

**Kombinatorische und konventionelle  
Untersuchungen zu neuen  
Katalysatoren für die Deacon-Reaktion**

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

von

**Markus Hammes**

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums: 29.01.2013

Dekan: Prof. Dr. Volkhard Helms

Berichterstatter: Prof. Dr. Wilhelm F. Maier

Prof. Dr. Rolf Hempelmann

Vorsitz: Prof. Dr. Gerhard Wenz

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2008 bis September 2012 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. F. Maier für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen, seine Hilfe bei Problemen und sein reges Interesse an den Fortschritten dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. K. Stöwe für die zahlreichen Anregungen während dieser Arbeit, sowie für die Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen und Diskussion über deren Interpretation.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. R. Hempelmann für die Übernahme des Koreferats.

Ich möchte mich beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung bedanken. Weiter danke ich allen Verbundpartnern des BMBF-Projektes „Effizienzsteigerung in der Chlor-Herstellung“ (FKZ 033R018G) für die hervorragende Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt vor allem Dr. Timm Schmidt für die Unterstützung in allen Belangen während dieser Arbeit.

Dank gilt weiter Martin, Marion und Ulrike für die gute Zusammenarbeit innerhalb des Chlorprojektes in der Arbeitsgruppe Maier und ihre rege Diskussionsbereitschaft. Besonders möchte ich mich bei Marion für die Optimierung der XRD-Messungen bedanken. Martin danke ich für seinen ausdauernden Einsatz beim Aufbau der Katalysator-teststände.

Bei den Herren R. Richter und J. Krisamer bedanke ich mich für die vielen konstruktiven Ratschläge beim Aufbau der Katalysator-teststände. Der Werkstatt der Physikalischen Chemie sei gedankt für die Fertigung spezieller Reaktorteile.

Mein Dank gilt weiter Frau H. Hölzgen für die umfassende Hilfestellung bei sämtlichen analytischen Fragestellungen.

Herrn C. Thome danke ich für die Programmierung der LabVIEW-Benutzeroberfläche.

Ich bedanke mich bei Fränk für die Unterstützung bei den N<sub>2</sub>-Sorptionsexperimenten.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für das tolle Arbeitsklima und die kurzweiligen Stunden abseits der Chemie.

Meiner Familie und meiner Freundin Melanie danke ich von ganzem Herzen für die moralische Unterstützung und das Rückenfreihalten während der gesamten Promotion.



## Zusammenfassung

Für die Hochdurchsatztestung von heterogenen Katalysatoren unter korrosiver Atmosphäre wurde die emissionskorrigierte IR-Thermographie modifiziert. Am Beispiel der Deacon-Reaktion ( $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) wurden die Vor- und Nachteile der IR-Thermographie gegenüber Mehrfach-Reaktorsystemen bei der Untersuchung von korrosiven Reaktionen diskutiert.

In der kombinatorischen Suche von neuen Katalysatoren für die Deacon-Reaktion wurden zwei Strategien verfolgt. Ein Ansatz basierte auf der Kombination von zwei Elementen zu einem binären Mischoxid, bei der die eine Komponente die exotherme Bildung des Metallchlorides begünstigt, während die andere die endotherme  $\text{Cl}_2$ -Freisetzung katalysiert. In einem weiteren Ansatz war der Ausgangspunkt die hochdiverse Dotierung von Oxiden in der Rutil-Kristallstruktur. Daneben wurde das Korrosionsverhalten von binären Mischoxiden in chlorhaltiger Atmosphäre untersucht. Dabei korrelierte das Korrosionsverhalten der Mischoxide mit dem der jeweiligen einzelnen Metalloxide. Nach der Testung von insgesamt 750 Materialien wurden die drei Leitzusammensetzungen entdeckt: Zr-Si-Ce, Nb-Cu-Ti und Zr-Ru-Co. Der Einfluss der Prozessbedingungen, wie z. B. des Sauerstoffpartialdrucks auf die Katalysatorstandzeit und -aktivität wurde am Beispiel des  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  untersucht.

## Abstract

The emissivity corrected IR-thermography was modified for the high throughput testing of heterogeneous catalysts under corrosive conditions. The advantages and disadvantages of the IR-thermography compared with a multi reactor setup were discussed by using the Deacon reaction ( $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) as an example.

Two approaches for the combinatorial search of new catalysts for Deacon Reaction were applied. In the first approach two elements were combined form to a mixed metal oxide. One element was used to promote the metal chloride formation whereas the second element catalyses the chlorine evolution. The second approach was based on the high diverse doping of oxides with rutile structure. The corrosion of binary mixed metal oxides was also tested under chlorinating conditions. A correlation of the corrosion properties from the mixed metal oxide and the corresponding single metal oxide could be seen as well. After the testing 750 materials three positive hits were found: Zr-Si-Ce, Nb-Cu-Ti and Zr-Ru-Co. Further the effect of process conditions such as oxygen partial pressure on catalyst life time and activity was investigated on  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ .



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1	Chlor .....	1
1.1.1	Verwendung von Chlor .....	1
1.1.2	Chlorgewinnung .....	2
1.2	HCl-Recycling .....	4
1.3	Katalysierte HCl-Oxidation mit Sauerstoff .....	5
1.3.1	Katalyse .....	5
1.3.2	Thermodynamik der HCl-Oxidation mit Sauerstoff in der Gasphase .....	6
1.3.3	Verfahren und Katalysatoren.....	7
1.3.4	Mechanismen der heterogenen HCl-Oxidation.....	12
1.4	Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatztechnologie – Effiziente Werkzeuge zur Entdeckung und Optimierung von Materialien .....	15
1.4.1	Planung des Experiments .....	17
1.4.2	Materialsynthese.....	18
1.4.3	Testung von Katalysatoren im Hochdurchsatz.....	18
1.4.4	Datenstrukturierung .....	20
1.5	Der Sol-Gel-Prozess .....	21
1.6	Zielsetzung der Arbeit .....	24
2	Ergebnisse und Diskussion.....	25
2.1	Ausgangspunkt der kombinatorischen Entwicklung von Katalysatoren für die Deacon-Reaktion .....	25
2.2	Werkzeuge für die Hochdurchsatzuntersuchung von Katalysatoren in der Deacon-Reaktion .....	28
2.2.1	Synthese und Nomenklatur von polynären Mischoxiden.....	28

2.2.2	Herausforderungen bei der Applikation der emissivitätskorrigierten IR-Thermographie für die Untersuchung von Katalysatoren in der Deacon-Reaktion.....	29
2.2.3	Verwendung eines sequenziellen 10-fach-Gasphasenreaktors mit direkter Produktgasanalyse in der Deacon-Reaktion.....	33
2.2.4	Untersuchung der Katalysatorstandzeit in Mehrfach-Strömungsrohrreaktoren. ....	36
2.3	Korrosionsstudien an binären Ce-, Co-, Cr-, Cu-, Fe-, La-, Ni-, Mn- und Zn-Mischoxiden.....	38
2.4	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen an binären Mischoxiden der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni (Ansatz 1).....	46
2.4.1	Generation 1: Binäre Mischoxide der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni.....	46
2.4.2	Generation 2: Cr-, Cu- oder Ru-dotierte Ce-, Co-, und Ni-Mischoxide .....	51
2.4.3	Generation 3a: Ru-Co-Mischoxide .....	55
2.4.4	Generation 3b: Ce-Mischoxide .....	59
2.4.5	Generation 4: Si-Ce-Mischoxide.....	65
2.4.6	Charakterisierung der Zr-Ru-Co Mischoxide .....	66
2.4.7	Charakterisierung der Zr-Si-Ce-Mischoxide.....	74
2.5	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen an Ti- und Sn-Mischoxiden (Ansatz 2).....	78
2.5.1	Generation 1: Ti-, Sn und Ru-Sn-Mischoxide .....	78
2.5.2	Generation 2: Cu-Ti-Mischoxide .....	82
2.5.3	Generation 3: Nb-Cu-Ti-Mischoxide.....	87
2.5.4	Einfluss von Niob und Sauerstoff auf den Kupferaustrag.....	91
2.5.5	Aktivitätsmessungen und Langzeitmessungen an Kupferkatalysatoren .....	92
2.5.6	Weitere Charakterisierung: BET und XRD .....	99

3	Experimenteller Teil.....	103
3.1	Synthese der Mischoxide.....	103
3.1.1	Sol-Gel-Hochdurchsatz-Synthese der Mischoxid-Bibliotheken .....	103
3.1.2	Konventionelle Sol-Gel-Synthesen .....	105
3.1.3	Synthese von Delafossit [32].....	107
3.2	Testung der Katalysatoren .....	107
3.2.1	Testung der Mischoxid-Bibliotheken im IR-Reaktor.....	107
3.2.2	Anlage zur Katalysortestung in Festbettreaktoren.....	109
3.2.3	Automatisierte Katalysortestung mittels Massenspektrometer .....	111
3.2.4	Bestimmung der Raum-Zeit-Ausbeute.....	114
3.2.5	Testung der Katalysatorstandzeit in Mehrfachreaktoren.....	114
3.3	Charakterisierung der Katalysatoren .....	116
3.3.1	Physiosorptionsmessungen.....	116
3.3.2	Pulver-Röntgen-Diffraktometrie .....	116
3.3.3	Röntgenfluoreszenzanalyse .....	117
4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....	118
5	Literaturverzeichnis.....	120
6	Anhang .....	130
6.1	Abkürzungsverzeichnis.....	130
6.2	Verwendete Chemikalien.....	131
6.3	Verwendete Geräte und Software .....	132
6.4	Belegungspläne IR-Untersuchungen .....	133



# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Chlor

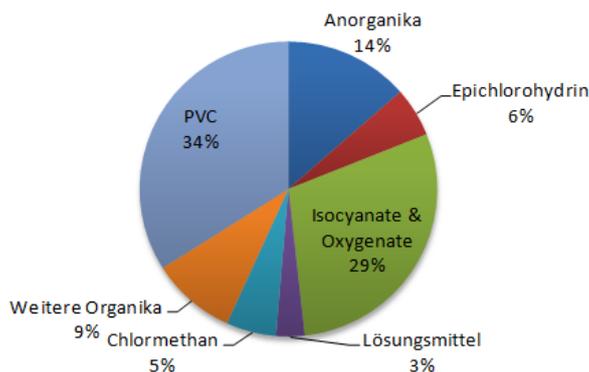
Viele Gebrauchsgüter unseres alltäglichen Lebens, z. B. in den Bereichen Automobil, Agrar, Bau, Gesundheit, und Freizeit, enthalten Chlor oder werden über chlorhaltige Zwischenstufen hergestellt. In der Natur kommt Chlor nicht frei vor, sondern gebunden in Form von Chloriden. Für die industrielle Nutzung wird es in der Chlorindustrie mittels der Chlor-Alkali-Elektrolyse aus Steinsalzlauge gewonnen. Diese Elektrolyse verbraucht enorme Mengen an elektrischem Strom und verursacht somit indirekt CO<sub>2</sub>-Emissionen. Aufgrund der steigenden Energiepreise und der lebhaften Diskussion über den Beitrag von anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen zur Erderwärmung muss auch die Chlorindustrie ihre Nachhaltigkeit verbessern [1]. Eine Verbesserung der Nachhaltigkeit kann erzielt werden über die Senkung des Energieverbrauchs sowie die Optimierung der Stoffströme entlang der gesamten Prozesskette. Eine Einsparung von Energie ist durch technologische Verbesserungen der Elektrolyseure erreichbar. Die Stoffströme können z. B. in der Polymerherstellung durch das Recycling des Nebenproduktes Chlorwasserstoff (HCl) zu molekularem Chlor (Cl<sub>2</sub>) optimiert werden. Eine Möglichkeit für das Recycling ist die heterogen katalysierte Gasphasen-Oxidation von HCl (Deacon-Reaktion).

### 1.1.1 Verwendung von Chlor

Der hohe Stellenwert der Chlorchemie in der chemischen Industrie zeigt sich darin, dass 55 % des gesamten Umsatzes auf ihr basieren. Aus diesem Grund gilt die Chlorproduktionskapazität eines Landes auch als Indikator für den Entwicklungsgrad von dessen chemischer Industrie [2].

2010 wurden in Europa etwa zehn Millionen Tonnen Cl<sub>2</sub> produziert [3]. Zwei Drittel der Chlorproduktion fließt in die Herstellung der Kunststoffe Polyvinylchlorid, Polyurethan und Polycarbonat (siehe Abbildung 1-1.). Es ist dabei bemerkenswert, dass die Polymerwerkstoffe Polyurethan und Polycarbonat völlig chlorfrei sind. Chlor wird weiter eingesetzt als Desinfektionsmittel in der Trinkwasser-Aufbereitung, in öffentlichen Einrichtungen sowie privaten Haushalten, als Bleichmittel und in der Synthese vieler Pharmazeutika.

**Verwendung von Cl<sub>2</sub> in Europa**



**Abbildung 1-1.** Verwendung von Cl<sub>2</sub> in Europa 2010. Gesamt Cl<sub>2</sub>-Produktion 10 000 000 t. [3].

**1.1.2 Chlorgewinnung**

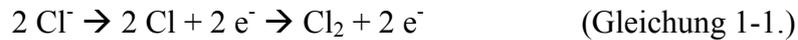
Industriell wird Cl<sub>2</sub> mittels der Chlor-Alkali-Elektrolyse produziert. Die Chlor-Alkali-Elektrolyse wird in drei Verfahren unterteilt: (1) Amalgam-Verfahren, (2) Diaphragma-Verfahren und (3) Membran-Verfahren. In allen drei Prozessen wird elektrischer Strom durch eine wässrige Steinsalzlauge (NaCl-Lösung) geleitet. Der Stromverbrauch während der Elektrolyse ist enorm hoch und macht etwa die Hälfte der gesamten Produktionskosten für Cl<sub>2</sub> aus. Laut *EURO CHLOR* entspricht der durchschnittliche Energieverbrauch pro Tonne Cl<sub>2</sub> einer indirekten Freisetzung von 2,1 t CO<sub>2</sub> [4]. In Tabelle 1-1. sind neben dem Energieverbrauch weitere Vor- und Nachteile der drei Elektrolyse-Verfahren aufgelistet.

**Tabelle 1-1.** Vergleich zwischen den drei Chlor-Alkali Elektrolysen [5].

	Amalgam	Diaphragma	Membran
Energiebedarf für Elektrolyse in kWh/t Cl <sub>2</sub>	3100-3400	2300-2900	2100-2600
Gesamtenergiebedarf für 50 Gew.-% NaOH, O <sub>2</sub> -freies Cl <sub>2</sub> in kWh/t Cl <sub>2</sub>	3100-3400	3200-3800	2400-2900
Soleaufbereitung	einfach	einfach	teuer
NaOH-Qualität	50 Gew.-% aus der Zelle, niedriger Chloridgehalt	ca. 12 Gew.-% aus der Zelle, bis zu 1 % Chlorid in 50 Gew.-% NaOH	ca. 32 Gew.-% aus der Zelle, niedriger Chloridgehalt
Chlor-Qualität	< 1 % O <sub>2</sub> in Cl <sub>2</sub> keine Aufarbeitung	2-3% O <sub>2</sub> Aufarbeitung nötig	1-3 % O <sub>2</sub> Aufarbeitung nötig <sup>a</sup>
Umweltrisiken	Hg-Kathode	Asbest	keine

<sup>a</sup> 0,5 % O<sub>2</sub> bei Zugabe von HCl zum Anolyt

In allen drei genannten Verfahren entstehen an der Anode  $\text{Cl}_2$  nach Gleichung 1-1., während an der Kathode  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2$  gebildet werden. Die detaillierte Kathodenreaktion hängt von dem jeweiligen genannten Verfahren ab. Jedoch muss in allen drei Verfahren eine Vermischung von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2$  aufgrund der Bildung eines explosiven Chlorknallgases verhindert werden.



Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde Chlor zunächst mittels Amalgam-Verfahren oder Diaphragma-Verfahren produziert.

Im Amalgam-Verfahren wird an der Hg-Kathode Natriumamalgam gebildet. Dieses wird in einem separaten Amalgamzersetzer mit Wasser in Kontakt gebracht. Vorteil dieser Technik ist die hohe Konzentration der gebildeten  $\text{NaOH}$  sowie die hohe  $\text{H}_2$ -Reinheit. Ein weiterer Vorteil ist die Herstellung von Alkoxiden über das Amalgam-Verfahren. Nachteilig wirken sich der hohe Stromverbrauch sowie die Emission von Hg aus.

