt [31, 181]: [NiO]<sub>s</sub> reagiert in Anwesenheit von Wasser mit benachbartem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu schwerreduzierbaren Oberflächen-Nickelaluminaten. Bei der Reduktion von NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wird - im Gegensatz zur Reduktion von reinem NiO - die Diffusion der

Sauerstoffionen behindert. Außerdem lagert sich das gebildete Nickelaluminat an den Ecken und Kanten der Nickel-Kristallite an und unterbindet so eine Reaktion mit Wasserstoff [31]. Die Präparationsmethode hat also nur einen geringen Einfluß auf die Reduzierbarkeit der Nickelträgerkatalysatoren, die Peakmaxima aller Proben befinden sich im Temperaturbereich von 300 bis 400°C.

Tab. 8 TPR-Daten nickelhaltiger Trägersysteme

Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum T <sub>max.</sub> in °C	Peakfläche mVs	Reduktionsgrad % (gesamt)
2	380.2	932.6	7.8
5	363.9	2206.4	7.4
7	338.6 / 769.6	1401.6	3.3

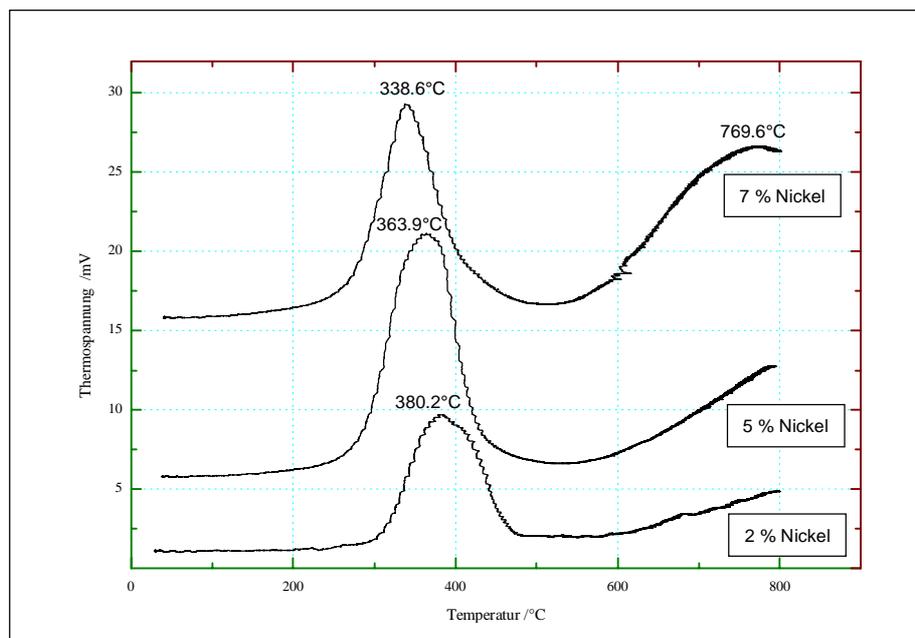


Abb. 14: TPR-Profilenickeldotierter Trägersysteme

Lediglich der Anteil und Maximum des Hochtemperaturpeaks ist variabel; diese Verschiebung - in Abhängigkeit vom Nickel-Gehalt und der Calcinationstemperatur - wurde auch schon von anderen Autoren [39] beschrieben. Entweder ist dies mit einer verstärkten Bildung von schwerreduzierbarem Nickelaluminat erklärbar oder mit der Fixierung des NiO in den inneren Poren. Nach Meinung von Lanh et al.[182] zieht ein verstärktes Auftreten von fixiertem NiO bei der Reduktion vermutlich zur Bildung von Ni-NiO-Mischclustern

nach sich, die entsprechend der Ensembletheorie zu einer Abnahme der Hydrogenolyseaktivität zugunsten der Dehydrierungsaktivität führt.

Der Einfluß des angewendeten Präparationsverfahren auf die Dispersität der aktivierten Katalysatorsysteme zeigt sich bei der Auswertung der Chemisorptionsmessungen (Tab. 10): So weisen die auf herkömmliche Art (Tränkung) hergestellten Katalysatorsysteme eine viel geringere Chemisorptionskapazität auf als die durch Zugabe der Nickelkomponenten während der Rehydratation hergestellten Systeme und die mit Ultraschall unterstützte Präparationsmethode. Dies läßt auf einen verstärkten Einbau der Nickelkomponente in die inneren Porensysteme des Katalysators schließen, da das Aluminiumoxidträgermaterial keinen Einfluß auf die CO-Aufnahme durch das Nickel hat [183]. Auch anhand der aufgenommenen Röntgendiffraktogramme konnten trotz hoher Beladung und hoher Vorbehandlungstemperaturen (500-700°C) keine separaten Nickelaluminatphasen nachgewiesen werden.

Ferromagnetischen Nickel-Katalysatoren wird in der Literatur ein g-Faktor um 2,2 zugeordnet, z.B. [144]. Bei höheren g-Faktoren geht man davon aus, daß im Festkörper starke dipolare Wechselwirkungen auftreten [184]. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle A 27 zusammengefaßt. Die aufgenommenen Spektren weisen alle sehr breite Resonanzsignale auf, was in der Literatur mit kleineren Trägeroberflächen und steigender Partikelgröße interpretiert wird [185]. Für die untersuchten Proben ergaben sich mit Ausnahme der Probe V1 (2% Nickel, Modifizierung während der Rehydratation) g-Werte über 2,2, was auf starke Wechselwirkungen im Probenkörper und eine Kristallanisotropie schließen läßt [186].

Tab. 9 TPD-Daten ausgewählter nickelhaltiger Trägersysteme

Präparations- methode	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $\theta_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
V	2	233.7 504.6	987.9
V	5	225.6 482.6	1303.6
V	7	230.3 460.9	1389.2
G	4	204.0 314.0 457.0	2684.0
G	8	203.0 300.0 444.0	3186.0
G	12	232.0 305.0 449.0	3835.0

Untersuchungen über die Acidität der Katalysatormuster wurden mittels Temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak bei einer Begasungstemperatur von 373 K vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 und Abb. 15 sowie im Anhang A3 zusammengefaßt.

Der Zusatz von Nickel führt in jedem Fall zu einem Anstieg der Physisorptionskapazität der Katalysatorsysteme, d.h. daß auch die Anzahl der aciden Zentren zugenommen haben muß. Eine Abhängigkeit von der Präparationsmethode wurde von Roßberg [187] nachgewiesen und mit der Blockierung der physisorptionsaktiven Zentren der inneren Oberfläche durch die Zusatzkomponente erklärt. Die TPDA-Profile weisen einen sehr breiten Niedertemperaturpeak auf, der ausschließlich den Anteil an physisorbiertem Ammoniak repräsentiert.

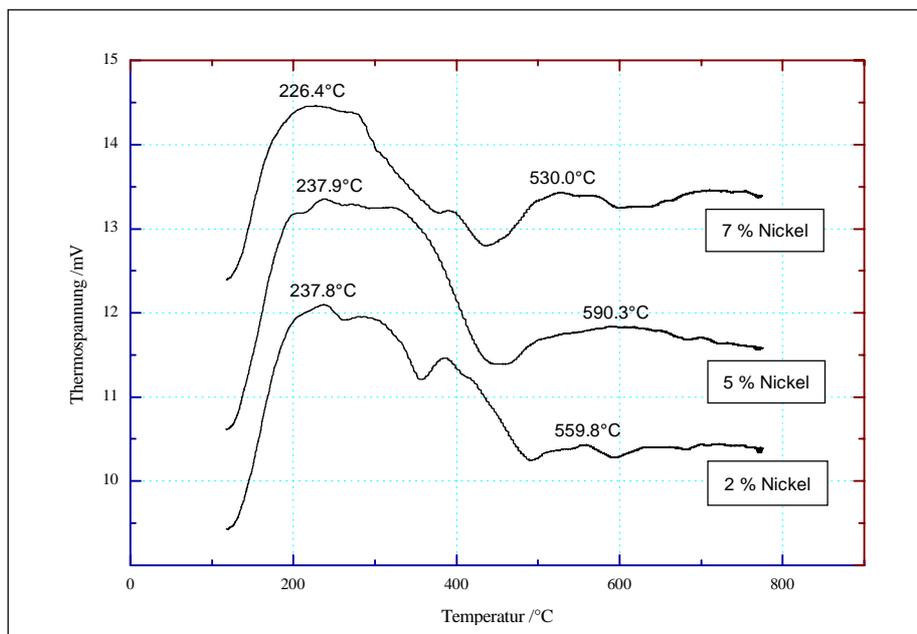


Abb. 15: TPD-Profile nickeldotierter Trägersysteme

### ***Katalytische Untersuchungen***

Aufgrund der hohen Bindungsfestigkeit zum Ethan besitzen Nickelkatalysatoren im Vergleich zu anderen Monometallkatalysatoren eine relativ hohe Hydrolyseaktivität (Ru > Ni > Ir > Re > Pt, vgl. z.B.[188, 189, 190]). Die Reaktionsordnung wird in der Literatur mit 0.9 bis 1.0 angegeben [191, 192]. Um eine Bestimmung der kinetischen Parameter zu ermöglichen, wurden die Messungen im Umsatzbereich von 5-30% durchgeführt. Als vergleichendes Aktivitätsmaß wurde die Temperatur, bei der der Ethanumsatz 10% beträgt (T<sub>10%</sub>) gewählt (vgl. Abschn. 4.2.2.).

Im Ergebnis der Ethanhydrogenolyse zeigt sich ein Einfluß der Präparationsmethode auf die Spaltaktivität der Katalysatoren (vgl. Tab. 10) am deutlichsten bei den Proben mit einer geringen Nickelbeladung, die

Temperatur für einen 10%igen Umsatz ( $\theta_{10\%}$ ) differiert für die verschiedenen Präparationsmethoden jeweils um 100°C. Bei einer höheren Beladung nimmt die Temperatur  $\theta_{10\%}$  bei allen Systemen ab und erreicht bei der höchsten Beladung annähernd gleiche Werte um 300°C; eine Ausnahme bilden die nach Variante 2 hergestellten Systeme. Diese Temperaturabnahme ist mit einem gleichzeitigen Anstieg der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_K$  verbunden, d.h. die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren nimmt mit zunehmender Nickelbeladung zu. Die Aktivierungsenergien der betrachteten Systeme liegen alle im selben Bereich und nehmen mit zunehmender Beladung zu (vgl. Tab. A2).

Insgesamt zeichnen sich alle untersuchten Katalysatoren durch eine gute Spaltaktivität aus, so daß der Einfluß der Präparationsmethode - und damit der Dispersität - als eher gering einzuschätzen ist; die Hydrogenolyseaktivität der Systeme kann aber in starkem Maße durch die Beladung mit Aktivkomponente beeinflußt werden.

Tab. 10 Daten der Ethanhydrogenolyse und der Chemisorptionsmessungen nickelhaltiger Trägersysteme

Präparationsmethode	Nickel-Gehalt Ma%	T (K) bei 10% Umsatz / °C	CO-Aufnahme / $\mu\text{mol Co/g Kat}$
V	2	731.4	35.60
V	5	604.8	46.89
V	7	584.5	46.58
G	4	838.1	12.37
G	8	683.1	11.25
G	12	689.1	15.75
U	4	600.9	20.00
U	8	586.6	30.90
U	12	566.3	48.20

Im Gegensatz zur Ethanhydrogenolyse - die als strukturabhängige Reaktion angesehen wird - gilt die Cyclohexandehydrierung als strukturunabhängig [177, 171, 193, 194, 195, 196, 197], d.h. für die Dehydrierung sind nur einzelne isolierte Oberflächenatome der katalytisch aktiven Komponente ausschlaggebend. Beim Vergleich der Ergebnisse zeigt sich ein Einfluß der unterschiedlichen Präparationsmethoden auf die Aktivität der Katalysatormuster (vgl. Tab. 11), wobei auch hier die eingesetzte Menge an Aktivkomponente eine wesentliche Rolle spielt. Besonders bei hoher Nickelbeladung sind die Aktivitätsunterschiede wesentlich.

Bezieht man außerdem die Größe der Ni-Kristallite ein, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Größe der Nickel-Partikeln für die Spaltaktivität eine untergeordnete Rolle spielt. Die Haupteinflußgröße bei der Cyclohexandehydrierung stellt die Anzahl der katalytisch zugänglichen aktiven Zentren dar bzw. die relative

Konzentration der für die Reaktion günstigen Adsorptionsplätze [198, 199, 200]. Außerdem wird die Spaltaktivität durch den Anteil an spinellartigen Mischoxiden NiO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beeinflusst [182], bei deren Reduktion Ni-NiO-Mischcluster entstehen, die die Dehydrierung begünstigen.

Tab. 11 Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung nickelhaltiger Trägersysteme

Präparations- methode	Nickel-Gehalt Ma%	Umsatz / %			r/CO / μmol·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>
		300°C	305°C	310°C	
V	2	3.65	4.05	4.72	0.071
V	5	14.04	13.65	15.19	0.182
V	7	21.94	23.58	25.64	0.316
G	4	0.90	1.12	1.30	0.056
G	8	2.75	3.09	3.50	0.171
G	12	3.09	3.69	4.16	0.146
U	4	10.44	11.33	12.20	0.353
U	8	13.70	14.85	16.01	0.300
U	12	18.72	19.36	20.35	0.250

### 5.3. Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

Durch den Zusatz von TiO<sub>2</sub> zu Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sollen die positiven Eigenschaften beider Katalysatorsysteme kombiniert werden: die leichte Reduzierbarkeit der TiO<sub>2</sub>-Spezies und die Sinterstabilität des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterials.

Frühere Untersuchungen [142] an mit TiO<sub>2</sub> modifizierten Materialien auf der Basis von thermisch aktiviertem Hydrargillit ergaben bei der Phasenanalyse das Vorliegen einer  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur und einer gut kristallisierten Anatas-Phase. Bei einer geringen Modifizierung bleibt außerdem auch bei höheren Calcinationstemperaturen (bis 900°C) die Plättchen- bzw. Stäbchenstruktur der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase erhalten. Die Bildung der instabilen Anatasphase ist auf die Anwesenheit von Sulfationen bzw. auf den Einbau von SO<sub>3</sub> in die Gitterstruktur zurückzuführen (SO<sub>3</sub> gilt als Umwandlungsverzögerer für die stabile Rutilphase [201]). Mit zunehmendem Gehalt an TiO<sub>2</sub> bricht die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur jedoch bereits bei einer Calcinationstemperatur von 500°C zusammen, die Kristallinität der Anatasphase nimmt außerdem deutlich ab. Nach einer Calcination von über 1400°C liegen im System  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und eine Titanaluminatphase der Zusammensetzung Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> vor. Es ist also davon auszugehen, daß selbst bei einer Modifizierung mit geringen Mengen an TiO<sub>2</sub> nur ein sehr kleiner Anteil davon in die Gitterstruktur des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingebaut wird.

Tab. 12 Ni- und Ti-Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben

Gehalt an Ni / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ti / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ni / Ma-% Tränkung		Gehalt an Ti / Ma-% Rehydratation	
Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.
2	1,61	2	1,99	4	1,61	2	1,99
5	4,05	2	1,99	8	1,76	2	1,99
7	5,27	2	1,99	12	1,72	2	1,99
2	0,98	5	4,99	4	1,53	5	4,99
5	2,30	5	4,98	8	1,91	5	4,99
7	6,58	5	4,98	12	1,98	5	4,99
2	2,00	7	6,98	4	0,15	7	6,90
5	4,69	7	6,99	8	0,89	7	6,90
7	6,53	7	6,98	12	1,06	7	6,90

Vom Träger selbst wird allerdings fast die gesamte angebotene Menge an Ti-Ionen absorbiert, wie aus den AAS-Untersuchungen ersichtlich ist (siehe Tab. 12). Im Gegensatz dazu wird die Aufnahme des Nickel bei der Tränkung beeinflusst: Je höher die aufgenommene Ti-Konzentration, um so geringer wird die aufgenommene Ni-Menge. Drastisch sieht die Nickel-Beladung bei Proben aus, die zwischen Rehydratation und Aufbringung der

Nickel-Komponente bei 300 bzw. 500°C calciniert wurden (F-Proben): die Nickel- Aufnahme bleibt hier konstant bei 0,3 Ma-%, unabhängig davon, wieviel Nickel in der Tränklösung vorgegeben wird oder wieviel Titan bereits vom Träger aufgenommen wurde. Dies läßt darauf schließen, daß entweder nach einer Calcination bei 300°C bereits nur noch geringe Mengen von OH-Gruppen auf dem Träger vorhanden sind oder durch den Promotorzusatz Titan die Wechselwirkungen zwischen den Schichten des Trägers so verstärkt wurden, daß kein Austausch mehr möglich ist.

Die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchungen sind in Tab. 13 dargestellt. Der Einfluß der Titan-Komponente ist sehr deutlich: Eine sehr geringe Beladung führt zunächst zu einer Stabilisierung der Oberfläche, danach sinkt die Größe der BET-Oberflächengröße rapide ab. Diese mit zunehmender Beladung fallende Oberflächengröße wurde auch schon von anderen Autoren [142, 202, 203] beobachtet; sie wird von ihnen auf das Zusetzen der im Träger vorhandenen Poren zurückgeführt. Die Verteilung des TiO<sub>2</sub> auf der Oberfläche des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird als schlecht beschrieben; möglicherweise fungieren beim Fällprozeß abgelagerte Ti-haltige Mikropartikel als Kristallisationszentrum und veranlassen die Bedeckung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit TiO<sub>2</sub> in Form einer „Tower“-Struktur [204]. Die bei einem geringen Anteil an Modifizierungskomponente zunächst beobachtete Vergrößerung der BET-Oberflächengröße ist wahrscheinlich auf die Ablagerung von Anatas auf der Oberfläche des Trägermaterials zurückzuführen [142].

Tab. 13 Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an titanmodifizierten Katalysatorträgern

<b>Titan-Gehalt Ma%</b>	<b>Nickel-Gehalt Ma%</b>	<b>BET-Oberfläche / m<sup>2</sup>/g</b>	<b>Mesoporen-fläche / %</b>
2	—	438.5	81.6
5	—	180.	25.1
7	—	166.0	20.1
2	2	342.0	80.4
2	5	339.2	68.4
2	7	352.0	70.7
5	2	187.4	60.4
5	5	166.0	51.4
5	7	126.2	56.0
7	2	131.8	29.3
7	5	157.4	27.8
7	7	175.0	23.9

Die Präparationsmethode hat auf das Oberflächenverhalten dieses Katalysatorsystems anscheinend keinen Einfluß; auch die Muster, bei denen die Ni-Komponente postsynthetisch aufgebracht wurde, zeigen diese Verringerung der Oberflächengröße (vgl. Tab. A4).

Die DTA-Untersuchung des Systems TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab keinerlei Hinweis auf eine mögliche Phasenumwandlung bis 1000°C. Der endotherme Peak bei niedrigen Temperaturen entspricht der Eliminierung von physisorbiertem Wasser, der Peak bei höheren Temperaturen ist der Dehydratation von Hydroxylgruppen zuzuordnen.

Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion sind in den Tabellen A5, A6 und A7 zusammengefaßt. Für das System TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein Reduktionsmaximum im Temperaturbereich zwischen 650 und 680°C charakteristisch. Dieser Reduktionspeak kann sowohl der Reduktion des TiO<sub>2</sub> zu TiO<sub>1,5</sub> [49] oder verschiedenen nichtstöchiometrischen Titanverbindungen (z.B. Ti-TiO<sub>0,5</sub>, TiO<sub>0,68</sub> - TiO<sub>0,75</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> [205]) als auch der Sulfatreduktion zugeordnet werden [206].

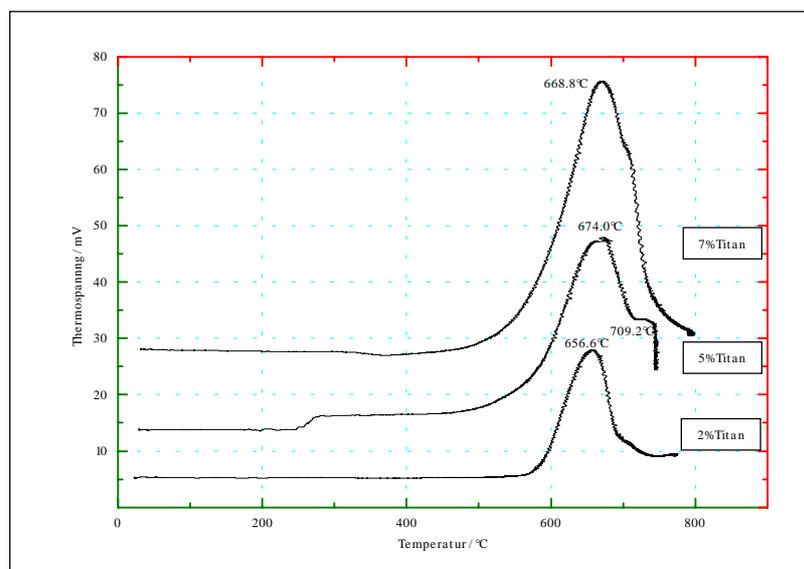


Abb. 16: TPR-Profilen titandotierter Trägersysteme („Eigenreduzierbarkeit“ des Titans)

Mit zunehmender Beladung verschiebt sich das Reduktionsmaximum geringfügig zu höheren Temperaturen, außerdem nimmt der Wasserstoffverbrauch kontinuierlich zu. Es ist also davon auszugehen, daß dieser Reduktionspeak der Reduktion der Ti-Komponente bzw. der Sulfationen entspricht.

Bei einer gleichzeitigen Beladung der Proben mit Nickel und Titan sind zwei scharfe Reduktionspeaks charakteristisch: Ein Niedertemperaturpeak im Bereich zwischen 350 und 450°C und ein deutliches Maximum im Temperaturbereich zwischen 500 und 600°C (vgl. Abb. 16). Die Fläche des Peaks im unteren Temperaturbereich nimmt mit steigendem Nickelgehalt kontinuierlich zu, es ist davon auszugehen, daß dieser Peak der Reduktion der Nickelkomponente entspricht. Mit zunehmendem Titan-Gehalt verschiebt sich dieser Peak immer weiter zu höheren Temperaturen; die Zusatzkomponente Ti beeinflusst also die Reduktion der

Aktivkomponente: Sie erschwert die Reduktion des Nickels. Allerdings nur in Hinblick auf das Maximum des Reduktionspeaks, der Reduktionsgrad wird anscheinend nur wenig vom Titangehalt beeinflusst, die Nickeloberfläche wird durch diesen Zusatz nicht beeinflusst<sup>202</sup>.

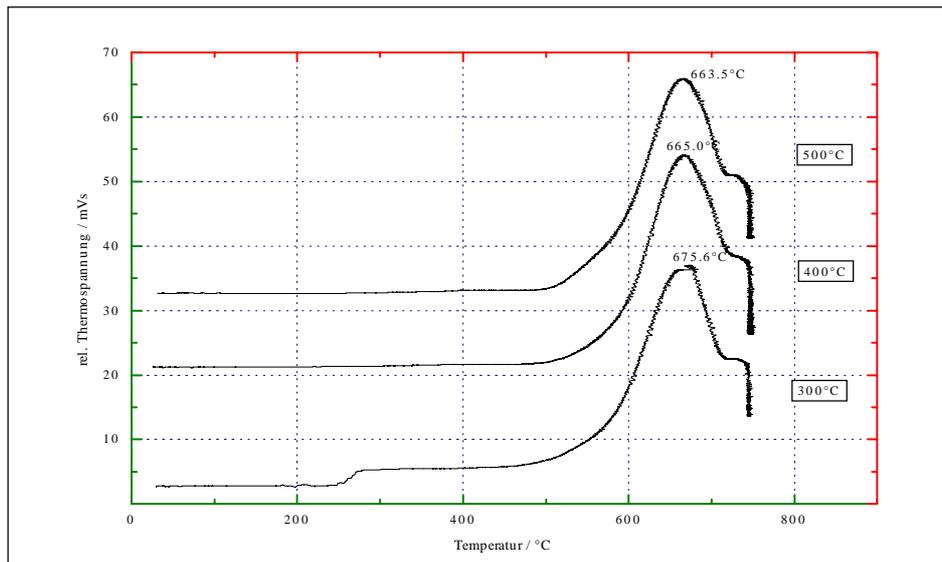


Abb. 17: TPR-Profilen titandotierter Trägersysteme (2 Ma-%) bei unterschiedlichen Calcinationstemperaturen

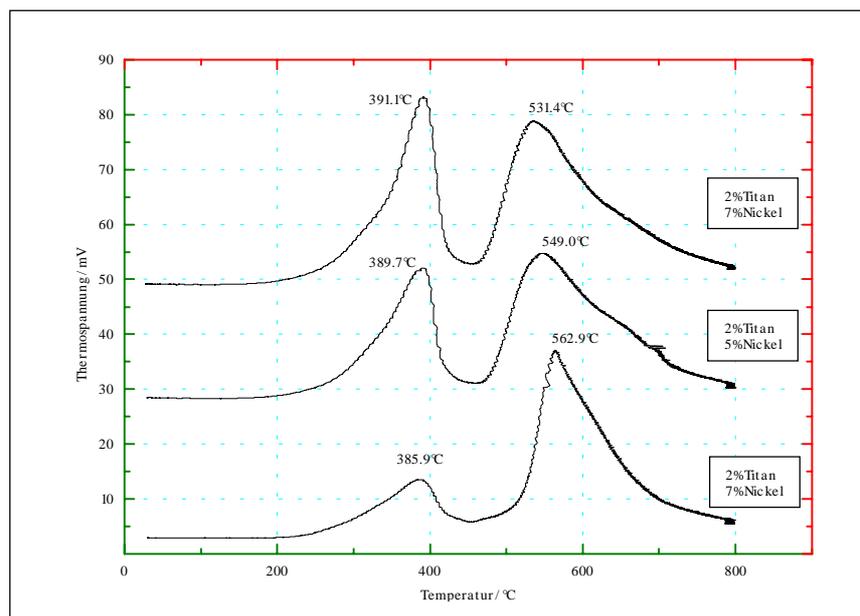


Abb. 18: TPR-Profilen titan- und nickeldotierter Trägersysteme

Der Peak im oberen Temperaturbereich ist weiterhin der Titan- bzw. Sulfatreduktion zuzuordnen. Hier ist eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen auffällig. Die gleichen Effekte lassen sich mit nur sehr geringen Abweichungen auch für die nach anderen Präparationsmethoden hergestellten Systeme nachweisen. Lediglich der Wasserstoffverbrauch der Proben, auf die die Nickelkomponente postsynthetisch aufgebracht wurde, weicht signifikant von den Proben, die während des Syntheseprozesses modifiziert wurden, ab. Aufgrund des geringeren Wasserstoffverbrauches ist davon auszugehen, daß das Nickel nur teilweise reduziert werden kann. Ein Vergleich mit dem System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt, daß der Wasserstoffverbrauch des Systems Ni-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei weitem höher ist, d. h. daß sowohl eine Reduktion des Nickels als auch des Titans stattfinden muß.

Die TPDA-Untersuchungen an diesem System ergeben mit zunehmender Ti-Beladung fallende Desorptionswerte, d. h. daß die Zahl der aciden Zentren abgenommen haben muß (vgl. Tab. 14, sowie Tab. A8, A9 und A10). Desweiteren ist die Desorption bei maximal 500°C abgeschlossen, was auf ausschließlich physisorbiertes Ammoniak hindeutet ( Abb. 18). Dieses Verhalten ist typisch für Katalysatorsysteme mit SMSI-Wechselwirkungen und ist von verschiedenen Autoren für die Systeme Ni-TiO<sub>2</sub> bzw. TiO<sub>2</sub>-Edelmetalle hinreichend untersucht und dokumentiert worden. Der Grund für diese Wechselwirkungen ist in einer direkten Wechselwirkung der Ni-Atome mit den geringerwertigen Ti-Atomen zu sehen [51]. Für das System TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde außerdem von LODDO et al. [203] mittels FTIR-Spektroskopie das völlige Fehlen von Brønstedaciden Zentren nachgewiesen. Trotz dieser Beeinflussung der Desorption durch die Ti-Spezies bleibt das Desorptionsmaximum relativ konstant im Bereich von 200-230°C. Bei einer geringen Beladung mit Ti (2 Ma-%) ist außerdem mit zunehmendem Ni-Gehalt ein geringfügiger Anstieg der Desorptionskapazität zu verzeichnen, der sich jedoch nur auf die während der Synthese modifizierten Systeme erstreckt.

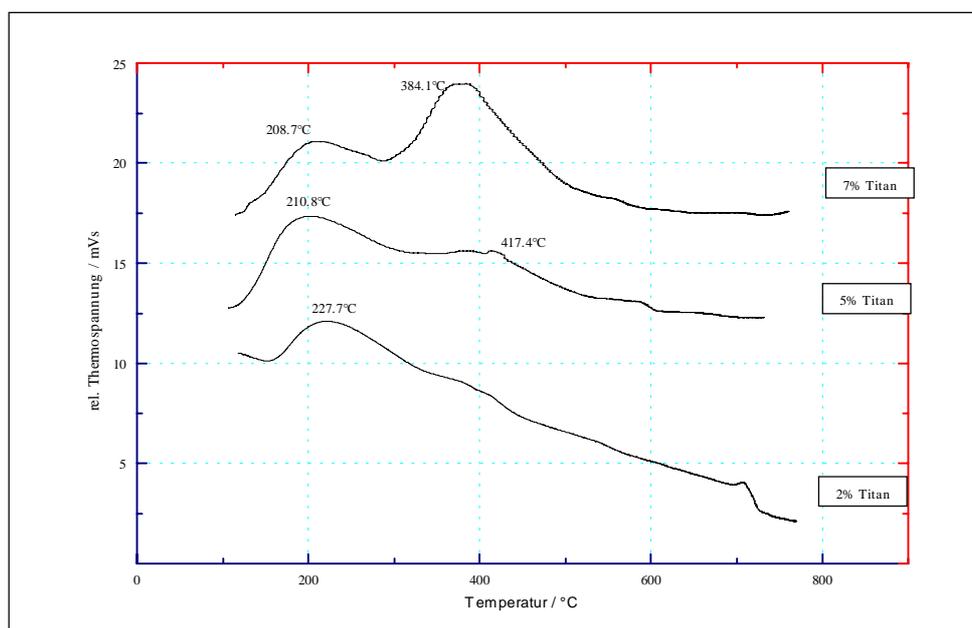


Abb. 19: TPD-Profilen titandotierter Trägersysteme

Die auf postsynthetischem Weg modifizierten Systeme weisen noch geringere Desorptionskapazitäten auf, aber auch hier ist oberhalb 500°C keine Desorption mehr zu verzeichnen.