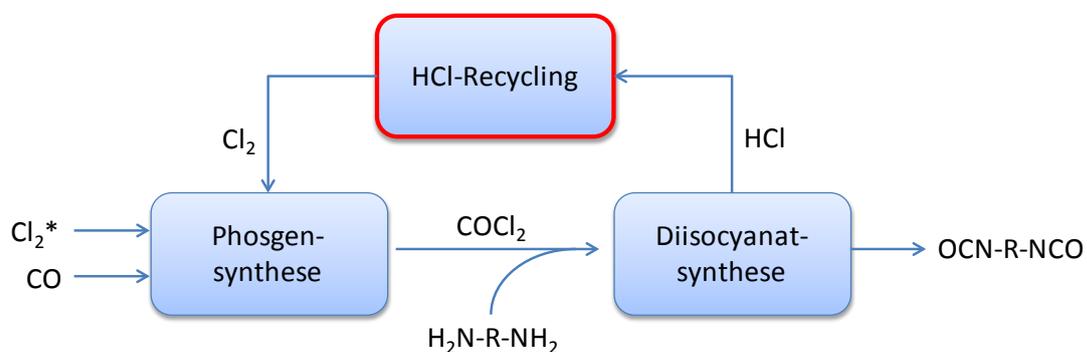
Im Diaphragma-Verfahren wird der Kathodenraum vom Anodenraum mit einem aus Asbest bestehenden Diaphragma getrennt. Seit 1970 wird dieses Verfahren kontinuierlich durch das ihm verwandte Membranverfahren abgelöst. Anstatt mit einem asbesthaltigen Diaphragma arbeitet dieses neuere Verfahren mit einer semipermeablen Kationenaustauschermembran. Der Vorteil dieser Elektrolyse ist neben dem Umweltaspekt (keine Verwendung von Asbest) eine Energieersparnis von über 20 % im Gesamtprozess gegenüber der älteren Diaphragma-Methode. Zu Beginn des 21. Jahrhunderts wurde die Sauerstoffverzehrkatode (SVK) entwickelt. Anstelle der Wasserstoffbildung findet an der SVK nun die Sauerstoffreduktion statt. Die Sauerstoffreduktion hat gegenüber der Wasserstoffbildung eine niedrigere Überspannung und senkt die gesamte Zellspannung im Betrieb um ca. 1 V [5]. So spart die SVK nochmals bis zu 30 % Energie in der Elektrolyse ein [6]. Nichtsdestotrotz bleibt die Chlorproduktion ein sehr energieintensiver Prozess. Jedoch kann mit Hilfe von energiesparenden  $\text{HCl}$ -Recyclingmethoden der Bedarf an  $\text{Cl}_2$ , das mittels Chlor-Alkali-Elektrolyse produziert wird, gesenkt werden.

## 1.2 HCl-Recycling

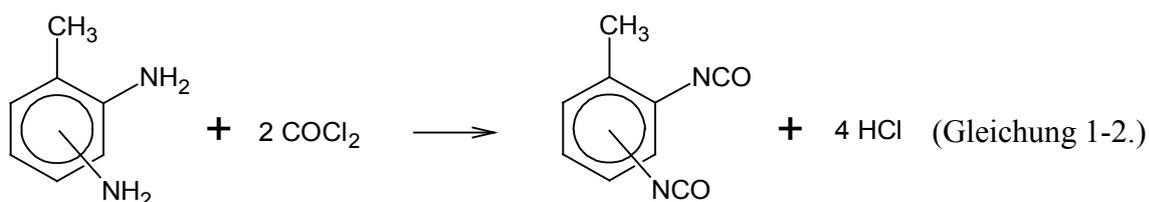
In der Vergangenheit wurde die HCl nur zu einem geringen Anteil recycelt. Bevorzugt wurde sie stattdessen in anderen Prozessen eingesetzt, z. B. in die Polyvinylchlorid-Synthese. Allerdings ist die Nachfrage an Polyvinylchlorid begrenzt. *HIROYUKI et al.* und *PÉREZ-RAMÍREZ et al.* erwarten, dass die Nachfrage an Polyvinylchlorid nicht mit der steigenden Menge an anfallendem Nebenprodukt HCl Schritt halten kann [1;7]. Die Neutralisation als Alternative zum Recycling stellt aufgrund hoher Kosten für Chemikalien und für die Entsorgung des dabei entstehenden Abwassers mit hoher Salzlast den unattraktivsten Weg dar.

Um den Energiebedarf der Chlorchemie zu senken, treibt man neben dem technologischen Fortschritt auch die Optimierung der Stoffströme voran. Hierzu zählt das Recycling des Nebenproduktes HCl, welches häufig bei der Synthese von chlororganischen Verbindungen anfällt.

Eine sehr gute Möglichkeit das HCl zu recyceln bietet der Herstellungsprozess von Diisocyanaten, wie z. B. Toluoldiisocyanat, ein Monomer für Polyurethan-Materialien (siehe Abbildung 1-2.) [1;7]. Während der Synthese eines Mols Toluoldiisocyanat aus Toluoldiamin und Phosgen fallen vier Mol HCl als Nebenprodukt an (Gleichung 1-2.).



**Abbildung 1-2.** Vereinfachtes Fließschema zur Herstellung von Diisocyanaten mit integriertem HCl-Recycling. \*Cl<sub>2</sub> stammt aus Chlor-Alkali-Elektrolyse. R = organische Gruppe z. B. Toluol.



Diese HCl kann, wenn sie wieder zu Cl<sub>2</sub> oxidiert wird, zur Synthese von Phosgen aus CO und Cl<sub>2</sub> verwendet werden (siehe Abbildung 1-2.). Auf diese Weise wird der Bedarf an Cl<sub>2</sub>, hergestellt über die Chlor-Alkali-Elektrolyse, in der Phosgen-Synthese verringert. Somit senkt das HCl-Recycling den Energieverbrauch für die Herstellung von Polyurethan.

Eine Methode des HCl-Recyclings ist die Elektrolyse von 22 Gew.-% wässriger HCl. Dabei entsteht an der Anode, wie in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, Cl<sub>2</sub> nach Gleichung 1-1. An der Kathode entwickelt sich im Gegensatz nur H<sub>2</sub>. In modernen Elektrolyseuren werden die Elektrodenräume durch eine semipermeable Kationenaustauschermembran voneinander getrennt. Der Energiebedarf für die Elektrolyse von wässriger HCl ist deutlich geringer als der für die Elektrolyse von Steinsalzlauge. Des Weiteren kann die SVK-Technologie auch auf die HCl-Elektrolyse angewendet werden. Da die Wasserstoffbildung entfällt und statt dessen Wasser gebildet wird, welches leicht durch die SVK-Elektrode drainiert, kann die SVK-Elektrode direkt auf die Membran gelegt werden. Das vereinfacht den Aufbau der Elektrolyseure. Durch den Einsatz dieser Technologie wird der Energieverbrauch um etwa ein Drittel gesenkt [5;8].

Dennoch ist der Energieverbrauch ein entscheidender ökonomischer Nachteil für die HCl-Elektrolyse. So berichtet *SEKI*, dass der Sumitomo-Prozess, in dem gasförmiges HCl mittels O<sub>2</sub> und eines heterogenen Ru-Katalysators zu Cl<sub>2</sub> oxidiert wird, 85 % weniger Energie verbraucht als die HCl-Elektrolyse mit SVK-Technologie [9]. Weitere katalytische Verfahren werden im Abschnitt 1.3 detailliert erläutert.

## 1.3 Katalysierte HCl-Oxidation mit Sauerstoff

### 1.3.1 Katalyse

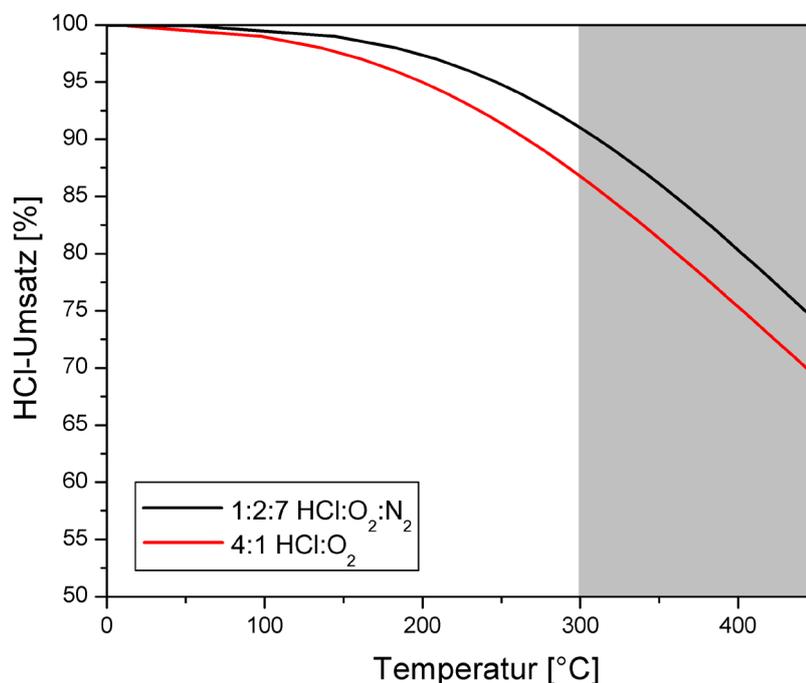
Die Katalyse ist eine der Schlüsseltechnologien um die Nachhaltigkeit unserer modernen Zivilisation zu fördern [10]. Das Wort Katalyse stammt aus dem Griechischen und leitet sich aus dem Wort *katálysis* ab und bedeutet „Loslösung“, „Auflösung“ [11]. Es wurde 1836 vom schwedischen Chemiker *BERZILIUS* in die Chemie eingeführt [12]. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde vom Nobelpreisträger *OSTWALD* eine Definition der Katalyse formuliert, die in ihren Grundzügen noch heute Gültigkeit besitzt: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen ihre Geschwindigkeit verändert“ [13]. Ein Katalysator wird zwar nicht stöchiometrisch

## 6 | Einleitung und Zielsetzung

umgesetzt, jedoch unterliegt vor allem seine Oberfläche während der Reaktion starken Veränderungen. Als Folge ist oftmals ein Verlust an Aktivität bis hin zur totalen Deaktivierung zu beobachten.

### 1.3.2 Thermodynamik der HCl-Oxidation mit Sauerstoff in der Gasphase

Die Oxidation von HCl zu  $\text{Cl}_2$  mit  $\text{O}_2$  in der Gasphase ist eine leicht exotherme Gleichgewichtsreaktion (Gleichung 1-3.).



**Abbildung 1-3.** Gleichgewichtskurve für die HCl-Oxidation mit  $\text{O}_2$  in der Gasphase. Berechnet mit Daten aus [14]. Der grau unterlegte Bereich markiert das Temperaturfenster für den Einsatz von heterogenen Katalysatoren.

Die Lage des Gleichgewichts in Abbildung 1-3. ist für eine stöchiometrische Gaszusammensetzung 4:1  $\text{HCl}:\text{O}_2$  (rote Linie) und für eine Gaszusammensetzung mit Sauerstoffüberschuss 1:2:7  $\text{HCl}:\text{O}_2:\text{N}_2$  (schwarze Linie) dargestellt. Die Gleichgewichtskurven sind mit Daten aus der Veröffentlichung „Thermodynamics of the Deacon Process“, von *ARNOLD* und *KOBE*, berechnet [14]. Bei Raumtemperatur und Normaldruck liegt das Gleichgewicht für beide Gasmischungen fast vollständig auf der Seite der Produkte. Jedoch läuft die Reaktion unter diesen Bedingungen nur langsam ab. Die

meisten aktuell bekannten Katalysatoren für die HCl-Oxidation beschleunigen die Reaktion erst ab einer Temperatur von 300 °C. Daher liegt der Temperaturbereich in dem die heterogenen Katalysatoren eingesetzt werden zwischen 300 und 450 °C (grau unterlegter Bereich in Abbildung 1-3.). Auch wenn der Sauerstoffüberschuss die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte zusätzlich begünstigt, kann bei diesen hohen Temperaturen kein vollständiger Umsatz mehr erreicht werden. Auf die Erhöhung des Drucks wird in den meisten industriellen Verfahren verzichtet.

### 1.3.3 Verfahren und Katalysatoren

Für die nicht elektrochemische HCl-Oxidation wurde eine Vielzahl von Verfahren mit unterschiedlichen Katalysatoren und Reaktorkonzepten sowie anorganischen Hilfsmitteln entwickelt. Als heterogene Katalysatoren werden bevorzugt V-, Cr-, Mn-, Cu-, Ru- oder Ce-Oxide, -Oxidchloride oder -Chloride eingesetzt. Die wichtigsten industriellen Prozesse, in denen Festkörperkatalysatoren angewendet werden, sind der Deacon- und der Shell-Chlor-Prozess. Beide verwenden Cu-Verbindungen. Das Mitsui-Chlor-Verfahren arbeitet mit Cr-Oxid. Weiter setzen der Sumitomo- und der Bayer-Prozess RuO<sub>2</sub> ein. Im KEL-Prozess dagegen werden keine Festkörperkatalysatoren eingesetzt, sondern die Oxidation findet in einem Reaktionsmedium aus Stickoxiden und Schwefelsäure statt. Im Folgenden sollen die obengenannten Prozesse erläutert werden.

#### **KEL-Verfahren [15;16]**

Das KEL-Verfahren basiert auf einer komplexen Chemie mit konzentrierter Schwefelsäure als Trocknungsmittel und Nitrosylschwefelsäure als Katalysator. Dabei erfolgt die Umsetzung von HCl zu Cl<sub>2</sub> etwa bei 180 °C in der Gasphase. Aufgrund der verwendeten korrosiven Reagenzien entsteht ein hoher apparativer und regeltechnischer Aufwand. Schematisch besteht der KEL-Prozess aus einer Stripper-Kolonne, einem Oxidationsreaktor und einer Adsorptions-Oxidations-Kolonne.

Am Kopf der Stripper-Kolonne wird das Gemisch aus 80 Gew.-% Schwefelsäure und 0,5 M Nitrosylschwefelsäure zugeführt, während am Boden HCl und O<sub>2</sub> eingeblasen werden. HCl reagiert dabei mit der Nitrosylschwefelsäure zu Nitroylchlorid und Schwefelsäure (Gleichung 1-4.). O<sub>2</sub> treibt währenddessen das nicht umgesetzte HCl sowie NOCl aus der Schwefelsäure aus. Die Schwefelsäure wird weiter aufgereinigt und aufkonzentriert und am Kopf der Absorptions-Oxidations-Kolonne wieder in den Prozess zurückgeführt.



Das Gasgemisch aus NOCl, HCl, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O strömt in einen Oxidationsreaktor. In diesem Reaktor laufen unter Temperaturerhöhung die folgenden Reaktionen (Gleichung 1-5. und 1-6.) ab:



Im nächsten Schritt des Prozesses reagieren die Stickstoffverbindungen in der Absorptions-Oxidations-Kolonne mit der von oben entgegengeführten konzentrierten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bildung des Katalysators NOHSO<sub>4</sub> (Gleichung 1-7. und 1-8.). Zusätzlich entzieht die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dem Prozessgas das gebildete Wasser.



### **Mitsui-Chlor-Verfahren (Cr-Katalysatoren)**

Das von *MITSUI TOATSU CHEMICALS* in den 80er Jahren entwickelte Mitsui-Chlor-Verfahren setzt ein Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf einem Silica-Träger als Katalysator ein [17]. Dieser setzt unter Laborbedingungen im Festbettreaktor bei 370 °C 77 % HCl um [18]. Die Maßstabsübertragung des Festbettreaktors war jedoch aufgrund der Bildung von Hotspots im Katalysatorbett und der schlechten Abführung der Reaktionswärme schwierig. Letztlich wurde der Mitsui-Chlor-Prozess mit einem Wirbelschichtreaktor verwirklicht [2].

Nach der Deacon-Reaktion konnten in Röntgenbeugungsexperimenten keine Chromchloriden-Phasen nachgewiesen werden [18;19]. *AMRUTE et al.* schlagen für die HCl-Oxidation mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator den folgenden Redoxzyklus des Metalls vor: Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>5+</sup>/Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>3+</sup> [20]. Nach der Überzeugung von *AGLULIN* kann die Bildung von toxischen und leicht zu chlorierenden CrO<sub>3</sub> durch Kontrolle der Oberflächenhydroxidgruppen unterdrückt werden [21]. Dazu schlägt er vor: (1) die Verwendung von kristallinen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) die Erhöhung der Präparationstemperatur des Katalysators, (3) die Erhöhung der Reaktionstemperatur selbst und (4) die Wahl eines geeigneten Trägermaterials. In einer weiteren Studie von *AMRUTE et al.* wurden SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>(Anatas) als potenzielle Träger untersucht. Sie beschreiben dort SiO<sub>2</sub> als den am besten geeigneten Träger [20].

### Deacon-Verfahren und Shell-Chlor-Verfahren (Cu-Katalysatoren)

1868 lies *HENRY DEACON* ein Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus HCl mit Hilfe eines Katalysators patentieren [22]. Er leitete bei 430 bis 475 °C ein Gemisch aus HCl und Luft über einen mit Kupferverbindungen getränkten Bimsstein. *HENRY DEACON* konnte die katalytische Aktivität seines Cu-Katalysators durch die Zugabe von Na oder K steigern [23]. 1915 geht aus den Untersuchungen von *NEUMANN* hervor, dass durch die Verwendung von Natrium- oder Kaliumchlorid nicht nur die Cl<sub>2</sub>-Ausbeute erhöht wird, sondern ebenfalls die Flüchtigkeit von Kupferchlorid, welches während der Katalyse entsteht, reduziert wird [24;25].