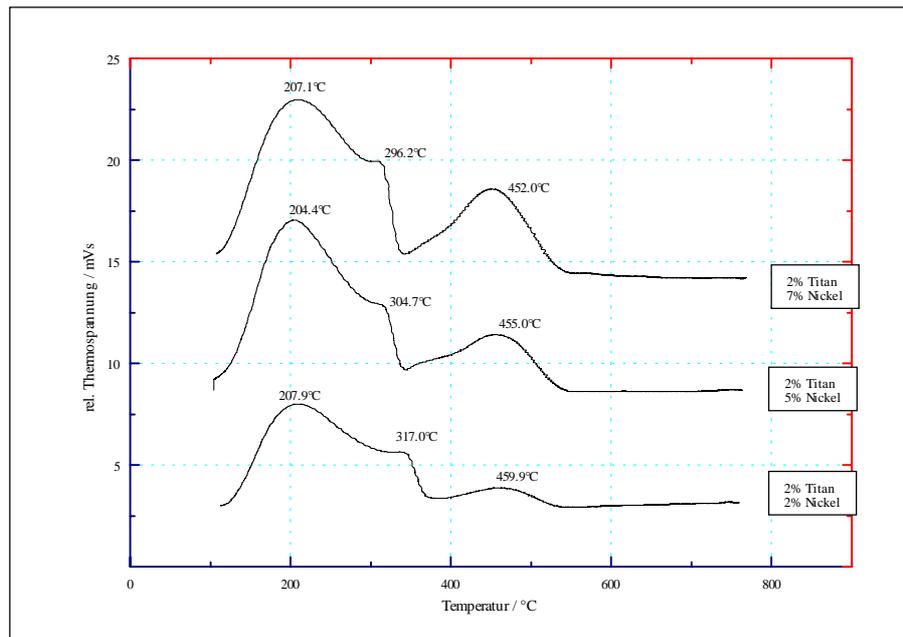


Abb. 20: TPD-Profile titan- und nickeldotierter Trägersysteme

Eine geringfügige Verbesserung der Desorptionsfähigkeit kann bei diesen Systemen durch eine zwischen Rehydratation und Tränkung durchgeführte Calcination erreicht werden. Je höher die Calcinationstemperaturen dabei gewählt werden, desto mehr steigt nach der anschließenden Tränkung mit der Ni-Komponente die Desorptionskapazität (vgl. Tab. A9).

Die Ergebnisse der CO-Chemisorptionsmessungen sind in Tab. 15 sowie A 12 und A13 zusammengefasst. Die ausschließlich mit Titan modifizierten Proben weisen nur eine geringe Chemisorptionskapazität auf. Im Gegensatz dazu konnten an den mit beiden Komponenten modifizierten Systemen ein sehr starkes Anwachsen der CO-Chemisorptionskapazität festgestellt werden; erst bei sehr hohen Beladungen fällt diese hohe Aufnahmefähigkeit wieder rapide. Diese schon von anderen Autoren [41] Steigerung der CO-Adsorptionsfähigkeit wird durch eine starke Wechselwirkung sehr kleiner Ni-Spezies mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger verursacht. Auch die rapide fallende CO-Adsorptionsfähigkeit ab einer bestimmten Bedeckung mit Ti wurde schon von anderen Autoren nachgewiesen [49]. Dieses Absinken der Adsorptionskapazität wird mit der Deaktivierung von Nickel-Oberflächenatomen durch Ti-Atome erklärt (1 Ti-Atom deaktiviert 9 Ni-Oberflächenatome [207, 208]). In Übereinstimmung mit der sinkenden CO-Chemisorptionskapazität steigen die Werte für die Partikelgröße des Nickels stark an.

Insgesamt wird außerdem mit zunehmender Ti-Beladung die Adsorption von schwach gebundenem CO bevorzugt [49], d. h. die Adsorption hat eine geringe Gesamtstärke, was zu einem Anstieg der Aktivität der

Katalysatoren führen sollte. Daß die Katalysatormuster trotzdem eine geringe katalytische Aktivität aufweisen, ist auf die von verschiedenen Autoren [41, 209] beobachtete Abnahme der H<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität zurückzuführen.

Tab. 14 Ergebnisse der TPD-Untersuchungen an ausgewählten titanmodifizierten Katalysatorträgern

Titan-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur-maximum T <sub>max.</sub> in °C	Peakfläche mVs
2	—	227.7	3408.5
5	—	210.8 417.4	2125.7
7	—	208.7 384.1 449.8	1527.5
5	2	233.5 376.6	1770.1
5	5	216.3 333.9	1358.3
5	7	237.9	1284.2
5 <sup>1</sup>	2	210.3 335.9	636.1
5 <sup>1</sup>	5	203.3 346.2	989.8
5 <sup>1</sup>	7	226.0 336.9	919.0
5 <sup>2</sup>	2	206.9 338.6	881.8

Eine andere mögliche Ursache für die hohe Chemisorptionsfähigkeit ist die Bildung von Carbonylspezies (Ni(CO)<sub>x</sub>, x=2,3) an gut dispersen Ni-Partikeln. Aber auch eine Adsorption von CO an partiell reduziertem TiO<sub>2</sub> (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Phase) ist denkbar [55].

Tab.15 CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	V 1	V 2	V 3	V 30	V 31	V32
<b>CO-Chemisorption (µmol CO / g Kat.)</b>	35.6	46.89	46.58	0.4	0.82	1.79

<sup>1</sup> postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente

<sup>2</sup> postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, Calcination zwischen Rehydratation und Tränkung bei 500°

---

### *katalytische Untersuchungen*

Sowohl die durchgeführten Untersuchungen zur Ethanhydrogenolyse als auch die der Cyclohexandehydrierung ergaben für alle untersuchten Katalysatorsysteme entweder keine oder keine signifikanten Umsätze (Cyclohexandehydrierung: Umsatz unter 0.1%). Es ist davon auszugehen, daß Trägereffekte und damit die Veränderung der physikalischen Eigenschaften der reduzierten Nickel-Katalysatoren für den Verlust der Hydrogenolyseaktivität verantwortlich sind. So wurde von ein Abfall der Hydrogenolyseaktivität um den Faktor 10-100 am System Ni-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nachgewiesen [210]. KO et al. [211] beschreiben die Unterdrückung der H<sub>2</sub>-Chemisorption und der Ethanhydrogenolyse als typisches Verhalten für SMSI-Katalysatoren. Als verantwortlich für den Verlust der Chemisorptionseigenschaften wird die „Partikelbegrabung“ nach der Reduktion angesehen, d. h. eine Bildung von Ti-O-Anteilen auf der Oberfläche der Nickelkristallite [55, 212, 213]. Eine weitere Erklärung wurde von KO et al. [210] sowie MURRELL und YATES [47] vorgeschlagen: Aufgrund der veränderten Wechselwirkungen zwischen dem Trägermaterial und dem Nickel entstehen zwischen den koordinativ ungesättigten Zentren des Trägermaterials (Lewisacid Zentren) und dem NiO, das als Zwischenstufe bei der Reduktion gebildet wird, starke Wechselwirkungen, die eine vollständige Reduktion des Ni unmöglich machen.

Wie bei den Untersuchungen zur Ethanhydrogenolyse ließ sich auch bei den Untersuchungen zur Cyclohexandehydrierung keine signifikante katalytische Aktivität nachweisen. Aufgrund des hohen Wasserstoffsorptionsvermögens des Systems wäre eine gute Dehydrieraktivität der Ni-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zu erwarten gewesen. Da bei dieser Reaktion die Desorption des Benzens als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird, ist möglicherweise eine Konkurrenzadsorption zwischen Wasserstoff und Cyclohexan die Ursache für die verschwindend geringe Aktivität bei dieser Reaktion. Außerdem werden durch SMSI-Katalysatoren auch die Adsorptionswärmen bzw. die scheinbaren Aktivierungsenergien der ablaufenden Reaktionen verändert [49].

## 5.4. Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Das System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann als zweifach funktionelles Katalysatorsystem angesehen werden: Mit einer aciden Funktion, die vorwiegend durch die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase hervorgerufen wird, und einer dehydrierenden Funktion, die auf den Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil zurückzuführen ist. Die acide Phase des Katalysatorsystems fungiert dabei als aktives Zentrum für Isomerisierungs- und Crackreaktionen, die über Carboniumionen-Zwischenstufen ablaufen, wogegen die dehydrierende Funktion Hydrierungen, Dehydrierungen sowie Aromatisierungen katalysiert [214].

Die Eigenschaften dieses Systems werden vor allem durch die Art der Präparation beeinflusst. So findet man bei durch Tränkung hergestellten Katalysatorsystemen die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase vorwiegend auf der Oberfläche des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterials, während bei der gleichzeitigen Fällung beider Komponenten Katalysatoren entstehen, die aus unterschiedlichen Kombinationen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalliten sowie festen Lösungen beider Oxide zusammengesetzt sind [214].

Tab. 15 Ni- und Cr- Gehalte der Proben

Gehalt an Ni / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Cr / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ni / Ma-% Tränkung		Gehalt an Cr / Ma-% Rehydratation	
Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.	Vorgabe	Berechn.	Vorgabe	berechn.
2	2,00	2	1,75	4	0,02	2	1,96
5	4,90	2	1,73	8	0,87	2	1,96
7	6,79	2	1,79	12	0,05	2	1,96
2	2,00	5	4,67	4	0,25	5	4,97
5	5,00	5	4,65	8	0,8	5	4,97
7	6,91	5	4,60	12	0,53	5	4,97
2	1,89	7	6,16	4	0,10	7	6,15
5	4,99	7	6,16	8	0,70	7	6,15
7	6,57	7	6,10	12	1,00	7	6,15

Beim gleichzeitigen Einbau der Promotorkomponente Chrom und der Aktivkomponente Nickel beeinflussen sich beide Zusätze offenbar nur wenig, sowohl Nickel als auch Chrom werden fast vollständig vom Träger absorbiert (vgl. Tab. 15). Wird die Aktivkomponente dagegen erst postsynthetisch aufgetragen, wird nur sehr wenig davon vom Träger aufgenommen. Diese aufgenommene Menge an Aktivkomponente wird außerdem durch die in der Tränklösung vorgelegte Konzentration beeinflusst, nicht aber durch die bereits vom Träger aufgenommene Menge an der Promotorkomponente Chrom.

Die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung (Tab. 16 und A13) zeigen am System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen starken Abfall der BET-Oberflächengrößen und eine gleichzeitige Abnahme des Mesoporenanteils im System. Die starke Verringerung der Oberfläche ist möglicherweise mit der Bildung von verschiedenen Chrom (III)-Hydrolyseprodukten in wässriger Lösung zu erklären. Die Hydrolyse führt letztendlich zur Bildung von Kolloiden, die während des Rehydratationsprozesses zunächst koordinativ angelagert werden und anschließend in das Gitter eingebaut werden können.

Tab. 16 Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an chrommodifizierten Katalysatorträgern

Chrom-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
2	—	170.4	40.1
5	—	128.2	23.3
7	—	99.7	14.3
2	2	154.2	21.1
2	5	107.6	21.7
2	7	88.52	18.4
5	2	137.8	15.4
5	5	115.9	15.0
5	7	108.7	13.9
7	2	146.3	14.9
7	5	119.3	14.7
7	7	105.5	15.0

Eine nochmalige Verkleinerung dieser Oberfläche ist mit der Zugabe der Nickel-Komponenten (während der Rehydratation) zu beobachten. Mit zunehmendem Ni-Gehalt ist - bei gleichbleibendem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt - auch wieder ein geringfügiger Anstieg der Oberflächengrößen zu beobachten, wohingegen der Mesoporenanteil des Systems fast unverändert bleibt.

Im Gegensatz dazu vergrößert sich bei den Proben, bei denen die Ni-Komponente postsynthetisch aufgebracht wurde, ab einen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 5 Ma-% die Oberfläche wieder um ca. 50 m<sup>2</sup> (im Vergleich zum entsprechenden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System). Dieser Anstieg scheint allerdings relativ unabhängig von der Menge des aufgetränkten Nickels zu sein, was darauf schließen lässt, dass die Nickel-Komponente lediglich auf der

Oberfläche angelagert wird. Auch der bei diesen Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial fast unveränderte Anteil an Mesoporen läßt darauf schließen, das möglicherweise kein Einbau des Nickels in das System erfolgt.

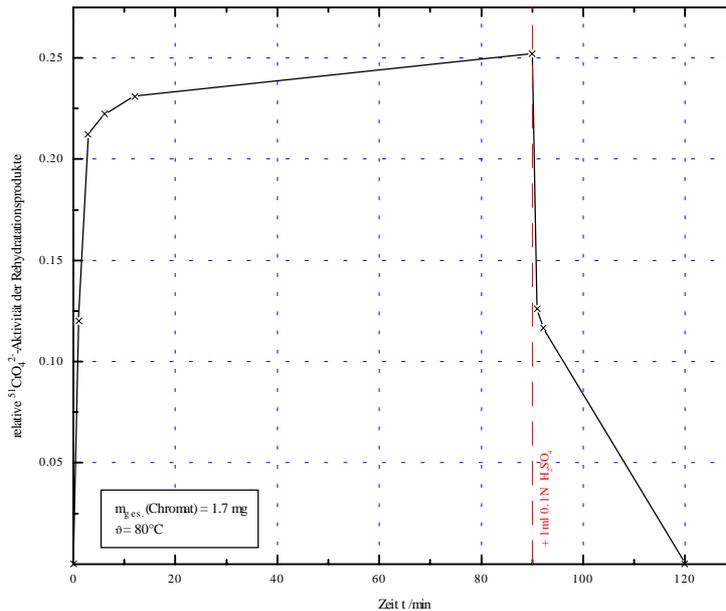


Abb. 21: Desorptionsverhalten von  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  bei Anwesenheit eines Überschusses an inaktiven Chromat-Ionen

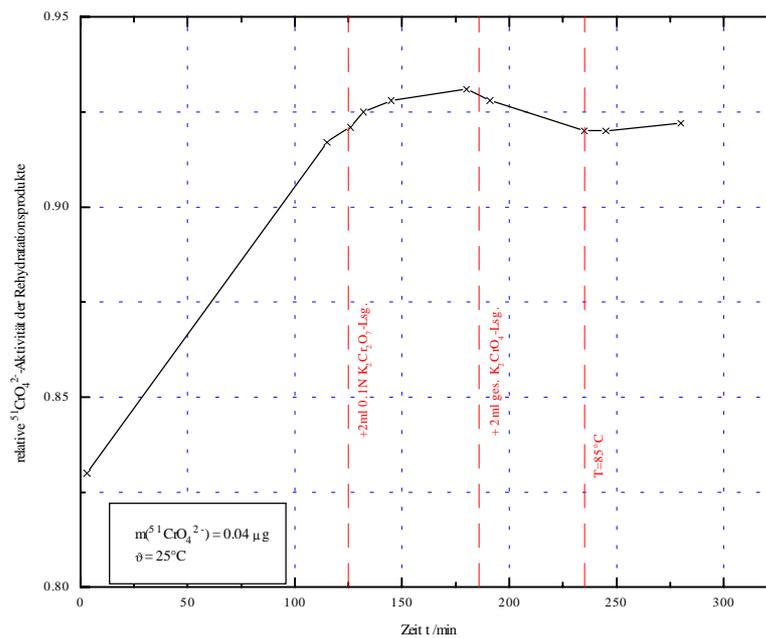


Abb.22: Adsorption von  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  und Desorption von  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  durch Änderung des pH-Wertes

Die Ergebnisse der radiochemischen Untersuchungen bestätigen die Annahme, daß die Chrom(III)-Ionen zumindest teilweise in das sich ausbildende Böhmitgitter eingebaut werden. So werden zwar <sup>51</sup>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen im Verlauf der Rehydratation von thermisch aktivierten Hydrargillit lediglich oberflächlich adsorbiert und nicht in das sich ausbildende Böhmitgitter eingebaut (vgl. Abb. 21 und 22), Untersuchung der Adsorption mit Cr<sup>3+</sup>-Ionen zeigen dagegen andere Resultate: Auch hier erfolgt zunächst eine Adsorption der Cr<sup>3+</sup>-Hydrolyseprodukte (Cr(OH)<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cr(OH)<sub>3</sub>) an der Phasengrenze .

Ein Teil der Chrom(III)-Spezies wird dann in das neue Gitter eingebaut, da in diesem Fall nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure keine vollständige Desorption des zuvor aufgenommenen Cr<sup>3+</sup> erfolgt (vgl. Abb.23).

Die Wasserstoffionenkonzentration hat außerdem einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Kokristallisation des Cr<sup>3+</sup> in das sich ausbildende Böhmitgitter, da die hydrolytische Adsorption der Cr<sup>3+</sup>-Ionen zu Beginn eine große Rolle spielt. Das bedeutet, daß die entsprechende Cr<sup>3+</sup> Menge, die letztendlich in das Katalysatorgitter eingebaut wird im wesentlichen durch die protolytischen Gleichgewichte des Cr<sup>3+</sup> und damit durch die jeweiligen experimentellen Bedingungen bestimmt wird.

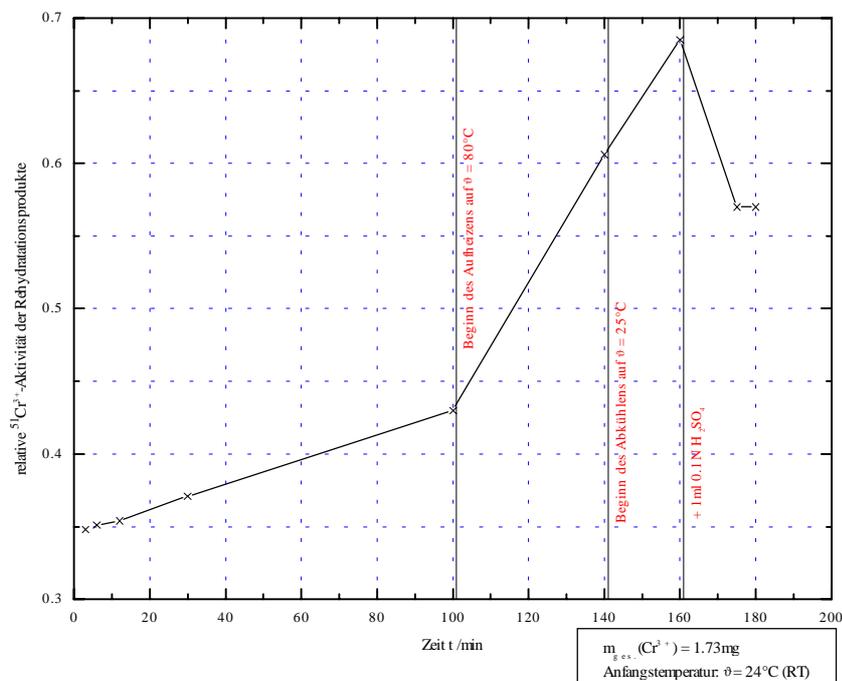


Abb.23: Adsorptionsverhalten von Cr<sup>3+</sup> an  $\alpha$ -AlO(OH) bei Temperaturerhöhung und Änderung des pH-Wertes

Die Auswertung der DTA-Untersuchungen zeigen beim Vergleich mit dem rehydratisierten Produkt geringfügige Abweichungen (Abb. 24): Zunächst findet auch hier wieder die Abspaltung von physisobiertem Wasser und die Dehydratisierung von Hydroxylgruppen ihren Ausdruck in den zwei endothermen Peaks bei 169.1°C bzw. 286.0°C. Der zusätzliche Peak bei 823.2°C deutet auf eine Phasenumwandlung hin, möglicherweise einen Modifikationswechsel vom Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aber auch die Dehydratisierung der auf dem Träger vorliegenden hydratisierten Chromspezies [215, 216] (monomer: CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dimer: Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) in

sogenannte Cr(IV)Oxospezies mit vorzugsweise tetraedrischer Koordination des Cr<sup>6+</sup>-Kations [217, 218] ist denkbar. Nach der Dehydratisierung liegt das Chromoxid an der Oberfläche als polymere Spezies vor.

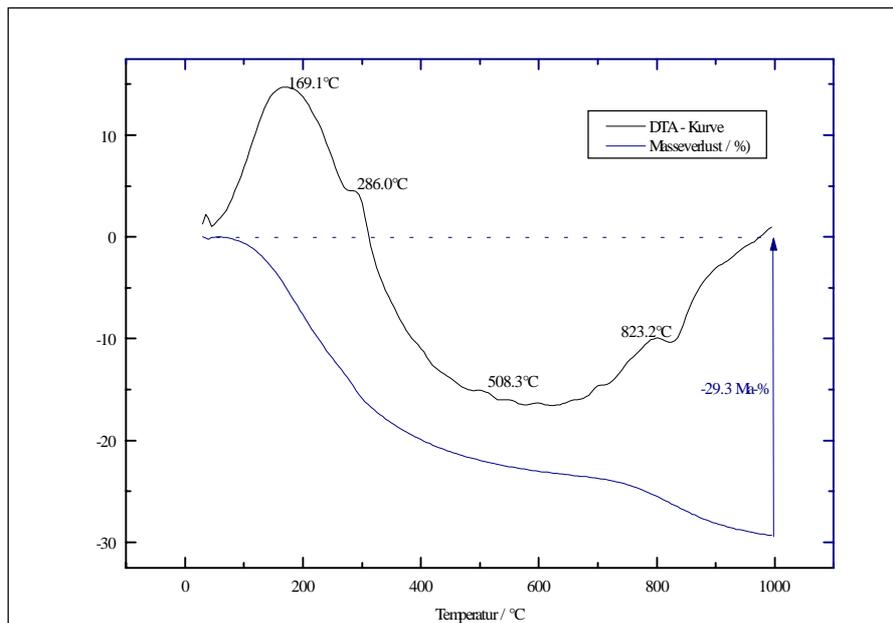


Abb. 24: DTA-Profil des chrommodifizierten Trägermaterials

Untersuchungen von Fouad et al. [219] zur Temperaturprogrammierten Reduktion von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben die Existenz von Oberflächenchromaten in stabilen und instabilen Strukturen ergeben. Dabei ist die instabile Struktur bei niedrigeren Temperaturen (300-350°C) reduzierbar, während die stabile Struktur bis zu einer Temperatur von ca. 800°C nicht reduziert wird.

Auf einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger aufgebracht Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bzw. die hochvalenten Cr-Spezies) hingegen wird vor einer reduktiven Zersetzung (bis 550°C) stabilisiert [219, 220], da die meisten der auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger vorkommenden Chromat-Spezies direkt mit dem Träger verankert sind.

Die Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Reduktion sind in Tab. A14 und A13 zusammengefasst. Bei den ausschließlich mit Chrom modifizierten Systemen ist ein einzelner scharfer Peak im Temperaturbereich von 555°C bis 570°C charakteristisch (Abb. 25). Dieser Peak verschiebt sich mit zunehmender Chrombelastung geringfügig zu höheren Temperaturen.

Die mit beiden Komponenten während der Rehydratation modifizierten Systeme (Abb. 26) wiesen nur eine geringfügige Veränderung der TPR-Profile auf: Es ist auch hier nur ein einzelner scharfer Reduktionspeak im Temperaturbereich von 530°C bis 560°C nachweisbar, d.h. durch den Nickel-Zusatz wird das Reduktionsmaximum der Chromspezies zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Es sind in diesem System keine charakteristischen Nickel-Reduktionspeaks zu erkennen. Die Reduktion der Ni-Komponente wird also unterbunden oder es findet eine gleichzeitige Reduktion beider Komponenten statt. Da allerdings die gemessenen Peakflächen der mit beiden Komponenten modifizierten Systeme von denen der nur mit Chrom

veränderten Träger abweichen, kann man davon ausgehen, daß eine gleichzeitige Reduktion beider Komponenten stattfinden muß. Eine solche Koreduktion wurde bereits von ENGELS et al. [221] und GRÜNERT [222] am System Platin-Chrom bzw. am System Pt-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet. Bei den postsynthetisch mit Nickel modifizierten Systemen sind fast die gleichen Ergebnisse zu beobachten. Lediglich das Maximum des Reduktionspeaks ist noch weiter zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei einigen Mustern ist außerdem ein zweiter Reduktionspeak um 380°C beobachtbar, was auf eine getrennte Nickel- und Chromreduktion schließen läßt. Da sich ansonsten beide Komponenten bei der Reduktion gegenseitig beeinflussen, deutet dieses unabhängige Reduktionsverhalten darauf hin, das Nickel und Chrom auf dem Trägermaterial keinen Kontakt haben [61].

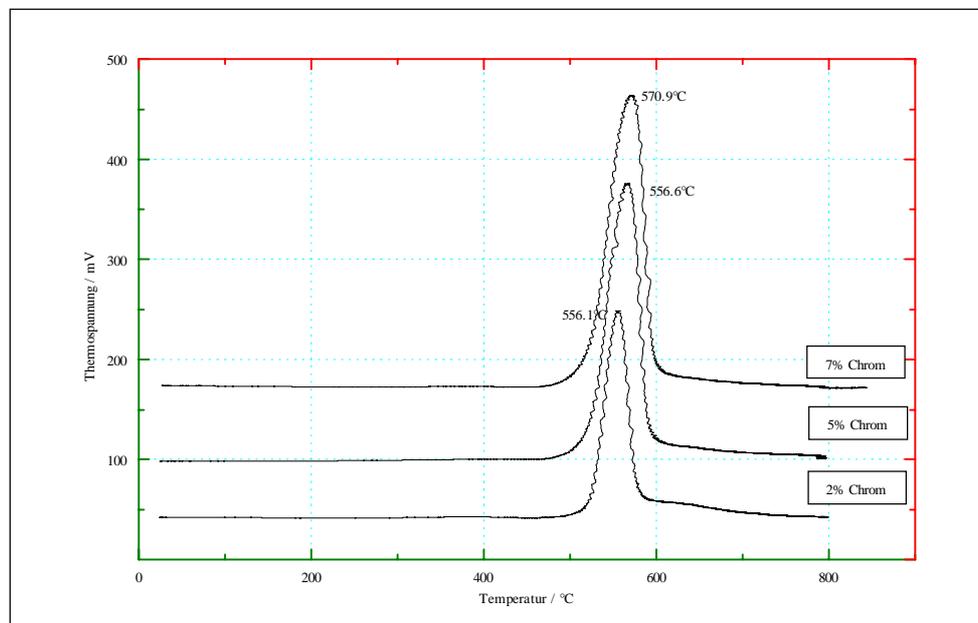


Abb. 25: TPR-Profile chromdotierter Trägersysteme („Eigenreduzierbarkeit“ des Chroms)

Nach Burwell et al. [223] ist die Chemisorption von Ammoniak an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine „heterolytische Ligandenverdrängungsreaktion“, die mit einem Wechsel von Kationen-Anionen-Paaren verbunden ist. Die Adsorption erfolgt bei diesem System an den lewisacidischen Zentren, bei Raumtemperatur erfolgt eine Koordination an den Cr<sup>3+</sup>-Zentren. Es wird davon ausgegangen, daß bei Raumtemperatur zwei koordinativ gebundene Spezies vorliegen, je nach Aciditätsstärke des Cr<sup>3+</sup>-Zentrums, an das das Molekül gebunden ist. Bei der Desorption wird bis ungefähr 100°C zunächst die schwach gebundene Spezies desorbiert; das an den stark sauren Zentren koordinierte Ammoniak wird im Temperaturbereich zwischen 200 und 300°C desorbiert. Als Adsorptionszentrum für das Ammoniakmolekül wird ein Chrom-Sauerstoff-Ionenpaar [224] vorgeschlagen, das durch die Dehydroxylierung der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche und die Formierung koordinativ ungesättigter Ionen gebildet wird.

Die Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak für das System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat ihr Maximum bei ca. 200°C (Abb. 27), man kann also davon ausgehen, daß es sich um an stark aciden Zentren koordiniertes Ammoniak handelt. Bei dem bei höheren Temperaturen abgegebenen Ammoniak handelt es sich um an Nickel-Zentren koordiniertes NH<sub>3</sub>. Vom System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mit zunehmender Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beladung auch entsprechend mehr Ammoniak desorbiert (Tab. A16).

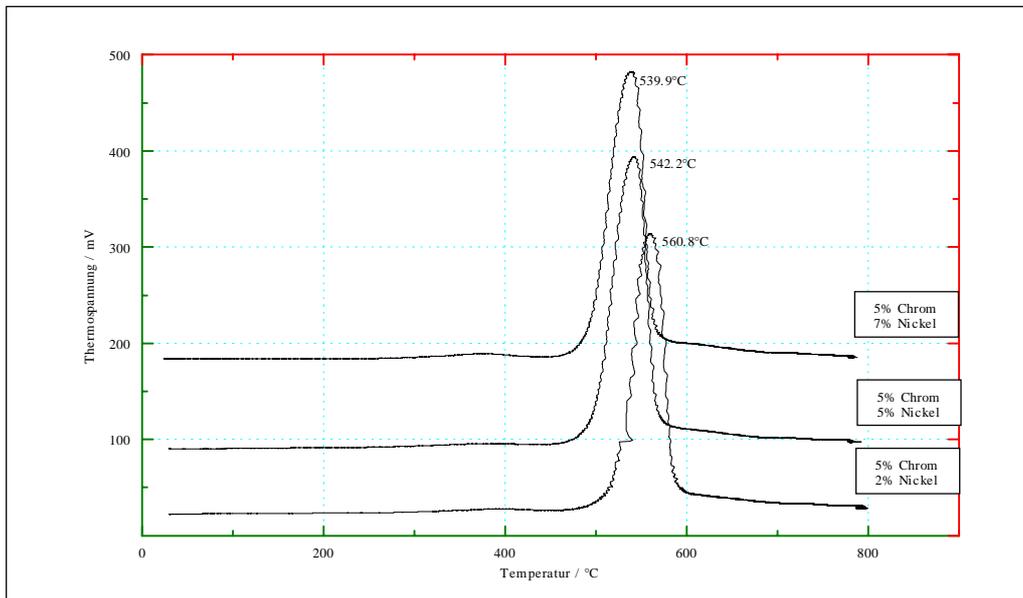


Abb. 26: TPR-Profile chrom- und nickeldotierter Trägersysteme

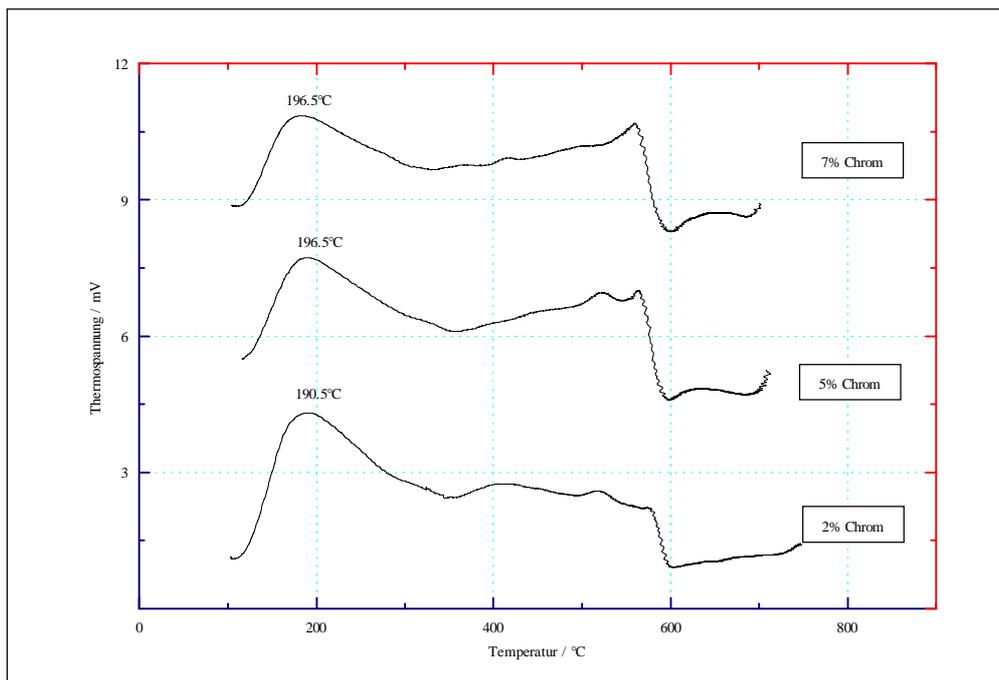


Abb. 27: TPD-Profile chromdotierter Trägersysteme

Ein Zusatz von Nickel zum mit wenig Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifizierten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System bewirkt zunächst einen Anstieg der Menge an desorbiertem NH<sub>3</sub>, bei Nickel-Konzentrationen über 5 Ma-% kehrt sich dieser Effekt allerdings wieder um (Abb. 28).

Bei Ni-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen mit höherem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt (5 Ma-% bzw. 7 Ma-%) ist die desorbierte Ammoniakmenge sogar wieder geringer als beim System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mit zunehmender Nickel-Beladung wird diese Menge noch geringer.

Entweder verringert sich also die vom System adsorbierte Menge an NH<sub>3</sub> durch eine Veränderung der aciden Zentren des Systems (bedingt durch z. B. die verschiedenen Oberflächeneigenschaften von kristallinem und amorphem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [225]) oder die Desorption wird durch zu fest gebundenes Ammoniak erschwert bzw. unterbunden.

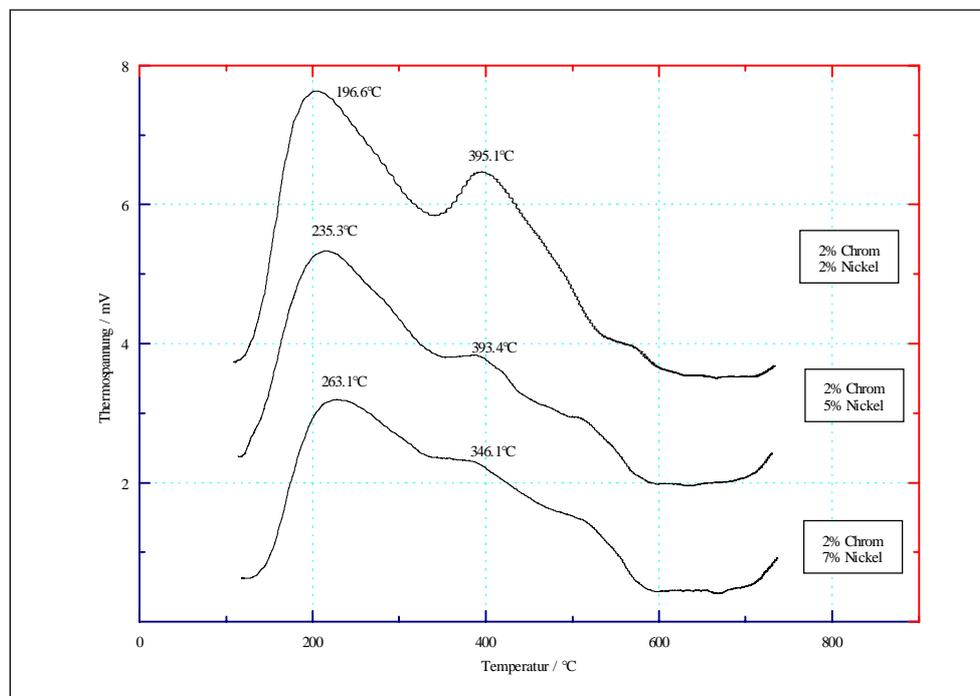


Abb. 28: TPD-Profil chrom- und nickeldotierter Trägersysteme

Bei den postsynthetisch mit Nickel modifizierten Systemen ist die Menge an desorbiertem Ammoniak bei allen Proben - sowohl im Vergleich zum System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch zu den entsprechenden während der Rehydratation modifizierten Proben - deutlich geringer ( vgl. Tab. A17). Auch hier hat die Beladung mit Nickel bei den mit 5 bzw. 7 Ma-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beladenen Trägern einen nochmaligen Rückgang der desorbierten NH<sub>3</sub>-Menge zur Folge.

Die Ergebnisse der CO-Chemisorptionsmessungen sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengefasst. Insgesamt ist die Chemisorptionskapazität des Systems Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eher als gering einzuschätzen, die Werte liegen weit unter denen des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tab.17 Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	V 1	V 2	V 3	V 40	V 41	V42
CO-Chemisorption (μmol CO / g Kat.)	35.6	46.89	46.58	3.85	7.43	10.73

Tab.18 CO-Chemisorptionsergebnisse des Systems Ni-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	V401	V402	V 403	V 411	V 412	V 413	V 421	V422	V423
CO-Chemisorption (μmol CO / g Kat.)	30.52	7.70	6.64	11.26	13.94	14.09	14.81	24.46	16.56
F-Wert	0.896	0.092	0.057	0.330	0.164	0.120	0.460	0.288	0.148
d/nm	1.13	10.97	17.63	3.06	6.18	8.46	2.20	3.52	6.84

### *katalytische Untersuchungen*

Analog zum System TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war auch beim System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine Aktivität bei den untersuchten katalytischen Tests zu verzeichnen. Auch ein Zusatz der Aktivkomponente Nickel zu diesem System führte in diesem Fall nicht zu einem Aktivitätsanstieg der Katalysatormuster. Der Aktivitätsverlust wurde schon von anderen Autoren beobachtet. So konnte von Toufar [226] an Pt/H-CrZSM-5-Katalysatoren eine Verringerung der hydrogenolytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen zugunsten einer Aktivitätssteigerung bei der Hexanisomerisierung und der Heptanaromatisierung nachgewiesen werden. Auch Untersuchungen an Ni-Cr-Al-Systemen [63] ergaben bei höheren Gehalten an Chrom eine Aktivitätsverringerng bei der Cyclohexandehydrierung, die auf die Anwesenheit von Al<sup>0</sup> zurückgeführt wird.

Die völlige Deaktivierung der getesteten Katalysatoren wird durch das Zusammenwirken verschiedener Faktoren hervorgerufen. Zum einen führt der hohe Anteil an Hydroxylgruppen zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit [227], zum anderen verursacht auch die verringerte Anzahl der aciden Zentren eine Aktivitätsabnahme [226]. Außerdem kann die Zugänglichkeit der vorhandenen Brønstedaciden Zentren für die Substrate durch an der Kristallitoberfläche angelagerte Oxidspezies blockiert sein. Nach Fouad et al. [228] sind für die katalytische Aktivität Oberflächenchromate, die die Ausbildung von Cr<sup>6+</sup>/Cr<sup>3+</sup>-Redoxpaaren erlauben, verantwortlich. Die Unterdrückung der katalytischen Aktivität könnte ihre Ursache also auch in einer Blockierung der Bildung dieser Redoxpaare haben.

Da die Cyclohexandehydrierung als von Struktur und Oberflächenmodifizierung unabhängige Reaktion betrachtet wird, ist in diesem Falle also die Blockierung der aktiven Zentren durch den Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz die favorisierte Erklärung für den Aktivitätsverlust der Katalysatormuster.

Im Fall der Ethanhydrogenolyse ist der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt die Spaltung der C-C-Bindung (z. B. [229] ), der durch den Zusatz von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System anscheinend völlig unterdrückt wird.

## 5.5. Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>

Der Einbau der Promotorkomponente Molybdän zeigt im wesentlichen den gleichen stabilisierenden Einfluß auf das Böhmitgitter wie die in den Kapiteln beschriebenen Komponenten Nickel, Yttrium und Cer. Auch bei dieser Zusatzkomponente bleiben die Werte für die BET-Oberflächen trotz hoher Beladung mit Molybdän und Nickel relativ konstant. Auch hier kann man davon ausgehen, daß zumindest ein Teil des MoO<sub>3</sub> in die Zwischengitterschichten des Aluminiumoxidgitters eingebaut wird.

Tab.19 Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an molybdänmodifizierten Katalysatorträgern

Molybdän-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
2	—	333.1	100.0
5	—	287.2	100.0
7	—	376.8	100.0
2	2	429.8	100.0
2	5	375.9	64.4
2	7	396.9	53.0
5	2	414.0	100.0
5	5	393.8	74.4
5	7	350.0	63.6
7	2	392.3	100.0
7	5	352.7	78.1
7	7	324.0	78.8

Interessant ist an diesem System die Verteilung von Mikro- und Mesoporen: Während in den Systemen MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und bei den mit 2 Ma-% Nickel beladenen Proben überhaupt keine Mikroporen nachgewiesen werden konnten, waren diese bei höheren Ni - Gehalten sehr wohl vorhanden.

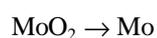
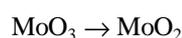
Der Einfluß der Zusatzkomponente Molybdän auf die Aufnahmefähigkeit gegenüber der Aktivkomponente ist auch bei diesem System bei den während der Rehydratation modifizierten Proben gering, bei den

postsynthetisch mit Nickel beladenen Mustern dagegen ist ein deutlicher Rückgang der Aufnahmefähigkeit zu erkennen (Tab. 20).

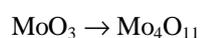
Tab. 20 Ni- und Mo-Gehalte der Proben

Gehalt an Ni / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Mo / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ni / Ma-% Tränkung		Gehalt an Mo / Ma-% Rehydratation	
Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.	Vorgabe	Berechn.	Vorgabe	berechn.
2	1,99	2	1,97	4	2,08	2	1,98
5	4,78	2	1,93	8	2,78	2	1,98
7	6,73	2	1,92	12	3,56	2	1,98
2	1,99	5	4,26	4	1,96	5	4,86
5	4,98	5	4,67	8	3,69	5	4,86
7	6,79	5	4,93	12	4,25	5	4,86
2	1,99	7	6,85	4	2,13	7	6,79
5	4,14	7	6,86	8	3,58	7	6,79
7	6,84	7	6,90	12	3,57	7	6,79

Die Reduktion von MoO<sub>3</sub> erfolgt in zwei Stufen [230]:



Der erste Reduktionsschritt kann - je nach den gewählten Reduktionsbedingungen - über eine Zwischenstufe verlaufen [231]:



Die molybdänhaltigen Träger weisen insgesamt eine Eigenreduzierbarkeit auf, die mit der des cermodifizierten Systems vergleichbar ist. Charakteristisch für dieses System sind die zwei auftretenden Reduktionspeaks (vgl. Abb.29).

Die Reduktion der MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorträger beginnt bei ca. 350°C und ist erst bei ungefähr 1050°C beendet [232]. Das Temperaturmaximum des Tieftemperaturpeaks liegt für die MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zwischen 360 und 390°C und verschiebt sich mit zunehmender Mo-Beladung zu niedrigeren Temperaturen (siehe Tab. A18). Wie schon von anderen Autoren [233] beschrieben, verschiebt sich mit zunehmendem Gehalt

an MoO<sub>3</sub> die Intensität des Tieftemperaturpeaks zugunsten der des Hochtemperaturpeaks. Diese Effekte werden auf eine zunehmende Aggregation der Mo-O-Spezies zurückgeführt [92, 234, 235].

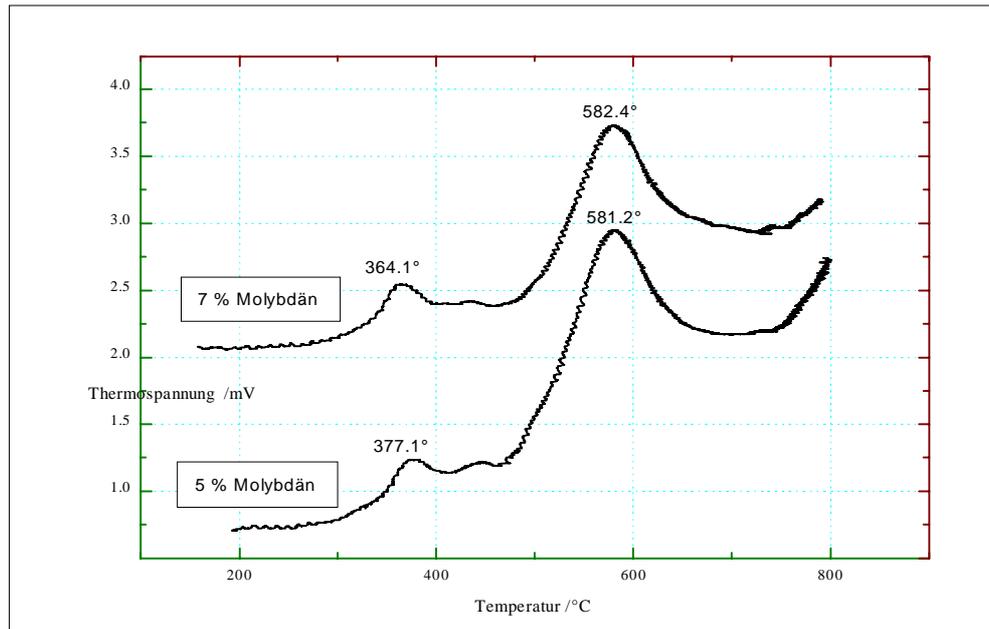


Abb.29: TPR-Profile molybdändotierter Trägersysteme (Eigenreduzierbarkeit des Molybdäns)

Für die mit Nickel und Molybdän modifizierten Systeme liegt das Maximum des Tieftemperaturpeaks zwischen 350 und 470°C, in Abhängigkeit vom Gehalt an beiden Komponenten. Dieser Peak wird in der Literatur ausschließlich der Reduktion des Nickels zugeordnet [236].

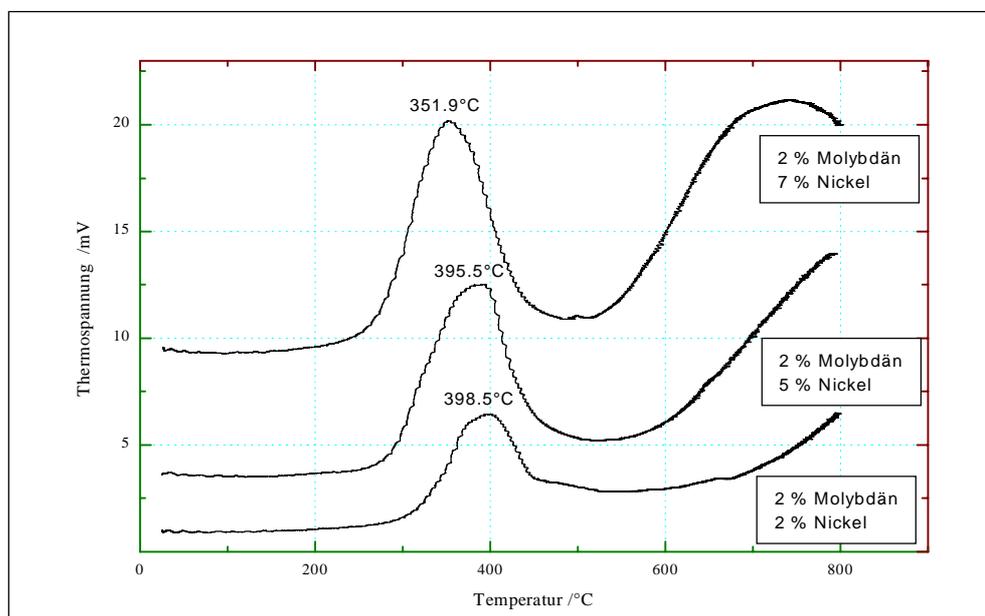
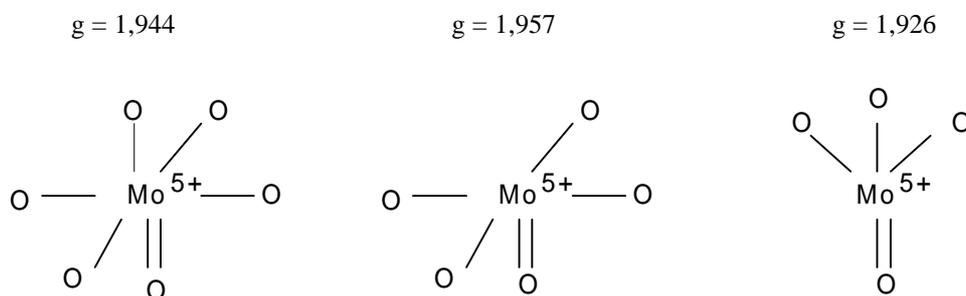


Abb.30: TPR-Profile molybdän- und nickeldotierter Trägersysteme

Der Hochtemperaturpeak konnte aufgrund der apparativen Limitierung hier nicht vollständig erfaßt werden. Das Maximum dieses Peaks liegt nach Angaben von NAG et al. [232] bei ungefähr 800°C; seine Fläche ist sowohl vom Nickel- als auch vom Molybdän-Gehalt der Proben abhängig. Dieser Peak wird der Reduktion des Molybdäns zugeschrieben.

Daß trotzdem eine Abhängigkeit der Peakfläche vom Gehalt an Nickel erkennbar ist, liegt darin begründet, daß die Reduktion des Molybdäns durch die Anwesenheit von Nickel begünstigt wird [61], bzw. ein Teil der Ni-Ionen in Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren leichter reduzierbar als in molybdänfreien Katalysatoren ist [237, 238]. Insbesondere gebildetes Ni-Molybdat verhält sich gegenüber Wasserstoff reaktiver und ist somit leichter reduzierbar als reines MoO<sub>3</sub> [239]. Der Grund hierfür liegt in der leichteren Adsorbierbarkeit und Dissoziierbarkeit des Wasserstoffs an den Nickel-Zentren. Man geht außerdem davon aus, daß die Feinstruktur des Tieftemperaturpeaks für den betrachteten Katalysator charakteristisch ist und Aufschlüsse über seine Dispersität sowie die Anwesenheit verschiedener oxidischer Spezies auf der Oberfläche zuläßt. Bei einer geringen Beladung mit Molybdän ( $\leq 3$  Ma-% Mo) sind starke Wechselwirkungen des Molybdäns mit dem Träger nachweisbar, das Molybdän bildet eine hochdisperse Phase, die wahrscheinlich aus monomeren Spezies mit tetraedrischer Symmetrie gebildet wird. Die Reduktion wird dadurch behindert [90, 240]. Bei einer mittleren Beladung mit Molybdän (bis 12 bzw. 15 Ma-% Mo) liegt dieses bis zur Monoschichtbedeckung als disperse Phase vor. Die Formierung von Mo-O-Mo-Bindungen führt mit zunehmender Beladung zur Ausbildung von polymeren Struktur mit oktaedrischer Symmetrie [90], d.h. die Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial werden geringer. Aufgrund dieser geringeren Wechselwirkungen bzw. der gebildeten polymeren Strukturen wird die Reduzierbarkeit der Molybdän-Komponente erhöht. Bei der Reduktion werden oktaedrisch koordinierte W<sup>6+</sup>-Ionen zu W<sup>4+</sup> reduziert, tetraedrisch koordiniertes W<sup>6+</sup> dagegen ausschließlich zu W<sup>5+</sup> [241]. Erhöht sich die Beladung mit Molybdän über die Monoschichtbedeckung ( ab ca.15 Ma-%;  $3.8 \cdot 10^{18}$  Mo-Ionen / m<sup>2</sup>), bildet das überschüssige Mo leichter reduzierbares bulk-Mo und Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Phasen [242, 243, 244, 245].

Die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen sind in Tabelle A 28 und A 29 zusammengefaßt. Die verschiedenen g-Werte lassen sich den unterschiedlich koordinierten Mo<sup>5+</sup>-Spezies zuordnen [246]:



Die g-Faktoren um 2,2 sind dem Nickel zuzuschreiben. Außerdem weist das Resonanzsignal keine so deutliche Verbreiterung auf, wie das der nur mit Nickel beladenen Proben, d. h. die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind in diesem System wesentlich schwächer ausgeprägt.

Die thermoanalytische Untersuchung des Systems MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab keinerlei Hinweise auf eine stattfindende Phasenumwandlung im Temperaturbereich von 25 bis 1000°C. Auch der Wasserverlust des modifizierten Trägermaterials entspricht dem des unbehandelten Materials.

Die Auswertung der Ergebnisse der TPDA-Untersuchungen macht den Einfluß der Mo-Komponente auf das Trägermaterial deutlich: die Physisorptionskapazität des modifizierten Katalysatorsystems hat stark zugenommen, d.h. daß die Zahl der aciden Zentren zugenommen haben muß. In der Literatur wird die Anwesenheit insbesondere der brønstedaciden Zentren in oxidischen MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit der Bildung von Isopoly- und Heteropolysäuren erklärt [247, 248, 249, 250]. Nach SEGAWA und HALL [249] werden diese brønstedaciden Zentren bei der Reduktion der Proben völlig abgebaut. Die Anzahl der aciden Zentren scheint allerdings von der eingesetzten Menge an Molybdän unabhängig zu sein.

Die Ergebnisse der TPDA-Untersuchungen an den gleichzeitig mit Nickel und Molybdän modifizierten Katalysatoren weisen recht unterschiedliche Werte auf (siehe Tab. 21). Tendenziell kann man aber davon ausgehen, daß die Anzahl der aciden Zentren mit zunehmendem Nickel-Gehalt nochmals ansteigt. Bei den anderen Proben ist anzunehmen, daß sich die Sorptionseffekte beider Komponenten überlagern.

Das Desorptionsmaximum der ausschließlich mit Molybdän beladenen Trägern wird bei einer geringen Beladung mit Mo zunächst zu etwas höheren Temperaturen verschoben. Mit zunehmender Beladung verschiebt sich das Temperaturmaximum dann wieder zu niedrigeren Temperaturen. Durch den Zusatz von Nickel zum System MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird dieser Effekt unterbunden; das Temperaturmaximum variiert hier nur noch geringfügig (vgl Abb. 31). Insgesamt liegen die AmmoniakSORPTIONSKAPAZITÄTEN nur geringfügig unter dem des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Für alle Systeme gilt, daß die Desorption im wesentlichen bei 400 bis 500°C abgeschlossen ist. Dies konnte auch schon an sulfidischen Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nachgewiesen werden [232]. Wie auch für das System Ni-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist auch beim System Ni- MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bei Temperaturen oberhalb 500°C ein nochmaliger allerdings geringfügiger Anstieg der Sorptionskapazität zu verzeichnen.

Tab. 21 TPD-Daten molybdänmodifizierter Trägersysteme

Molybdän-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum T <sub>max.</sub> in °C	Peakfläche mVs
2	—	300.9	750.1
5	—	288.5	802.1
7	—	233.5	738.4
5	2	250.6	1048.9
5	5	242.1	708.7
5	7	288.9	675.2
7	2	241.6	1036.4
7	7	267.2	1501.9

Im Gegensatz zur AmmoniakSORPTIONSKAPAZITÄT verändert sich auch die CO-Chemisorptionskapazität durch den Zusatz von Molybdän als Promotorkomponente nur wenig. Die CO-Aufnahme ist in geringem Maße abhängig von der Beladung mit Mo: Je größer die Beladung, desto höher ist zwar auch die CO-SORPTIONSFÄHIGKEIT der untersuchten Proben, aber die Gesamtkapazität des Systems ist vergleichsweise gering. Bei gleichzeitiger Beladung sowohl mit der Nickel als auch mit der Molybdän-Komponente wird das Verhältnis CO-Aufnahme/Mo-Gehalt immer kleiner. Dieses Verhalten widerspricht den Ergebnissen anderer Autoren aus Chemisorptionsmessungen an Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren [242].

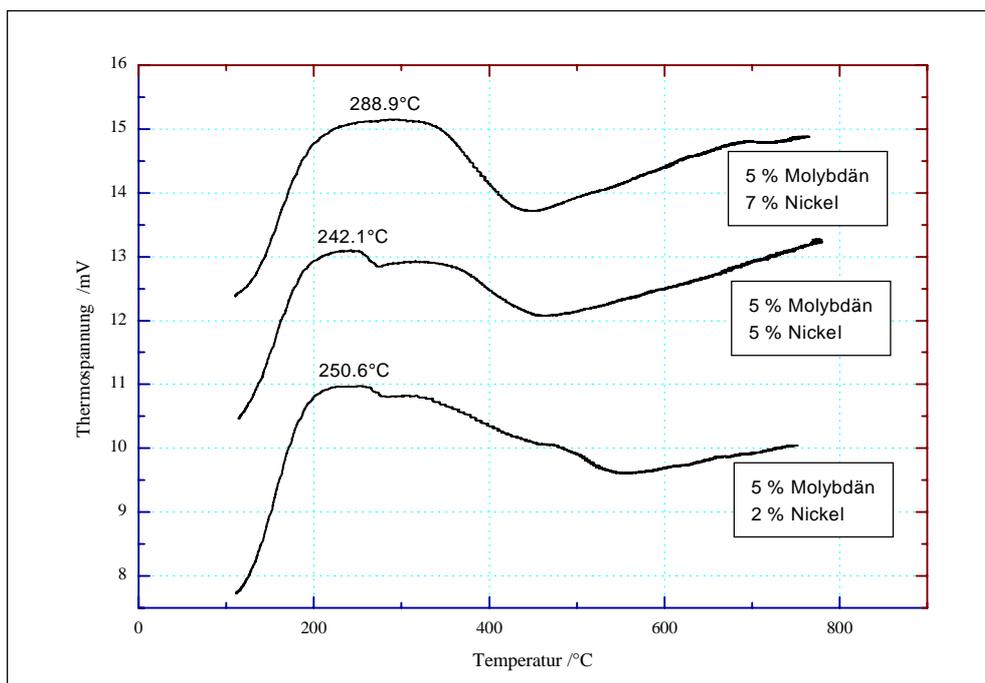


Abb.31: TPD-Profile molybdän- und nickeldotierter Trägersysteme

Insgesamt hat für dieses System eine steigende Beladung mit Promotor- und Aktivkomponente die geringfügige Zunahme der Chemisorptionskapazität zur Folge (vgl. Tab.22). Nach O'YOUNG [242] et al. erfolgt nach der Reduktion eine Neuordnung bzw. eine Agglomerisierung der Molybdän-Phase. Der Grad der Agglomerisierung ist dabei abhängig von Beladung und Reduktionsgrad:

Tab.22: Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	V 1	V 2	V 3	V 601	V 602	V 603	V 621	V 622	V 623
CO-Chemisorption (μmol CO / g Kat.)	35.6	46.89	46.58	32.76	41.12	49.42	43.72	58.05	60.34
F-Wert	1.05	0.553	0.403	0.966	0.505	0.431	1.290	0.823	0.518
d/nm	0.96	1.83	2.51	1.05	2.00	2.35	0.78	1.23	1.95

Bei einer geringen Beladung wird nur ein kleiner Anteil des freien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wiederhergestellt, während bei einer mittleren oder hohen Beladung auch ein hoher Anteil an freiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorliegt. Gleichzeitig mit der Zunahme der Beladung des Systems mit Nickel ist auch eine Erhöhung der Durchmesser der Ni-Partikeln nachweisbar, die aber nur sehr gering ist (im Gegensatz zu den mit Ce oder Y dotierten Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorproben).