Knapp 100 Jahre nach dem ursprünglichen Patent von *HENRY DEACON* begann die *ROYAL DUTCH/SHELL* aufbauend auf diesem Patent mit einer systematischen Katalysatorentwicklung für die heterogene HCl-Oxidation. In diesen Untersuchungen wurde die Eignung von Alkalimetallen als Promotoren und Stabilisatoren bestätigt. Zusätzlich konnte die Cl<sub>2</sub>-Ausbeute mittels der Dotierung des Cu-Katalysators mit Seltenerden (mit Ausnahme von Ce) gesteigert werden [26]. In diesen Studien wurde ein Katalysator bestehend aus 5 Gew.-% Cu, 5 Gew.-% einer Mischung aus Pr/Nd und 3,1 Gew.-% K auf SiO<sub>2</sub> favorisiert. Dieser setzt im Festbett bei 365 °C und einer WHSP von 160 L(HCl)/(h\*kg(Kat.)) 74,5 % HCl um [26;27]. *SHELL* hatte aufbauend auf diesen Ergebnissen einen industriellen Prozess mit einem Wirbelschichtreaktor realisiert [2;28].

Die größte Herausforderung bei der Anwendung von Cu-Katalysatoren in der Deacon-Reaktion ist die Flüchtigkeit von CuCl bei Prozesstemperatur zwischen 350 - 400 °C. Um dieses Problem zu umgehen wurden neben dem Festbett oder Wirbelschichtreaktor noch weitere Reaktortypen untersucht. *PAN et al.* und *MORTENSEN et al.* entwickelten ein zweistufiges Reaktorsystem, welches vergleichbar dem FCC-Verfahren (engl. fluid catalytic cracking) ist [29;30]. Bei diesem Reaktorsystem werden die Chlorierung des Katalysators und dessen Reoxidation räumlich voneinander getrennt. In der ersten Stufe wird das CuO durch HCl in CuCl<sub>2</sub> und CuCl umgewandelt. Die Kupferchloride werden nun in einen zweiten Reaktor transportiert. Dort werden diese mit Sauerstoff zu Kupferoxid reoxidiert, wobei Cl<sub>2</sub> freigesetzt wird. Das Oxid wird anschließend wieder in den ersten Reaktor zurückgeführt.

*NIEKEN* und *WATZENBERGER* testeten einen Prozess, in dem die Chlorierung und Oxidation ebenfalls in zwei aufeinander folgenden Schritten durchgeführt wurden [31]. Sie

arbeiteten mit einem adiabatischen Festbettreaktor. Zunächst wurde der Katalysator mit HCl beladen. Die darauffolgende Oxidation wurde durch wechseln des Gasstroms von HCl zu O<sub>2</sub> in Gang gesetzt. Mittels der Kontrolle des Gasvolumenstroms wurde während der Oxidation die Reaktionstemperatur unter 400 °C gehalten.

Neben der Prozessoptimierung findet zudem eine Weiterentwicklung von Cu-basierten Katalysatoren statt. 2011 berichteten *MONDELLI et al.* von einem 1200-stündigen Langzeittest, in dem die Eignung von Delafossit (CuAlO<sub>2</sub>) als Katalysator für die Deacon-Reaktion nachgewiesen werden konnte [32].

### **Sumitomo- und Bayer-Verfahren (Ru-Katalysatoren)**

Seit Beginn des 21. Jahrhunderts werden geträgerte Ru-Katalysatoren, nämlich RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(Rutil) der *SUMITOMO CHEMICAL* [33;34] und RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(Cassiterit) der *BAYER AG* [35-37], in der Deacon-Reaktion eingesetzt. Der Einsatz von RuO<sub>2</sub>/RuOCl als aktive Phase hat neues Interesse an der Erforschung der heterogen katalysierten HCl-Oxidation ausgelöst. Die Ru-Katalysatoren zeichnen sich in der Deacon-Reaktion durch eine sehr hohe katalytische Aktivität und eine sehr lange Katalysatorstandzeit aus.

Vergleicht man die Zündtemperatur von reinem RuO<sub>2</sub> mit der von CuO, so liegt die Zündtemperatur von 525 K für RuO<sub>2</sub> 100 K unterhalb der von CuO [38]. Ebenfalls unterscheiden sich die RZA dieser beiden Oxide in der Deacon-Reaktion deutlich. Die RZA für RuO<sub>2</sub> beträgt 5,09 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)) bei 573 K, während sich die RZA für CuO auf 0,72 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)) bei 725 K beläuft [19].

Für die Verwendung im industriellen Maßstab wird RuO<sub>2</sub> auf einen Träger aufgebracht. Wie *SEKI et al.* gezeigt haben, ist ein RuO<sub>2</sub> geträgert auf TiO<sub>2</sub>(Rutil) 50-mal aktiver als ein konventioneller Deacon-Katalysator [39]. Daneben hat die Wahl des Trägermaterials einen entscheidenden Einfluss auf die Chlorproduktion eines Ru-Katalysators. In Abhängigkeit vom Träger nimmt in der folgenden Reihe die Chlorproduktion zu: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub> << TiO<sub>2</sub>(Anatas) << TiO<sub>2</sub>(Rutil).

Auf TEM-Aufnahmen von RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(Anatas) sind einzelne separierte RuO<sub>2</sub>-Partikel auf der Anatas-Oberfläche erkennbar. Hingegen zeigen TEM-Aufnahmen von RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(Rutil) einen dünnen RuO<sub>2</sub>-Film auf der Rutil-Oberfläche [39]. Da RuO<sub>2</sub> ebenfalls in der Rutil-Struktur vorliegt und die Gitterparameter sehr gut mit denen von TiO<sub>2</sub>(Rutil) übereinstimmen, ist die aktive Phase in diesem Fall epitaktisch auf dem Trägeroxid

aufgewachsen. Auch die hochauflösenden TEM-Aufnahmen von  $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ (Cassiterit) belegen eine homogene Verteilung des  $\text{RuO}_2$  auf dem Träger. Die Bilder zeigen zwei  $\text{RuO}_2$ -Morphologien, (1) 2 – 4 nm große Partikel und (2) einen 1 – 3 monolagendicken epitaktisch gewachsenen  $\text{RuO}_2$ -Film [40]. Die Übereinstimmung der Gitterparameter zwischen Rutil bzw. Cassiterit und  $\text{RuO}_2$  ist ein wichtiger Faktor für die besonderen katalytischen Eigenschaften dieser Materialien. Weiter ist laut quantenmechanischen Berechnungen von *OVER* für das System  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (Rutil) eine Monolage  $\text{RuO}_2$  ausreichend, um dieselbe katalytische Aktivität zu erreichen wie reines  $\text{RuO}_2$  [41]. In gleicher Weise haben *LOPEZ et al.* für  $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ (Cassiterit) eine optimale Oberflächenbelegung von 2 Monolagen  $\text{RuO}_2$  berechnet [40].

*CRIHAN et al.* begründen die außergewöhnliche hohe Stabilität von  $\text{RuO}_2$  in der Deacon-Reaktion mit einer nur partiellen Chlorierung der Oxidoberfläche. Diese Chlorierung des Oxides bricht ab sobald alle Sauerstoffbrückenatome auf der Oberfläche durch Chloratome ersetzt sind [42]. Nach weiteren Untersuchungen von *ZWEIDINGER et al.* ist unter einer stöchiometrischen  $\text{HCl}:\text{O}_2$ -Reaktionsgasmischung die  $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche bis 650 K stabil und die  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bis 680 K [43].

Die Standzeit der industriell eingesetzten Katalysatoren  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  und  $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$  wurde durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  deutlich verbessert [39;44]. In beiden Fällen vermindern diese Stabilisatoren/Binder das Agglomerieren der  $\text{RuO}_2$ -Phase auf dem Träger sowie das Sintern der Katalysatorträgerpartikel.

Neben den verwendeten Trägeroxiden und Stabilisatoren unterscheiden sich auch die Reaktorkonzepte der beiden Unternehmen. *SUMITOMO CHEMICAL* setzt auf ein Konzept mit multi-tubularen Festbettreaktoren [7;45]. Jeder einzelne Reaktor ist in separate Zonen unterteilt, was die Kontrolle der Reaktionstemperatur ermöglicht. Die Reaktionswärme wird mit einem zirkulierenden Wärmetransportsalzsystem abgeführt. Die *BAYER AG* verwendet ebenfalls Festbettreaktoren, jedoch in einem mehrstufigen adiabatischen Reaktorkonzept [1]. Bei diesem Reaktorkonzept wird die Reaktionstemperatur durch die Dosierung von  $\text{HCl}$  gesteuert. Auch die Abführung der Reaktionswärme ist in diesem Fall effektiver, da sie unabhängig von dem Reaktor optimiert werden kann. Auf ein teureres Wärmetransportsalzsystem kann verzichtet werden.

### Weitere Verfahren und Katalysatoren

*AMRUTE et al.* haben in Kooperation mit der *BAYER AG* einen reinen  $\text{CeO}_2$ -Katalysator für die Deacon-Reaktion entwickelt [46].  $\text{CeO}_2$  zeichnet sich hier durch eine hohe Stabilität gegenüber der korrosiven Reaktionsatmosphäre bei Temperaturen von über  $400\text{ °C}$  aus. Die RZA von  $0,77\text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  für  $\text{CeO}_2$  bei  $450\text{ °C}$  ist vergleichbar mit der von  $\text{CuO}$   $0,72\text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  ebenfalls bei  $450\text{ °C}$  [19].

Im Weldon-Verfahren, das seit 1866 bekannt ist, wird Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) als Katalysator verwendet [47]. Bei der Reaktion von  $\text{HCl}$  und  $\text{MnO}_2$  entsteht zunächst  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Das  $\text{MnCl}_2$  wird mit Hilfe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wieder in Braunstein überführt. Durch diesen Reaktionsweg geht etwa die Hälfte der  $\text{HCl}$  als  $\text{CaCl}_2$  verloren. Aufgrund dieses Nachteils hat das Weldon-Verfahren keine große Bedeutung erlangt [48].

*TARABANKO et al.* untersuchten die Eigenschaften eines typischen Katalysators aus der Schwefelsäureproduktion in der Deacon-Reaktion [49]. Sie wählten 8 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 30 Gew.-%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{SiO}_2$  als Model-Katalysator. Die RZA dieses Katalysators betrug  $0,66\text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  bei  $400\text{ °C}$  im Festbettreaktor. Durch die Optimierung der Prozessbedingungen konnten sie den Austrag an Vanadiumverbindungen minimieren.

Wie die Studien an Cu- und V-basierten Deacon-Katalysatoren zeigen, kann durch die Wahl geeigneter Prozess- und Reaktionsbedingungen der Austrag von leichtflüchtigen Verbindungen aus dem Katalysatorbett verringert werden. Die Ursache ist für die Entstehung dieser leichtflüchtigen Verbindungen im Reaktionsmechanismus zu suchen.

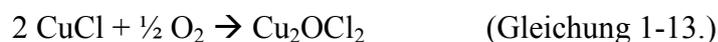
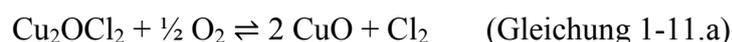
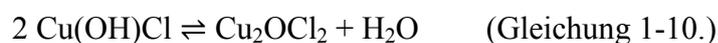
#### 1.3.4 Mechanismen der heterogenen HCl-Oxidation

In den vergangenen Jahren wurde mittels Kombination von Ultrahoch-Vakuum-Studien an Einkristall-Model-Oberflächen und quantenmechanischen Rechnungen, sowie TAP-Studien (engl. *temporal analysis of products*) an polykristallinen Katalysatoren, das Verständnis der Katalyse auf molekularer Ebene erheblich verbessert. Für die heterogen katalysierte HCl-Oxidation unterscheiden sich die molekularen Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche je nach Art des verwendeten Metalloxides bzw. -chlorides deutlich [38]. Am Beispiel von Cu- und Ru-Katalysatoren soll im folgenden Abschnitt die beiden grundlegenden Reaktionsmechanismen der Deacon-Reaktion diskutiert werden.

### Kupfer-Katalysator

Die Abläufe an einem Kupferoxidkatalysator während der heterogenen HCl-Oxidation lassen sich in zwei grundlegende Schritte einteilen: (1) die Chlorierung des Kupferoxids mit HCl und (2) die Oxidation der gebildeten Kupferchloride bei gleichzeitiger Freisetzung von Cl<sub>2</sub> [50]. Mit TAP-Experimenten an frischen CuO-Proben belegten *AMRUTE et al.* die Partizipation des Gittersauerstoffes von CuO an der HCl-Oxidation. Jedoch fanden sie bei weiteren Untersuchungen an CuCl<sub>2</sub>, CuCl und gebrauchten CuO auch einen Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasatmosphäre. Aufgrund dieser Ergebnisse beschrieben *AMRUTE et al.* die HCl-Oxidation über einem Cu-Katalysator zu Beginn der Reaktion mit einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus, welcher im Laufe der Reaktion in eine Mischung aus Mars-van-Krevelen- und Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus übergeht [38].

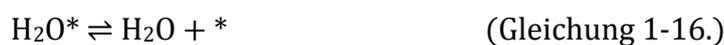
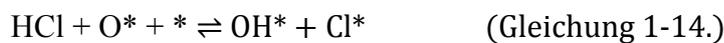
Die von *HISHAM* und *BENSON* angenommenen Reaktionsschritte stimmen mit denen von *AMRUTE et al.* beschriebenen fast vollständig überein (siehe Gleichung 1-9. bis Gleichung 1-13.) [38;50]. Nur die direkte Oxidation des Kupferoxidchlorids (Gleichung 1-11.a) wird von *HISHAM* und *BENSON* nicht berücksichtigt. Zu Beginn bildet sich in einer exothermen Reaktion von CuO mit HCl ein Kupferhydroxidchlorid (Gleichung 1-9.), welches unter Abgabe von Wasser in das Kupferoxidchlorid überführt wird (Gleichung 1-10.). *AMRUTE et al.* beschreiben zwei mögliche Reaktionswege für das Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>: (1) die direkte Oxidation und (2) den Zerfall in CuO und CuCl<sub>2</sub> (Gleichung 1-11. a + b). Das Gleichgewicht der direkten Oxidation liegt allerdings auf der Seite von Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> (Gleichung 1-11.a). Daneben kann Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> zu CuO und CuCl<sub>2</sub> zerfallen. Unter Freisetzung von Cl<sub>2</sub> wird anschließend das CuCl<sub>2</sub> zu CuCl reduziert (Gleichung 1-12.). Diese einwertige Kupferverbindung wird mittels Oxidation in Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> überführt (Gleichung 1-13.).



### Ruthenium-Katalysator

Der erste vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die HCl-Oxidation über RuO<sub>2</sub> war ein reiner Mars-van-Krevelen-Mechanismus [51]. Dieser Mechanismus wurde sowohl von *OVER et al.* als auch von *HEVIA et al.* zu Gunsten des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus widerlegt. *OVER et al.* haben zur Aufklärung der molekularen Vorgänge oberflächensensitive Experimente im Hochvakuum an RuO<sub>2</sub>-Einkristallen in Verbindungen mit quantenmechanischen Berechnungen durchgeführt. Aus diesen Ergebnissen leiten sie einen eindimensionalen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab [42]. Nach TAP-Experimenten an polykristallinem RuO<sub>2</sub> schlagen *HEVIA et al.* ebenfalls einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus jedoch mit einem geringen Anteil des Mars-van-Krevelen-Mechanismus für die HCl-Oxidation vor [52].

Die Reaktionsgleichungen 1-14. bis 1-19. spiegeln die Elementarschritte der HCl-Oxidation über RuO<sub>2</sub> wieder. Sie berücksichtigen aber nicht die unterschiedliche chemische Natur von Gittersauerstoff und chemisorbierten Sauerstoff auf der Oberfläche. Auch die Ladungen der jeweiligen Spezies werden aufgrund des metallischen Charakters von RuO<sub>2</sub> nicht adressiert [40].



Die HCl-Adsorption an einem Sauerstoffatom unter Bildung eines chemisorbierten Chloratoms und einer Hydroxydgruppe ist der exothermste Teilschritt dieses katalytischen Zyklus (Gleichung 1-14.). Zwei Hydroxidgruppen bilden nach Gleichung 1-15. H<sub>2</sub>O auf der Oberfläche. Nach der H<sub>2</sub>O-Desorption bleibt ein Sauerstoffatom auf der Oberfläche zurück. Der Schritt mit der höchsten Aktivierungsenergie ist dabei die Bildung von Cl<sub>2</sub> auf der Oberfläche, jedoch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Adsorption von Sauerstoff unter den typischen Reaktionsbedingungen [41;53].

## 1.4 Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatztechnologie – Effiziente Werkzeuge zur Entdeckung und Optimierung von Materialien [54]

In den Materialwissenschaften werden die Begriffe Kombinatorik und Hochdurchsatz oft in einem Atemzug ohne weitere Differenzierung genannt. *MAIER et al.* unterscheiden in ihrem Übersichtsartikel aus dem Jahr 2007 jedoch deutlich zwischen diesen Begriffen [55]. Sie bezeichnen die Kombinatorische Chemie als durchdachte Änderung der Parameterauswahl. Die Änderung der Parameterwertigkeit, z. B. die Variation der Temperatur, ist dem gegenüber Gegenstand des Hochdurchsatzes.