### ***Katalytische Untersuchungen***

Über die katalytisch aktiven Zentren in mit Molybdänkomponenten dotierten Katalysatorsystemen gibt es sehr unterschiedliche Aussagen. SEGAWA et al. [83] gehen von zwei unterschiedlichen katalytisch aktiven Zentren bei MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren aus: Jedes dreifach koordinativ ungesättigte Zentrum ist bei der Hydrogenolyse von Alkanen aktiv; jedes doppelt koordinativ ungesättigte Zentrum ist bei der Metathese von Alkanen aktiv.

Im Fall der MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wird einerseits davon ausgegangen, daß die Aktivität dieser Katalysatoren auf die Anwesenheit von Mo<sup>5+</sup>-Ionen zurückzuführen ist [251, 252]. Andere Autoren [253, 254] dagegen gehen von einer Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Leerstellenkonzentration aus, d. h. die aktiven Zentren sind die Leerstellen und benachbarte Al-OH-Gruppen.

Allgemein anerkannt ist auf jeden Fall die Meinung von Massoth [255], der davon ausgeht, daß für unterschiedliche Reaktionen auch verschiedene aktive Zentren verantwortlich sind.

Die Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse sind in Tab. A19 zusammengefaßt. Auffällig für dieses Katalysatorsystem ist, daß die ausschließlich mit Molybdän modifizierten Proben keinerlei Hydrogenolyseaktivität aufweisen. Man kann also davon ausgehen, daß die am System Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtete Aktivität ausschließlich auf die Aktivität der Nickel-Komponente zurückzuführen sein muß. Die für dieses System ermittelten Hydrogenolysedaten bestätigen diese Annahme; die Werte korrelieren im wesentlichen mit den für das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelten Zahlen. Lediglich die Aktivierungsenergien der mit 2 bzw. 5 Ma-% Ni modifizierten Systeme liegen höher als die des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bestätigt werden diese Ergebnisse auch durch die für das System Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelten Werte für die Durchmesser der Ni-Partikeln, die mit den Werten des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gut übereinstimmen. Eine Zunahme der Ni(0)-Kristallitgröße führt demnach zu einer Zunahme der Hydrogenolyseaktivität [233].

Nach der von SEGAWA et al. [83] aufgestellten Hypothese würde dies bedeuten, das in diesem System keine dreifach koordinativ ungesättigten Zentren vorhanden sind.

Untersuchungen Sonnemans und Mars [81] zufolge läuft die Cyclohexandehydrierung an CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsystemen nach einer Reaktion 1. Ordnung unter bevorzugter Bildung von Benzen ab.

Die Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung am System Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Auch für diese katalytische Untersuchung ist bezeichnend, daß die ausschließlich mit Molybdän modifizierten Systeme keine Aktivität aufweisen. Offensichtlich hat aber die Zusatzkomponente Molybdän bei geringen Ni-Gehalten (2 Ma-%) einen ganz erheblichen Einfluß auf die Dehydrieraktivität; bei diesen Systemen ist eine erhebliche Umsatzsteigerung nachweisbar. Dies bedeutet, daß der Umsatzzanstieg der 2 Ma-% Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

Katalysatoren auf das Nickel zurückzuführen sein muß, d.h. daß die Verteilung der Ni-Partikeln durch den Mo-Zusatz günstig beeinflusst wird.

Tab.: 23 Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung an ausgewählten Proben des Systems Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Proben- bezeichnung	Umsatz % Methan			r / CO / μmol · s <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup>
	300°C	305°C	310°C	
V 601	11.15	11.88	13.11	0.226
V 602	16.69	17.70	19.49	0.268
V 603	24.66	25.73	28.61	0.325
V 611	15.99	16.74	18.37	0.226
V 612	23.03	25.20	27.34	0.268
V613	19.94	20.94	22.88	0.255
V 621	9.04	10.68	11.59	0.152
V 622	15.79	18.68	23.26	0.201
V 623	25.23	24.91	26.51	0.257

Auch Untersuchungen anderer Autoren [81] haben bestätigt, daß die Dehydrieraktivität von MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren pro Gramm Molybdänoxid faktisch gleich bleibt. Man kann somit davon ausgehen, daß die Zahl der katalytisch aktiven Zentren zugenommen haben muß. Die Dehydrieraktivität wird außerdem von der Bildung spinellartiger Mischoxide begünstigt, die im Fall des Systems Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorliegen [243, 255, 256, 257].

## 5.6. Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>

Die ermittelten Werte für die Größen der BET-Oberflächen sind in Tab. 24 zusammengefaßt. Der Zusatz der Promotorkomponente Wolfram führt offensichtlich zu keinerlei Veränderungen der Größe der BET-Oberfläche des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems; die ermittelten Werte stimmen mit den in Tab. 5 aufgeführten Oberflächenwerten des rehydratisierten Ausgangsproduktes überein. Der Anteil an Mikroporen ist in diesem System sehr gering bzw. sind überhaupt keine Mikroporen vorhanden.

Tab. 24 Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an wolframmodifizierten Katalysatorträgern

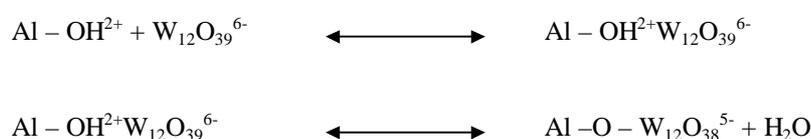
Wolfram-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
2	—	316.7	100.0
5	—	301.0	94.3
7	—	313.0	97.8
2	2	330.5	100.0
2	5	375.3	59.9
2	7	381.7	65.4
5	2	429.5	100.0
5	5	399.2	76.4
5	7	379.5	66.4
7	2	395.4	100.0
7	5	409.5	87.3
7	7	340.5	69.9

Ein Vergleich von nichtcalciniertem und bei 400°C calciniertem mit 2 Ma-% W modifiziertem Träger zeigt außerdem deutliche Unterschiede. Offensichtlich ist der endgültige Einbau der Wolframkomponente erst nach der Calcination vollständig abgeschlossen. Auch VERMAIRE und VAN BERGEN [98] haben bei früheren Untersuchungen am System WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> festgestellt, daß die Calcinationstemperatur der Proben auf deren Oberflächenstruktur einen erheblichen Einfluß hat.

Tab. 25 Einfluß der Calcinationstemperatur auf die Oberflächengröße von 2 Ma-% wolframmodifizierten Katalysatorträgern

Calcinations- temperatur / °C	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
-	284.3	90.7
400	316.7	100.0

Ein vorgeschlagener Mechanismus für die Wechselwirkungen zwischen den W-Ionen und der Aluminiumoxidoberfläche ist folgender:



Dieser Mechanismus wurde von verschiedenen Autoren zunächst für das System MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorgeschlagen z.B. [258, 259] und dann für das System WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übernommen.

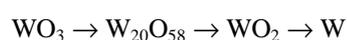
Frühere Untersuchungen am System WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben ergeben, daß die basischen Zentren des Aluminiumoxidträgers mit den W(VI)-Oxoanionen wechselwirken und zur Ausbildung unterschiedlicher WO-O-Al-Bindungen führen. Die Art der Bindungen ist dabei abhängig von der Bindungsstärke und der Anzahl der Bindungen, möglich sind beispielsweise Al-OWO<sub>2</sub>-OH oder Al-O-WO<sub>2</sub>-OAl. Dadurch bildet sich eine bis ca. 1323 K stabile Oberflächenphase aus [100].

Die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchungen des Systems Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weisen recht unterschiedliche Werte auf. Es ist aber sichtbar, daß der Zusatz der Ni-Komponente zu einem Anstieg der Größe der BET-Oberfläche führt. Außerdem ist die Ni-Komponente für die Veränderungen des Porensystems der WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatormuster verantwortlich. Wie auch am System Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind bis zu einer Nickel-Beladung von ca. 2 Ma-% keinerlei Mikroporen nachweisbar, sie treten erst bei Beladungen von 5 bzw. 7 Ma-% Ni auf. Der dabei auftretende Mikroporenanteil verringert sich dann wieder mit zunehmendem Gehalt an WO<sub>3</sub>.

Die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Beladung mit Aktiv- und Promotorkomponente gehen mit denen des Systems Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konform: keine Beeinflussung der Aufnahmekapazität der beiden Komponenten, wenn sie während des Rehydratationsprozesses zugefügt werden und eine geringere Nickelaufnahme, wenn dieses erst postsynthetisch auf den Träger aufgebracht wird (vgl. Tab.26).

Aufgrund der Ähnlichkeiten der Systeme MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann man davon ausgehen, daß die Reduktion von WO<sub>3</sub> nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft wie die des MoO<sub>3</sub>.

Von OGATA et al. [94] wurde beispielsweise folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Tab. 26 Ni- und W- Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben

Gehalt an Ni / Ma-% Rehydratation		Gehalt an W / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ni / Ma-% Tränkung		Gehalt an W / Ma-% Rehydratation	
Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.	Vorgabe	Berechn.	Vorgabe	berechn.
2	1,99	2	1,96	4	1,96	2	1,97
5	4,59	2	1,98	8	3,12	2	1,97
7	6,88	2	1,93	12	4,32	2	1,97
2	1,99	5	4,53	4	2,08	5	4,68
5	4,96	5	4,81	8	3,45	5	4,68
7	6,58	5	4,96	12	4,68	5	4,68
2	1,99	7	6,87	4	2,36	7	6,89
5	4,45	7	6,91	8	3,71	7	6,89
7	6,62	7	6,97	12	4,70	7	6,89

Auch der Einfluß von Wasserspuren ist - wie im Fall des Systems MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - zu berücksichtigen: H<sub>2</sub>O hemmt die Reduktion durch eine schnelle Reoxidation der reduzierten W-Ionen bzw. durch eine durch das H<sub>2</sub>O katalysierte Oberflächenrekonstruktion [98, 260].

Im Gegensatz zum System MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verläuft die Reduktion des WO<sub>3</sub> (bei Monoschichtbedeckung) allerdings nicht über die niedrigeren Oxidationsstufen W<sup>5+</sup>, W<sup>4+</sup> und W<sup>2+</sup>, sondern in einem Schritt zum Metall [105, 261]. Dies wird auf die stärker ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen WO<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückgeführt, die eine WO<sub>3</sub>-Kristallitbildung verhindern, die für die Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufen notwendig ist.

Die Temperaturmaxima der Reduktion von WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorproben liegen zwischen 330 und 360°C; bei 5 bzw. 7 Ma-% W-Beladung tritt bei ca. 450 °C ein weiteres Maximum auf (vgl. Abb. 32). Die entsprechenden Thermospannungen sind allerdings sehr gering, d.h. daß die „Eigenreduzierbarkeit“ des WO<sub>3</sub> sehr gering ist. Die Zuordnung dieser Peaks ist schwierig, da die verschiedenen möglichen W-Spezies bzw. W-Al-Verbindungen eigentlich alle erst bei höheren Temperaturen reduziert werden sollten. Möglich ist, daß eine geringe Menge an Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gebildet wird, die bei diesen Temperaturen reduziert wird; allerdings ist die Bildung signifikanter Mengen an Aluminiumwolframat auf WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren umstritten [99]. Eine andere Möglichkeit wäre bei einem unvollständigen Einbau der W-Komponente auch noch die Bildung einer geringen Menge an bulk-WO<sub>3</sub>, das auch bei geringeren Temperaturen (400 bis 600°C) reduziert werden könnte [235]. Insgesamt ist aber WO<sub>3</sub> in WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsystemen schwerer zu reduzieren als MoO<sub>3</sub> in vergleichbaren MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorproben (vgl. Tab. A20), da die Polarisation des WO<sub>3</sub> geringer ist [39]. NG und HERKULES [262] schlagen als Erklärung für die geringe Reduzierbarkeit des WO<sub>3</sub> in WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen die Bildung eines Oberflächenkomplexes vor. Auch der Ablauf einer Festkörperreaktion zwischen dem WO<sub>3</sub> und dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger, der zur Bildung einer wenig kristallinen Defekt-Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Struktur führt, wird diskutiert [104]. In dieser Form ist das WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion sehr stabil und deshalb schwer reduzierbar. Um die

Reduzierbarkeit dieses Systems zu verbessern, wird eine Erhöhung der Calcinationstemperatur vorgeschlagen [263, 103], was eine Verringerung der Trägeroberfläche und damit einen Dispersitätsverlust der Promotorkomponente zur Folge hat. Durch die geringere Anzahl an Al<sup>3+</sup>-Nachbarionen werden die Wechselwirkungen zwischen Promotor und Träger geringer.

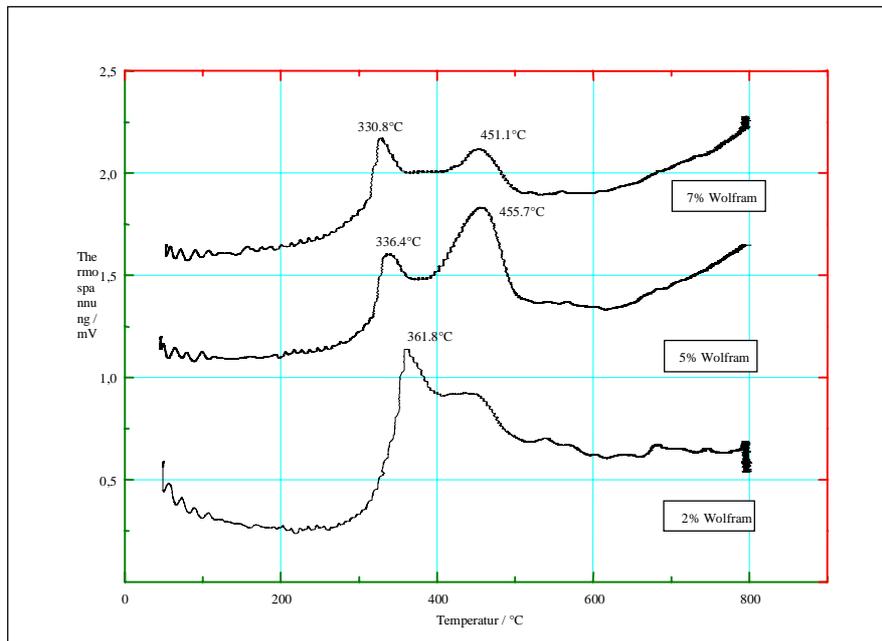


Abb.32: TPR-Profile wolframdossierter Trägersysteme (Eigenreduzierbarkeit des Wolframs)

Für die gleichzeitig mit Nickel und Wolfram modifizierten Systeme ist ein Anstieg der Reduzierbarkeit charakteristisch. Außerdem verschiebt sich das Temperaturmaximum im Tieftemperaturbereich mit zunehmendem Nickel-Gehalt zu etwas höheren Temperaturen. Bei den mit 7 Ma-% Ni beladenen Proben ist ein Temperaturmaximum im Hochtemperaturbereich (zwischen 700 und 800°C) erkennbar; dies bedeutet, daß sich der Reduktionspeak des WO<sub>3</sub> - der bei den anderen Proben aufgrund der Temperaturlimitierung der Anlage nicht erkennbar war - zu niedrigeren Temperaturen verschoben haben muß (vgl. Abb. 33). Wolfram als Promotorkomponente beeinflusst demnach die Reduzierbarkeit des Nickels nur in geringem Maße. Erst bei größeren Mengen an Ni (7 Ma-%) zeichnet sich eine erhöhte Reduzierbarkeit der Komponenten - im Vergleich zum System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ab. Diese kann mit einer besseren Reduktion der Komponente Nickel erklärt werden. Die um das Ni verteilten Al-Ionen werden durch W-Ionen teilweise ersetzt und dadurch die Wechselwirkung des Nickels mit dem Träger verringert. Denkbar ist aber auch, daß die erhöhte Reduzierbarkeit durch die zusätzliche Reduktion des WO<sub>3</sub> hervorgerufen wird. Bestätigt wird diese Annahme durch Untersuchungen von Scheffer et al. [39], die eine Reduktion des WO<sub>3</sub> in Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsystemen im Bereich zwischen 750 und 880°C nachweisen konnten. Diese Verschiebung des Peakmaximums wird durch die geringere Dispersität der WO<sub>3</sub>-Spezies verursacht. Es wird angenommen, daß sich (mikro)kristallines WO<sub>3</sub> bildet, das mit NiO zu (mikro)kristallinem NiWO<sub>4</sub> reagiert.

Die Auswertung der ESR-Untersuchungen (vgl. Tab. A 28) am System Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab keinerlei Hinweise auf die Anwesenheit von W<sup>5+</sup>-Ionen, die g-Werte lagen alle über einem Wert von 2,10. Solche Werte werden beim System WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Literatur paramagnetischen Verunreinigungen zugeschrieben [264] bzw. sind in diesem System dem Nickel zuzuordnen. Die beiden berechneten Curie-Temperaturen betragen 536 K bzw. 631 K. Letztere entspricht der Curie-Temperatur von reinem Nickel. Dies läßt darauf schließen, daß auf der Oberfläche zumindest ein Teil des gebildeten Ni<sup>0</sup> weder mit dem Ni<sup>2+</sup> noch mit der Wolframkomponente Kontakt hat.

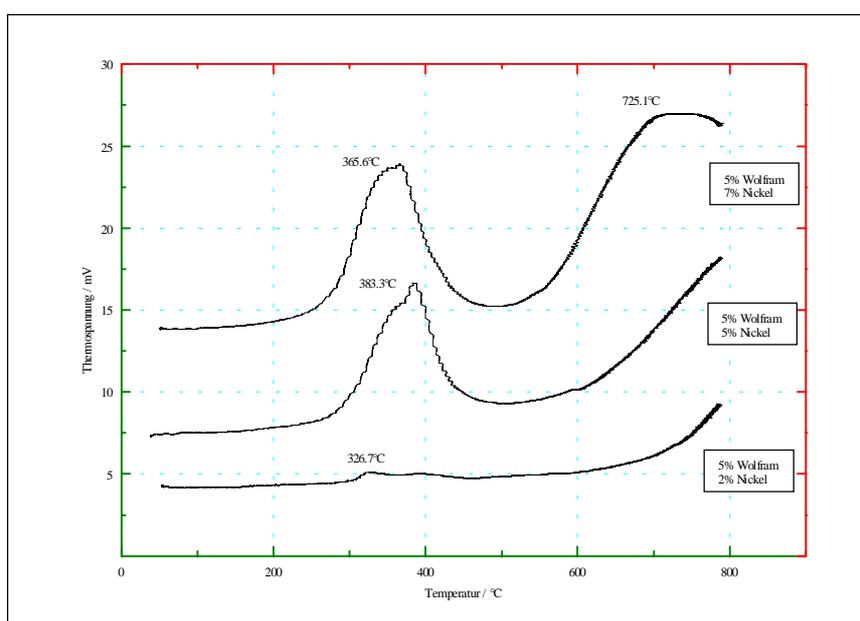


Abb.33: TPR-Profile nickel- und wolframdotierter Trägersysteme

Nach Angaben von NG und HERKULES [262] liegt das Ni in Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren als Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> im Verhältnis 3 : 1 vor. Das Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lagert sich dabei auf der Wolfram-Monoschicht ab, während das NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> unter der Monoschicht in den Tetraederlücken des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden wurde.

Ein Vergleich der nach unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellten Katalysatormuster zeigt nur geringe Unterschiede im Reduktionsverhalten. Lediglich das Temperaturmaximum bei 446,0°C des auf postsynthetischem Weg mit Nickel beladenen Trägers ist etwas ungewöhnlich. Es ist mit der Reduktion von bulk WO<sub>3</sub> in Verbindung zu bringen, was die Annahme bestätigt, daß bei dieser Präparationsmethode weniger Promotor- bzw. Aktivkomponente in das Aluminiumoxidgitter eingebaut wird. Insgesamt zeigt diese Probe eine deutlich geringere Reduzierbarkeit als die anderen Systeme.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak sind in Tabelle A21 zusammengefaßt.

Die Desorption erfolgt bei den mit Wolfram modifizierten Proben über den gesamten Meßbereich ohne eindeutig erkennbares Maximum. Charakteristisch ist für diese Proben der Anstieg der Desorptionskapazität bis zum Ende der Meßerfassung bei 800°C ( siehe Abb. 34), d.h. es ist anzunehmen, daß auch bei höheren Temperaturen noch weiter Ammoniak desorbiert wird.

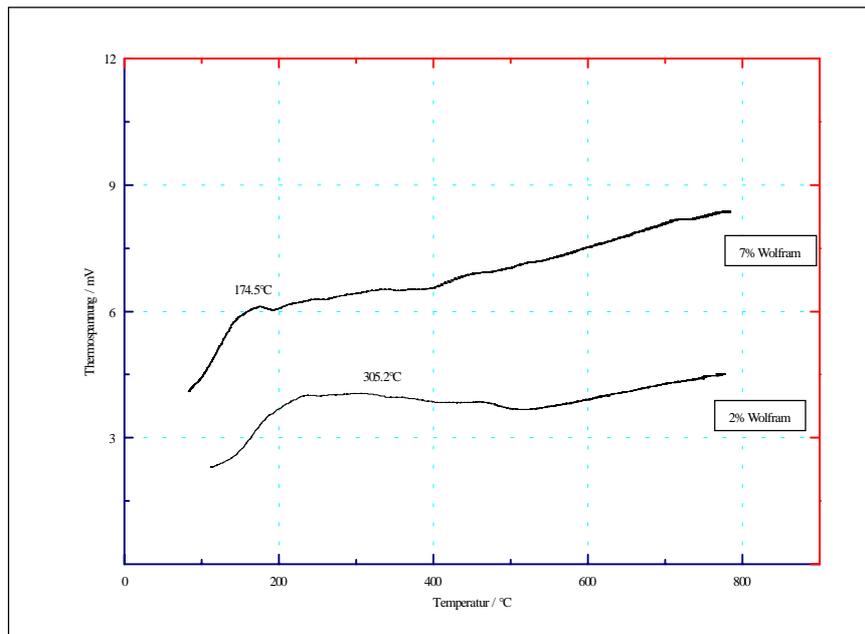


Abb.34: TPD-Profile wolframdotierter Trägersysteme

Dies ist auf die Art der auf dem Träger vorhandenen W-Spezies oder auf die Art der Wechselwirkungen zwischen dem Träger und den Wolfram-Spezies zurückzuführen. Spektroskopische Untersuchungen haben zwar hauptsächlich die Anwesenheit tetraedrisch koordinierter Spezies ergeben [101, 265], aber auch die Existenz oktaedrisch koordinierter WO<sub>3</sub>-Spezies wurde nachgewiesen [101]. Mulcahy et al. [266] fanden bei Untersuchungen am System WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwei verschieden fest an die Trägeroberfläche gebundene Spezies; Van Veen et al. [267, 268, 269] hingegen machen für die unterschiedlich fest gebundenen W-Spezies verschiedene Zentren auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche verantwortlich: zum einen koordinativ ungesättigte Al<sup>3+</sup>-Zentren und zum anderen die basischen Hydroxylgruppen.

Das Desorptionsmaximum der Proben verschiebt sich mit zunehmendem Wolfram- Gehalt zu niedrigeren Temperaturen. Insgesamt hat sich die Desorptionskapazität des Systems - im Vergleich zu allen anderen Systemen - stark erhöht, es muß also eine Zunahme der brønstedaciden Zentren stattgefunden haben.

Bei den wolfram- und nickelmodifizierten Proben läßt sich die Desorption in zwei Abschnitte einteilen: Für den ersten Abschnitt liegt das Desorptionsmaximum im Temperaturbereich zwischen 170 und 300°C, für den zweiten Bereich liegt das Maximum bei ca. 400°C (vgl. Abb. 35). Es wird deutlich, daß der Anstieg der Desorptionskapazität im Bereich bis ca. 500°C auf dem Zusatz der Ni-Komponente beruht, was bedeutet, daß die Anzahl der aciden Zentren nochmals gestiegen sein muß. Man kann also davon ausgehen, daß im Fall einer gleichzeitigen Modifikation des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterials mit der Promotorkomponente Wolfram und der Aktivkomponente beide Komponenten zunächst gleichmäßig absorbiert werden. Allerdings bleibt dieser Effekt nur bis zu einem bestimmten Prozentsatz an Modifizierungskomponenten erhalten, danach nimmt die Gesamtdesorptionskapazität des Systems und damit auch die Anzahl der aciden Zentren wieder ab.

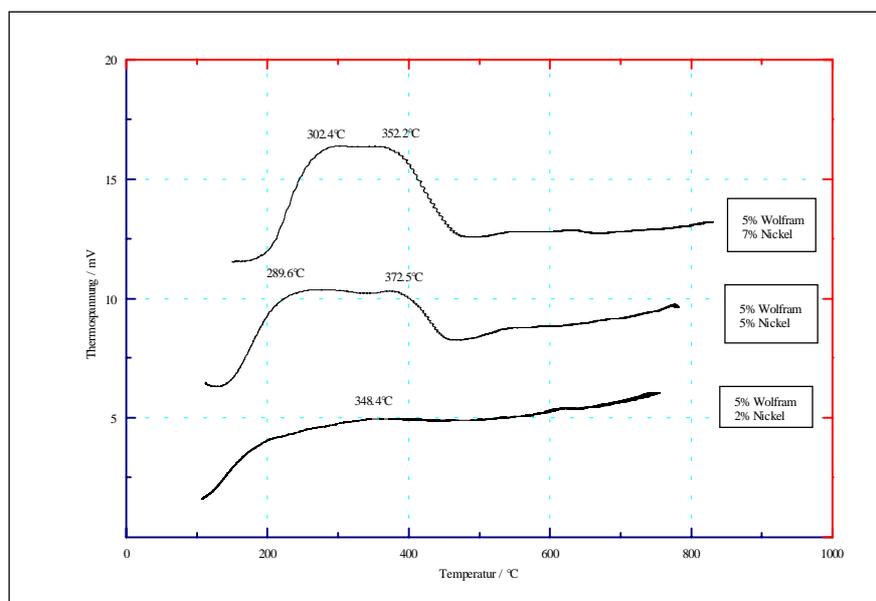


Abb.35: TPD-Profile wolfram- und nickeldotierter Trägersysteme

Ein Vergleich der nach unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellten Katalysatorproben zeigt auch hier einen erheblichen Einfluß: Die zwei Desorptionsmaxima liegen bei der auf postsynthetischem Weg mit Nickel modifizierten Probe weiter auseinander und die Desorptionskapazität dieser Probe ist um die Hälfte geringer als die der Muster, die während des Rehydratationsprozesses modifiziert wurden.

Im Gegensatz zur Ammoniakdesorptionskapazität verändert sich die CO-Chemisorptionskapazität des Systems Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zum System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur wenig, d. h., daß der Zusatz von Wolfram hier gar keinen bzw. nur einen geringfügig negativen Einfluß hat. Sowohl das Verhältnis CO-Aufnahme / W-Gehalt als auch das Verhältnis CO-Aufnahme / Ni-Gehalt werden mit zunehmender Beladung immer kleiner. Die berechneten Durchmesser der Ni-Partikeln sind im Vergleich zu den Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben nur geringfügig größer. Ihre Größe scheint im wesentlichen vom Wolfram-Zusatz unabhängig zu bleiben (vgl. Tab. 27).

Tab.27 CO-Chemisorptionsergebnisse des Systems Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	V 701	V 702	V 703	V 711	V 712	V 713	V 721	V 722	V 723
CO-Chemisorption (µmol CO / g Kat.)	29.02	36.34	37.27	23.73	35.19	37.06	16.28	35.01	34.75
F-Wert	0.856	0.465	0.318	0.700	0.416	0.331	0.480	0.462	0.308
d/nm	1.18	2.18	3.18	1.45	2.43	3.06	2.11	2.19	3.28

**Katalytische Untersuchungen**

Die Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse sind in Tab. A22 zusammengefaßt. Ein Vergleich mit dem System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt nur geringe Aktivitätsunterschiede. Die Temperaturen für den 10%igen Umsatz liegen bei den mit 2 Ma-% Nickel beladenen Proben niedriger, sie sinken außerdem mit zunehmender W-Beladung (vgl. Tab. 28). Gleichzeitig erhöhen sich die Aktivierungsenergien für diese Systeme. Auffällig ist für dieses System auch der Tatbestand, daß mit sich steigender Beladung mit Wolfram sowohl die Temperaturen für 10% Umsatz als auch die Aktivierungsenergien immer mehr den gleichen Werten annähern (siehe Abb. 36).

Tab. 28 Vergleich der Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse von mit 2 Ma-% Ni beladenen Katalysatoren

Probenbezeichnung	V 1	V 701	V 711	V 721
T (K) für 10% Umsatz	731.3	668.4	626.6	599.6
E <sub>A</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	134.9	159.2	167.9	179.4

Im Fall von sulfidischen Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren werden für die Aktivität bei der HDS-Reaktion die NiWOAl-Spezies verantwortlich gemacht bzw. gelten diese Spezies als Vorstufe für die Bildung einer aktiven HDS-Phase („NiWS“) [270]. Man kann also davon ausgehen, daß die verstärkte Bildung von dispersem NiWO<sub>4</sub> aufgrund der geringeren Wechselwirkung mit dem Trägermaterial zu einer höheren Aktivität des Katalysatorsystems führt [39].