Die Verbindung der Kombinatorischen Chemie mit den Hochdurchsatztechnologien hat das Ziel, die Wissensgenerierung zu beschleunigen und gleichzeitig die vorhandenen Ressourcen (Energie, Material und Personal) optimal zu nutzen. Dieses Ziel kann nur erreicht werden durch die Miniaturisierung, Automatisierung und Parallelisierung von bisher sequenziell durchgeführten Experimenten [56].

Eines der bekanntesten und ältesten Beispiele für die Anwendung von Kombinatorischer Chemie ist die Katalysatorentwicklung für das Haber-Bosch-Verfahren von *MITTASCH* zu Beginn des 20. Jahrhunderts [57]. *MITTASCH* und seine Mitarbeiter untersuchten innerhalb von drei Jahren 2500 Katalysatoren in 6500 Experimenten und rasterten systematisch unterschiedliche Variationen von Elementzusammensetzungen, Trägern sowie Prozess- und Reaktionsbedingungen ab [58;59].

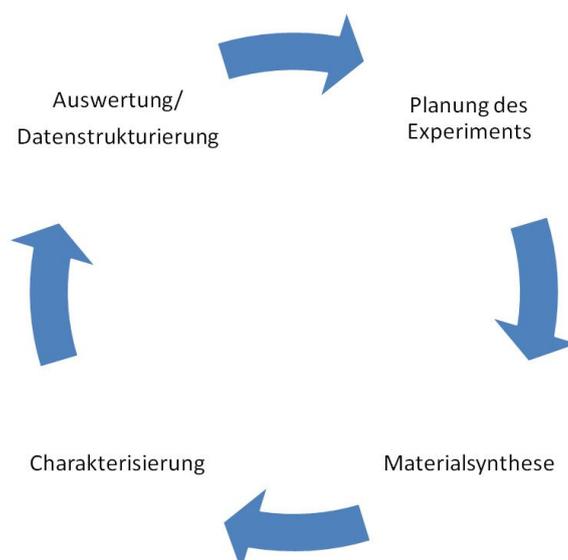
Der Vorreiter auf dem Gebiet der modernen Hochdurchsatztechnologie ist *HANAK*. Im Jahr 1970 stellte er am Beispiel einer Dünnschicht-Materialbibliothek mit neuen Supraleitern seinen „*Multi-sample concept*“ Ansatz zur Entdeckung neuer Materialien vor [60]. Das „*Multi-sample concept*“ bot dabei alle Vorteile des Hochdurchsatzes. In der damaligen Zeit hatte der Ansatz jedoch den gravierenden Nachteil, dass ein Computer benötigt wurde. Aus diesem Grund setzte sich das Konzept von *HANAK* zunächst nicht durch [61].

25 Jahre später, der Computer war nunmehr fester Bestandteil eines Labors, legten *SCHULTZ* und *XIANG* den Grundstein für den endgültigen Einzug des Hochdurchsatzes in der Materialforschung mit ihren Arbeiten zur Auffindung neuer Supraleiter [62] und magnetresistiver Materialien [63]. Infolge von stetigen Verbesserungen auf dem Gebiet der Automatisierung, Mikroreaktionstechnik und Datenverarbeitung findet der Hochdurchsatz

vielfältige und breite Anwendungen auf den unterschiedlichsten Forschungsfeldern, z. B. in den Polymerwissenschaften, bei der Gassensorik und der homogenen wie heterogenen Katalyse [55;64].

Die Hochdurchsatztechnologien sind nicht nur für die akademische Forschung interessant. So setzen viele Unternehmen in der chemischen Industrie diese Technologien in ihren Forschungsabteilungen ein, da durch deren Anwendung die Entwicklungszeit eines Produkts bei gleicher bzw. besserer Qualität drastisch reduziert werden kann (z. B. *BASF*, *BAYER*, *DOW CHEMICAL*, *EVONIK*, *SHELL*, usw.). Daneben wurden neue, auf Hochdurchsatz spezialisierte Unternehmen wie z. B. die *HTE AG*, *AVANTIUM* und *BOSCH LAB SYSTEMS* gegründet.

Besonders auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse wird der Hochdurchsatz aber auch kritisch diskutiert. In seinem Artikel: „Kombinatorische Chemie in der heterogenen Katalyse: ein neuer wissenschaftlicher Ansatz oder „des Kaisers neue Kleider“?“ sieht *SCHLÖGL* den Hochdurchsatz bestenfalls als Ergänzung zu einem rationalen Ansatz [65]. Diese Einschätzung basiert auf der hohen Komplexität der Katalysatorentwicklung sowie der fehlenden Kenntnis von klaren Leitstrukturen. Weiter merken *SCHÜTH et al.* an, durch die geringe Menge an benötigter Testsubstanz kommt eine weitere Dimension der schwierigen Maßstabsvergrößerung in der heterogenen Katalyse hinzu [66].



**Abbildung 1-4.** Geschlossener iterativer Hochdurchsatzzyklus.

Nach heutigem Stand belegen eine Vielzahl von Übersichtsartikeln die Einsatztauglichkeit des Hochdurchsatzes in der heterogenen Katalyse [55;57;67;68]. Der Ablauf jedes Hochdurchsatzexperiments gliedert sich in vier grundlegende Schritte: (1) Gestaltung/Planung des Experiments (DoE, engl. Design of Experiment), (2) Materialsynthese, (3) Testung und Charakterisierung der hergestellten Materialien und (4) Auswertung und Datenstrukturierung. Die gewonnenen Erkenntnisse fließen in das sich anschließende Experiment ein. Auf diese Weise entsteht ein geschlossener iterativer Arbeitszyklus (siehe Abbildung 1-4.). Dieser Zyklus wird so lange durchlaufen bis das gesetzte Ziel erreicht ist oder keine Verbesserung mehr möglich ist.

#### 1.4.1 Planung des Experiments

In der Entwicklung eines Katalysators ist eine Zielgröße (z. B. die Produktausbeute) nicht nur von dessen schlichter Elementzusammensetzung abhängig, sondern auch von Syntheseparametern wie Art und Konzentration der Vorstufe, Lösungsmittel oder Kalzinierungstemperatur. Zudem wirken sich Änderungen der Reaktionsbedingungen während des Aktivitätstests auf die Katalysatoreigenschaften aus. Diese Komplexität der Katalysatorentwicklung erfordert im Vorfeld eine klare Definition des Versuchsziels. Hierzu gehört eine umfangreiche Literaturrecherche kombiniert mit Vorversuchen, um die relevanten Parameter der Reaktion zu erfassen. Aus diesen Daten leitet sich dann der kombinatorische Ansatz bzw. Versuchsplan ab.

Bei der Vielzahl an Parametern kann ein voll-faktorieller Versuchsplan sehr schnell in Richtung einer großen Zahl an Experimenten führen, die nicht in einem angemessenen Zeitrahmen durchgeführt werden können (kombinatorische Explosion) [56]. Je nach Problemstellung haben sich daher verschiedene Methoden zur Erstellung des Versuchsplans etabliert. Diese werden teilweise auch zur Datenstrukturierung genutzt. Hierzu zählen: hierarchische Ansätze [69;70], genetische Algorithmen bzw. evolutionäre Strategien [71-74] sowie die Kombination dieser Methoden mit künstlichen neuronalen Netzwerken [75-77].

#### 1.4.2 Materialsynthese

Geeignete Synthesen für den Hochdurchsatz müssen mindestens die beiden folgenden Kriterien erfüllen: (1) Über den Syntheseweg müssen viele unterschiedliche Materialzusammensetzungen zugänglich sein und (2) der Syntheseweg muss sich möglichst

vollständig automatisieren lassen. Diese Voraussetzungen erfüllen Präparationen über Gasphasenabscheidung mit Maskentechnik und viele nasschemische Verfahren [78].

Für die Herstellung von Festkörpern, speziell von Katalysatoren, werden nasschemische Verfahren bevorzugt angewendet. Zu diesen Verfahren zählen: Die Imprägnation von Trägermaterialien [79-82], die Solvo- und Hydrothermalsynthesen [83-85], die Fällung [86;87] und die Sol-Gel-Synthesen [88;89]. Der Sol-Gel-Prozess wird in Abschnitt 1.5. ausführlich diskutiert.

### 1.4.3 Testung von Katalysatoren im Hochdurchsatz

Die Katalysatorentwicklung mittels Kombinatorischer Chemie lässt sich in die Phasen „*Primary Screening*“ und „*Secondary Screening*“ unterteilen [90]. Die erste Phase, *Primary Screening*, ist durch einen hohen Probendurchsatz gekennzeichnet. So soll der Parameterraum, z. B. unterschiedliche Elementzusammensetzungen, möglichst breit abgerastert werden, um neue Leitstrukturen zu identifizieren. Um den hohen Probendurchsatz zu erreichen, müssen die Experimente automatisiert und miniaturisiert werden. Aufgrund dieser Maßstabveränderung können oftmals nicht die Reaktionsbedingungen aus den konventionellen Experimenten übernommen werden. In der Folge können nicht aktive Katalysatoren als Treffer erkannt werden („*false positive*“) oder aktive Katalysatoren übersehen werden („*false negative*“) [57]. Während *false positive*-Katalysatoren durch Validierung unter konventionellen Bedingungen ausgesiebt werden, bleiben *false negative*-Katalysatoren unentdeckt.

Zur Katalysatorrestung im *Primary Screening* werden bevorzugt optische Methoden eingesetzt, wie die IR-Thermographie und elektrooptische Verfahren. Der Vorteil optischer Methoden ist die parallele Erfassung von katalytischen Eigenschaften unterschiedlicher Materialien. Daneben werden auch schnelle sequenzielle Analysen, wie z. B. die orts aufgelöste Massenspektrometrie verwendet.

1998 stellten *REDDIGTON et al.* ein elektrooptisches Verfahren zur Testung von Katalysatoren vor [91]. Sie nutzten einen fluoreszierenden Säure-Base-Indikator zur Identifizierung der besten elektrochemischen Katalysatoren für die Oxidation von Methanol. Dieses Konzept wurde von *WELSCH et al.* weiterentwickelt [92;93]. Sie verwirklichteten einen experimentellen Aufbau, in welchem die Katalysatorproben räumlich voneinander separiert waren. Weiter wurde der Messablauf umfassend automatisiert.

In der IR-Thermographie wird die Wärmetönung einer exo- oder endothermen Reaktion als Maß für die katalytische Aktivität eines Materials gewertet. Die Wärmetönung beschreibt die Temperaturdifferenz auf der Katalysatoroberfläche, welche durch die katalytische Reaktion entsteht. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden am Beispiel der katalysierten Knallgasreaktion von *MOATES et al.* publiziert [94]. Sie konnten jedoch nur große Temperaturunterschiede detektieren. Durch die Anwendung der sogenannten Emissionskorrektur konnte *HOLZWART et al.* die IR-Thermographie signifikant verbessern. Mit der emissionskorrigierten IR-Thermographie (ecIRT) können Wärmetönungen von 0,1 K aufgelöst werden [95]. Bei der Emissionskorrektur wird eine 6-Punkt-Temperatur-Kalibrierung vor der Katalysatortestung mit einem dem Reaktionsgas möglichst ähnlichen Kalibriergas durchgeführt. Mit dieser Kalibrierung werden die material- und temperaturabhängigen Emissionsgrade der jeweiligen unterschiedlichen Materialien berücksichtigt. Die Kalibrierung verliert aber ihre Gültigkeit, wenn es während der Reaktion zu einer Oxidation bzw. Reduktion der Katalysatoroberfläche kommt. Durch die Veränderung der Katalysatoroberfläche verschiebt sich der Emissionsgrad des Materials [96]. In der ecIRT-Aufnahme wird diese Verschiebung als Temperaturdifferenz angezeigt [97]. So kann es zu Fehlinterpretationen der Ergebnisse kommen. Weiter erhält man mit dieser Methode keine Informationen über die Selektivität einer Reaktion [98].

*WEINBERG et al.* und *MAIER et al.* entwickelten Systeme zur schnellen sequenziellen Abrasterung von Katalysatorbibliotheken mittels orts aufgelöster Massenspektrometrie [99;100]. Die Gasversorgung erfolgt in beiden Systemen mit einem coaxialen Kapillarbündel, welches über der Materialprobe platziert ist. Dieses verfügt neben der Kapillare für die Gaszufuhr zusätzlich über eine weitere Kapillare zur Überführung des Prozessgases in das Massenspektrometer. Weiter befinden sich bei beiden Aufbauten die Bibliotheken auf einem Probenstisch, der sich in alle drei Raumrichtungen bewegen lässt. Der Unterschied liegt in der Beheizung der Bibliotheken. Während *WEINBERG et al.* einen Laser auf der Unterseite der Bibliothek zum Erwärmen der Proben nutzen, verwenden *MAIER et al.* eine Heizplatte.

Während des *Secondary Screening* sollen die im *Primary Screening* gefundenen Treffer weiter optimiert werden. Dabei steht nicht der Probendurchsatz im Vordergrund sondern die Qualität der erzeugten Daten. Hauptsächlich werden parallelisierte Festbettreaktorkonzepte eingesetzt. Auf diese Weise kann sehr nahe an den späteren Prozessbedingungen getestet werden [101]. Wichtig ist, dass alle Reaktoren mit derselben Gaszusammensetzung und dem selben Gasvolumenstrom überströmt werden. Das erreicht man durch den Einbau eines

dominierenden Strömungswiderstandes vor die Katalysatorschüttung. Als Strömungswiderstand dienen oftmals feine Düsen und Kapillare [102;103].

### 1.4.4 Datenstrukturierung

Hochdurchsatzexperimente generieren eine enorme Datenmenge. Die Extraktion der relevanten Informationen aus diesen Daten ist somit eine Herausforderung. Um diese Herausforderung zu bewältigen werden mathematische Modelle, wie z. B. Hauptkomponentenanalyse (PCA, engl. principal component analysis), Cluster-Techniken, künstliche neuronale Netzwerke (ANN, engl. artificial neural networks) und genetische Algorithmen (GA) verwendet [104;105]. Solche Modelle münden optimalerweise in einer visualisierten Darstellung der Ergebnisse und ermöglichen weitere Rückschlüsse auf eventuelle quantitative Zusammensetzungs-Aktivitäts-Beziehungen (QCAR, engl. quantitative composition activity relationships), quantitative Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (QSAR, engl. quantitative structure activity relationships) oder quantitative Eigenschafts-Aktivitäts-Beziehungen (QSPR, engl. quantitative structure property relationships) [106;107]. Mittels Visualisierung lassen sich schnell die relevanten Informationen aus den Experimenten erfassen und beurteilen.

Der letzte Schritt ist die Speicherung des generierten Wissens in geeigneten Datenbanken. Auch auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren maßgeschneiderte Lösungen auf Basis der Microsoft Access Software für die Materialwissenschaften bereitgestellt [108].

## 1.5 Der Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemisches Verfahren zur Präparation von nichtmetallischen, anorganischen Festkörpern sowie anorganischen/organischen Hybridmaterialien [109]. Die Bezeichnung Sol-Gel-Prozess leitet sich aus dem Verlauf der Synthese ab. Auf der makroskopischen Ebene findet ein Übergang von einer kolloidalen Dispersion, dem Sol, in ein dreidimensionales Netzwerk, dem Gel, statt [110]. Im Gegensatz zu einer klassischen Festkörpersynthese, läuft der Sol-Gel-Prozess bei milden Reaktionsbedingungen ab. Diese Art der Präparation hat sich in der Materialforschung etabliert und bietet die Möglichkeit amorphe Mischoxide mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen [88].

In der heterogenen Katalyse hat die Morphologie der Materialien und der damit verbundenen Eigenschaften, wie die Porenradienverteilung, das Porenvolumen, die spezifische Oberfläche und die Kristallinität eine große Bedeutung. Diese Eigenschaften können während der Sol-Gel-Synthese mittels Variation von Parametern, wie z. B. Art und Konzentration der Metallvorstufe, Lösungsmittel, pH-Wert und Alterungsbedingungen wie Temperatur und Zeit, beeinflusst werden [111;112].

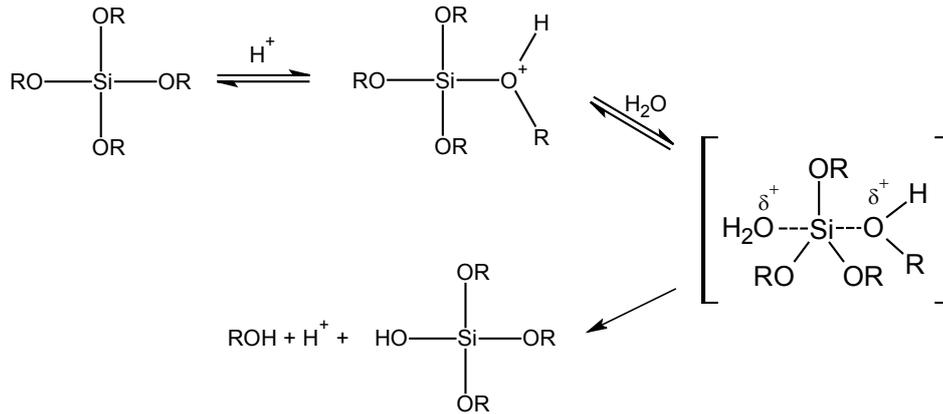
Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt ist die Möglichkeit, mit dieser Methode bei geeigneter Wahl der Synthesebedingungen, Mischoxide herzustellen [113]. Diese Mischoxide zeichnen sich durch eine homogene Dispersion der verschiedenen Metalle im Oxid auf atomarer Ebene aus. Im Unterschied zu gemischten Metalloxiden, welche aus Domänen der jeweiligen Metalloxide bestehen, haben Mischoxide teilweise neue Materialeigenschaften [88;114].

Der Einsatz des Sol-Gel-Prozesses hat sich ebenfalls in der Hochdurchsatzforschung bewährt. Aufgrund der gelösten Metallsalzvorstufen lässt sich diese Synthese durch die Verwendung von kommerziellen Pipettierrobotern fast vollständig automatisieren [115]. Zudem wurden eine Reihe von zusammensetzungstoleranten Rezepturen entwickelt. Auf deren Grundlage lassen sich viele unterschiedliche polynäre Mischoxide in Zusammensetzungsgradienten und mittels hochdiversen Dotierungen darstellen [116-118].

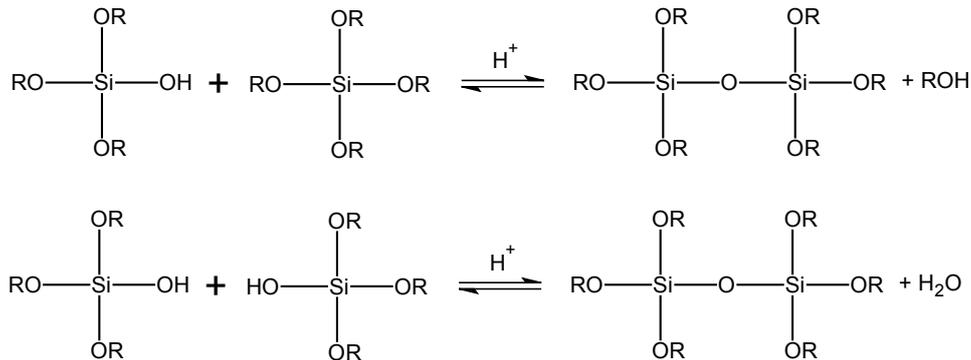
Für die Kontrolle der Reaktionsbedingungen ist das Verständnis der Abläufe während der Reaktion entscheidend. Der Sol-Gel-Prozess beginnt mit der Hydrolyse der Metallvorstufen. Durch deren Polykondensation bildet sich ein Sol, welches sich weiter zu einem Lyogel verfestigt [119]. Wird das Gel unter Normalbedingungen getrocknet, kommt es häufig zum Schrumpfen des Gels und zum Kollaps der Poren. Das erzeugte Material wird als Xerogel

bezeichnet. Findet die Trocknung unter überkritischen Bedingungen statt, so entsteht ein Aerogel. Mittels Trocknung unter überkritischen Bedingungen bleiben im Gel ca. 90 % der ursprünglichen Morphologie des Lyogels erhalten [120]. Der letzte Schritt ist die Kalzinierung, wobei organische Reste der Vorstufen und des Lösungsmittels bei erhöhten Temperaturen herausgebrannt werden.

Hydrolyse



Kondensation



**Abbildung 1-5.** Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses am Beispiel eines Tetraalkoxysilanes. R = organischer Rest.

Die Hydrolyse und die Kondensation haben einen bedeutenden Einfluss auf die späteren Eigenschaften der Oxide [121]. Diese beiden Teilschritte laufen entweder sauer-, basisch- oder fluoridkatalysiert ab. In Abbildung 1-5. ist der sauer katalysierte Sol-Gel-Prozess am Beispiel eines Tetraalkoxysilanes beschrieben. Bei dieser Variante findet der Angriff des Protons am Sauerstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Metallzentrum statt. Die nucleophile Substitution durch Wasser verläuft über einen fünffach koordinierten Übergangszustand. Bei Anwesenheit von unterschiedlichen Metallzentren hat in diesem Fall deren Elektronegativität einen geringeren Einfluss auf die Hydrolyse als im Vergleich zur

basisch katalysierten Reaktion, bei welcher das Hydroxidion direkt am Metallatom der Vorstufe angreift. Dort wird das elektropositivere Metallzentrum zuerst angegriffen. Folglich begünstigt der sauer katalysierte Prozess die Bildung von Mischoxiden auf atomarer Ebene. *TILINGER et al.* haben untersucht, wie die Wahl des Katalysators die Morphologie von  $\text{SiO}_2$  beeinflusst [122]. Durch Zugabe von Säure zur Reaktionsmischung wurden lineare, miteinander vernetzte Polymerketten gebildet. Daraus resultieren Materialien mit einer hohen Porosität und großen spezifischen Oberflächen. Während bei Anwesenheit von Basen sich sphärische, nicht poröse Partikel bilden.

Durch die Verwendung des sauren Sol-Gel-Prozess wird der Einfluss der jeweiligen Hydrolysegeschwindigkeiten der unterschiedlichen Vorstufen reduziert. Jedoch können sich die Geschwindigkeiten so stark unterscheiden, dass man inhomogene Materialien erhält. Durch den Einsatz von Komplexbildnern kann die Homogenität von Mischoxiden verbessert werden. Als Komplexbildner werden z. B.  $\beta$ -Ketone wie 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon oder in-situ gebildete Polyester wie in der Ethylenglykol-Route verwendet [123;124]. In der Ethylenglykol-Route entsteht der Polyester durch die teilweise Oxidation des Diols zur Oxalsäure, die wiederum mit Ethylenglykol in einer Kondensationsreaktion den Polyester bildet.

## 1.6 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung neuer Katalysatoren für die Deacon-Reaktion. In diesem Prozess wird HCl mittels eines heterogenen Katalysators in der Gasphase zu Cl<sub>2</sub> oxidiert. Für die Entwicklung wurde die Kombinatorische Chemie in Verbindung mit Hochdurchsatztechnologien eingesetzt.

Die größte Herausforderung in der experimentellen Arbeitsweise stellte die hohe Konzentration an den korrosiven Gasen HCl und Cl<sub>2</sub> in einer feuchten Reaktionsatmosphäre dar. Bei der Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren unter solch korrosiven Reaktionsbedingungen im Hochdurchsatz fehlte es jedoch an ausreichender Erfahrung. Infolgedessen musste die Eignung der emissionskorrigierten IR-Thermographie sowie der Katalysatorrestung in Multi-Reaktorsystemen zunächst unter diesen korrosiven Bedingungen validiert werden.

Potenzielle neue Katalysatoren sollten die folgenden Vorgaben erfüllen:

- Das Material musste im Temperaturbereich von 300 bis 450 °C und bei einem Arbeitsdruck von etwa 1 bar eine vergleichbare oder höhere Raum-Zeit-Ausbeute erreichen als der Stand der Technik.
- Dabei sollte der Katalysator einen möglichst geringen Edelmetallgehalt, besonders an Ruthenium, haben. Bevorzugt sollte der Katalysator keine Edelmetalle enthalten.
- Die einzelnen Komponenten des Katalysators sollten gegenüber der feuchten und chlorhaltigen Reaktionsatmosphäre eine genügend hohe Resistenz zeigen. Vor allem sollte die gesamte Katalysatorformulierung eine konstante und lange Standzeit bei den korrosiven Prozessbedingungen haben.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Ausgangspunkt der kombinatorischen Entwicklung von Katalysatoren für die Deacon-Reaktion

Die Verknüpfung von Hochdurchsatztechnologie und Kombinatorischer Chemie hat eine erhebliche Beschleunigung in der Entwicklung von neuen Materialien ermöglicht. Vorteilhaft ist diese Kombination in puncto Zeit- und Kostenersparnis aber nur dann, wenn der experimentelle Ansatz auf einer klugen und zielgerichteten Strategie gründet.

Man unterscheidet allgemein zwischen einer zufallsbasierten Strategie und einer wissensbasierten Strategie. Bei der zufallsbasierten Vorgehensweise wird ein breiter und zum Teil unbekannter Parameterraum abgerastert. Dies ermöglicht die Entdeckung neuer Materialien. Im Gegensatz dazu wird bei der wissensbasierten Strategie ein enger und bereits bekannter Parameterraum durchsucht. Bei dieser Vorgehensweise können die Ergebnisse der Hochdurchsatzexperimente gut mit den Literaturdaten verglichen werden. So ist unter anderem die Möglichkeit gegeben die aus dem Hochdurchsatz erhaltene Datenqualität zu beurteilen.

Im Hinblick auf die fehlende Erfahrung bei der Untersuchung einer Reaktion in einer korrosiven Reaktionsatmosphäre mittels Hochdurchsatztechnologie wurde in dieser Arbeit eine wissensbasierte Strategie angewendet. So konnte zusätzlich die Tauglichkeit des Hochdurchsatzes für die Deacon-Reaktion validiert werden. Die weitere Entwicklungstaktik leitete sich vom evolutionären Prinzip der Variation und Selektion ab.

Der Startpunkt dieser Arbeit basierte auf den beiden folgenden Ansätzen: In Ansatz 1 wurde für die Planung der Startbibliotheken ein Satz an thermodynamischen Daten von *HISHAM* und *BENSON* [50] für die Bulk-Chlorierung von Metalloxiden sowie für die Oxidation von Metallchloriden integriert (ein Auszug dieser Daten ist in Tabelle 2-1. gezeigt). Dabei stand die Kombination von Elementen in einem Mischoxid, bei dem das eine Element die exotherme Chloridbildung begünstigt, während das zweite Element die endotherme Reoxidation katalysiert im Vordergrund. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die binären Mischoxide untereinander zu gewährleisten, war die Auswahl auf die Elemente

beschränkt, die über die gleiche Zusammensetzungstolerante Sol-Gel-Synthese hergestellt werden konnten.

Insgesamt wurden auf diese Weise die Übergangsmetalle und Seltenerden: Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni und Zn zu 180 binären Mischoxiden kombiniert. Die Oxide wurden über die Ethylenglykol-Synthese mit einem Zusammensetzungsgradienten von 98:02, 90:10, 50:50, 10:90 und 02:98 (Angabe in Mol-%) hergestellt.

**Tabelle 2-1.** Thermodynamische Parameter für Bulk-Chlorierung und Cl<sub>2</sub>-Freisetzung für verschiedene Metalle (entnommen aus [50]).

Metall <sup>a</sup>	Bulk-Chlorierung			Cl <sub>2</sub> -Freisetzung (Oxidation)		
	$\Delta H^b$ kcal/mol	$\Delta S^b$ cal/mol	$\Delta G_{423}^c$ kcal/mol	$\Delta H^b$ kcal/mol	$\Delta S^b$ cal/mol	$\Delta G_{673}^c$ kcal/mol
Zn(2)	-14,8	-14,1	-8,8	8,0	6,3	3,8
Cu(2)	-14,3	-14,4	-8,2	7,5	6,6	3,1
Co(2)	-15,7	-15,5	-9,1	8,9	7,7	14,0
Ni(2)	-14,7	-15,1	-8,3	7,9	6,5	3,5
La(3)	-34,0	-17,3	-26,7	27,2	9,6	20,7
Ce(3)	-31,1	-17,1	-23,9	24,3	9,4	18,0
Fe(3)	-4,1	-16,6	2,9	-2,7	8,9	-8,7
Co(3)	-6,3	-17,1	0,9	-0,5	9,4	-6,8
Ni(3)	-12,3	-17,1	-5,1	5,5	9,4	-0,8
Cr(3)	-9,8	-15,5	-3,2	3,0	7,8	-2,2
Mn(4)	-31,4	-44,0	-12,7	17,7	28,4	-1,4
Ti(4)	-1,2	-30,3	11,6	-14,8	14,7	-24,7
Sn(4)	-12,8	-29,8	-0,2	-0,8	14,2	-10,4

<sup>a</sup> In Klammern die Oxidationsstufe des Metalls im Oxid.

<sup>b</sup>  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  bezogen auf 298 K.

<sup>c</sup> Änderung von  $C_p$  nicht berücksichtigt bei der Berechnung von  $\Delta G_{423}$  und  $\Delta G_{673}$ .

In Ansatz 2 wurden die Metalloxide berücksichtigt, welche in der Rutil-Kristallstruktur vorliegen können. Die Rutil-Struktur wurde gewählt, da diese besonders häufig im Zusammenhang mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) sowie langen Katalysatorstandzeiten von einigen Metalloxiden in der Deacon-Reaktion diskutiert wird. Durch hochdiverses Dotieren solcher Metalloxide sollten neue Katalysatoren entdeckt und bekannte Katalysatoren verbessert werden. Aus Tabelle 2-2. kann entnommen werden, ob die in Frage kommenden Oxide im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden konnten. Die

Auswahlkriterien waren: (1) Toxizität, (2) Stabilität, (3) Preis und (4) Präparationsmöglichkeit via Sol-Gel-Synthese. Im Hinblick auf Giftigkeit wurden Os und Pb ausgeschlossen, weiter wurden die Edelmetalle Ir und Ru nur als Dotierelemente berücksichtigt. Ebenfalls wurden aufgrund der in der Literatur beschriebenen mangelnden Stabilität gegenüber den hohen Prozesstemperaturen oder der chlorhaltigen Atmosphäre keine Ge-, Mo- und Te-Dioxide untersucht [50,126-128]. Die vierwertigen Oxide von Nb, Ta und W wurden ebenfalls nicht getestet, da diese sich nur mittels zusätzlicher Reduktion nach der Sol-Gel-Synthese darstellen lassen. Vor allem die Präparation von NbO<sub>2</sub> und TaO<sub>2</sub> erfordert besonders harsche Reduktionsbedingungen [129]. Aus diesen Gründen fokussierte sich der Ansatz auf das hochdiverse Dotieren von TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> und Ru-Sn-Mischoxiden (in Analogie zum RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(Cassiterit) von *BAYER MATERIALSCIENCE*). Mn- und Cr-Oxide wurden bereits im Ansatz 1 in die Planung mit einbezogen und fanden keine Berücksichtigung in Ansatz 2. Der Gehalt der Dotierung betrug 2 oder 10 Mol-% (im Fall von TiO<sub>2</sub> nur 10 Mol-%). Als Dotierungselemente in Form von alkoholischen Lösungen aus geeigneten Vorstufen wurden verwendet: Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb, Bi, Te, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd.

**Tabelle 2-2.** Übersicht der Oxide mit Rutil-Struktur, entnommen aus [125] und deren Verwendung in dieser Arbeit.

Oxid	verwendet	Bemerkung
CrO <sub>2</sub>	nein	berücksichtigt im 1. Ansatz
GeO <sub>2</sub>	nein	hexagonales und amorphes GeO <sub>2</sub> sind wasserlöslich [126]
IrO <sub>2</sub>	nein	Edelmetall
β-MnO <sub>2</sub>	ja	berücksichtigt im 1. Ansatz
MoO <sub>2</sub>	nein	Mo-Oxid wird unter 300 °C vollständig ausgetragen [50;127]
NbO <sub>2</sub>	nein	sehr harsche Reduktionsbedingungen von Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> zu NbO <sub>2</sub> [129]
OsO <sub>2</sub>	nein	giftig
PbO <sub>2</sub>	nein	giftig
RuO <sub>2</sub>	ja	Dotierung mit maximal 15 Mol-%
SnO <sub>2</sub>	ja	wird bereits als Trägermaterial eingesetzt
TaO <sub>2</sub>	nein	sehr harsche Reduktionsbedingungen von Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> zu TaO <sub>2</sub> [129]
TeO <sub>2</sub>	nein	sublimiert bei 300 °C [128]
TiO <sub>2</sub>	ja	wird bereits als Trägermaterial eingesetzt
WO <sub>2</sub>	nein	Reduktion notwendig von WO <sub>3</sub> zu WO <sub>2</sub>

## 2.2 Werkzeuge für die Hochdurchsatzuntersuchung von Katalysatoren in der Deacon-Reaktion

### 2.2.1 Synthese und Nomenklatur von polynären Mischoxiden

Die für diese Arbeit in der Deacon-Reaktion getesteten Materialien wurden über modifizierte Sol-Gel-Synthesen hergestellt. Diese Synthesen lassen sich aufgrund der flüssigen Vorstufen mit Hilfe von Pipettierrobotern leicht automatisieren und eignen sich somit hervorragend für den Einsatz im Hochdurchsatz. Die Auswahl der entsprechenden Präparation richtete sich dabei nach der jeweiligen Hauptkomponente des herzustellenden Mischoxids. Eine Übersicht der genutzten Präparationsrouten in Abhängigkeit der Hauptkomponente zeigt Tabelle 2-3. Weitere Informationen zu den jeweiligen Synthesen können dem Abschnitt 3 entnommen werden.