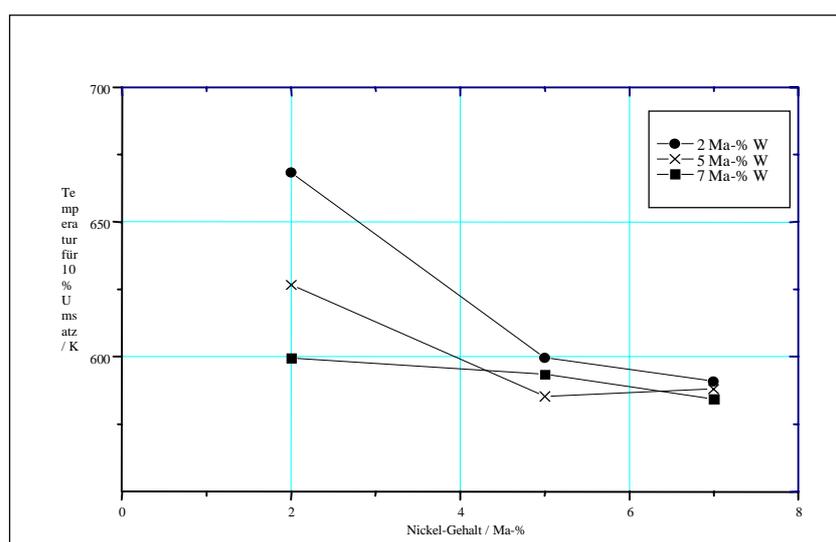


Abb.36: Umsatztemperaturen der Ethanhydrogenolyse in Abhängigkeit von der Modifizierung

Die Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung am System Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vgl. Tab. 29). Eine Aktivitätssteigerung ist nur bei den Mustern mit 2 Ma-% Nickel mit zunehmendem Molybdän-Gehalt nachweisbar.

Tab.: 29 Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung am System Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Proben- bezeichnung	Umsatz % Methan			r / CO / μmol · s <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup>
	300°C	305°C	310°C	
V 701	3.53	5.39	6.08	0.116
V 702	16.42	17.44	18.24	0.299
V 703	23.16	23.52	27.03	0.394
V 711	8.05	8.61	9.39	0.226
V 712	16.24	17.21	18.52	0.305
V 713	21.51	22.86	27.90	0.385
V 721	12.56	12.88	13.84	0.493
V 722	21.60	24.71	25.91	0.440
V 723	20.32	23.63	23.87	0.424

Insgesamt kann man feststellen, daß das Wolfram einen geringen Einfluß auf die katalytische Aktivität von Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkatalysatoren hat. Abhängig ist die Aktivität -insbesondere der Hydrierreaktionen - von der Reduzierbarkeit der Systeme, da hier die katalytische Aktivität bei geringeren Oxidationszuständen höher ist als bei höheren Oxidationsstufen. Die geringe Aktivitätssteigerung läßt sich mit der Anwesenheit einer geringen Menge von geringdisperssem kristallinem WO<sub>3</sub> auf dem Trägergitter erklären.

## 5.7. Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>

Aus der Literatur ist bekannt, daß ein Zusatz von CeO<sub>2</sub> zu Aluminiumoxid die Sinterstabilität desselben erhöhen und auch zu einer stabileren Dispersität von Edelmetallkomponenten führen kann [109, 271, 272, 273]. Bei Untersuchungen am System CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte die Bildung einer Ceraluminatphase nicht nachgewiesen werden [142], da der thermische Abbau des zur Modifizierung verwendeten CeCl<sub>3</sub>·7 H<sub>2</sub>O zum CeO<sub>2</sub> bereits oberhalb von 400°C abgeschlossen ist [274].

Tab. 30 Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an cermodifizierten Katalysatorträgern

Cer-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
2	—	394.3	100
5	—	368.7	88.9
7	—	398.1	67.0
2	2	360.1	91.0
2	5	384.2	64.2
2	7	333.7	50.0
5	2	346.8	72.95
5	5	351.3	43.8
5	7	350.9	54.8
7	2	336.5	86.7
7	5	325.1	53.7
7	7	387.3	43.6

Anhand der Größe der BET-Oberflächen (vgl. Tab. 30) des untersuchten Systems ist auch im Falle des CeO<sub>2</sub> von einem - zumindest teilweisen - Einbau des Cers in die Zwischengitterschichten des Aluminiumoxidgitters auszugehen. Die dadurch hervorgerufene Vergrößerung der Oberflächen ist sogar noch ausgeprägter als im Fall des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, liegt aber im größeren Ionenradius des Ce<sup>4+</sup> gegenüber dem Y<sup>3+</sup> begründet. Außerdem wird durch den Zusatz dieser Promotorkomponenten - im unteren Konzentrationsbereich - der Anteil an Mesoporen im System positiv beeinflusst.

Bei gleichzeitig mit Aktiv- und Promotorkomponente modifizierten Systemen ist ein geringer Rückgang der Oberflächenwerte erkennbar. Zurückzuführen ist dieser Rückgang auf einen Konkurrenzeinbau der beiden Komponenten; auch könnte ein bevorzugter Einbau der Seltenerdmetallionen in die Oktaederlücken des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgen, so daß die Umverteilung der Al<sup>3+</sup>-Ionen in die entsprechenden Lücken nur stark verzögert stattfinden kann.

Die Analyse des Katalysatormaterials hinsichtlich der aufgenommenen Mengen an Promotor- bzw. Aktivkomponente ergab bei den während der Rehydratisierung modifizierten Systemen für beide Komponenten eine gleichmäßige Aufnahme, sowohl Cer- als auch Nickel werden fast vollständig vom Träger aufgenommen (vgl. Tab. 31). Fügt man während der Rehydratation nur die Cerkomponente hinzu, so werden vom Träger ca. 0,5% mehr vom Träger adsorbiert, als bei der gleichzeitigen Modifizierung mit beiden Komponenten. Die anschließende Tränkung zeigt, daß die Aufnahmefähigkeit für die Nickelkomponente nahezu unverändert bleibt, durch die Modifizierung mit Cer wird die Gitterstruktur des Aluminiumoxids anscheinend so aufgeweitet, daß das Nickel problemlos aufgenommen werden kann.

Tab. 31 Ni- und Ce-Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben

Gehalt an Ni / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ce / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ni / Ma-% Tränkung		Gehalt an Ce / Ma-% Rehydratation	
Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.	Vorgabe	Berechn.	Vorgabe	berechn.
2	1,62	2	1,25	4	1,16	2	1,62
5	4,41	2	1,54	8	2,27	2	1,62
7	6,45	2	1,29	12	5,96	2	1,62
2	1,66	5	3,89	4	1,41	5	3,83
5	4,1	5	3,26	8	3,41	5	3,83
7	6,43	5	3,68	12	6,71	5	3,83
2	1,47	7	5,74	4	1,44	7	6,50
5	4,40	7	5,03	8	4,29	7	6,50
7	6,03	7	5,87	12	6,31	7	6,50

Auch für das System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> ergab die thermoanalytische Untersuchung keinerlei Hinweise auf stattfindende Phasenumwandlungen im Temperaturbereich bis 1000°C. Das bedeutet, daß die in den Trägern enthaltene Cerphase die unter den hier untersuchten Bedingungen die thermodynamisch stabilste Form sein muß [125]. Auch der durch den Wasseraustritt verursachte Masseverlust entspricht dem des unbehandelten Trägermaterials. Wie im Falle des Systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterscheidet sich jedoch auch hier der Masseverlust pro Zeiteinheit von dem des Ausgangsträgermaterials.

Die Analyse der TPD-Daten ergibt mit steigendem Cer-Gehalt auch eine Zunahme der Ammoniakabsorptionskapazität (vgl. Tab. A23).

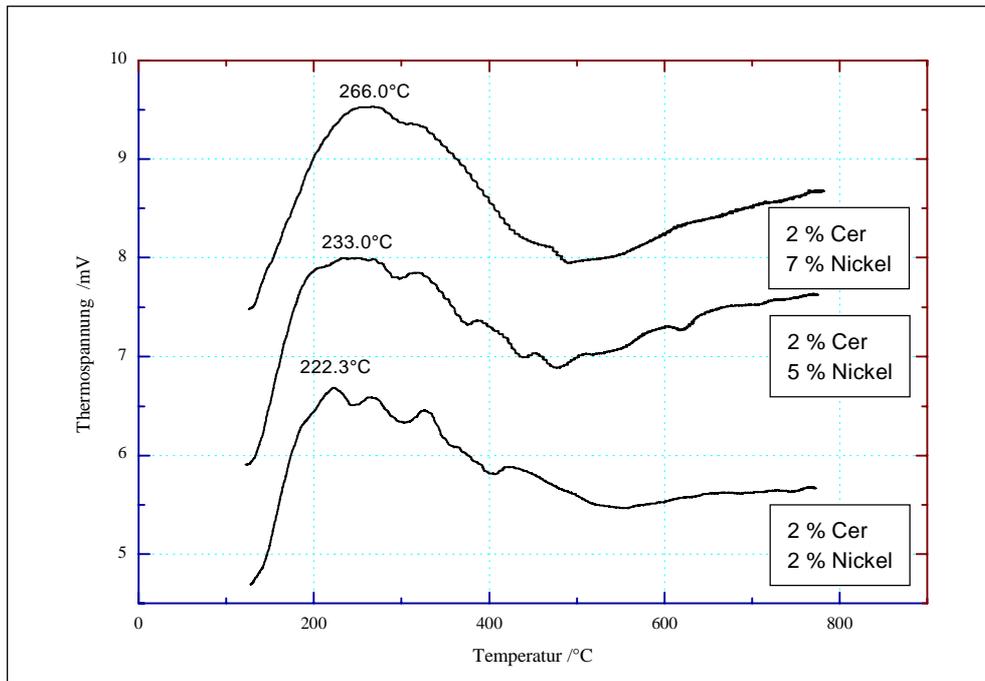


Abb. 37: TPD-Profile cer- und nickeldotierter Trägersysteme (geringer Cer-Gehalt)

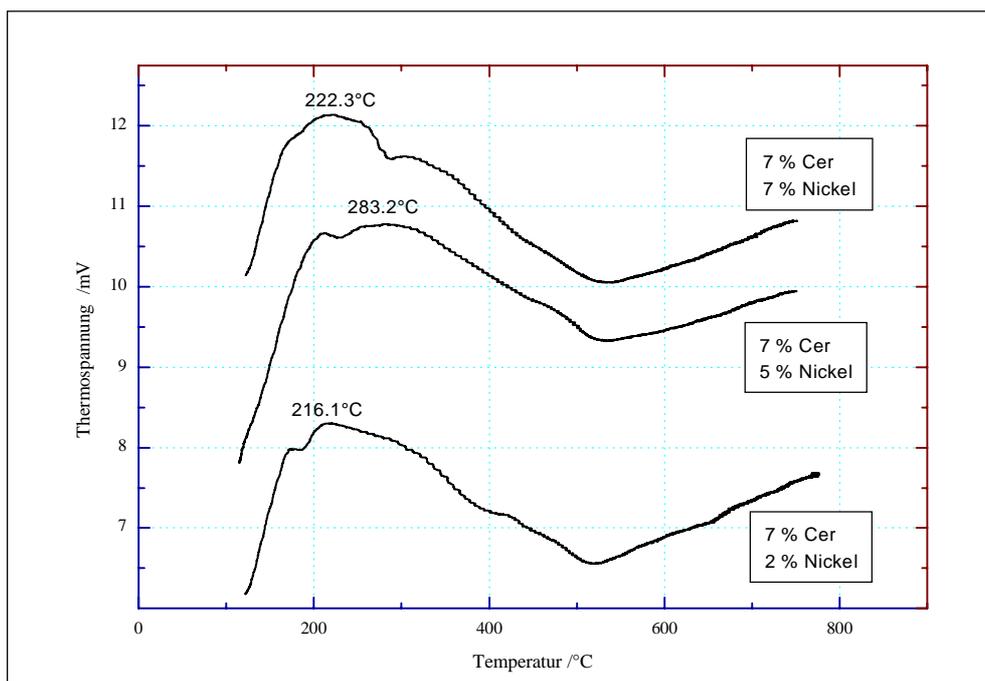


Abb. 38: TPD-Profile cer- und nickeldotierter Trägersysteme (hoher Cer-Gehalt)

Für die Systeme Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> hingegen ergibt sich ein Abfall der Sorptionskapazität mit steigendem Nickelgehalt. Charakteristisch für die Desorptionskurven der cermodifizierten Katalysatorsysteme ist ein zweiter

Desorptionspeak im Temperaturbereich ab 450-450°C, der allerdings aufgrund der Temperaturlimitierung durch die genutzte Apparatur ( $T_{\max} = 800^{\circ}\text{C}$ ) nicht vollständig erfasst werden konnte (Abb. 37, 38).

Es ist davon auszugehen, daß durch den Zusatz der Promotorkomponente Cer eine Verstärkung der lewisaciden Zentren des Trägermaterials erreicht wird.

Ähnlich wie bei der Ammoniksorption wird auch die CO-Chemisorptionskapazität der Katalysatoren durch den Cer-Zusatz stark beeinflusst. Die Sorptionskapazität des Gesamtsystems nimmt drastisch ab, gleichzeitig kann man eine Zunahme der Durchmesser der Ni-Partikeln beobachten (vgl. Tab. 32). Es wurde schon von anderen Autoren [125, 144] darauf hingewiesen, daß mit höheren Ce-Zusätzen auch der Durchmesser der Ni-Kristallite größer wird, andererseits aber auch bei höheren Vorbehandlungstemperaturen ein Anstieg der CO-Chemisorptionskapazität nachgewiesen werden konnte.

Tab. 32 Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>

Probenbezeichnung	V 1	V 2	V 3	V 201	V 202	V 203	V 221	V 222	V 223
CO-Chemisorption (µmol CO / g Kat.)	35,6	46,89	46,58	6,72	9,46	13,14	4,62	4,13	8,06
F-Wert	1,05	0,553	0,403	0,243	0,126	0,120	0,184	0,055	0,078
d/nm	0,96	1,83	2,51	4,156	8,037	8,463	5,486	18,367	12,898

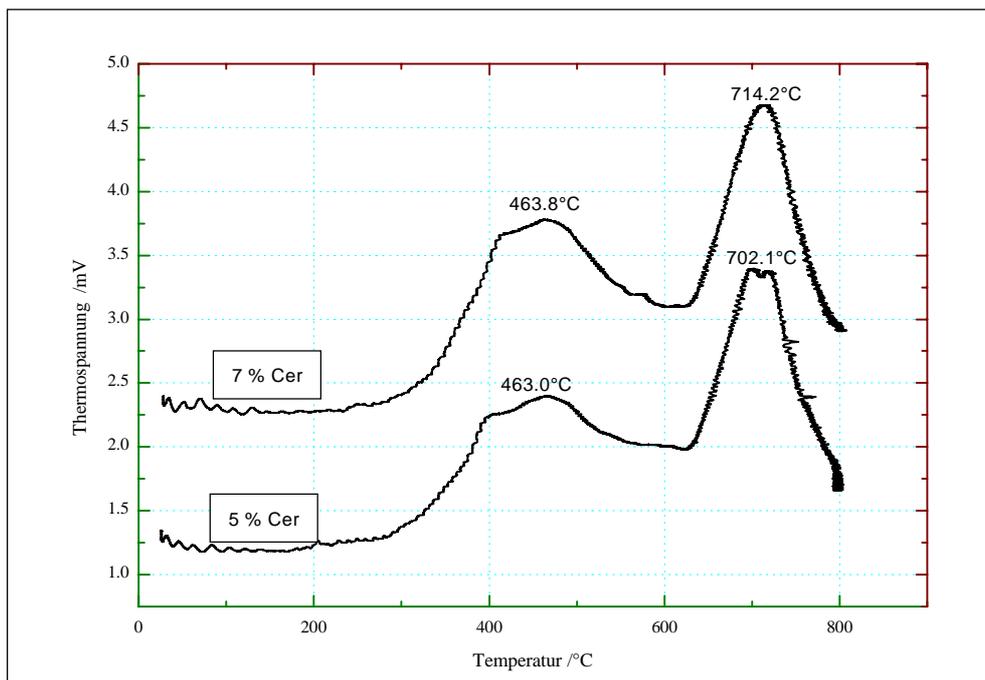


Abb. 39: TPR-Profile cerdotierter Trägersysteme (Eigenreduzierbarkeit des Cers)

Die Betrachtung der aufgenommenen TPR-Spektren weist auf eine Überlagerung der Reduktionscharakteristika des Cers und des Nickels hin. Im Gegensatz zum System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist bei den cermodifizierten Proben eine recht hohe Eigenreduzierbarkeit nachweisbar, die auf den leichten Oxidationsstufenwechsel vom Cer (IV) zum Cer (III) zurückzuführen ist (vgl. Tab. A13). In der Literatur [275, 276] wird davon ausgegangen, daß zunächst bei Temperaturen unter 300°C der an der Oberfläche gebundene Sauerstoff bzw. die an der Oberfläche vorliegenden kleinen CeO<sub>2</sub>-Teilchen reduziert werden. Bei einer Temperaturerhöhung erfolgt dann die Reduktion größerer Kristallite zu Ce<sup>3+</sup>-ähnlichen Spezies, die zu einer Mischkristallbildung mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder zu nichtstöchiometrischen CeO<sub>x</sub>-Verbindungen führen können [277].

In Anlehnung an die Ergebnisse früherer Untersuchungen [142] ist aber in diesem Fall die Reduktion der Cerverbindung wahrscheinlicher, da die Bildung von CeAlO<sub>3</sub> erst bei höheren Ce-Gehalten abläuft. Außerdem sollte aufgrund der Verstärkung der Metall-Träger-Wechselwirkungen durch den Zusatz von Cer das Reduktionsmaximum des Nickels in den Hochtemperaturbereich verschoben sein. Ähnlich wie bei Pt, Pd, Rh [275] sollte sich durch den Zusatz von Cer zum Katalysatorsystem die Reduzierbarkeit des Nickels verbessern.

Tab. 33 TPR-Daten cermodifizierter Trägersysteme

Cer-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum T <sub>max.</sub> in °C	Peakfläche mVs
2	—	419.4	203.2
5	—	463.0 702.1	286.1 256.6
7	—	463.8 714.2	302.8 427.1
2	2	407.1 407.1	611.4 689.2
2	5	361.8 713.2	990.4 1821.0
2	7	354.9 685.9	1058.0 2178.0
5	2	381.7 742.3	288.2 843.2
5	5	380.6 1780.4	530.3 1780.4
5	7	377.4 646.8	700.1 2219.5
7	2	468.3 705.8	264.1 966.1
7	5	387.9 647.7	333.8 1770.6

Charakteristisch für dieses System ist auf jeden Fall die Ausbildung eines zweiten Reduktionspeaks im Temperaturbereich 650-750°C, dessen Flächeninhalt sich mit steigendem Ni-Gehalt stark vergrößert (Abb. 40). Gleichzusetzen ist dies mit einer Erhöhung des Anteils an schwerreduzierbarem Nickel auf dem Träger. Mit

dem Anstieg der Fläche des Hochtemperaturpeaks verringert sich gleichzeitig der Anteil des Peaks im unteren Temperaturbereich, der zusätzlich mit zunehmendem Ni-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, daß eine gleichzeitige Reduktion des Nickels und des Cers stattfindet, d. h. die Redoxeigenschaften des Cers bleiben trotz des Ni-Zusatzes erhalten. Ähnliche Ergebnisse sind aus der Literatur bekannt [278, 279].

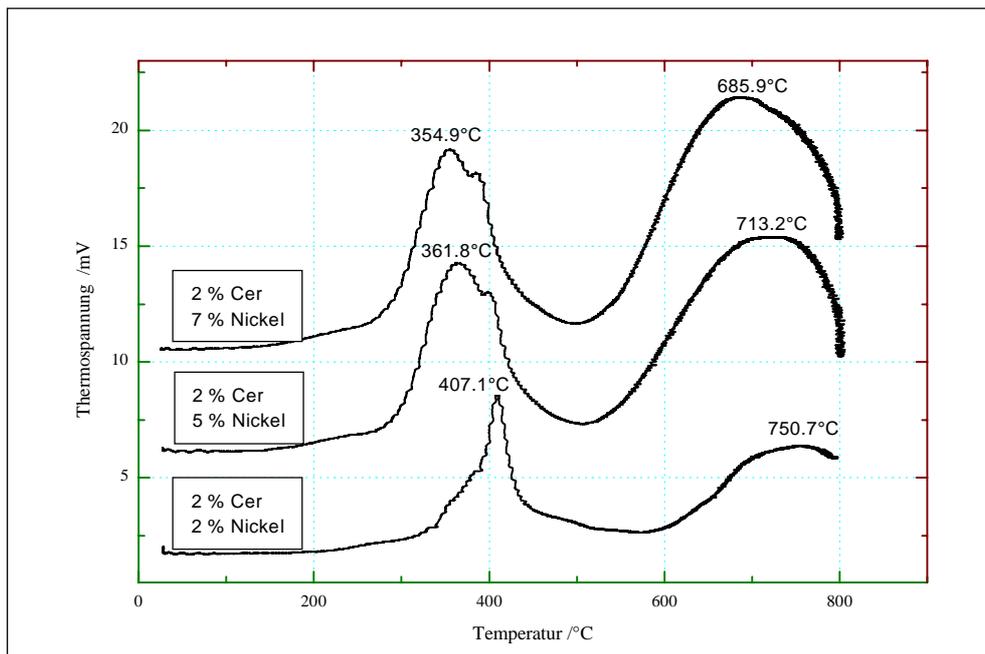


Abb. 40: TPR-Profile cer- und nickeldotierter Trägersysteme

### ***Katalytische Untersuchungen***

Ein Vergleich der Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des cermodifizierten Systems weist keine signifikanten Änderungen hinsichtlich Umsatztemperatur und Aktivierungsenergie zum System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf. Bei geringen Ni-Gehalten ist lediglich eine Zunahme der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante erkennbar. Bestätigt wurde auch die Tatsache, daß sich bei einem geringen Cer-Gehalt die Ethanhydrogenolyseaktivität erhöht und mit zunehmender Ce-Beladung wieder geringer wird (vgl. Tab. A24).

Die Auswertung der Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung korreliert im wesentlichen mit den Ergebnissen der Ethanhydrogenolyse: mit zunehmendem Gehalt an Cer sinkt der Benzenumsatz (Tab. 34). Auch hier führt also ein geringer Fremdphasenanteil zur Stabilisierung der Aktivkomponente, während bei höheren Ce-Konzentrationen aufgrund des Cer-Anteils an der Oberfläche die Verteilung des Ni<sup>2+</sup> behindert wird bzw. eine starke Wechselwirkung des CeO<sub>2</sub> mit den Ni-Partikeln stattfindet. Diese Wechselwirkung entsteht an den Grenzflächen zwischen den CeO<sub>x</sub>-Kristalliten, die sich an der Oberseite der Ni-Partikeln befinden, selbst oder an den Grenzflächen zwischen Ni-Kristalliten und den angelagerten CeO<sub>x</sub>-Teilchen [125] und führt zur

Verringerung der katalytischen Aktivität. Dies ist auch die Ursache für den drastischen Umsatzrückgang an den auf postsynthetischem Wege hergestellten Katalysatoren.

Tab.: 34 Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung an ausgewählten Proben des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>

Proben- bezeichnung	Umsatz % Methan			r / CO / $\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
	300°C	305°C	310°C	
V 202	8,64	9,69	10,36	0,639
V 212	4,14	5,39	5,23	1,788
V 222	5,47	4,91	5,66	0,741
G 212	0,42	0,49	0,55	-

## 5.8. Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Frühere Untersuchungen am System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergaben bei einer Calcinationstemperatur von 900°C eine verzerrte Spinellstruktur des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einen mit steigender Yttrium-Beladung zunehmenden Amorphisierungsgrad der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur [142]. Außerdem konnte bis zu einer Calcinationstemperatur von 1100°C röntgenographisch keine yttriumhaltige Phase nachgewiesen werden; erst bei Temperaturen um 1450°C war der Nachweis einer gut ausgebildeten Yttriumaluminatphase (YAlO<sub>3</sub>) möglich. Man kann also davon ausgehen, daß während der Rehydratation der Proben entweder ein vollständiger Einbau des Yttriums in das Aluminiumoxidgitter erfolgt oder die Teilchen im röntgenamorphen Bereich vorliegen.

Tab. 35 Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an yttriummodifizierten Katalysatorträgern

Yttrium-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
2	—	357.8	76.3
5	—	345.6	43.4
7	—	316.4	52.8
2	2	359.9	74.3
2	5	353.8	61.6
2	7	370.0	65.2
5	2	336.8	71.1
5	5	364.5	63.7
5	7	387.1	54.2
7	2	344.4	78.8
7	5	347.1	67.7
7	7	328.7	72.8

Der Vergleich des Einflusses des Yttriumzusatzes auf die Größe der BET-Oberfläche (Tab. 35) zeigt den gleichen stabilisierenden Einfluß auf das Böhmitgitter wie im Fall des Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Bei der Auswertung der Texturuntersuchungen an diesem Katalysatorsystem ist vor allem die gleichbleibende Größe der BET-Oberfläche auch bei hoher Beladung mit Aktiv- und Promotorkomponente auffällig. Erst bei einem Zusatz von mehr als 7 Ma-% Yttrium konnte eine Verringerung der Größe der BET-Oberfläche nachgewiesen werden

[142], die auf eine inhomogene Verteilung der Yttriumkomponente auf dem Träger schließen läßt. Insgesamt liegen die Werte der BET-Oberflächen der yttriummodifizierten Proben unter denen der promotorfreen Katalysatormuster. Aufgrund dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, daß mit zunehmendem Y-Gehalt der Durchmesser der Ni-Kristallite steigt [144]. Diese Annahme wird durch die aus den CO-Chemisorptionsmessungen erhaltenen Werte für den Durchmesser der Ni-Partikeln bestätigt (vgl. Tab. A26). Die Aufnahme der beiden Komponenten in das Trägermaterial ist sehr unterschiedlich: Während die Nickelbeladung für beide Präparationsmethoden in etwa gleich aussieht, so wird die Aufnahmekapazität des Yttriums stark vom Nickel beeinflusst: Je mehr Nickel vorhanden ist, um so geringer ist die aufgenommene Menge an Yttrium.

Tab 36. Ni- und Y-Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben

Gehalt an Ni / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Y / Ma-% Rehydratation		Gehalt an Ni / Ma-% Tränkung		Gehalt an Y / Ma-% Rehydratation	
Vorgabe	berechn.	Vorgabe	berechn.	Vorgabe	Berechn.	Vorgabe	berechn.
2	1,63	2	1,58	4	1,62	2	1,76
5	3,80	2	1,37	8	3,53	2	1,76
7	5,35	2	1,03	12	6,34	2	1,76
2	1,62	5	3,04	4	1,34	5	3,74
5	4,58	5	1,88	8	2,40	5	3,74
7	6,63	5	1,88	12	6,01	5	3,74
2	1,52	7	3,31	4	0,32	7	5,39
5	4,78	7	2,20	8	2,96	7	5,39
7	6,80	7	2,60	12	5,36	7	5,39

Wird während der Rehydratation nur die Promotorkomponente Yttrium zugefügt, so erreicht man eine relativ vollständige Aufnahme dieser in das sich ausbildende Böhmitgitter. Die Menge der bei der anschließenden Modifizierung aufgenommenen Aktivkomponente wird dadurch wenig beeinflusst.

Der Vergleich der DTA-/TG-Kurve einer mit Yttrium beladenen Probe mit der des rehydratisierten Ausgangsproduktes weist keine signifikanten Änderungen auf, lediglich die Wasserabspaltung pro Zeiteinheit verläuft am Falle des Systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei niedrigeren Temperaturen schneller als bei höheren Temperaturen.

Die für das System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelten Ergebnisse der TPR-Untersuchungen sind in Tabelle A25 aufgeführt. Der Reduktionsverlauf der ausschließlich mit Yttrium modifizierten Proben ist durch einen charakteristischen Anteil an „Eigenreduzierbarkeit“ im Temperaturbereich zwischen 740...750°C gekennzeichnet (Abb. 41), die Fläche dieses Peaks ist jedoch vernachlässigbar gering. Ein Vergleich der Ergebnisse der TPR-Untersuchungen am System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den Ergebnissen der promotorfreen Mustern macht den Einfluß der Zusatzkomponente Yttrium auf die Reduzierbarkeit der Nickel-Komponenten

sichtbar (Abb. 42): der Reduktionspeak des Nickels im Hochtemperaturbereich wird zu deutlich geringeren Temperaturen verschoben.

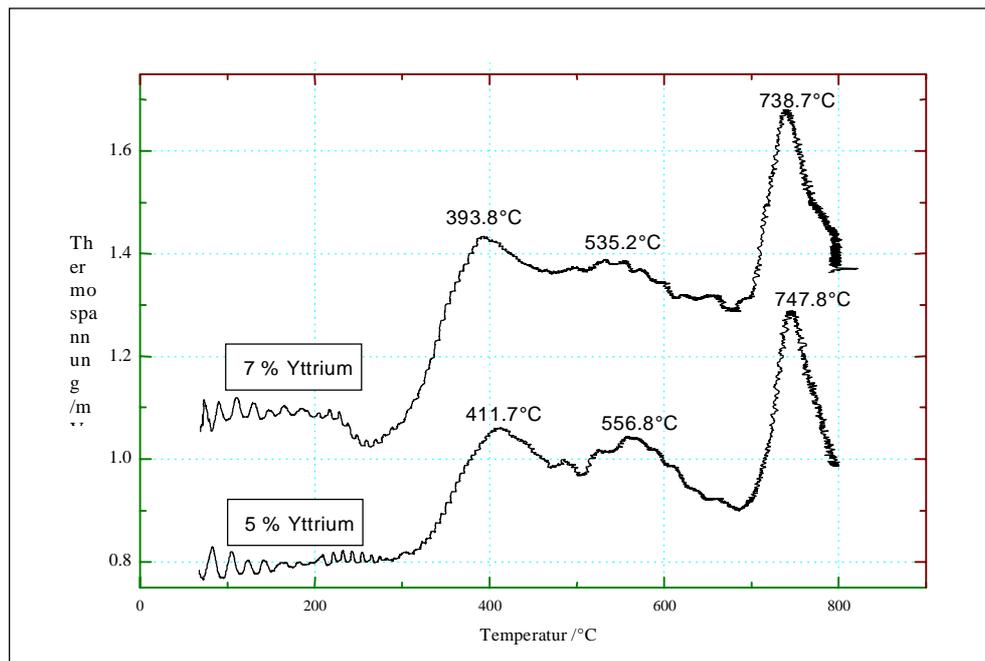


Abb. 41: TPR-Profile yttriumdotierter Trägersysteme („Eigenreduzierbarkeit“ des Yttriums)

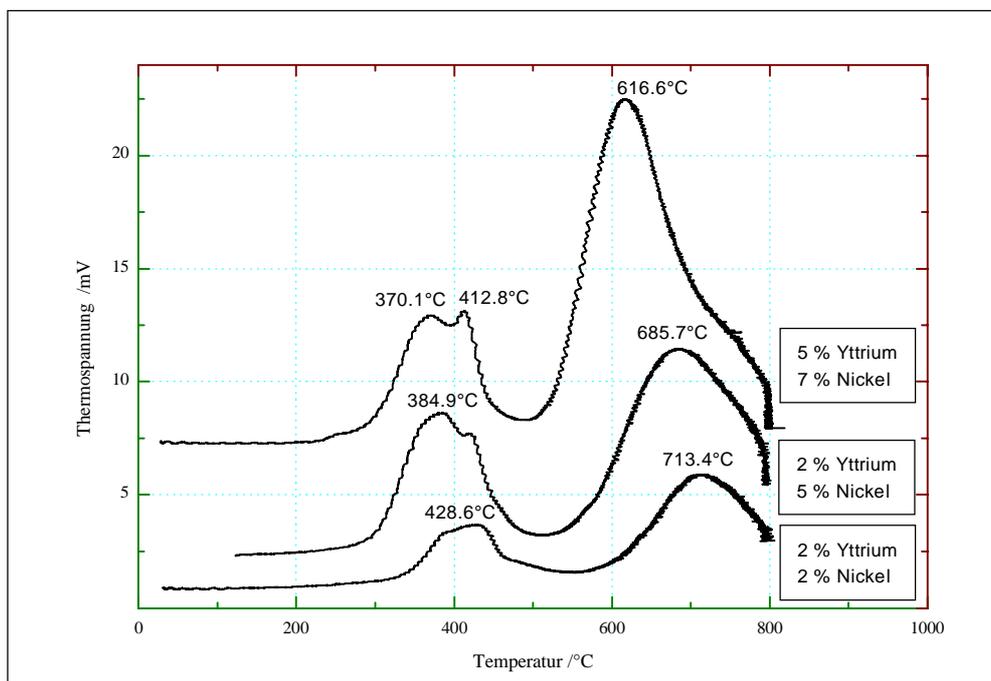


Abb. 42: TPR-Profile yttrium- und nickeldotierter Trägersysteme

Ein Zusatz von Yttrium fördert also die Reduzierbarkeit des Nickels im Hochtemperaturbereich. Auf den Reduktionspeak im Niedertemperaturbereich hat diese Zusatzkomponente keinen Einfluß. Als Erklärung ist die durch die Yttriummodifizierung hervorgerufene Aufweitung der Aluminiumoxidgitterstruktur und damit eine geringere Wechselwirkung des Nickels mit dem Träger (Ionenradien<sup>3</sup>: Al<sup>3+</sup> - 53 pm, Y<sup>3+</sup> - 104 pm) bzw. der Nickel-Teilchen untereinander denkbar.

Dieser Einfluß der Zusatzkomponente Yttrium auf den Hochtemperaturpeak ist allerdings ausschließlich auf die Proben, bei denen Aktiv- und Promotorkomponente während der Rehydratation eingebracht wurden, beschränkt. Untersuchungen an postsynthetisch mit Ni behandelten Probenmustern ergaben keinerlei Veränderung der Lage des Hochtemperaturpeaks.

Die Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak weisen recht unterschiedliche Werte auf (Tab. 37). Tendenziell ist aber eine Zunahme der Ammoniak-sorptionsfähigkeit mit steigendem Nickelgehalt der Proben erkennbar. Außerdem verschiebt sich das Desorptionsmaximum geringfügig zu höheren Temperaturen. Die ausschließlich mit Yttrium modifizierten Proben weisen außerdem im Hochtemperaturbereich einen zweiten Desorptionspeak auf (vgl. Abb. 43), während bei den mit beiden Komponenten modifizierten Systemen überhaupt kein Desorptionspeak im Hochtemperaturbereich nachweisbar war.

Tab.37 TPD-Daten yttriummodifizierter Trägersysteme

Yttrium-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur-maximum $\vartheta_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	—	205.8	607.9
5	—	205.1	658.6
7	—	247.9	565.9
2	2	203.7	
2	5	224.3	499.0
2	7	295.3	627.5
5	2	207.4	738.8
5	5	209.1	657.7
5	7	253.6	880.7
7	2	213.6	749.7
7	5	231.1	752.5
7	7	289.2	823.9

<sup>3</sup>

Die angegebenen Ionenradien beziehen sich auf die niedrigste Koordinationsmöglichkeit der jeweiligen Oxidationsstufe.

Anscheinend überlagern sich die AmmoniakSORPTIONSEFFEKTE beider Komponenten. Betrachtet man das „Verschwinden“ des Hochtemperaturdesorptionspeaks im Zusammenhang mit den Größen der ausgewerteten Peakflächen, läßt dies den Schluß zu, daß durch die Yttriumkomponente die AmmoniakSORPTIONSFÄHIGKEIT dieser Katalysatorsysteme fast völlig unterbunden wird. Die stattfindende Ammoniakdesorption wird fast ausschließlich durch die Zusatzkomponente verursacht. Diese Annahme wird auch von den Ergebnissen der CO-Chemisorption gestützt: Die yttriummodifizierten Muster weisen eine deutlich geringere CO-Chemisorptionskapazität als die promotorfreien Systeme auf.

Yttrium selbst besitzt in diesem Fall allerdings nur eine vernachlässigbar geringe CO-Chemisorptionskapazität, die erst bei hoher Beladung nachweisbar ist. Der Zusatz dieser Komponenten zum System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat eine starke Verringerung der Sorptionskapazität des Gesamtsystems zur Folge; sie beträgt im Durchschnitt nur noch 20% der Kapazität der Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren und verringert sich mit zunehmendem Gehalt an Yttrium weiter (siehe Tab. A26).

Die Profile der auf herkömmliche Art (Tränkung) hergestellten Katalysatoren weisen im Vergleich keine signifikanten Unterschiede auf. Lediglich eine Verschiebung des Desorptionsmaximas um ca. 100°C ist charakteristisch.

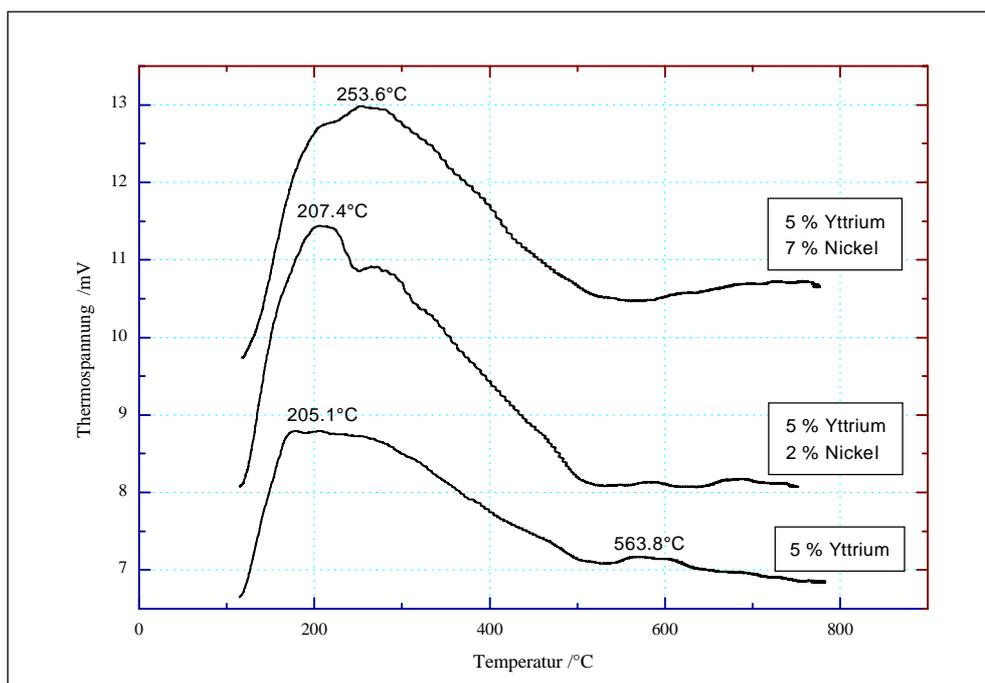


Abb. 43: TPD-Profilе yttrium- und nickeldotierter Trägersysteme

**Katalytische Untersuchungen**

Die Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse der yttriummodifizierten Trägersysteme sind in Tabelle 38 dargestellt. Mit zunehmendem Nickel-Gehalt nehmen die Umsatztemperatur und gleichzeitig auch die scheinbare Geschwindigkeitskonstante ab. Ein direkter Einfluß der Yttrium-Komponente ist in diesem Fall nicht nachweisbar. Der Promotorzusatz hat allerdings einen erheblichen Einfluß auf die Aktivierungsenergie der Reaktion: im Vergleich zu den promotorfreien Katalysatoren nimmt sie mit zunehmendem Gehalt an Yttrium stark ab (V 3:  $E_A \approx 184$  kJ/mol; V 123:  $E_A \approx 100$  kJ/mol). Geht man davon aus, daß die C-C-Bindungsspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ethanhydrogenolyse ist (vgl. Abschn. 4.2.2.), könnte der Y-Zusatz durch die Gitteraufweitung des Trägermaterials zu einer besseren Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren und damit zu einer schnelleren Adsorption der Reaktanden führen. Es ist auch denkbar, daß durch die - aufgrund des Promotorzusatzes - veränderten Säure-Base-Eigenschaften des Katalysators eine Polarisierung der C-C-Bindung erfolgt und somit eine leichtere Spaltung der Bindung erfolgen kann.

Tab. 38 Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	T (K) für 10% Umsatz	$E_A$ / kJ mol <sup>-1</sup>	kK/nCO in s <sup>-1</sup> MPa <sup>-1</sup> (425°C)	CO-Aufnahme / μmol CO / g Kat
V 101	694.73	134.65	7.59	5.33
V 102	630.15	112.1	0.51	5.71
V 103	613.86	159.96	0.0142	11.17
V 111	710.87	123.19	6.39	3.55
V 112	644.1	106.69	0.456	3.69
V 113	609.52	109.82	0.843	6.68
V 121	711.43	120.43	6.16	3.98
V 122	623.57	87.91	0.413	5.43
V 123	606.93	99.69	0.656	7.29

Die Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung zeigen dagegen einen erheblichen Einfluß der Zusatzkomponente Yttrium auf das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Benzenumsätze der bei 573 K calcinierten und anschließend reduzierten Proben nehmen - im Vergleich mit den entsprechenden promotorfreien Katalysatorsystemen und auch mit zunehmendem Y-Gehalt - rapide ab (Tab. 39). Dies ist möglicherweise auf die durch die unterschiedlichen Elektronegativitätswerte<sup>4</sup> der Träger- und Promotorkomponente zustandekommende zunehmende Basizität des Katalysatorsystems [280, 5] und einer damit verbundenen Hemmung des geschwindigkeitsbestimmenden

<sup>4</sup> Elektronegativitätswerte: Al = 1.5; Y = 1.1

[5] Tanabe, K.; Hattori, H.; Sumioshi, T.; Tamaru, K.;

Schrittes der Reaktion zurückzuführen. Auch eine Verringerung der Reduzierbarkeit der Nickelkomponente durch feinverteiltes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wäre denkbar, so daß für die Reaktion nicht ausreichend katalytisch aktive Zentren zur Verfügung stehen.

Ein Vergleich der nach unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellten Probenmuster zeigt für dieses System deren starken Einfluß: die Werte für die katalytische Aktivität der sind bei den auf postsynthetischem Weg modifizierten Proben noch einmal deutlich geringer als bei den direkt modifizierten Mustern.

Tab. 39 Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung an ausgewählten Proben des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Proben- bezeichnung	Umsatz % Methan			r / CO / μmol · s <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup>
	300°C	305°C	310°C	
V 102	6.65	6.86	9.75	0.749
V 112	4.51	5.23	5.5	0.884
V 122	2.91	3.10	4.67	0.356
G 112	1.65	1.81	2.1	-

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine Modifizierung der Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsysteme mit einer Yttrium-Komponente zwar einen stabilisierenden Einfluß im Hinblick auf die Oberflächengröße und die Sinterstabilität [142] hervorruft, aber auf die katalytische Aktivität hat diese Modifizierungskomponente keinen (C-C-Bindungsspaltung) bzw. einen negativen (C-H-Bindungsspaltung) Einfluß. Die Sorptionsfähigkeit der Katalysatoren - gegenüber Ammoniak und Kohlenmonoxid - ist stark eingeschränkt.

Aus der Literatur sind unseres Wissens nach keine anderen Arbeiten an diesem System bekannt, so daß die Ergebnisse keinem Vergleich unterzogen werden können.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß verschiedener Zusatzkomponenten und Präparationsverfahren auf das textuelle, festkörperchemische und katalytische Verhalten von Nickel-Trägerkatalysatoren zu untersuchen. Dabei wird durch die Zugabe der Metalloxide während der Rehydratation der Übergangsaluminiumoxide die Struktur des gebildeten Böhmits entscheidend verändert. Die anschließende thermische Behandlung führt – in Abhängigkeit von der zugesetzten Substanz - zu oberflächenreichen und stabilen Oxidphasen.

Zur Charakterisierung der Katalysatorsysteme Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> und Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden Temperaturprogrammierte Reduktion, Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak, CO-Chemisorption, Thermoanalyse, Stickstofftieftemperaturadsorption sowie Elektronen-resonanzspektroskopie herangezogen. Die katalytische Aktivität der Proben wurde mittels Ethanhydrogenolyse (C-C-Bindungsspaltung) und Cyclohexandehydratation (C-H-Bindungsspaltung) ermittelt. Außerdem haben radiochemische Untersuchungen am mit <sup>51</sup>Cr markierten System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Aufklärung der Vorgänge während der Rehydratation beigetragen.

Die durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen ergaben bei keinem der hier untersuchten Systeme einen Hinweis auf eine mögliche Phasenumwandlung des Aluminiumoxidträgermaterials. Es konnte jeweils nur die Eliminierung von physisorbiertem Wasser und eine Dehydratation der Hydroxylgruppen nachgewiesen werden. Lediglich bei den mit Chrom modifizierten Systemen ist eine Phasenumwandlung zu beobachten, die auf einen Modifikationswechsel des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen ist.

Mittels Elektronenresonanzspektroskopie konnten starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie eine Kristallanisotropie am System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Durch den Zusatz von Molybdän und Wolfram werden diese Wechselwirkungen abgeschwächt. Außerdem konnte die Anwesenheit verschiedener Mo<sup>5+</sup>-Spezies nachgewiesen werden.

Das System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird durch die Art der Präparation sehr stark beeinflusst. So wird bei der Modifizierung während der Rehydratation fast die gesamte Menge des zur Verfügung stehenden Nickels aufgenommen, bei der Tränkung sind es nur etwa 30 bis 50 %. Die sich ausbildende Struktur ist in starkem Maße abhängig von der Menge an Nickel, die zugesetzt wird. Durch eine geringe Menge an Zusatzkomponente wird die Struktur stabilisiert, bei höheren Konzentrationen lagert sich diese nur auf der Oberfläche ab. Auch bei der herkömmlichen Präparation (Tränkung) mit Nickel wird dieses nur oberflächlich angelagert. Die Verschiebung des Reduktionspeaks zu höheren Temperaturen zeigt, daß ein Teil der Nickel-Partikeln im Inneren des Festkörpers gelöst vorliegt und zu hochdispersen Nickel-Clustern reduziert wird. Die katalytische Aktivität der Proben wird von der Größe der Nickel-Cluster beeinflusst. Durch auf der Oberfläche gebundene hydratisierte Nickel-Ionen entstehen bei der Reduktion große Nickel-Kristallite mit geringer katalytischer Aktivität. Die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren nimmt mit steigendem Nickel-Gehalt zu.

---

Durch den Zusatz der Komponente Titan wird die Oberflächengröße zunächst stabilisiert, bei höheren Beladungen verringert sie sich stark. Die Ursache dafür sind starke Wechselwirkungen der Zusatzkomponente mit dem Trägermaterial sowie die Zerstörung der Porenstruktur durch Ablagerungen des Titans auf der Trägeroberfläche. Außerdem nimmt durch den Zusatz von Titan die Anzahl der aciden Zentren auf dem Träger ab. Aufgrund der starken Wechselwirkungen beeinflusst die Zugabe dieser Promotorkomponente das Aufnahmevermögen des Systems für die Aktivkomponente; insbesondere bei den postsynthetisch modifizierten Proben beträgt der Nickel-Gehalt nur 1-2 %. Am System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ist eine Reduktion beider Komponenten nachweisbar. Durch den Zusatz von Titan wird die Reduktion des Nickels allerdings verzögert, während die Titanreduktion bei geringeren Temperaturen abläuft. Die Reduktion führt jedoch nur in sehr geringem Maße zu katalytisch aktiven Zentren, sowohl die Hydrogenolyse- als auch die Dehydrierungsaktivität werden fast vollständig unterbunden. Als Grund für diesen Aktivitätsverlust kann eine Blockierung der aktiven Nickel-Zentren und die Unterdrückung der Bildung dieser Zentren angesehen werden.

Auch eine Modifizierung mit Chrom und Nickel während der Rehydratation ist mit einem Konkurrenzeinbau der beiden Komponenten verbunden. Durch die Ausbildung und Einlagerung von Hydrolyseprodukten des Cr<sup>3+</sup> in das sich ausbildende Böhmitgitter verringert sich die Größe der BET-Oberfläche stark. Anhand der radiochemischen Untersuchungen konnte die Annahme bestätigt werden, daß ein Teil der Cr<sup>3+</sup>-Ionen über an der Phasengrenze adsorbierte Hydrolyseprodukte in das sich ausbildende Böhmitgitter eingebaut wird. Dagegen konnte ein Einbau des Chromations in das Gitter nicht nachgewiesen werden. Bei der postsynthetischen Aufbringung der Nickel-Komponente wird Nickel nur auf der Oberfläche angelagert. Der Zusatz von Chrom hat eine Veränderung der Redoxeeigenschaften des Gesamtsystems zur Folge: Die Reduktion des Nickels wird fast vollständig unterbunden bzw. sie findet – in geringem Maße – gleichzeitig mit der Chrom-Reduktion statt. Die sehr geringe katalytische Aktivität dieser Proben ist darauf zurückzuführen, daß nur eine geringe Anzahl katalytisch aktiver Zentren bei der Reduktion gebildet wurde und daß die aktiven Zentren außerdem durch abgelagerte Oxidspezies und eine große Anzahl von Hydroxylgruppen blockiert sind.

Molybdän wird vom Trägermaterial fast vollständig aufgenommen, auch die Aufnahmekapazität des Trägers für Nickel bleibt fast unbeeinflusst. Die Werte für die Größe der Oberfläche werden von der Menge an Promotorkomponente wenig beeinflusst, es ist also davon auszugehen, daß ein zumindest teilweiser Einbau der Zusatzkomponenten in die Zwischengitterschichten des Trägermaterials erfolgt. Die Reduktion sowohl der Molybdän- und als auch der Nickel-Komponenten laufen ungehindert ab, die Redoxeeigenschaften des Ausgangssystems bleiben also erhalten. Mit zunehmender Molybdän-Beladung wird die Reduktion desselben durch eine Strukturveränderung innerhalb der Molybdänphase begünstigt. Durch die Bildung von reaktivem Nickelmolybdat wird außerdem die Reduktion des Nickels erleichtert. Im System ist zudem ein Anstieg der Brønstedaciden Zentren des Trägermaterials zu verzeichnen, der durch die Bildung von Iso- und Heteropolysäuren verursacht wird. Die katalytische Aktivität des Systems bleibt im Vergleich zum System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die Ethanhydrogenolyse unverändert, während die Dehydrierungsaktivität der Proben deutlich

ansteigt. Dieser Anstieg wird durch eine erhöhte Zahl an aktiven Nickel-Zentren und durch die gebildeten spinellartigen Mischoxide hervorgerufen.

Der Zusatz von Wolfram zum System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt im wesentlichen die gleichen Resultate, wie eine Modifizierung mit Molybdän. Sowohl Wolfram als auch Nickel werden vom Träger während der Rehydratation gleichermaßen gut aufgenommen. Bei der Modifizierung des Trägers mit Nickel in einem zweiten Präparationsschritt wird das Aufnahmevermögen für Nickel jedoch verringert. Die Größe der BET-Oberfläche wird auch bei hohen Beladungen nicht beeinflusst. Allerdings wird ein vollständiger Einbau der Wolfram-Komponente und damit die endgültige Katalysatorstruktur nur nach einer thermischen Nachbehandlung erreicht. Es ist anzunehmen, daß erst durch die Calcination die endgültige Struktur der W(VI)-Oxoanionen und deren Wechselwirkungen mit der Trägeroberfläche ausgebildet wird. Die ausgebildeten unterschiedlichen WO-O-Al-Bindungen sind für eine zusätzliche Sinterstabilität verantwortlich. Das System Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist etwas schwerer reduzierbar als das mit Molybdän modifizierte System, was durch die geringere Polarisierung des WO<sub>3</sub> und die Bildung von schwer reduzierbaren WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Spezies verursacht wird. Die Reduzierbarkeit des Nickels wird durch Wolfram nicht verändert. Die Chemisorptionskapazität ist etwas geringer als beim System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auch die Größe der Nickel-Partikeln wird nicht beeinflusst. Bei der Ethanhydrogenolyse ist ein geringer Einfluß auf die Aktivierungsenergie zu verzeichnen, bei diesem System wird außerdem die Dehydrierungsaktivität erheblich gesteigert. Diese Aktivitätssteigerung ist auf eine verstärkte Bildung von dispersem NiWO<sub>4</sub> zurückzuführen.

Das System Ni-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeichnet sich durch eine hohe Sinterstabilität aus. Die Größe der BET-Oberfläche bleibt auch bei höheren Zusätzen an Promotor- und Aktivkomponente stabil. Bei einer gleichzeitigen Modifikation des Trägers mit Cer und Nickel während der Rehydratation wird das Cer nur unvollständig aufgenommen, bei einer postsynthetischen Auftränkung des Nickels hingegen wird sowohl die Promotor- als auch die Aktivkomponente fast vollständig in die Gitterstruktur eingebaut. Außerdem zeichnet sich bei einer Modifizierung mit geringen Cermengen ein reduktionsbeschleunigender Effekt ab, der durch die Verstärkung der Metall-Träger-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Mit zunehmender Cer-Beladung nimmt allerdings der Anteil an schwerreduzierbarem Nickel zu, so daß sich das Reduktionsmaximum zu höheren Temperaturen verschiebt. Das System weist außerdem einen hohen Anteil an Lewis-aciden Zentren auf, auch der Durchmesser der Nickel-Partikeln wird mit zunehmender Cer-Beladung größer. Die Aktivität der Katalysatorproben steigt bei beiden Testreaktionen bei einer geringen Cer-Beladung zunächst an, da die Aktivkomponente stabilisiert wird. Bei höheren Beladungen treten dagegen starke Wechselwirkungen des CeO<sub>2</sub> mit den Nickel-Partikeln auf und zugleich wird die Verteilung des Nickels durch das Cer auf der Trägeroberfläche behindert, so daß die katalytische Aktivität geringer wird.

Die Modifizierung mit Yttrium führt zu einer Stabilisierung des Trägermaterials, außerdem bleibt die Größe der BET-Oberfläche auch bei diesem System bei hohen Beladungen mit Aktiv- und Promotorkomponente konstant. Allerdings liegen die Werte unter denen des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so daß mit zunehmender Yttrium-

---

Beladung von einer Erhöhung der Größe der Nickel-Partikeln auszugehen ist. Ein gleichzeitiger Einbau der Zusatzkomponenten führt zu einer Konkurrenzadsorption: je mehr Nickel vorhanden ist, desto geringer ist die Menge an aufgenommenem Yttrium. Bei der postsynthetischen Modifizierung spielt dies keine Rolle, beide Komponenten werden fast vollständig vom Träger aufgenommen. Bei der Reduktion des Systems verschiebt sich der Hochtemperaturpeak der Nickelreduktion zu niedrigeren Temperaturen. Dies ist einerseits auf die durch die Aufweitung des Gitter hervorgerufene bessere Zugänglichkeit der Nickel-Cluster als auch auf indirekte Wechselwirkungen zurückzuführen. Die Verschiebung des Hochtemperaturmaximums konnte allerdings ausschließlich bei während der Rehydratation modifizierten Proben beobachtet werden. Durch den Yttrium-Zusatz nimmt die Sorptionsfähigkeit des Gesamtsystems stark ab, der Durchmesser der Nickel-Partikeln gleichzeitig zu. Die Gitteraufweitung durch den Yttrium-Zusatz führt außerdem zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie bei der Ethanhydrogenolyse, da die katalytisch aktiven Zentren besser zugänglich sind. Im Gegensatz dazu hat die erhöhte Basizität des Katalysatorsystems und die damit verbundenen Hemmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Cyclohexandehydrierung eine Verringerung der katalytischen Aktivität zur Folge.

Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, durch eine gezielte Modifizierung der Trägerkomponente sowie durch unterschiedliche Präparationsmethoden die strukturellen und katalytischen Eigenschaften des Katalysatorsystems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf sehr vielfältige Weise zu verändern. Dadurch erhält man die Möglichkeit, dieses Katalysatorsystem genau an die Anforderungen bestimmter Reaktionen und technische Gegebenheiten eines Prozesses anzupassen.

---

## 7. ABSTRACT

This dissertation focuses on studies of aluminum oxide matrices that were produced through rapid calcination of aluminum hydroxide, followed by rehydration, without almost any chemical byproducts. Rehydration with several different metal compounds results in products with clearly changed characteristics.

In order to obtain a broad overview of possible changes in the matrix, water-soluble compounds of titanium, chromium, molybdenum, tungsten, cerium and yttrium were used as initiators, and, in addition, nickel was used as an activator.

To characterize the exchange reactions of the metal oxides with the aluminum oxide matrix and the related changes of the lattice structures, numerous physio-chemical investigation methods were carried out (TPR, TPDA, liquid nitrogen temperature adsorption, DTA, ESR). Also changes of the catalytic activity were determined with the help of cyclohexane dehydrogenation (C-H bond splitting) and ethane hydrogenolysis (C-C bond splitting).

In none of the tested systems the thermo-analytical studies indicated a possible phase change of the aluminum oxide matrix. Only with the chromium-modified systems a phase change can be observed which indicates a re-arrangement of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

The addition of titanium leads to a decrease in the acid centers in the matrix and thus results in a drastic decrease in the catalytic activity. Similar effects can be observed with the addition of chromium.

In these systems, molybdenum and tungsten lead to an increase in the number of the acidic sites and consequently to an increase in the dehydrogenation activity.

The modification with small amounts of cerium results in a better reductability of the system and thus in an increased activity for the tested reactions; adding yttrium reduces this activity.

It can be shown that the structural and catalytic characteristics of the catalytic  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  system can be modified in many different ways through specific modifications of the metal catalyst as well as by the use of different preparation methods.