**Tabelle 2-3.** Übersicht der verwendeten Metallvorstufen und Lösungsmittel in Abhängigkeit der Hauptkomponente.

Methode	Hauptkomponente	Vorstufe(n)	Lösungsmittel
1	Ce, Co,Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni und Zn	jeweiliges Metallnitrat	Ethylenglykol/Wasser
2	Sn	Zinnacetat	Isopropanol/Propionsäure
3	Ti	Titanisopropoxid	Isopropanol
4	Co	Cobaltpropionat	Ethanol
5	Ce und Zr	Cernitrat und Zirkoniumoxidnitrat	Methanol

Für die Nomenklatur der untersuchten Metalloxide wird eine vereinfachte Schreibweise verwendet. Die Zusammensetzung eines binären Mischoxides wird durch das Kürzel  $A_aB_b$  wiedergegeben. Die Großbuchstaben A und B stehen für die im Oxid enthaltenen Metalle, die Kleinbuchstaben a und b beschreiben den jeweiligen Gehalt des Metalles in Mol-%. So besteht ein  $Mn_{10}Ti_{90}$  aus 10 Mol-% Mn- und 90 Mol-% Ti-Oxid.

Der Sauerstoffgehalt der Materialien wurde nicht näher bestimmt und findet keine Berücksichtigung in der dargestellten Notation. Aufgrund der stark korrodierenden Reaktionsatmosphäre (Anwesenheit von feuchtem HCl- und  $Cl_2$ -Gas) ist davon auszugehen, dass der Sauerstoffgehalt der Materialien nach der Synthese, während der Reaktion und nach

der Reaktion schwankt. Weiter ist aus dieser Schreibweise kein Rückschluss auf die kristalline Struktur der Oxide möglich.

### 2.2.2 Herausforderungen bei der Applikation der emissivitätskorrigierten IR-Thermographie für die Untersuchung von Katalysatoren in der Deacon-Reaktion

Die exotherme Oxidation von HCl zu Cl<sub>2</sub> ( $\Delta H = -56,8$  kJ pro mol(Cl<sub>2</sub>)) ermöglicht den Einsatz der emissivitätskorrigierten IR-Thermographie. Dieser experimentelle Aufbau eignet sich hervorragend für den Hochdurchsatz, da bis zu 206 Materialien unter identischen Bedingungen parallel getestet werden können. Während des Experiments wird mit einer IR-Kamera, welche über dem Reaktor angebracht ist, die Temperaturänderung auf der Katalysatoroberfläche bestimmt. Diese Temperaturänderung ist dabei charakteristisch für die freiwerdende Reaktionswärme und somit für die katalytische Aktivität [95]. Bei der Interpretation dieser experimentellen Daten muss jedoch die fehlende Selektivität der Methode beachtet werden. Die Analyse der Ergebnisse wird, neben exothermen und endothermen Konkurrenzreaktionen, durch die Änderung des Emissionsgrades der Katalysatoroberfläche aufgrund einer Reaktion mit Komponenten des Gasstroms, sowie das Verlassen des Kalibrierfensters, erschwert.

Das extrem korrosive Reaktionsmedium, bestehend aus den Edukten HCl und O<sub>2</sub> sowie den Produkten Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, erforderte die Modifizierung des bekannten Reaktionsaufbaus. Bei der Überarbeitung des IR-Reaktors standen besonders die eingesetzten Materialien im Vordergrund. Der häufig verwendete V2A-Stahl ist unter der chlorhaltigen Atmosphäre nicht beständig und würde rasch korrodieren. Vor allem die feinen Bohrungen des Gasverteilerings könnten durch Rostpartikel verstopft werden oder durch die Bildung einer Rostschicht verschlossen werden. Dies würde die gleichmäßige Überströmung der Materialbibliothek beeinträchtigen. Eine starke Abhängigkeit zwischen der Position der Probe auf der Schieferplatte und der gemessenen Temperaturänderung wäre die Folge. Geeignete Werkstoffe für diese aggressiven Reaktionsmedien sind die Nickelsuperlegierungen *MONEL*®, *INCONEL*® und *HASTELLOY*®. Sie zeichnen sich durch eine hohe Temperaturfestigkeit und eine hohe Korrosionsresistenz aus. Für alle Teile des IR-Reaktors, die mit dem Reaktionsmedium in Berührung kamen, wurde *INCONEL 625*® verwendet. Die Kapillaren für die Gaszuführung und -abführung waren aus *HASTELLOY C-276*® gefertigt.

Die Materialbibliothek, eine Schieferscheibe mit 206 hexagonal angeordneten Vertiefungen, wurde im IR-Reaktor, 360° von außen nach innen, mit dem Ausgangsgasgemisch überströmt. Während des Überströmens der Katalysatorbibliothek kann der Gasstrom an Edukten verarmen. In der Folge könnten die Katalysatoren im inneren Bereich der Bibliothek dann nicht ihren theoretisch möglichen Umsatz erreichen. Daraus würde abermals ein Zusammenhang zwischen Position der Oxide auf der Schieferplatte und ihrer katalytischen Aktivität resultieren. Dieser Umstand fand in der vorliegenden Arbeit Berücksichtigung, indem die Oxide jeweils dreimal zufällig auf der Schieferplatte platziert wurden. Durch die Bildung des Mittelwertes der Temperaturänderung aus den drei Positionen eines Katalysators wurde die Abhängigkeit zwischen Position und katalytischer Aktivität reduziert.

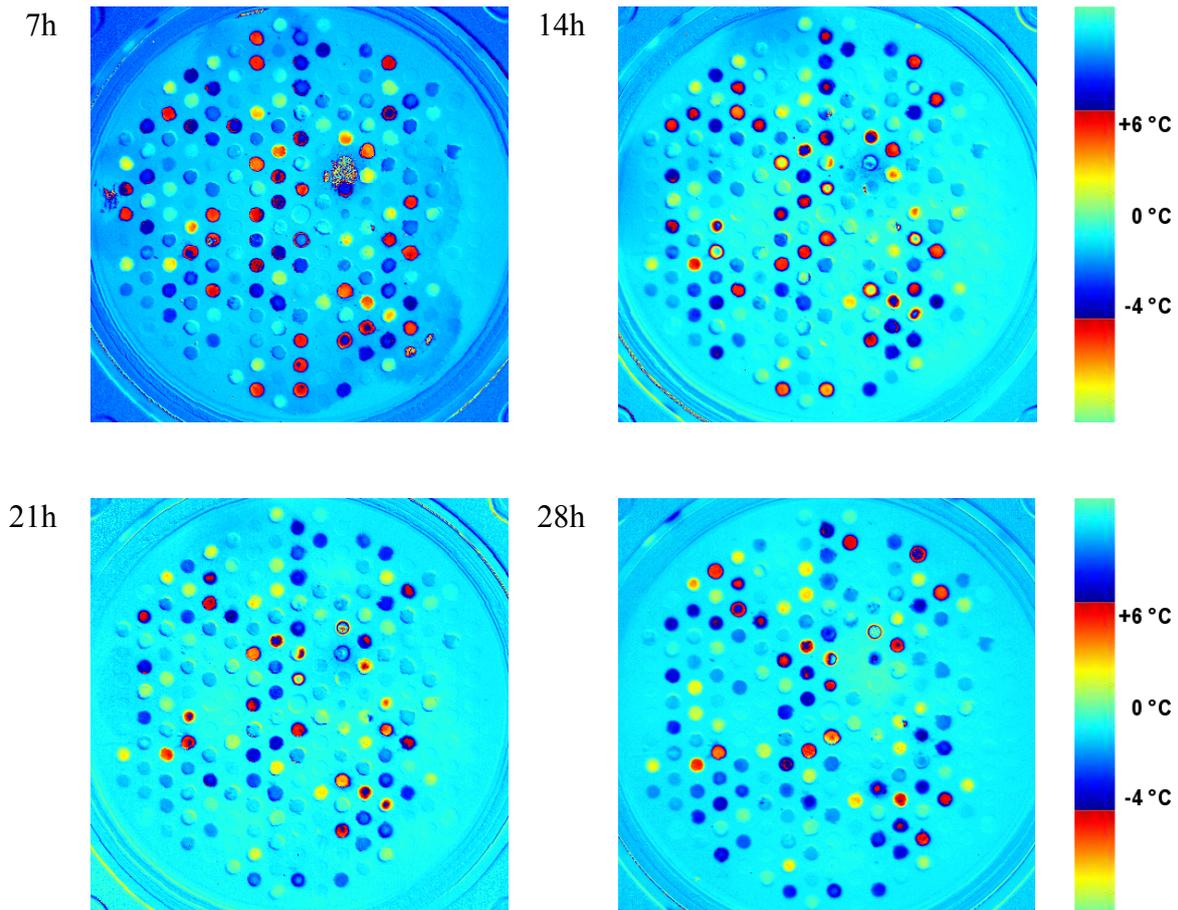
Viele Metalloxide werden bei Anwesenheit von HCl teilweise bzw. vollständig chloriert. Die Chlorierung der Katalysatoren beeinflusst die ecIRT-Untersuchungen:

- (1) Durch die Chlorierung ändert sich der Emissionsgrad der Materialien.
- (2) Es handelt sich um eine exotherme Reaktion, deren Reaktionsenthalpie je nach Metalloxid eine ähnliche Größenordnung besitzt wie die Reaktionsenthalpie der HCl-Oxidation [50].
- (3) Bei Metalloxidchloriden bzw. -chloriden kann es durch Verdampfung zum Materialaustrag kommen.

Die Punkte (2) und (3) werden im Abschnitt 2.3 ausführlich diskutiert. Der Punkt (1) wird im Folgenden behandelt.

Der spektrale Emissionsgrad eines Körpers ist abhängig von dessen Temperatur, dem Material, der Form und der Oberflächenmorphologie. Die Abhängigkeit von diesen Faktoren wurde durch die Bestimmung der Strahlungsintensität der Materialproben bei sechs Temperaturen um die Reaktionstemperatur ermittelt (6-Punkt-Kalibration). Bei der Auswertung wurden Ausgleichspolynome an diese sechs Kalibrierpunkte angepasst und die Temperaturänderung auf der Katalysatoroberfläche berechnet [130].

Kommt es durch reaktive Komponenten im Gasstrom zu einer Oxidation oder Reduktion der Probenoberfläche, ändern sich deren Eigenschaften und folglich der spektrale Emissionsgrad. Während der Deacon-Reaktion werden viele Metalloxide, wie z. B. Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn, teilweise bis vollständig chloriert, was sich letztendlich auf den Emissionsgrad der Materialien auswirkt.



**Abbildung 2-1.** Hintergrundaufnahmen nach 7, 14, 21 und 28 h Deacon-Reaktion für eine Materialbibliothek mit binären Mischoxiden. Zur Bestimmung des Hintergrunds wurde nach 15 min Reaktion bei 350 °C eine Aufnahme gemacht, der Reaktor wurde in diesen 15 min mit 50 mL/min  $N_2$  gespült. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 350 °C, Volumenstrom: 50 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>).

In Abbildung 2-1. sind vier ecIRT-Aufnahmen einer mit binären Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni Mischoxiden befüllten Materialbibliothek nach der Deacon-Reaktion abgebildet. Die Aufnahmen zeigen die Bibliothek in  $N_2$ -Atmosphäre nach 7, 14, 21 und 28 h. Die endothermen und exothermen Temperaturänderungen in Abbildung 2-1. können nicht auf eine gerade stattfindende Gasphasenreaktion zurückgeführt werden, da der Reaktionsraum zuvor 15 min lang mit 50 mL/min Inertgas ( $N_2$ ) gespült wurde.

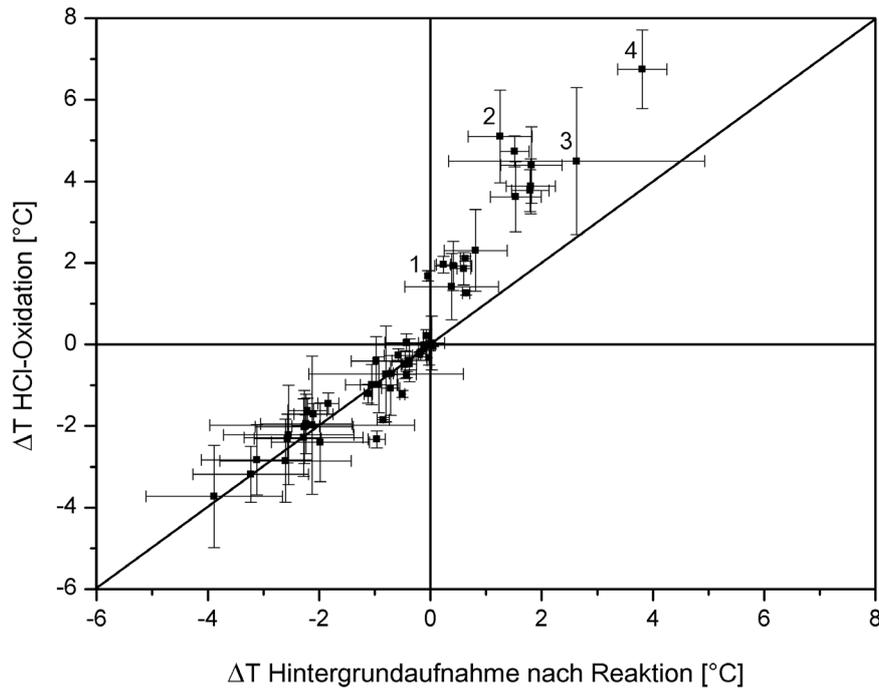
Diese vermeintlichen Temperaturänderungen auf den Katalysatoroberflächen schwankten stark in Abhängigkeit von der Katalysatorformulierung und dem Zeitpunkt der IR-Aufnahme. Innerhalb von 28 h konnte für die gesamte Materialbibliothek kein stationärer Zustand erreicht werden. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist die stetige Verschiebung des Emissionsgrades der Katalysatoroberflächen. Die Verschiebung wird durch die Reaktion der

Mischoxide mit HCl und Cl<sub>2</sub> zu Oxidchloriden oder Chloriden gefolgt vom Sintern der Oberflächen ausgelöst. Die Bildung von halogenhaltigen Verbindungen, wie z. B. Cu-Chloride, verstärkt das Sintern der Katalysatorpulver [32]. Solche Sintervorgänge modifizieren deutlich die Oberflächenbeschaffenheit (siehe Abbildung 2-2.) und wirken sich letztlich auf den Emissionsgrad der Materialproben aus.



**Abbildung 2-2.** Katalysatorbibliothek befüllt mit binären Mischoxiden nach der Deacon-Reaktion.

Eine Möglichkeit, die Änderungen der Emissionsgrade in der Analyse der ecIRT-Ergebnisse zu berücksichtigen ist, die Hintergrundaufnahme nach Reaktion von der letzten Aufnahme unter Reaktionsbedingungen zu subtrahieren. In Abbildung 2-3. sind die  $\Delta T$ -Werte der Hintergrundaufnahme nach 28 h gegen die  $\Delta T$ -Werte der HCl-Oxidation nach 28 h aufgetragen. Die endothermen  $\Delta T$ -Werte nach HCl-Oxidation sind gleich den endothermen  $\Delta T$ -Werten der Hintergrundaufnahme in N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Folglich resultiert nach Subtraktion ein  $\Delta T$ -Wert von etwa 0 °C. In diesen Fällen lief zum Zeitpunkt der letzten IR-Aufnahme unter Reaktionsgas keine HCl-Oxidation ab. Demzufolge sind die endothermen Temperaturänderungen auf Verschiebungen der Emissionsgrade zu Beginn der Messung zurückzuführen. Ebenso sind viele exotherme  $\Delta T$ -Werte während der HCl-Oxidation ohne die Hintergrund-Korrektur zu hoch. Aus diesem Grund wurde die Hintergrund-Korrektur nach Reaktion in dieser Arbeit standardmäßig zur Auswertung der ecIRT-Untersuchungen verwendet.



**Abbildung 2-3.**  $\Delta T$ -Werte HCl-Oxidation aufgetragen gegen  $\Delta T$ -Werte Hintergrundaufnahme nach Reaktion. Reaktionsbedingungen HCl-Oxidation: Temperatur: 350 °C, Volumenstrom: 50 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), Reaktionsbedingungen Hintergrundaufnahme 15 min nach Reaktion: Temperatur: 350 °C, Volumenstrom: 50 mL/min N<sub>2</sub>. 1 = RuO<sub>2</sub>, 2 = Ce<sub>98</sub>Fe<sub>2</sub>, 3 = Ce<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>, 4 = Cr<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub>.

### 2.2.3 Verwendung eines sequenziellen 10-fach-Gasphasenreaktors mit direkter Produktgasanalyse für die Katalysatorrestung im Deacon-Prozess

Im Unterscheid zur IR-Thermographie betrachtet man nicht die Änderung der Oberflächentemperatur als Maß der katalytischen Aktivität, sondern kann unmittelbar die Abnahme der Edukte und Zunahme der Produkte in der Abluft des Strömungsrohrs messen. Über die Analyse der Produktgaszusammensetzung sind darüber hinaus Aussagen über die Selektivität eines Katalysators möglich. Daneben können durch das Aufstellen einer Massenbilanz Aussagen über Vorgänge am Katalysator selbst getroffen werden. Nachteil dieser Methode gegenüber der ecIRT-Methode ist der drastisch reduzierte Probendurchsatz. Statt bis zu 206 Proben parallel können in diesem Aufbau nur maximal zehn Proben in einem Durchlauf gemessen werden.