- 
- [1] Keim, W.;  
Angew. Chem. 102 (1990), 251
- [2] Hutchins, G. J.;  
Appl. Catal. 72 (1991), 1
- [3] Bollmann, U.;  
Habilitationsschrift, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, 1993
- [4] Bollmann, U.; Thome, R.; Engels, S.; Birke, P.; Brand, P.; Lange, R.; Steinike, U.;  
in „Chemische Herstellung von Feststoffen“, Freiburger Forschungshefte,  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, Stuttgart **A832** (1993), 7
- [5] Engels, S.; Bollmann, U.;  
Wiss. Zeitschrift THLM **37** (1990), 613
- [6] Lusky, K.;  
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie, 1994
- [7] Engels, S.; Bollmann, U.; Hoffmann, A.; Lusky, K.;  
Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995), 381
- [8] Mittasch, A.;  
Chemische Grundlegung der industriellen Ammoniak-Katalyse - BASF-Versuche  
1909-1912. Als Manuskript gedruckt, Ludwigshafen, 1953
- [9] Offenlegungsschrift DE 41 1856A, 6.6.1991, 17.12.1992  
Europäische Patentanmeldung 92 108 740.9, 25.5.1992  
USA-Patentanmeldung 07/894, 330, 4.6.1992  
Kanadische Patentanmeldung 2, 070, 607-4, 5.6.1992
- [10] Saalfeld, H.;  
Neues Jahrbuch der Mineralogie, Abh. **109** (1968), 232
- [11] Torkar, K.; Bergemann, O.;

- Monatsh. Chem. **81** (1960), 400
- [12] Wefers, K.; Bell, G. M.;  
„Oxides and Hydroxides of Aluminium“, Alcoa Technical Paper No. 19,  
Alcoa Research Laboratories, Illinois 1987
- [13] Pohl, K.;  
Habilitationsschrift, Technische Universität Dresden, Dresden 1970
- [14] Bollmann, U.; Engels, S.; Haupt, K.; Kobelke, J.; Becker, K.; Hille, J.; Neubauer, H.-D.  
Z. Chem. **8** (1985), 273
- [15] Bradley, D. C. et al.;  
Metal Alkoxides, Academic Press, New York, 1978
- [16] Jaworska-Galas, Z.; Janiak, S.; Mista, W.; Wrzyszczyk, J.; Zawadzki, M.;  
J. Mater. Sci. **28** (1993), 2075
- [17] Jaworska-Galas, Z.; Janiak, S.; Mista, W.; Wrzyszczyk, J.;  
Chem. Technik **46** (1994), 151
- [18] Brindley, G. W.; Nakahira, M.;  
Z. Kristallogr. **112** (1959), 136
- [19] Ushakov, V. A.; Moroz, E. M.;  
React. Kinet. Catal. Lett. **24** (1984), 113
- [20] Soled, S.;  
J. Catal. **81** (1983), 252
- [21] Narayanan, S.; Srekanth, G.;  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **85** (1989), 3785
- [22] Chen, S. L.; Zhang, H. L.; Contescu, C.; Schwarz, J. A.;  
Appl. Catal. **73** (1991), 289
- [23] Jacobs, J.-P.; Lindfors, L. P.; Reintjes, J. G. H.; Jylhä, O.; Brongersma, H. H.;

- Catal. Lett. **25** (1994), 315
- [24] Narayanan, S.; Uma, K.;  
J. Chem. Soc. Faraday Trans.I **81** (1985), 2733
- [25] Hu, J.; Schwarz, J. A.;  
Appl. Catal. **51** (1989), 223
- [26] Lindfors, L. P.; Smeds, S.;  
Catal. Lett. **28** (1994), 291
- [27] Guo, S.-L.; Arai, M.; Nishiyama, Y.;  
Appl. Catal. **65** (1990), 31
- [28] Kester, K. B.; Falconer, J. L.;  
J. Catal. **89** (1984), 380
- [29] Kester, K. B.; Zagli, E.; Falconer, J. L.;  
Appl. Catal. **22** (1986), 311
- [30] Zielinsky, J.;  
J. Catal. **76** (1982), 157
- [31] Zielinski, J.;  
J. Mol. Catal. **83** (1993), 197
- [32] Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J.;  
J. Catal. **45** (1976), 41
- [33] Hill, F. N.; Selwood, P. W.;  
J. Amer. Chem. Soc. **71** (1949), 2522
- [34] Holm, V. C. F.; Clark, A.;  
J. Catal. **11** (1968), 305
- [35] Morikawa, K.; Shirasaki, T.; Okada, M.;  
Adv. Catal. **20** (1969), 98

- [36] Dzizko, V. D.; Farrauto, R. J.;  
Kinet. Catal. **15** (1974), 751
- [37] Chen, I.; Chen, F. L.;  
Ta-t'ung Hsueh Pao, **18** (1988), 171
- [38] Huang, Y. J.; Schwarz, J. A.; Diehl, J. R.; Baltrus, J. P.;  
Appl. Catal. **36** (1988), 163
- [39] Scheffer, B.; Molhek, P.; Moulijn, J. A.;  
Appl. Catal. **46** (1989), 11
- [40] Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L.;  
J. Amer. Chem. Soc. **100** (1978), 170
- [41] Bartholomew, C. H.; Pannell, R. B.; Butler, J. L.;  
J. Catal. **65** (1980), 335
- [42] Weatherbee, G. D.; Bartholomew, C. H.;  
J. Catal. **87** (1984), 55
- [43] Ozdogan, S. Z.; Gochis, P. D.; Falconer, J. L.;  
J. Catal. **83** (1983), 257
- [44] Vannice, M. A.; Garten, R. L.;  
J. Catal. **56** (1979), 236
- [45] Tauster, S. J.; Fung, S. C.;  
J. Catal. **55** (1978), 20
- [46] McVicker, G. B.; Ziemiak, J. J.;  
J. Catal. **95** (1985), 473
- [47] Murrell, L. L.; Yates, D. J. C.;  
Stud. Surf. Sci. Catal. **7** (1981), 1470

- [48] Ko, E. I.; Wagner, N. J.;  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1984), 1274
- [49] Lansink Rotgerink, H. G. J.; Mercera, P. D. L.; van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H.;  
Appl. Catal. **45** (1988), 239
- [50] Rieck, J. S.; Bell, A. T.;  
J. Catal. **99** (1986), 262
- [51] Yermakov, Y. I.; Ryndin, Y. A.; Alekseev, O. S.; Vassileva, M. N.;  
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984), 1480
- [52] Ko, E. I.; Bafrali, R.; Nuhfer, N. T.; Wagner, N. J.;  
J. Catal. **95** (1985), 260
- [53] Boudart, M.; McDonald, M. A.;  
J. Phys. Chem. **88** (1984), 2185
- [54] Dumesic, J. A.; Stevenson, S. A.; Sherwood, R. D.; Baker, R.T.;  
J. Catal. **99** (1986), 79
- [55] Simoens, A. J.; Baker, R. T.; Dwyer, D. J.; Lund, C. R. F.; Madon, R. J.;  
J. Catal. **86** (1984), 359
- [56] Resasco, D. E.; Haller, G. L.;  
J. Catal. **82** (1983), 279
- [57] Sanchez, M. G.; Gazquez, J. L.;  
J. Catal. **104** (1987), 120
- [58] De Bokx, P. K.; Wassenberg, W. B. A.; Geus, J. W.;  
J. Catal. **104** (1987), 86
- [59] Zhaobin, W.; Qin, X.; Xiexian, G.; Sham, E. L.; Grange, P.; Delmon, B.;  
Appl. Catal. **63** (1990), 305

- [60] Ikegami, T.; Kotani, K.; Eguchi, K.;  
J. Amer. Ceram. Soc. **70** (1987), 885
- [61] Chen, Y. Z., Wang, J. M.;  
J. of The Chin. I. E. **23** (4), (1992)
- [62] Bonnier, J. M.; Damon, J. P.; Masson, J.;  
Appl. Catal. **42** (1988), 285
- [63] Bonnier, J. M.; Court, J.; Wierzchowski, P. T.;  
Appl. Catal. **53** (1989), 217
- [64] Merryfield, R.; McDaniel, M.; Parks, G.;  
J. Catal. **77** (1983), 348
- [65] Fubini, B.; Ghiotti, G.; Stradella, L.; Garrone, E.; Morterra, C.;  
J. Catal. **66** (1980), 200
- [66] Ellison, A.;  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **80** (1984), 2567
- [67] Beck, D. D.; Lunsford, J. H.;  
J. Catal. **68** (1981), 121
- [68] Eden, C.; Feilchenfeld, H.; Haas, Y.;  
J. Catal. **9** (1967), 367
- [69] Kazansky, V. B.; Turkervitch, J.;  
J. Catal. **8** (1967), 231
- [70] Eley, D. D.; Rochester, C. H.; Schrell, M. S.;  
Proc. R. Soc. London, Ser. A **329** (1972), 361
- [71] Vuillaume, G.; Spitz, R.; Revillon, A.; Guyot, A.;  
J. Macromol. Sci., Chem **A8** (1974), 1117

- [72] Spitz, R.; Revillon, A.; Guyot, A.;  
J. Macromol. Sci., Chem **A8** (1974), 1129
- [73] Kraus, H. L.; Stack, H.;  
Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4** (1968), 396
- [74] Kraus, H. L.; Rebenstorf, B.; Westphal, U.;  
Z. anorg. allg. Chem. **414** (1975), 97
- [75] Kraus, H. L.; Mums, L.;  
Z. Naturforsch. B. **34** (1979), 1628
- [76] Kim, D. S.; Wachs, I. E.;  
J. Catal. **142** (1993), 166
- [77] Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A.; Jehna, J. M.; Wachs, I. E.; Cho, S. J.;  
Ryoo, R.; Kijlstra, S.; Poels, E.;  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **91** (1995), 3245
- [78] Luo, L.T.; Li, F. Y., Wang, M. W.;  
J. Nat. Gas Chem. **3** (1994), 339
- [79] Giordano, N.; Bart, J. C. J.; Vaghi, A.; Castellan, A.; Martinotti, G.;  
J. Catal. **36** (1975), 81
- [80] Giordano, N.; Castellan, A.; Bart, J. C. J.; Vaghi, A.; Campadelli, F.;  
J. Catal. **37** (1975), 204
- [81] Sonnemanns, J.; Mars, P.;  
J. Catal. **31** (1973), 209
- [82] Caceres, C. V.; Fierro, J. L. G.; Lazaro, J.; Lopez Agudo, A.; Soria, J.;  
J. Catal. **122** (1990), 113
- [83] Segawa, K.; Soeya, T.; Kim, D. S.;

- Res. Chem. Intermediates **15** (1991), 129
- [84] Hattori, H.; Tanabe, K.; Lanaka, K.; Okazaki, S.;  
in „Proceedings of 3rd Internatinal Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum.“  
Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, 1979
- [85] Swanson, W. W.; Streusand, B. J.; Tsigdinos, G. A.;  
in „Proceedings of 4th Internatinal Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum.“  
Climax Molybdenum Co., Golden, CO, 1982
- [86] Masuyama, Y.; Tomatsu, Y.; Ishida, K.; Kurusu, Y.; Segawa, K.;  
J. Catal. **114** (1988), 347
- [87] López Cordero, R.; Gil Llambias, F. J.; López Agudo, A.;  
Appl. Catal. **74** (1991), 125
- [88] Wang, L.; Hall, W. K. J.;  
J. Catal. **66** (1980), 251
- [89] Kasztelan, S.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P.; Payen, E.; Toulhoat, H.; Jacquin, Y.;  
Appl. Catal. **7** (1983), 91
- [90] Jeziorowski, H.; Knözinger, H.;  
J. Phys. Chem. **83** (1979), 1166
- [91] Cheng, C. P.; Schrader, G. L. J.;  
J. Catal. **60** (1979), 276
- [92] Brito, J.; Laine, J.;  
Polyhedron **5** (1986), 179
- [93] Kadkhodayan, A.; Brenner, A.;  
J. Catal. **117** (1989), 311
- [94] Ogata, E.; Kamiya, Y.; Otha, N.;  
J. Catal. **29** (1973), 296

- [95] Hattori, H.; Asada, N.; Tanabe, K.;  
Bull. Chem. Soc. Jpn. **51** (1978), 1704
- [96] Davis, B. H.;  
J. Catal. **55** (1978), 158
- [97] Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N.;  
Adsorpt. Sci. Technol. **9** (1992), 203
- [98] Vermaire, D. C.; Van Berge, P. C.;  
J Catal. **116** (1989), 223
- [99] Thomas, R.; Kerkhof, J. M.; Moulijn, J. A.; Medema, T.; De Beer, V. H. J.;  
J. Catal. **61** (1980), 559
- [100] Tittarelli, P., Iannibello, A.; Villa, P. L.;  
J. Solid State Chem. **37** (1981), 95
- [101] Salvati, L.; Makovsky, L. E.; Stencel, J. M.; Brown F. R.; Hercules, D. M.;  
J. Phys. Chem. **85** (1981), 3700
- [102] Chan, S. S., Wachs, I. E.; Murrell, L. L.;  
J. Catal. **90** (1984), 150
- [103] Chan, S. S., Wachs, I. E.; Murrell, L. L.; Dispenziere, N. C.;  
J. Catal. **92** (1984), 1
- [104] Bilven, P., Pott, G. T.;  
J. Catal. **30** (1973), 169
- [105] Wachs, I. E.; Chersich, C. C.; Hardenbergh, J. H.;  
Appl. Catal. **13** (1985), 335
- [106] Wilson, M. F.; Fisher, I. P.; Kriz, J. F.;  
J. Catal. **95** (1995), 155

- [107] Borowiecki, T.; Golebiowski, A.;  
Catal. Lett. **25** (1994), 309
- [108] Bernholc, J.; Horsley, J. A.; Murrell, L. L.; Sherman, L. G.; Soled, S.;  
J. Phys. Chem. **91** (1987), 1526
- [109] Shyu, J. Z.; Otto, K.; Watkins, W. L. H.; Graham, G.W.; Belitz, R. K.;  
Gandhi, H. S.;  
J. Catal. **114** (1988), 23
- [110] Le Normand, F.; Hilaire, L.; Kili, K.; Krill, G.; Maire, G.;  
J. Phys. Chem. **92** (1988), 2561
- [111] Shyu, J.Z.; Weber, W.H.; Gandhi, H.S.;  
J. Phys. Chem. **92** (1988), 4964
- [112] Shyu, J.Z.; Otto, K.;  
J. Catal. **115** (1989), 16
- [113] Duplan, J.L.; Praliaud, H.;  
Appl. Catal. **67** (1991), 325
- [114] Schmitz, P.J.; Otto, K.; De Vries, J.E.;  
Appl. Catal. A : General, **92** (1992), 59
- [115] Kalakkad, D.; Datye, A.K.;  
Appl. Catal. B : Environmental **1** (1992), 191
- [116] Bak, K.; Hilaire, L.;  
Appl. Surf. Sci. **70/71** (1993), 191
- [117] Barbier Jr., J.; Duprez, D.;  
Appl. Catal. A : General, **85** (1992), 89
- [118] Singh, S.; Dev, S.;  
J. Indian Chem. Soc. **71** (1994), 463

- [119] Mahmoud, S. S.;  
Indian J. Technol. **31** (1993), 709
- [120] Su, B. L.; Guo, S. D.;  
J. Nat. Gas Chem. **4** (1995), 186
- [121] Grünert, W.; Papp, H.; Rottländer, C.; Baerns, M.;  
Chem. Technik **47** (1995), 205
- [122] Nunan, J. G.; Robota, H. J.; Cohn, M. J.; Bradley, S. H.;  
J. Catal. **133** (1992), 309
- [123] Schmitz, P. J.; Usmen, R. K.;  
Appl. Surf. Sci. **72** (1993), 181
- [124] Serre, C.; Garin, F.; Belot, G.; Maire, G.;  
J. Catal. **141** (1993), 9
- [125] Lansink Rotgerink, H. G. J.; Slaa, J. C.; Van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H.;  
Appl. Catal. **45** (1988), 281
- [126] Steele, B. C. H.; Bechtold, J. H.; Slotwinski, R. K.; Bonanos, N.; Buher, F. P.;  
Adv. Ceram. **3** (1981), 286
- [127] Yagi, T.; Shinozaki, K.; Mizutani, N.; Kato, M.; Tsuge, A.;  
J. Mater. Sci. **24** (1989), 1332
- [128] Moffatt, W.; Bowen, H. K.;  
J. Mater. Sci. **24** (1989), 3984
- [129] Lartigue, S.; Priester, L.; Dupau, F.; Gruffel, P.; Carry, C.;  
Mater. Sci. Eng. **A 164** (1993), 211
- [130] Gruffel, P.; Righetti, F.; Carry, C.;  
J. Mater. Sci. **28** (1993), 2061

- [131] Grain, C. T.;  
J. Amer. Ceram. Soc. **50** (1967), 288
- [132] Scott, M. G.;  
J. Mater. Sci. **10** (1975), 1527
- [133] Marder, J. M.; Mitchell, T. E.; Heuer, A. H.;  
Acta Metall. **31** (1983), 387
- [134] Duh, J. G.; Dai, H. T.; Hsu, W. Y.;  
J. Mater. Sci. **23** (1988), 2786
- [135] Descemond, M.; Brodhag, C.; Thevenot, F.; Durand, B.; Jebrouni, M.; Roubin, M.;  
J. Mater. Sci. **38** (1993), 2283
- [136] Lange, F. F.;  
J. Mater. Sci. **17** (1982), 240
- [137] Heyse, E.;  
Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie, 1994
- [138] Hannig, Y.;  
Diplomarbeit, Technische Hochschule Merseburg, 1991
- [139] Rudolph, R.;  
Dissertation, Technische Hochschule Weimar, 1976
- [140] Rudolph, R.; Schrader, R.; Dahm, B.; Stark, J.; Petrak, D.;  
Chem. Technik **30** (1978), 333
- [141] Bollmann, U.; Becker, K.; Berger, H.-J.; Birke, P.; Engels, S.; Gruhn, G.; Jancke, J.; Kraak, P.;  
Lange, R.; Steinike, U.;  
Cryst. Res. Technol. **23** (1988), 1303
- [142] Lusky, K.;

- Diplomarbeit, Technische Hochschule Merseburg, 1991
- [143] Krischner, H.;  
Kolloid-Z. Z. Polym. **227** (1968), 10
- [144] Koschel, F.;  
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1995
- [145] Hoffmann, A.;  
Diplomarbeit; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; 1993
- [146] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.;  
J. Amer. Chem. Soc. **60** (1983), 309
- [147] Gurwitsch, L. G.;  
J. Russ. Phys. Chem. Soc. **47** (1915), 805
- [148] Dubinin, M. M.;  
J. Colloid Interface Sci. **23** (1967), 487
- [149] de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen B. G.; Broekhoff, J. C. B.; van den Heuvel, A.;  
Osinga, Th., J.;  
J. Colloid Interface Sci. **21** (1966), 405
- [150] de Boer, J. H.; Linsen, B. G.; Osinga, T. J.;  
J. Catal. **4** (1965), 643
- [151] Brunauer, S.;  
Z. phys. Chem. **64** (1969), 54
- [152] Mikhail, R. S.; Brunauer, S.; Bodor, E. E.  
J. Colloid Interface Sci. **26** (1968), 45
- [153] Robertson, S. D.; McNicol, B. D.; de Baas, J. H.; Kloet, S. C.;  
J. Catal. **37** (1975), 424
- [154] Cvetanovic, R., J.; Amenomiya, Y.;  
Catal. Rev. **6** (1972), 21

- [155] Hashimoto, K.; Masuda, T.; Mori, T.;  
Stud. Surf. Sci. Catal. **28** (1986), 503
- [156] Wedler, G.;  
Adsorption, eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption, Verlag Chemie,  
Weinheim/Bergstraße 1970
- [157] Yates, J. T.; Carland, C. W.;  
J. Phys. Chem. **65** (1962), 617
- [158] Naumer, H.; Heller, W.;  
Untersuchungsmethoden in der Chemie  
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 2. Aufl., 1990
- [159] Scholz, O.;  
Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie, 1996
- [160] Periodic Table 3.0  
Copyright © 1991-95 SMI Corporation, P. O. Box 582221, Tulsa, OK 74158
- [161] Stevens, W.;  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10** (1938), 269
- [162] Moore, C. E.;  
J. Chem. Educ. **25** (1948), 671
- [163] Krupicka, S.;  
Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide;  
Friedrich Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig 1973
- [164] Ibach, H.; Lüth, H.;  
Solid-State Physics, Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1990, S.141
- [165] Robbins, C. G.; Claus, H.; Beck, P. A.;  
J. Appl. Phys. **40** (1969), 2269

- [166] Châtelein, A., Buffat, P.; Stadelmann, P.; Weeks, R.;  
J. Non-Cryst. Solids **71** (1985), 335
- [167] Griscom, D. L.,  
IEEE Transactions on Magnetics **Mag-17** (1981), 2718
- [168] Jarsetz, J.;  
Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Fachbereich Chemie, Institut für Analytik und Umweltchemie, 1994
- [169] Krypilo, P.; Vogt, F.; Tänzer, W.; Schumann, G.;  
Praktikum der Technischen Chemie (Hochschulinternes Lehrmaterial der Technischen Hochschule  
Merseburg), Fachbereich Chemie (1990), 255
- [170] Schlosser, E. G.,  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73** (1969), 358
- [171] Dzizko, V. A.;  
Usp. Khim. **43** (1974), 977
- [172] Sinfelt, J. H.; Yates, D. J. C.;  
J. Catal. **8** (1967), 82
- [173] Bassett, D. W.; Habgood, H. W.;  
J. Phys. Chem. **64** (1960), 769
- [174] de Korte, P. H. M.; Doesburg, E. B. M.; de Winter, C. P. J.; van Reigen, L. L.;  
Solid State Ionics **16** (1985), 73
- [175] Paryjczak, T.; Rynkowski, J.; Krzyzanowski, K.;  
React. Kinet. Catal. Lett. **21** (1982), 295
- [176] Arena, F.; Frusteri, F.; Parmaliana, A.; Giovalano, N.;  
React. Kinet. Catal. Lett. **42** (1990), 121
- [177] Wilde, M.;

- Habilitationsschrift, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1981
- [178] Kotsev, N. N.; Ilieva, L. I.;  
Catal. Lett. **18** (1993), 173
- [179] Zielinsky, J.;  
J. Mol. Catal. **83** (1993), 197
- [180] Freitag, B.,  
Diplomarbeit, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1977
- [181] Zielinsky, J.;  
Proceedings of the VIth. International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Sofia 1987, Part 1,  
p.217
- [182] Lanh, H. D., Thoang, H. S.; Khoai, N., Völter, J.;  
Z. anorg. allg. Chem. **548** (1987), 108
- [183] Zielinsky, J.;  
J. Mol. Catal. **79** (1993), 187
- [184] Banse, B.-D.;  
Diplomarbeit, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1980
- [185] Selwood, P., W.; Phillips, T. R.; Adler, S.;  
J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955), 1462
- [186] Bagguley, D. M. S.; Harrick, N. J.;  
Proc. Phys. Soc. Ser. A **67** (1954), 648
- [187] Roßberg, A.;  
Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996
- [188] Göhring, R.;  
Diplomarbeit, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1979
- [189] Hager, W.;  
Diplomarbeit, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1980

- [190] Sinfelt, J. H.;  
J. Amer. Inst. Chem. Engn. **19** (1973), 673
- [191] Sarkany, A.; Tetenyi, R.;  
React. Kinet. Catal. Lett. **12** (1979), 297
- [192] Ryndin, Y. A.; Kuznetsov, B.; N.; Yermakov, Y. I.;  
React. Kinet. Catal. Lett. **7** (1977), 105
- [193] Baladin, A. A.;  
Adv. Catal. **10** (1958), 96
- [194] Tran-kim-Thanh;  
Dissertation, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1974
- [195] Conrad, E.; Sager, D.;  
Diplomarbeit, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1976
- [196] Funke, D.; Heinrich, H. J.; Meier, J.;  
Diplomarbeit, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1979
- [197] Bertolini, J. C.; Dalmei-Imelik, G.; Rousseau, J.;  
Surface Sci (Amsterdam) **67** (1977), 3013
- [198] Boudart, M.; Aldag, A.; Benson, J. E.; Dougharty, N.A.; Harkins, G.;  
J. Catal. **6** (1966), 92
- [199] Boudart, M.;  
Adv. Catal. Rel. Subj. **20** (1969), 153
- [200] Boudart, M.;  
J. Amer. Inst. Chem. Eng. **18** (1972), 465
- [201] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage;  
Springer Verlag Berlin, 1983

- [202] Zhaobin, W.; Qin, X., Xiexian, G.; Sham, E. L.; Grange, P.; Delmon, P.;  
Appl. Catal. **63** (1990), 305
- [203] Loddo, V.; Marci, G.; Martín, C.; Palmisano, L.; River, V.; Sclafani, A.;  
Appl. Catal. B: Environmental **20** (1999), 29
- [204] Bond, G. C.; Flamerz, G.; Wijk, L. V.;  
Catal. Today **1** (1987), 22
- [205] Riedel, E.;  
„Anorganische Chemie“, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin . New York, 1990
- [206] Engels, S.; Lausch, H., Meiners, H. W.; Peitzsch, L.; Russow, R.;  
Z. Anorg. Allg. Chem. **560** (1988), 158
- [207] Takatani, S., Chung, Y. W.;  
Appl. Surf. Sci. **19** (1984), 75
- [208] Takatani, S., Chung, Y. W.;  
J. Catal. **90** (1984), 75
- [209] Raupp, G. B.; Dumestic, J. A.;  
J. Catal. **96** (1985), 597
- [210] Ko, E. I.; Chen, J.-P.; Weissman, J. G.;  
J. Catal. **105** (1987), 511
- [211] Ko, E. I.; Hupp, J. M.; Wagner, N. J.;  
J. Catal. **86** (1984), 315
- [212] Schnit, G. C. J.; van Reijen, L. L.;  
Adv. Catal. **10** (1958), 242
- [213] Haller, G. L.; Resasco, D. E.;  
Adv. Catal. **36** (1987), 173

- [214] Poole, C. P.; Mac Iver, D. S.;  
Adv. Catal. **17** (1967), 223
- [215] Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E.;  
J. Mol. Catal. **46** (1988), 173
- [216] Vuurman, M. A.; Stufkens, D. J.; Oskam, A.; Moulijn, J. A.; Kapteijn, F.;  
J. Mol. Catal. **60** (1990), 83
- [217] Vuurman, M. A.; Wachs, I. E.;  
J. Phys. Chem. **96** (1992), 5008
- [218] Michael, G.; Machiroux, R.;  
J. Raman Spectrosc. **17** (1986), 79
- [219] Fouad, N. E.; Knözinger, H.; Zaki, N. I.;  
Z. Phys. Chem. **186** (1994), 231
- [220] Zaki, M. I.; Fouad, N. E.; Leyrer, J.; Knözinger, H.;  
Appl. Catal. **21** (1986), 359
- [221] Engels, S.; Lausch, H.; Peplinski, B.; Wilde, M.; Mörke, W.; Kraak, P.;  
Appl. Catal. **55** (1988), 93
- [222] Grünert, W.; Shpiro, E. S.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Antoshin, G. V.;  
Minachev, Kh. M.;  
J. Catal. **100** (1986), 138
- [223] Burwell, R. L.; Haller, G. I.; Taylor, K. C.; Read, J. F.;  
in „Advances in Catalysis“ (Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds.), Vol 20, p.1  
Academic Press, New York, 1969
- [224] Morishige, K.; Kittaka, S.; Katsuragi, S.; Morimoto, T.;  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **78** (1982), 2947
- [225] Curry-Hyde, H. E.; Musch, H.; Baiker, A.; Schraml-Marth, M.; Wokaun, A.;

- J. Catal. **133** (1992), 397
- [226] Toufar, H.;  
Dissertation, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1992
- [227] Mc Daniel, M. P.;  
Adv. Catal. **33** (1984), 47
- [228] Fouad, N. E.; Knözinger, H.; Zaki, M. I.;  
Z. Phys. Chem. **203** (1998), 131
- [229] Goddard, S. A.; Amiridis, M. D.; Rekoske, J. E.; Cardona-Martinez, N.; Dumesic, J. A.  
J. Catal. **117** (1989), 155
- [230] Zabala, J. M.; Grange, P.; Delmon, B.;  
C. R. Acad. Sc. Paris **279** (1974), 725
- [231] Thomas, R.;  
Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, 1987
- [232] Nag, N. K.; Fraenkel, D.; Moulijn, J. A.; Gates, B. C.;  
J. Catal. **66** (1980), 162
- [233] Henker, M.;  
Dissertation, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 1988
- [234] Thomas, R.; Van Oers, E. M.; De Beer, V. H. J.; Medema, J.; Moulijn, J. A.;  
J. Catal. **76** (1982), 241
- [235] Thomas, R.; De Beer, V. H. J.; Moulijn, J. A.;  
Bull. Soc. Chim. Belg. **90** (1981), 1349
- [236] Thomas, R.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C., Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J. A.; Medema, J.;  
de Beer, V. H. J.;  
in „Proceedings of the International Conference on the Chemistry and Uses of  
Molybdenum“, Climax Molybdenum Co, Ann Arbor; Michigan, 1979
- [237] Sulganov, A.S.; Talipov, G. S.; Inojatov, N. S.; Tatarskij, V. P.; Samigov, K. A.;

- Kinet. Katal. **12** (1971); 1259
- [238] Abart, J.; Delgado, E.; Ertl, G.; Jeziorowski, H.; Knözinger, H.; Thiele, N.; Wang, X. Zh.; Appl. Catal. **2** (1982), 155
- [239] Rodriguez, J. A.; Chaturvedi, S.; Hanson, J. C.; Brito, J. L.; J. Phys. Chem. B **103** (1999), 770
- [240] Chung, K. S.; Massoth, F. E.; J. Catal. **64** (1980); 320
- [241] Zingg, D. S.; Makovsky, L. E.; Tischer, R. E.; Brown, F.R.; Hercules, D. M.; J. Phys. Chem. **84** (1980), 2898
- [242] O`Young, C.; Yang, C.; DeCanio, S. J.; Patel, M. S.; Storm, D. A.; J. Catal. **113** (1988), 307
- [243] Ratnasamy, P.; Ramaswamy, A. V.; Banerjee, K.; Sharma, D. K.; Ray, N.; J. Catal. **38** (1975), 19
- [244] Hall, W. K.; Massoth, F. E.; J. Catal. **34** (1974), 41
- [245] Hall, W. K.; Lo Jacono, M.; in „Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis, London 1976“, (Bonds, G. C.; Wells, P. B.; Tomkins, F. C., Eds.) Vol. **1**, p.246, The Chemical Society, London 1977
- [246] Louis, C.; Che, M.; J. Phys. Chem. **91** (1987), 2875
- [247] Boormann, P. M.; Kydd, R. A.; Sarbak, Z.; Somogyvari, A.; J. Catal. **96** (1985), 115
- [248] Valyon, J.; Henker, M., Wendlandt, K. W.; J. Catal. **69** (1991), 205
- [249] Segawa, K. I., Hall, W. K.;

- J. Catal. **76** (1982), 133
- [250] Kiviat, F. E.; Petrakis, L.,  
J. Phys. Chem. **77** (1973), 1232
- [251] Seshadri, K. S.; Petrakis, L.;  
J. Phys. Chem. **74** (1970), 4102
- [252] Morris, R. V.; Waywell, D. R., Shepard, J. W.;  
J. Less-Common Met. **36** (1974), 395
- [253] Lo Jacono, M.; Hall, W. K.;  
J. Colloid Interface Sci. **58** (1977), 76
- [254] Lombardo, E. A.; Lo Jacono, M.; Hall, W. K.;  
J. Catal. **51** (1978), 243
- [255] Massoth, F. E.;  
Adv. Catal. **27** (1978), 265
- [256] Kim, D. S.; Segawa, K.; Soeya, T.; Wachs, I. E.,  
J. Catal. **136** (1992), 539
- [257] Ishii, Y.; Matsuura, I.;  
Technol. Rep. Kansai **61** (1966), 41
- [258] Knoezinger, H.;  
in „Proceedings, 9th European Chemistry and Interfaces Conference, Zakopane, Poland, 1986“,  
Vols. **25, 26**, pp.223. Material Science Forum
- [259] Meunier, G.; Mocaer, B.; Kasztelan, S.; Le Coustumer, L. R.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P.;  
Appl. Catal. **21** (1986), 329
- [260] Arnoldy, P.; de Jonge, J. C. M.; Moulijn, J. A.;  
J. Phys. Chem. **89** (1985), 4517
- [261] Grünert, W.; Shpiro, E. S.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Antoshin, G. V.; Minachev, Kh. M.;  
J. Catal. **107** (1987), 522