Wie zuvor für den Aufbau der ecIRT-Experimente musste bei der Auswahl der Materialien für den 10-fach-Gasphasenreaktor besonderes auf deren Korrosionsresistenz geachtet werden. Das 10-Wege-Auswahl-Ventil vor den Strömungsrohren bestand aus dem Kunststoff

Polyphenylensulfid. Nach den Strömungsrohren war die Anlage zu großen Teilen aus Glas und *INCONEL*® gefertigt [131]. Die Kapillaren zwischen Reaktor und Spektrometer als auch der Rezipient des Spektrometers wurden beheizt. Durch das Beheizen wurde das Auskondensieren von Wasser verhindert. Diese Maßnahme war nötig, da sich HCl und Cl<sub>2</sub> leicht in dem Kondensat lösen und so das Messergebnis verfälschen.

Zur Analyse der Gaszusammensetzung nach dem Reaktor wurde ein Massenspektrometer verwendet. Der Vorteil der Massenspektrometrie gegenüber der IR- oder der UV/VIS-Spektroskopie ist die simultane Bestimmung des HCl-Umsatzes und der Cl<sub>2</sub>-Ausbeute, während die beiden optischen Spektroskopiearten nur die Bestimmung des Eduktes HCl (IR) oder des Produktes Cl<sub>2</sub> (UV/VIS) erlauben. Durch simultane Analyse des HCl- sowie Cl<sub>2</sub>-Gehalts des Prozessgases kann eine Chlorbilanz aufgestellt werden. Das bietet die Chance zwischen der Bulk-Chlorierung des Katalysators und der HCl-Oxidation zu unterscheiden.

Die Verwendung eines Massenspektrometers in Verbindung mit der korrosiven Gasmischung aus HCl, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub> erforderte bei der Durchführung der Experimente eine besondere Sorgfalt. Vor allem das Filament der Anode (Yttriumoxid-beschichtetes Iridium) des Spektrometers kam mit der korrosiven Gasatmosphäre in Kontakt. Aufgrund der hohen Temperaturen, die an dem Bauteil erzeugt werden, altert dieses bereits bei nicht korrosiven Bedingungen kontinuierlich. Das Altern wurde durch die hohe Konzentration an den reaktiven Molekülen HCl, Cl<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> merklich verstärkt. Der Vorgang des Alterns wirkte sich dabei auf die Ionisation der Moleküle aus. Die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Filamentdraht veränderte sich durch die Bildung von Chlorid- und Oxidchloridschichten auf der Filament-Oberfläche. In Folge dessen änderte sich die Anzahl an ionisierten Molekülen und auch die Intensität der Ionenströme am Detektor. Um trotzdem den Gehalt an HCl und Cl<sub>2</sub> bestimmen zu können wurde dem Prozessgas Argon als interner Standard hinzugefügt. Aus dem Verhältnis Argon zu dem jeweiligen Probenmolekül konnten die Verhältnisse der Probenmoleküle untereinander im Prozessgas berechnet werden. Weiter wurden zum Schutz des Rezipienten und speziell zur Verminderung der Filament-Alterung nur kurze Pulse mit einer Dauer von 30 s auf das Analysegerät gegeben. Nach einem Puls wurde das Massenspektrometer 20 min mit N<sub>2</sub> gespült. Daneben war der zeitliche Abstand von 20 min auch erforderlich, um eine aufgelöste und solide Basislinie für die spätere Auswertung zu generieren [131].

Auf eine Kalibrierung des Massenspektrometers, die eine genaue Quantifizierung der Gaskomponenten ermöglichen würde, wurde bei diesem Aufbau verzichtet [131]. Die Gründe hierfür waren:

- (1) Durch die korrosiven Gase und die damit verbundene rasche Alterung des Filaments hätte die zeitintensive Kalibrierung in sehr kurzen Zeitabständen vor jeder Messung wiederholt werden müssen. Zum Teil hätte eine Kalibrierung schon während der Messung ihre Gültigkeit verloren.
- (2) Es bestand kein linearer Zusammenhang zwischen dem HCl- und Cl<sub>2</sub>-Gehalt und dem entsprechenden Ionenstrom in dem für diese Messungen interessanten Konzentrationsbereich.

Der Umsatz eines Katalysators wurde im Bezug zur Gaszusammensetzung im Bypass berechnet. Hierzu wurde jeweils das Verhältnis HCl zu Argon im Gasstrom bestimmt. Weitere Informationen zur Auswertung können Kapitel 3.3.1 entnommen werden. Aufgrund der Gerätealterung und des fehlenden linearen Zusammenhangs zwischen HCl-Ionenstrom und HCl-Gehalt konnte der experimentelle HCl-Umsatz zwischen zwei Messungen unter ansonsten identischen Bedingungen schwanken. Um trotzdem die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messungen zu gewährleisten, wurden sowohl der HCl-Umsatz als auch die Cl<sub>2</sub>-Ausbeute immer auf einen Referenz-Katalysator normalisiert. Der Referenz-Katalysator musste die folgenden beiden Bedingungen erfüllen:

- (1) Die RZA des Katalysators musste reproduzierbar sein.
- (2) Der Katalysator musste selektiv für HCl-Oxidation sein. Folglich durfte keine Bulk-Chlorierung des Materials stattfinden.

Diese Anforderung erfüllten RuO<sub>2</sub> stabilisiert mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgert auf SnO<sub>2</sub> (Ru-Referenz-Katalysator) sowie CeO<sub>2</sub> geträgert auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce-Referenz-Katalysator). Beide Katalysatoren wurden von *BAYER MATERIALSCIENCE* zur Verfügung gestellt.

Für beide Referenz-Katalysatoren konnte die Bulk-Chlorierung vernachlässigt werden, somit konvergieren HCl-Umsatz und Cl<sub>2</sub>-Ausbeute. Durch die Normalisierung auf den Referenz-Katalysator war es dann möglich, eine vereinfachte Chlorbilanz aufzustellen. Fand keine Bulk-Chlorierung statt, stimmten die normalisierten Werte für HCl-Umsatz und Cl<sub>2</sub>-Ausbeute bei den getesteten Katalysatoren überein.

Zur Validierung der Treffer aus der Testung mit Massenspektrometrie wurden die RZA mittels Iodometrie bestimmt. Hierzu wurde 0,1 M KI-Lösung verwendet. Die umgesetzte Menge an  $I^-$  zu  $I_2$  wurde mit  $Na_2S_2O_3$  zurücktitriert.

#### 2.2.4 Untersuchung der Katalysatorstandzeit in Mehrfach-Strömungsrohrreaktoren

Die Untersuchung der Katalysatorstandzeit unter realistischen Prozessbedingungen begrenzt oftmals den Probendurchsatz in der Entwicklung von Katalysatoren. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden A und B zur beschleunigten Testung der Katalysatorstandzeit erprobt.

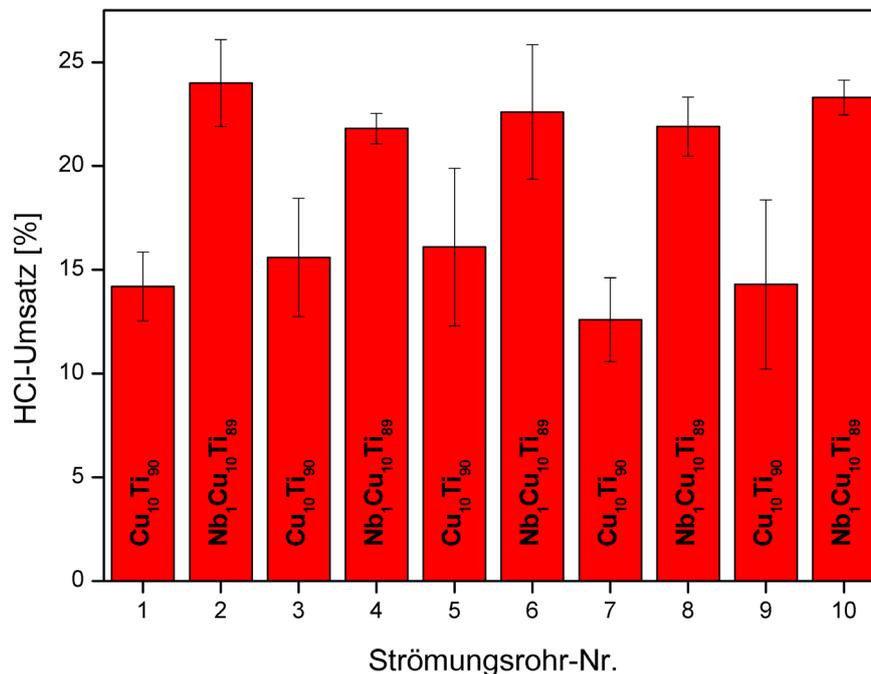
Für Methode A wurde der in Abschnitt 3.2.2 beschriebene sequenzielle 10-fach-Reaktor zur Alterung der Katalysatoren verwendet. Hierzu wurde ein einzelnes Strömungsrohr 30 s mit Prozessgas durchströmt. Die Dauer von 30 s gewährleistete einen mindestens dreifachen Gasaustausch bei einem Gesamreaktorvolumen von ca.  $4 \text{ cm}^3$ . Anschließend wurde ohne eine Zwischenspülung zum nächsten Reaktor gewechselt. Auf diese Weise verblieb Prozessgas im Reaktor und konnte weiter auf den Katalysator einwirken. Typischerweise wurden zehn Proben in einer Messung untersucht, sodass sich eine Probe 4:30 min unter stehender Atmosphäre befand. Insgesamt dauerte ein Durchlauf 5 min.

Diese Vorgehensweise hat sich als sehr effektiv erwiesen. So verringerte sich die RZA des Ru-Referenz-Katalysators von  $2,4 \text{ g(Cl}_2\text{)/(h}\cdot\text{g(Kat.))}$  auf  $1,8 \text{ g(Cl}_2\text{)/(h}\cdot\text{g(Kat.))}$  in 24 h. Diese Methode ermöglichte die Testung der Katalysatorstandzeit ohne Umbau des Versuchsaufbaus und konnte in den automatisierten Testablauf integriert werden. Nachteilig war die hohe mechanische Belastung des 10-Wege-Auswahl-Ventils. Bei einer Experimentdauer von 24 h legte der Rotor insgesamt 288 Umläufe zurück. Dabei rieb sich immer etwas Kunststoff von den Dichtflächen des Rotors ab. Dieser Abrieb hat oftmals die feinen Kanäle des Ventils verstopft.

Demzufolge ist diese Methode lediglich gut für die Vorbehandlung von Katalysatoren geeignet, die in der Regel nur wenige Stunden dauert.

Für Methode B wurde von *VALTCHEV* und *RICHTER* ein paralleler 10-fach-Reaktor zur Alterung der Katalysatoren aufgebaut [131]. Kernstück dieses Aufbaus war die von ihnen selbst konstruierte Gasverteilung. Sie bestand aus einer Teflonscheibe, mit einer mittig auf der Scheibe platzierten Gaszuführung. Auf diese Gaszuführung stießen zehn kreisförmig

angeordnete Bohrungen von denen jeweils eine Kapillare abging. Durch die Kapillaren konnten die Strömungsröhre gleichmäßig mit Gas versorgt werden. Die Kapillaren waren der dominierende Strömungswiderstand im Gesamtsystem, so dass der einzelne Strömungswiderstand der jeweiligen Katalysatorschüttung vernachlässigt werden konnte. Eine gleichmäßige Überströmung der Reaktoren wurde durch die individuelle Anpassung der Länge jeder Kapillare erreicht.



**Abbildung 2-4.** HCl-Umsätze an zwei ausgewählten Katalysatoren  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  nach 100 h Alterung mit Methode B. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 380 °C, Volumenstrom pro Strömungsröhr: 25 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 – 200 µm) + 150 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 – 300 µm).

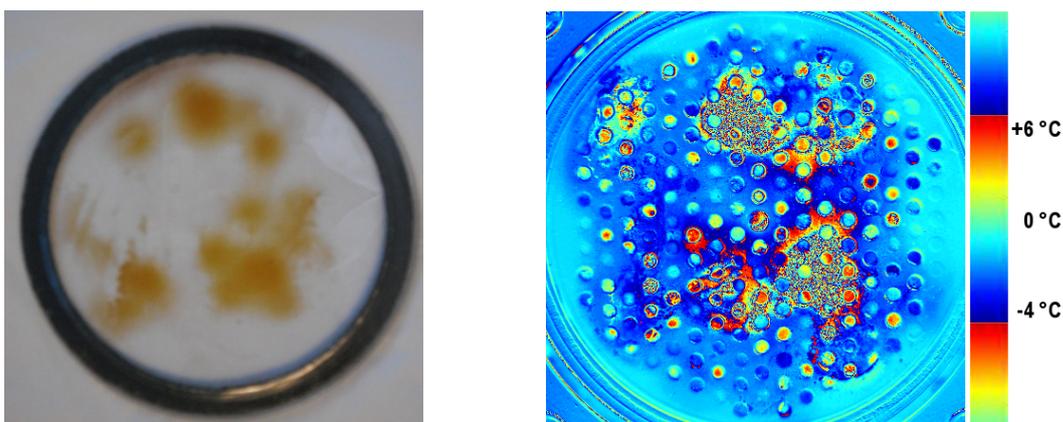
Am Beispiel eines 100 h Tests von fünf  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ - und fünf  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ -Katalysatoren wurde der Reaktoraufbau validiert. Nach der Katalysatoralterung wurden die Proben zur Bestimmung des HCl-Umsatzes in den sequenziellen Aufbau überführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 2-4. gezeigt. Nach 100 h setzten beide Typen von Katalysatoren unterschiedliche Mengen an HCl um. Der über die fünf Proben gemittelte HCl-Umsatz betrug jeweils  $14,6 \pm 1,2 \%$  für  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $22,7 \pm 0,8 \%$  für  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ . Die geringen Standardabweichungen ließen auf einen über alle Reaktoren gleich aufgeteilten Volumenstrom während der 100 h schließen. Im Vergleich zu den Standardabweichungen in

der Massenspektrometrie konnte der Fehler der Strömungswiderstände vernachlässigt werden. (Vergleiche die Fehlerbalken in Abbildung 2-4.).

Methode B eignet sich demnach hervorragend für lange Alterungsperioden unter sehr realitätsnahen Bedingungen. Über die Kapillaren kann eine gleichmäßige Gasversorgung gewährleistet werden. Jedoch hat dieses System keine eigene Gasanalyse. Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität muss das Experiment unterbrochen werden und die Proben zum sequenziellen Reaktorsystem überführt werden.

## 2.3 Korrosionsstudien an binären Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Ni, Mn und Zn Mischoxiden

Bei der Entwicklung neuer Katalysatoren ist die Langzeitstabilität eins der wichtigsten Kriterien. Viele potenzielle Katalysatoren für die Deacon-Reaktion werden bereits in einer frühen Phase der Entwicklung aufgrund des hohen Austrags von Katalysatorbestandteilen ausgesiebt. Die Ursache für diesen Austrag ist die Bildung von flüchtigen Metallchloriden bei hohen Temperaturen. Die Entstehung solcher flüchtigen Verbindungen beeinflusst auch die ecIRT-Untersuchung, da sich einige dieser flüchtigen Verbindungen als dünne Filme auf der Saphirglasscheibe abscheiden (siehe Abbildung 2-5.). Diese Filme schwächen oftmals aufgrund ihrer Dicke und/oder molekularen Zusammensetzung die Wärmestrahlung der darunter liegenden Katalysatorproben deutlich ab. Eine zuverlässige Auswertung ist dann nicht möglich.



**Abbildung 2-5.** links: Abscheidung auf der Saphirglasscheibe nach 6 h Deacon-Reaktion; rechts: korrespondierende ecIRT-Aufnahme.

Dieses Problem trat sehr stark bei der Testung der 180 binären Mischoxide aus den Elementen Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn und Ni bei 300 °C und einer Gaszusammensetzung 1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> auf. So wurde zu Beginn der Untersuchungen auf die Erstellung einer Rangliste der höchsten  $\Delta T$ -Werte verzichtet. Stattdessen wurde zunächst die Stabilität der Mischoxide visuell bestimmt und im Kontext von Literaturdaten über das Verhalten von Metalloxiden in HCl- oder Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre diskutiert.

Bei dem Vergleich der experimentellen Daten mit den Literaturdaten ist zu berücksichtigen, dass die Chlorierung des jeweiligen Oxides neben der Temperatur und Gaszusammensetzung auch von der Partikelgrößenverteilung und der Synthesemethode des Materials abhängt.