- [262] Ng, K. T.; Hercules, D. M.;  
J. Phys. Chem. **80** (1976), 2094
- [263] Scheffer, B.; Heijeinga, J. J.; Moulijn, J. A.;  
J. Phys. Chem. **91** (1987), 4752
- [264] Grünert, W.; Mörke, W.; Feldhaus, W.; Anders, K.;  
J. Catal. **117** (1989), 485
- [265] Stencel, J. M.; Makovsky, L. R.; Diehl, J. R.; Sarkus, T. A.;  
J. Raman Spektrosc. **15** (1984), 282
- [266] Mulcahy, F. M.; Fay, M. J.; Proctor, A.; Houalla, M.; Hercules, D. M.;  
J. Catal. **124** (1990), 231
- [267] Van Veen, J. A. R.; Hendriks, P. A. J. M.;  
Polyhedron **5** (1986), 75
- [268] Van Veen, J. A. R.; De Witt, H.; Emeis, C. A.; Hendriks, P. A. J. M.;  
J. Catal. **107** (1987), 579
- [269] Mensch, C. T. J.; Van Veen, J. A. R.; Van Wingerden, B.; Van Dijk, M. P.;  
J. Phys. Chem. **92** (1988), 4961
- [270] Topsøe, H.; Clausen, B. S.;  
Appl. Catal. **25** (1986), 273
- [271] Levy, P. J.; Primet, M.;  
Appl. Catal. **70** (1991), 263
- [272] Primet, M.; El Azhar, M.; Fret, Y. R.;  
Appl. Catal. **59** (1990), 153
- [273] Harrison, B.; Diwell, A. F.; Halett, C.;  
Platinum Met. Rev. **32** (1988), 73

- [274] Haeseler, G.; Matthes, F.;  
J. Less-Common Metals **9** (1988), 133
- [275] Yao, H. C.; Yao, Y. Y.-F.;  
J. Catal. **86** (1984), 254
- [276] Zotin, F. M. Z.; Tournayam, L.; Valroud, J.; Perrichon, V.; Frety, R.;  
Appl. Catal. A: General **98** (1993), 99
- [277] Anderson, A. B.; Grimes, R. W.; Hong, S. Y.;  
J. Phys. Chem. **91** (1987), 4225
- [278] Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Lorca, J.;  
J. Catal. **151** (1995), 111
- [279] Summers, J. C.; Ausen, A.;  
J. Catal. **58** (1979), 131
- [280] Tanabe, K.;  
Catalysis - Science and Technology: Vol. **2**, 231  
Akademie - Verlag Berlin, 1983

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abb.1 Phasenumwandlungsverhalten am Beispiel des Hydrargillits
- Abb. 2 Hydrargillitkristallgitter (Ausschnitt)
- Abb. 3 Böhmit (wasserstoffbrückenverknüpfte Schichtstruktur)
- Abb. 4 Schema der Herstellung modifizierter Proben aus aktiviertem Hydrargillit
- Abb. 5 Schema des apparativen Aufbaus einer Anlage zur „Temperaturprogrammierten Reduktion“
- Abb. 6 Schema einer Apparatur zur Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak
- Abb. 7 Schematischer Aufbau der CO-Chemisorptions - und Ethanhydrogenolyse - Apparatur
- Abb. 8 Zerfallsschema des  $^{51}\text{Cr}$
- Abb. 9 Prinzipieller Aufbau eines FMR - Spektrometers
- Abb. 10 Apparativer Aufbau der Katalyseapparatur zur Cyclohexandehydrierung
- Abb. 11 Röntgendiffraktogramme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägers aus thermisch aktiviertem Hydrargillit
- Abb. 12 DTA-Profil des Ausgangsträgermaterials und des rehydratisierten Produktes
- Abb. 13 TPDA-Profil des rehydratisierten Ausgangsträgermaterials
- Abb. 14 TPR-Profile nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 15 TPD-Profile nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 16 TPR-Profile titandotierter Trägersysteme („Eigenreduzierbarkeit“ des Titans)
- Abb. 17 TPR-Profile titandotierter Trägersysteme (2 Ma-%) bei unterschiedlichen Calcinationstemperaturen
- Abb. 18 TPR-Profile titan- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 19 TPD-Profile titandotierter Trägersysteme
- Abb. 20 TPD-Profile titan- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 21 Desorptionsverhalten von  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  bei Anwesenheit eines Überschusses an inaktiven Chromat-Ionen
- Abb. 22 Adsorption von  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  und Desorption von  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  durch Änderung des pH-Wertes
- Abb. 23 Adsorptionsverhalten von  $\text{Cr}^{3+}$  an  $\alpha\text{-AlO(OH)}$  bei Temperaturerhöhung und Änderung des pH-Wertes
- Abb. 24 DTA-Profil des chrommodifizierten Trägermaterials
- Abb. 25 TPR-Profile chromdotierter Trägersysteme („Eigenreduzierbarkeit“ des Chroms)
- Abb. 26 TPR-Profile chrom- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 27 TPD-Profile chromdotierter Trägersysteme
- Abb. 28 TPD-Profile chrom- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 29 TPR-Profile molybdändotierter Trägersysteme (Eigenreduzierbarkeit des Molybdäns)
- Abb. 30 TPR-Profile molybdän- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 31 TPD-Profile molybdän- und nickeldotierter Trägersysteme

## Abbildungsverzeichnis

---

- Abb. 32 TPR-Profilе wolframdotierter Trägersysteme (Eigenreduzierbarkeit des Wolframs)
- Abb. 33 TPR-Profilе nickel- und wolframdotierter Trägersysteme
- Abb. 34 TPD-Profilе wolframdotierter Trägersysteme
- Abb. 35 TPD-Profilе wolfram- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 36 Umsatztemperaturen der Ethanhydrogenolyse in Abhängigkeit von der Modifizierung
- Abb. 37 TPD-Profilе cer- und nickeldotierter Trägersysteme (geringer Cer-Gehalt)
- Abb. 38 TPD-Profilе cer- und nickeldotierter Trägersysteme (hoher Cer-Gehalt)
- Abb. 39 TPR-Profilе cerdotierter Trägersysteme (Eigenreduzierbarkeit des Cers)
- Abb. 40 TPR-Profilе cer- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 41 TPR-Profilе yttriumdotierter Trägersysteme („Eigenreduzierbarkeit“ des Yttriums)
- Abb. 42 TPR-Profilе yttrium- und nickeldotierter Trägersysteme
- Abb. 43 TPD-Profilе yttrium- und nickeldotierter Trägersysteme

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1	Eigenschaften des Ausgangshydrargillits
Tab. 2	Thermische Abbauprodukte des Hydrargillits
Tab. 3	Experimentelle Bedingungen am Vertikalgoniometer PW 1050
Tab. 4	Experimentelle Bedingungen am XRD 7
Tab. 5	BET-Oberflächen des rehydratisierten Produkts nach verschiedenen Calcinationstemperaturen
Tab. 6	Nickel-Gehalt der unterschiedlich hergestellten Proben
Tab. 7	BET-Oberflächen unterschiedlich mit Nickel beladener Proben ( $\vartheta_c = 300^\circ\text{C}$ )
Tab. 8	TPR-Daten nickelhaltiger Trägersysteme
Tab. 9	TPD-Daten ausgewählter nickelhaltiger Trägersysteme
Tab. 10	Daten der Ethanhydrogenolyse und der Chemisorptionsmessungen nickelhaltiger Trägersysteme
Tab. 11	Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung nickelhaltiger Trägersysteme
Tab. 12	Ni- und Ti-Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben
Tab. 13	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an titanmodifizierten Katalysatorträgern
Tab. 14	Ergebnisse der TPD-Untersuchungen an ausgewählten titanmodifizierten Katalysatorträgern
Tab. 15	Ni- und Cr-Gehalte der Proben
Tab. 16	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an chrommodifizierten Katalysatorträgern
Tab. 17	Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. 18	CO-Chemisorptionsergebnisse des Systems Ni-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. 19	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an molybdänmodifizierten Katalysatorträgern
Tab. 20	Ni- und Mo-Gehalte der Proben
Tab. 21	TPD-Daten molybdänmodifizierter Trägersysteme
Tab. 22	Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Ni-MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. 23	Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung an ausgewählten Proben des Systems Ni-MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. 24	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an wolframmodifizierten Katalysatorträgern
Tab. 25	Einfluß der Calcinationstemperatur auf die Oberflächengröße von 2 Ma-% wolframmodifizierten Katalysatorträgern
Tab. 26	Ni- und W- Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben
Tab. 27	CO-Chemisorptionsergebnisse des Systems Ni-WO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. 28	Vergleich der Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse von mit 2 Ma-% Ni beladenen Katalysatoren
Tab. 29	Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung am System Ni-WO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. 30	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an cermodifizierten Katalysatorträgern

## Tabellenverzeichnis

---

Tab. 31	Ni- und Ce-Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben
Tab. 32	Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>
Tab. 33	TPR-Daten cermodifizierter Trägersysteme
Tab. 34	Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung an ausgewählten Proben des Systems Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>
Tab. 35	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an yttriummodifizierten Katalysatorträgern
Tab. 36	Ni- und Y-Gehalte der unterschiedlich hergestellten Proben
Tab. 37	TPD-Daten yttriummodifizierter Trägersysteme
Tab. 38	Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. 39	Ergebnisse der Cyclohexandehydrierung an ausgewählten Proben des Systems Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. A1	Anteil an verschiedenen koordinierten Al <sup>3+</sup> -Ionen im thermisch aktivierten Ausgangsmaterial ( <sup>27</sup> Al-NMR-Untersuchungen)
Tab. A2	Aktivierungsenergien und scheinbare Geschwindigkeitskonstanten der Ethanhydrogenolyse verschiedener Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren
Tab. A3	TPD-Daten ausgewählter nickelhaltiger Trägersysteme
Tab. A4	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an titanmodifizierten Katalysatorträgern (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente)
Tab. A5	TPR-Daten titanmodifizierter Trägersysteme
Tab. A6	TPR-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung bei 300 bzw. 500°C)
Tab. A7	TPR-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, ohne Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung)
Tab. A8	TPD-Daten titanmodifizierter Trägersysteme
Tab. A9	TPD-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung bei 300 bzw. 500°C)
Tab. A10	TPD-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, ohne Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung)
Tab. A11	CO-Chemisorptionsergebnisse am System Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (Modifizierung während der Rehydratation)
Tab. A12	CO-Chemisorptionsergebnisse am System Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (postsynthetische Modifizierung)
Tab. A13	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an chrommodifizierten Katalysatorträgern (postsynthetische Aufbringugn der Chrom-Komponente)
Tab. A14	TPR-Daten chrommodifizierter Trägersysteme
Tab. A15	TPR-Daten chrommodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente)

## Tabellenverzeichnis

---

Tab. A16	TPD-Daten chrommodifizierter Trägersysteme
Tab. A17	TPD-Daten chrommodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente)
Tab. A18	TPR-Daten molybdänmodifizierter Trägersysteme
Tab. A19	Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. A20	TPR-Daten wolframmodifizierter Trägersysteme
Tab. A21	TPD-Daten wolframmodifizierter Trägersysteme
Tab. A22	Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-WO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. A23	TPD-Daten cermodifizierter Trägersysteme
Tab. A24	Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>
Tab. A25	TPR-Daten yttriummodifizierter Trägersysteme
Tab. A26	Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. A 27	Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen an Ni-Trägerkatalysatoren
Tab. A 28	Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen am System Ni-MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bzw. Ni-MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tab. A 29	Temperaturabhängigkeit der g-Faktoren am System Ni-MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>





Tab. A1: Anteil an verschiedenen koordinierten Al<sup>3+</sup>-Ionen im thermisch aktivierten Ausgangsmaterial (<sup>27</sup>Al-NMR-Untersuchungen)

<b>Vorbereitung</b>	<b>Al IV</b>	<b>Al V</b>	<b>Al VI</b>
	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
Ausgangsprobe	7	19	74
1h 300°C / Luft	10	22	68
5h 300°C / Luft	9	19	72
1h 500°C / Luft	10	19	71
5h 500°C / Luft	10	18	71
1h 500°C / Argon	9	19	72
5h 500°C / Argon	10	21	70

Tab. A2: Aktivierungsenergien und scheinbare Geschwindigkeitskonstanten der Ethanhydrogenolyse verschiedener Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

<b>Proben-bezeichnung</b>	<b>E<sub>A</sub> / kJ mol<sup>-1</sup></b>	<b>k<sub>K</sub>/n<sub>CO</sub> in s<sup>-1</sup> MPa<sup>-1</sup> (425°C)</b>
V 1 (2% Ni)	134.89	0.353
V 2 (5% Ni)	175.97	0.822
V 3 (7% Ni)	184.77	0.0377
G1 (4% Ni)	-	-
G2 (8% Ni)	125.65	0.103
G3 (12% Ni)	135.65	6.14
U 1 (2% Ni)	165.83	184.00
U 2 (5% Ni)	176.87	387.00
U 3 (7% Ni)	190.75	1590.00

Tab. A3: TPD-Daten ausgewählter nickelhaltiger Trägersysteme

Nickelgehalt Ma%	Calcinations- temperatur $\theta_c$ in °C	Temperatur- maximum $\theta_{max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	400	237.8 559.8	781.9
5	400	237.9 590.3	953.3
7	400	226.4 530.0	712.1
2	300	233.7 504.6	987.9
5	300	225.6 482.6	1303.6
7	300	230.3 460.9	1389.2

Tab. A4: Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an titanmodifizierten Katalysatorträgern (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente)

Titan-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
2	2	342.0	44.4
2	5	361.0	54.1
2	7	363.6	96.0
5	2	166.7	76.3
5	5	178.4	75.9
5	7	177.7	83.2
7	2	154.3	19.8
7	5	160.4	18.4
7	7	170.7	17.9

Tab. A5: TPR-Daten titanmodifizierter Trägersysteme

Titan-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	—	656.6	2035.1
5	—	674.0 709.2	5289.6
7	—	668.8	6745.8
2	2	385.9 562.9	5550.0
2	5	389.7 549.0	6463.7
2	7	391.1 531.4	7610.6
5	2	503.2	8776.4
5	5	402.3 498.7	10444.5
5	7	412.7 501.2	9895.0
7	2	440.8 615.2	10125.7
7	5	616.9	8191.7
7	7	438.1 614.7	10186.2

Tab. A6: TPR-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung bei 300 bzw. 500°C)

Titan-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Calcinations- temperatur in °C	Temperatur- maximum $T_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	2	300	381.6 561.6	3943.1
2	2	500	390.8 575.4	3533.5
2	5	300	371.2 568.6	3927.4
5	2	500	598.5	7105.1
7	2	300	650.2	6814.9
7	2	500	652.1	6492.7

Tab. A7: TPR-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, ohne Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung)

<b>Titan-Gehalt Ma%</b>	<b>Nickel-Gehalt Ma%</b>	<b>Temperatur- maximum T<sub>max.</sub> in °C</b>	<b>Peakfläche mVs</b>
2	2	377.2 569.0	4504.1
2	5	360.2 578.6	4824.3
2	7	352.1 578.8	4471.9
5	2	640.1	5370.9
5	5	578.0	7410.9
5	7	419.2 587.4	7103.5
7	2	426.6 657.4	6423.0
7	5	434.8 653.5 791.0	7588.5
7	7	406.1 656.6 770.6	5892.9

Tab. A8: TPD-Daten titanmodifizierter Trägersysteme

<b>Titan-Gehalt Ma%</b>	<b>Nickel-Gehalt Ma%</b>	<b>Temperatur- maximum T<sub>max.</sub> in °C</b>	<b>Peakfläche mVs</b>
2	—	227.7	3408.5
5	—	210.8 417.4	2125.7
7	—	208.7 384.1 449.8	1527.5
2	2	207.9 296.2 459.9	1151.4
2	5	204.4 304.7 455.0	1535.4
2	7	207.1 317.0 452.0	1806.5
5	2	233.5 376.6	1770.1
5	5	216.3 333.9	1358.3
5	7	237.9 384.7	1284.2
7	2	226.8 409.4	1232.7
7	5	217.0 340.0	1185.0
7	7	219.2 370.5	1046.5

## Anhang A

Tab. A9: TPD-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung bei 300 bzw. 500°C)

Titan-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Calcinations- temperatur in °C	Temperatur- maximum T <sub>max</sub> in °C	Peakfläche mVs
2	2	300	200.8 308.7	591.5
2	2	500	204.8 348.6 469.1	851.4
2	5	300	199.4 307.5 459.1	772.2
2	5	500	212.5 326.4 472.8	852.3
5	2	500	206.9 338.6	881.8
7	2	300	208.8	1073.2
7	2	500	217.5	1112.5

Tab. A10: TPD-Daten titanmodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente, ohne Calcinationsstufe zwischen Rehydratation und Tränkung)

Titan-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum T <sub>max</sub> in °C	Peakfläche mVs
2	2	225.6 298.7 459.0	760.9
2	7	198.2 300.0 449.1	633.3
5	2	210.3 335.9	636.1
5	5	203.3 346.2	989.8
5	7	226.0 336.9	919.0
7	2	213.2 356.4	1026.4
7	7	213.7 361.5	975.8

## Anhang A

Tab. A11: CO-Chemisorptionsergebnisse am System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>  
(Modifizierung während der Rehydratation)

Probenbezeichnung	V 301	V 302	V 303	V 311	V 312	V 313	V 321	V 322	V 323
CO-Chemisorption (µmol CO / g Kat.)	280.68	764.03	956.23	138.13	427.73	91.78	2.93	1.45	3.06
F-Wert	10.23	11.07	10.65	8.27	10.92	0.82	0.09	0.02	0.03
d/nm	0.1	0.09	0.09	0.12	0.09	1.24	11.77	55.76	36.79

Tab. A12: CO-Chemisorptionsergebnisse am System Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>  
(postsynthetische Modifizierung)

Probenbezeichnung	G 301	G 302	G 303	G 311	G 312	G 313	F 301-3	F 301-5	F 302-3	F 302-5	F 303-3	F 303-5
CO-Chemisorption (µmol CO / g Kat.)	153.9	178.1	190.9	45.1	103.3	145.8	62.1	123.7	138.9	184.8	130.7	262.1
F-Wert	5.65	5.94	6.51	3.31	8.66	9.51	12.15	24.20	27.18	36.16	25.57	51.28
d/nm	0.18	0.17	0.15	0.31	0.12	0.11	0.08	0.04	0.04	0.03	0.04	0.02

Tab. A13: Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung an chrommodifizierten Katalysatorträgern  
(postsynthetische Aufbringung der Chrom-Komponente)

Chrom-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> /g	Mesoporen-fläche / %
2	2	150.2	15.9
2	5	155.8	16.7
2	7	131.9	16.1
5	2	166.7	25.7
5	5	188.3	34.9
5	7	189.7	31.1
7	2	150.3	16.3
7	7	152.4	17.4

Tab. A14: TPR-Daten chrommodifizierter Trägersysteme

Chrom-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max.}$ in °C	Peakfläche mVs
2	—	556.1	8849.2
5	—	556.6	15184.7
7	—	570.9	16977.3
2	2	530.5	11345.9
2	5	540.0	10087.8
2	7	385.5 542.3	9539.7
5	2	560.8	14320.1
5	5	542.2	17161.8
5	7	539.9	15702.2
7	2	551.4	18915.1
7	5	542.9	17946.7
7	7	555.8	21632.7

Tab. A15: TPR-Daten chrommodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente)

Chrom-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max.}$ in °C	Peakfläche mVs
2	2	369.0 530.6	8306.2
2	5	369.9 518.1	9659.1
2	7	369.8 521.4	9308.0
5	5	380.8 502.0	6548.8
5	7	376.8 495.0	6812.3
7	2	533.4	7535.8
7	5	528.2	8939.3

Tab. A16: TPD-Daten chrommodifizierter Trägersysteme

Chrom-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	—	190.5	834.1
5	—	196.5	1316.0
7	—	196.5	1239.0
2	2	196.6 395.1	1316.4
2	5	235.3 393.4	1056.2
2	7	263.1 346.1	829.1
5	2	209.4 563.1	1215.0
5	5	209.6 499.6	1148.8
5	7	204.1 513.8	1100.3
7	2	211.3 508.1	684.1
7	5	203.0 475.2	706.6
7	7	215.7 510.7	689.6

Tab. A17: TPD-Daten chrommodifizierter Trägersysteme (postsynthetische Auftränkung der Ni-Komponente)

Titan-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	2	200.8	664.4
2	5	216.3	573.7
2	7	206.6 365.1	758.4
5	2	210.0	984.0
5	5	199.6	881.8
5	7	201.8	813.4
7	2	202.5	963.8
7	5	193.7	839.2

Tab. A18: TPR-Daten molybdänmodifizierter Trägersysteme

Molybdän-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	—	393.8 460.6	970.6
5	—	377.1 581.2	998.6
7	—	364.1 582.4	934.4
2	2	398.5	2143.4
2	5	395.5	3092.2
2	7	351.9 745.6	4311.9
5	2	473.4	2316.0
5	5	384.2	4169.1
5	7	375.5 774.5	5452.1
7	2	466.6	2427.7
7	5	416.4	5211.2
7	7	388.7 770.8	6113.3

Tab. A19: Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbe- zeichnung	T (K) für 10% Umsatz	$E_A$ / kJ mol <sup>-1</sup>	kK/nCO in s <sup>-1</sup> MPa <sup>-1</sup> (425°C)
V 601	648.5	167.30	9.970
V 602	588.3	180.01	0.029
V 603	584.4	185.54	0.037
V 611	608.5	184.92	0.856
V 612	580.0	190.06	0.048
V 613	579.5	188.38	0.054
V 621	615.1	184.77	0.605
V 622	587.6	197.19	0.037
V 623	574.7	189.24	0.066

Tab. A20: TPR-Daten wolframmodifizierter Trägersysteme

Wolfram-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max}$ in °C	Peakfläche mVs
2	—	361.8	264.1
5	—	336.4 455.7	229.1
7	—	330.8 451.1	220.7
2	2	378.2	1308.5
2	5	381.5	2763.0
2	7	385.6 736.5	2328.9
5	2	326.7 389.2	747.8
5	5	383.3	2692.3
5	7	365.6 725.1	3855.5
7	2	326.7 424.0 544.9	687.4
7	5	371.7	2658.7
7	7	356.2 777.3	4573.5
5 <sup>1</sup>	5	379.5 446.0	1330.9

---

<sup>1</sup> auf herkömmliche Art (Tränkung) hergestelltes System

Tab. A21: TPD-Daten wolframmodifizierter Trägersysteme

Wolfram-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum $T_{\max.}$ in °C	Peakfläche mVs
2	—	305.2	981.5
5	—	295.9	1150.0
7	—	174.5 395.0	1851.3
2	2	280.3 365.9	1712.1
2	5	173.8 333.2	2232.9
2	7	251.0 303.3 400.5	2524.2
5	2	348.4	2001.5
5	5	289.6 372.5 544.5	1889.4
5	7	302.4 352.2	1473.4
7	2	248.9	1470.7
7	5	279.9 398.8	2684.3
7	7	261.3 363.5 535.5	1269.5
5 <sup>2</sup>	5	232.6 410.8	969.7

<sup>2</sup> auf herkömmliche Art (Tränkung) hergestelltes System

Tab. A22: Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	T (K) für 10% Umsatz	E <sub>A</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	kK/nCO in s <sup>-1</sup> MPa <sup>-1</sup> (425°C)
V 70	-	-	-
V 71	-	-	-
V 72	-	-	-
V 701	668.4	159.2	4.2
V 702	599.6	170.9	125.0
V 703	590.8	183.3	300.0
V 711	626.6	167.9	41.1
V 712	585.2	184.3	462.0
V 713	588.0	188.0	417.0
V 721	599.6	179.5	359.0
V 722	593.4	187.7	314.0
V 723	584.3	186.4	548.0

Tab. A23: TPD-Daten cermodifizierter Trägersysteme

Cer-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur- maximum T <sub>max.</sub> in °C	Peakfläche mVs
2	—	244.3	579.0
5	—	211.4	646.0
7	—	225.4	772.4
2	2	222.3	544.2
2	5	233.0	536.8
2	7	266.0	470.4
5	2	232.8	750.1
5	5	292.0	687.2
5	7	261.7	604.4
7	2	216.1	529.0
7	5	283.2	932.5
7	7	222.3	436.2

Tab. A24: Ergebnisse der Ethanhydrogenolyse des Systems Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>

Probenbezeichnung	T (K) für 10% Umsatz	E <sub>A</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	kK/nCO in s <sup>-1</sup> MPa <sup>-1</sup> (425°C)	CO-Aufnahme / μmol CO / g Kat
V 201	725,69	158,1	1,91	6,72
V 202	626,97	135,33	0,538	9,46
V 203	610,39	151,69	0,0117	13,14
V 211	710,87	138,7	4,23	5,43
V 212	641,35	122,65	0,0125	1,88
V 213	612,81	120,47	0,802	8,11
V 221	712,09	128,74	5,06	4,62
V 222	653,43	121,03	0,364	4,13
V 223	624,59	131,7	0,646	8,06

Tab. A25: TPR-Daten yttriummodifizierter Trägersysteme

Yttrium-Gehalt Ma%	Nickel-Gehalt Ma%	Temperatur-maximum ϑ <sub>max.</sub> in °C	Peakfläche mVs
2	—	451.1	155.0
5	—	411.7 747.8	69.8 33.0
7	—	393.8 738.7	117.1 53.7
2	2	428.6 713.4	391.8 723.0
2	5	384.9 685.7	785.4 1576.4
2	7	384.9 685.7	787.4 1580.1
5	2	434.1 671.3	109.8 762.6
5	5	405.4 633.6	447.4 1757.2
5	7	412.8 616.6	710.7 2336.5
7	2	433.2 663.4	164.6 755.5
7	5	403.9 607.7	379.0 1900.7

## Anhang A

---

Tab. A26: Vergleich der CO-Chemisorptionsergebnisse der Systeme Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	V 1	V 2	V 3	V 101	V 102	V 103	V 121	V 122	V 123
CO-Chemisorption ( $\mu\text{mol CO} / \text{g Kat.}$ )	35.6	46.89	46.58	5.33	5.71	11.17	3.98	5.43	7.29
F-Wert	1.05	0.553	0.403	0.192	0.088	0.123	0.154	0.067	0.063
d/nm	0.96	1.83	2.51	5.27	11.47	8.26	6.58	15.18	16.08

Tab. A 27: Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen an Ni-Trägerkatalysatoren

Probenbezeichnung	B <sub>0</sub> /G	g-Faktor (RT)	g-Faktor (-150°C)	T <sub>c</sub> /K
V 1	2479,8	2,00	2,03	631
V 2	2275,3	2,90	7,54	631
G 2	2780,9	2,39	3,58	738
U 2	2597,9	2,56	4,49	756

Tab. A 28: Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen am System Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probenbezeichnung	B <sub>0</sub> /G	g <sub>1</sub> -Faktor (RT)	g <sub>2</sub> -Faktor (RT)	T <sub>c</sub> /K
V 612	2982,2	2,23	1,933	631
V712	2800,4	2,38	-	631

Tab. A 29: Temperaturabhängigkeit der g-Faktoren am System Ni-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Temperatur / °C	g1	g2
-150	2,50	1,94
-125	2,39	1,93
-100	2,4	1,97
-75	2,25	1,92
-50	2,27	1,93
-25	2,25	1,93
25	2,23	1,93
50	2,22	1,94
75	2,207	1,92
100	2,25	1,94
125	2,25	1,95
150	2,19	1,93

---

## **ERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt, sowie die den angegebenen Quellen entnommenen Zitate kenntlich gemacht habe.

Breisach, den 28.08.2000

Angelika Rivel

## LEBENS LAUF

### Persönliche Daten

Name, Vorname: Rivel, Angelika  
Geburtsdatum, -ort: 12. November 1969 in Zittau

### Schul- /Berufsausbildung

09/76 – 08/86	10. Klasse Abschluß Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule	4. POS Zittau
09/86 - 08/88	Abiturabschluß	Erweiterte Polytechnische Oberschule Zittau
09/88 – 09/93	Chemiestudium mit Abschluß Diplomchemiker mit Prädikat „gut“	Technische Hochschule Leuna- Merseburg (ab 01.04.1993 Martin- Luther-Universität Halle–Wittenberg)

### Berufstätigkeit

10/93 – 12/93	Befristeter Arbeitsvertrag als wissenschaftliche Hilfskraft	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
04/94 – 03/97	Arbeit im Fachbereich Anorganische Chemie (Stipendium der Graduierten- Förderung des Landes Sachsen-Anhalt)	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
04/99 –	Anstellung als Mitarbeiterin der Qualitätssicherung	WMS-Flocktechnik GmbH & Co.KG Bötzingen

### Fortbildung

11/97 – 12/98	Weiterbildung zum Qualitätsmanager	elop roboter-steuerung schulungs- zentrum leipzig gmbh
01/99 – 02/99	Praktikum zur Anwendung der QM – Kenntnisse	Chemisches Laboratorium Dr. Weßling GmbH & Co. KG Halle / Oppin

---

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der  
Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg unter Leitung von  
Prof. Dr. S. Engels durchgeführt.

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. S. Engels für die  
interessante Themenstellung und anregende Diskussionen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie bin  
ich dankbar für viele Gespräche und stetige Hilfsbereitschaft.