Aus dem Verhalten von Metalloxiden in HCl- oder Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre sowie den Sublimations- bzw. Schmelztemperaturen und der T<sub>4</sub>-Temperatur der korrespondierenden Metallchloride lässt sich die Eignung des Metalloxids als Katalysatorbestandteil in der Deacon-Reaktion in erster Näherung abschätzen. Die T<sub>4</sub>-Temperatur wurde von *DANIEL* und *RAPP* eingeführt und beschreibt die Temperatur, bei der der Dampfdruck eines Metallchlorids einen Wert von 0,4 atm in einer stehenden Atmosphäre erreicht [132].

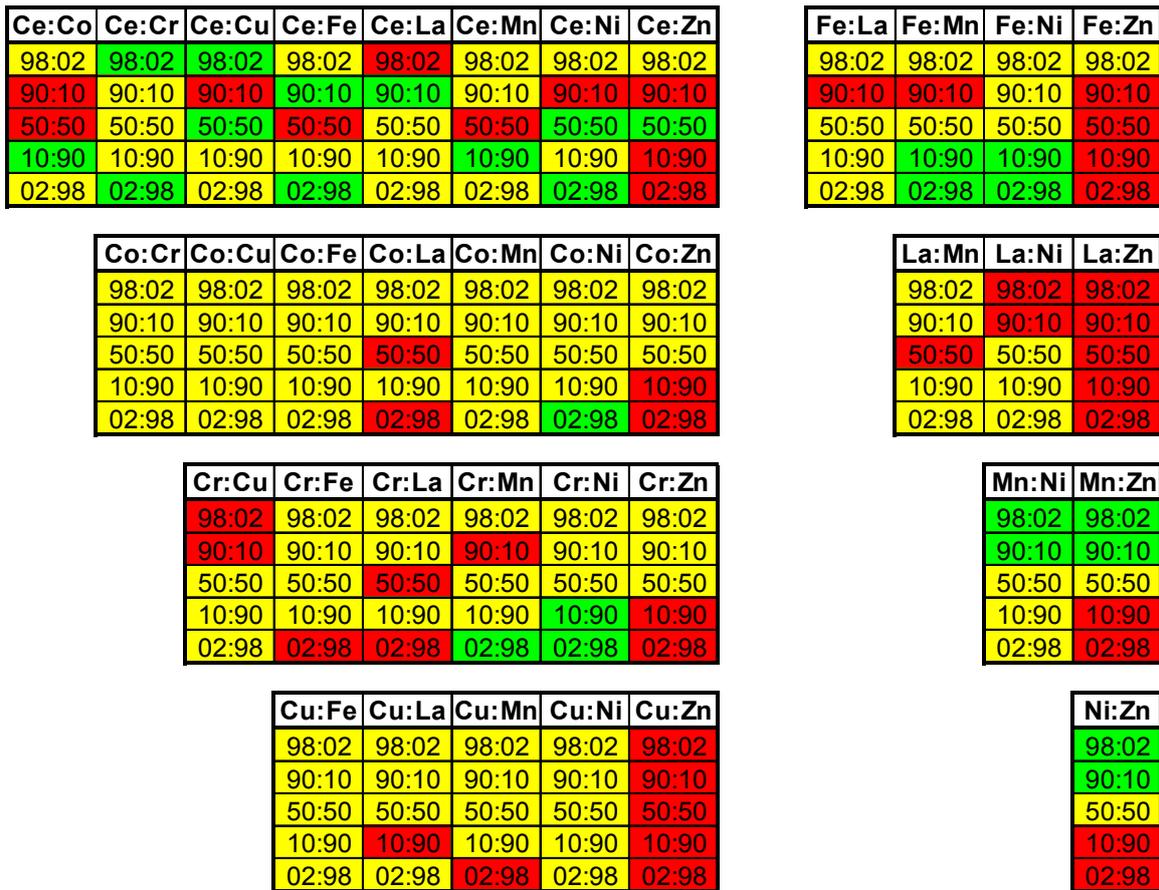
Abbildung 2-6. zeigt eine Übersicht der Stabilität für die Metalloxide in der Deacon-Reaktion. Ein Element ist als Katalysatorbestandteil für die Deacon-Reaktion geeignet, wenn im gewählten Temperaturbereich von 300 - 400 °C keine signifikante Bulk-Chlorierung des Oxides in der Literatur beschrieben wird (grün unterlegt in Abbildung 2-5.). Es ist auch dann geeignet, wenn das gebildete Chlorid sich nicht bei Temperaturen unter 400 °C verflüchtigt. Anhaltspunkte für die Verflüchtigung sind die Schmelz- oder Sublimationstemperatur sowie die T<sub>4</sub>-Temperatur. Für gelb markierte Elemente ist mit einer beginnenden Verflüchtigung unter 400 °C zu rechnen, bei roter Markierung liegt diese unter 300 °C.

In Abbildung 2-7. sind Ergebnisse der experimentellen Stabilitätsprüfung dargestellt. Die rot unterlegten Zusammensetzungen werden fast vollständig in 24 h ausgetragen. Gelb markierte Materialien sind stabil. Die grün markierten Materialien sind nicht nur stabil, sondern haben zudem einen  $\Delta T$ -Wert von über 0,2 °C und sind besonders als potenzielle Katalysatoren interessant.

### Korrosionsresistenz von Metalloxiden in der Deacon-Reaktion

H																	He
Li	Be											B [133]	C	N	O	F	Ne
Na	Mg [134]											Al [133-135]	Si [134;135]	P	S	Cl	Ar
K	Ca [134]	Sc	Ti [133; 136]	V [49;50; 134]	Cr [19;134; 137]	Mn [19;134; 137]	Fe [134;135; 137]	Co [134;137; 138]	Ni [134;137; 139;140]	Cu [19;134; 141]	Zn [133;134]	Ga [142]	Ge [143]	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr [133]	Nb [133]	Mo [50;133]	Tc	Ru [42;43]	Rh	Pd	Ag	Cd	In [144]	Sn [143]	Sb [145]	Te [129]	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta [133]	W [133;134]	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi [146]	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
			La [147;148]	Ce [134;147; 149]	Pr [147]	Nd [147]	Pm	Sm [147]	Eu [147]	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
X	nicht verwendbar	X	Nicht verwendet		> 500 °C		300 – 500 °C		< 300 °C								

**Abbildung 2-6.** Periodensystem der Elemente mit Informationen zur Korrosionsresistenz der Metalloxide in der Deacon-Reaktion.



**reine Metalloxide**

Ce	Co	Cr	Cu	La	Mn	Ni	Zn

$\Delta T > 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 
 stabil
  ausgetragen

**Abbildung 2-7.** Übersicht über den Materialaustrag von binären Mischoxiden in der Deacon-Reaktion. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 300 °C, Volumenstrom: 50 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>).

**Tabelle 2-4.** Prozentualer Anteil der Elemente an stabilen binären Mischoxiden.

Element	Anteil an stabilen Oxiden in %	Anteil der stabilen Oxide ohne La und Zn in %	Anteil der potenziell aktiven Oxide ohne La und Zn in %
Ce	75	81,3	25
Co	85	93,8	5
Cr	80	87,5	12,5
Cu	75	87,5	5
Fe	80	90,6	15
Mn	82,5	87,5	15
Ni	87,5	96,9	22,5
La	62,5		
Zn	37,5		

Tabelle 2-4. zeigt die statistische Auswertung von Abbildung 2-7. Viele La- oder Zn-haltige Oxide hatten sich fast vollständig verflüchtigt. Mit steigendem Gehalt an diesen beiden Elementen nahm die Tendenz zum Materialaustrag deutlich zu. Insgesamt waren 73,9 % der 180 getesteten Mischoxide bei 300 °C in der Deacon-Reaktion ausreichend stabil, wenn La und Zn nicht berücksichtigt werden waren es sogar 89,5 % bezogen auf die verbliebenen 105 Oxide. Besonders wurden Cu-Mischoxide bei der Anwesenheit von La und Zn korrodiert und ausgetragen (25 % mit La und Zn, 12,5 % ohne La und Zn). Unter den verbleibenden binären Mischoxiden der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni waren die Ce-Mischoxide mit nur 85 % korrosionsresistenten Verbindungen am wenigsten geeignet. Jedoch waren aufgrund der  $\Delta T$ -Werte viele der Ce-Mischoxide als potenzielle Katalysatoren für die Deacon-Reaktion interessant. Im Folgenden wird die Stabilität der jeweiligen Elemente im Einzelnen ausführlich diskutiert.

### **Ce-haltige Mischoxide**

Ein Viertel der Ce-haltigen binären Mischoxide war unter den gewählten Bedingungen flüchtig. Besonders das Dotieren von Ce-Oxiden im Bereich von 2 bis 50 Mol-% führte zu einem verstärkten Materialaustrag. Es kann jedoch auf Grundlage dieser Daten keine allgemeingültige Aussage über den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Stabilität getroffen werden. Übereinstimmend mit einem Bericht von *AMRUTE et al.* war  $\text{CeO}_2$  ein korrosionsstabiles Oxid in der Deacon-Reaktion [46]. Erst bei Temperaturen von über 500 °C bzw. über 800 °C wird das  $\text{CeO}_2$  von HCl bzw.  $\text{Cl}_2$  angegriffen [134;147;149].

### **Co-haltige Mischoxide**

Binäre Co-Mischoxide, welche reich an den Seltenerden La oder Ce waren, tendierten zum Materialaustrag. Auch kam es zur Verflüchtigung von Co-Zn-Oxiden. Die weiteren untersuchten Co-Mischoxide mit Cr, Cu, Fe, Mn und Ni waren in dieser Kombination geeignet. Jedoch wird der Spinell  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bereits bei 350 °C mit  $\text{Cl}_2$  merklich zu  $\text{CoCl}_2$  umgewandelt [138]. Laut einem Bericht von *KASAOKA et al.* entsteht das Chlorid ebenso aus dem Spinell durch Reaktion mit einem HCl- $\text{N}_2$ -Gemisch (1:99 (v/v)) bei Temperaturen unter 500 °C [134]. Die Sublimation von  $\text{CoCl}_2$  kann allerdings unter 600 °C vernachlässigt werden [138].

### **Cr-haltige Mischoxide**

In der Untersuchung der binären Cr-Mischoxide hatten sich neben La- und Zn-haltigen Oxiden vor allem Cr-reiche Verbindungen, die mit Cu oder Mn dotiert waren, verflüchtigt.

Der ständige mögliche Wechsel zwischen den Oxidationszahlen  $\text{Cu}^{1+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bzw.  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  kann dabei die Oxidation von  $\text{Cr}^{3+}$  zu toxischen  $\text{Cr}^{6+}$  katalysiert haben. Das gebildete  $\text{CrO}_3$  reagiert dann leicht mit  $\text{HCl}$  zu  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , welches bereits bei Raumtemperatur flüchtig ist [21]. Im Gegensatz zu den Cu-Cr- und Mn-Cr-Oxiden wurden die Cr-Co-Mischoxide nicht ausgetragen. Wie oben beschrieben, wird  $\text{Co}^{3+}$  in der Deacon-Reaktion schon bei niedrigen Temperaturen zu  $\text{Co}^{2+}$  reduziert. Es fehlt somit der Wechsel zwischen den Oxidationsstufen des Co, der auf die Oxidation von  $\text{Cr}^{3+}$  zu  $\text{Cr}^{6+}$  Einfluss nehmen kann. Nach der Verwendung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in der Deacon-Reaktion konnten *AMRUTE et al.* und *KASOAKA et al.* keine Chloridphasen in Röntgen-Beugungs-Untersuchungen finden [19;134].

### **Cu-haltige Mischoxide**

Neben der oben beschriebenen Verflüchtigung von Cu-dotierten Cr-Oxiden, wurden ebenfalls die mit 10 Mol-% Cu-dotierten Seltenerdnoxide Ce und La ausgetragen. Zudem wurde der vollständige Zusammensetzungsgradient der Ce-Cu-Mischoxide bei 350 °C untersucht (siehe Abschnitt 2.4.1). Durch die Temperaturerhöhung erhöhte sich auch der Materialaustrag für den gesamten Gradienten deutlich. Bekanntlich bilden  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  bereits unter 300 °C sowohl mit  $\text{HCl}$  als auch mit  $\text{Cl}_2$  Chloridphasen [141]. *AMRUTE et al.* fanden bei den XRD-Untersuchungen von Tenorit nach der Deacon-Reaktion  $\text{CuCl}$  als Hauptphase. Neben dieser Hauptphase wurden  $\text{CuO}$ -,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ -Phasen identifiziert [38]. Das  $\text{CuCl}$  sublimiert bereits bei 350 °C an Luft und ist somit die Hauptursache für den Materialaustrag [150]. Weiter haben *SULEIMAN et al.* mittels quantenmechanischer Rechnungen gezeigt, dass eine  $\text{CuCl}$ -Oberfläche durch Bulk-Chlorierung am besten stabilisiert wird [151]. Folglich ist eine Stabilisierung der Cu-Oxide ohne Bulk-Chlorierung schwierig.

### **Fe-haltige Mischoxide**

Einige dotierte Fe-Oxide wie  $\text{Cr}_2\text{Fe}_{98}$ ,  $\text{La}_{10}\text{Fe}_{90}$ ,  $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{90}$  und  $\text{Fe}_{50}\text{Ce}_{50}$  hatten sich bereits nach 24 h bei 300 °C verflüchtigt. Eine Temperaturerhöhung auf 350 °C und 400 °C verstärkte die Flüchtigkeit der Fe-Mischoxide erheblich (siehe Abschnitt 2.4.1). Übereinstimmend mit dieser Beobachtung beschreibt auch *SPITZIN* einen Fe-Verlust bei der Erwärmung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf 350 °C im  $\text{HCl}$ -Strom [135]. Dieser Verlust an Fe-Oxid resultiert aus der Bildung von  $\text{FeCl}_3$ , dessen Schmelztemperatur sowie  $T_4$ -Temperatur bei 303 °C und 167 °C liegt [132]. Folglich verflüchtigt sich dieses Chlorid rasch bei den Prozesstemperaturen. In soweit kann die rasche Verflüchtigung von  $\text{FeCl}_3$  erklären, warum

*KASAOKA et al.* keine Ausbildung einer Chloridphase für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $500\text{ °C}$  in einer Atmosphäre aus 1 Vol-%  $\text{HCl}$  in  $\text{N}_2$  beobachteten [134].

### **La-haltige Mischoxide**

Wie bereits für die Ce-Mischoxide konnte auch für die La-Mischoxide kein allgemeiner Zusammenhang zwischen Materialaustrag und Zusammensetzung gefunden werden. Dabei war ein Drittel der La-haltigen Materialien nicht stabil. Dazu gehörte das reine, über Sol-Gel hergestellte  $\text{La}_{100}$ . Die Flüchtigkeit von Seltenerden in der Deacon-Reaktion wird bereits von *WOLF et al.* beschrieben [152]. Zwar wird  $\text{La}_2\text{O}_3$  schon unter  $300\text{ °C}$  von  $\text{HCl}$  oder  $\text{Cl}_2$  angegriffen, aber die gebildeten Produkte  $\text{LaOCl}$  und  $\text{LaCl}_3$  sind im Temperaturbereich bis  $800\text{ °C}$  stabil [147;148]. Vermutlich spielt bei der Verflüchtigung der Seltenerden der in der Reaktion gebildete Wasserdampf eine Rolle [152].

### **Mn-haltige Mischoxide**

Unter den Mn-haltigen Mischoxiden waren nur wenige Verbindungen ( $\text{Cu}_2\text{Mn}_{98}$ ,  $\text{Ce}_{50}\text{Mn}_{50}$ ,  $\text{La}_{50}\text{Mn}_{50}$ ,  $\text{Cr}_{90}\text{Mn}_{10}$  und  $\text{Fe}_{90}\text{Mn}_{10}$ ) nicht beständig gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen. In der Literatur findet man Chlorierungsstudien für eine Reihe von Manganoxiden. Im folgenden ist in den runden Klammern die Temperatur angegeben, ab der eine Chloridbildung einsetzt:  $\text{MnO}$  ( $200\text{ °C}$ ) [153],  $\text{MnO}_2$  ( $< 500\text{ °C}$ ) [19;134],  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $350\text{ °C}$ ) [153] und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $450\text{ °C}$ ) [153]. Bei allen hier genannten Oxiden ist aber die Bildung des  $\text{MnCl}_2$  bevorzugt.  $\text{MnCl}_2$  verflüchtigt sich erst bei über  $700\text{ °C}$  [153]. Jedoch beobachtet *WASMUHT* schon einen Manganaustrag unter  $500\text{ °C}$  während der Chlorierung von  $\text{MnO}$  im  $\text{Cl}_2$ -Strom [137].

### **Ni-haltige Mischoxide**

Bei den Ni-Mischoxiden waren nur die Kombinationen mit einem hohen Gehalt an den Seltenerden Ce und La, sowie Zn-reichen Oxiden nicht stabil. Die Umsetzung von  $\text{NiO}$  zu  $\text{NiCl}_2$  mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{Cl}_2$  wird in der Literatur schon im Temperaturbereich von  $150 - 400\text{ °C}$  beschrieben [137;139;140]. Das gebildete  $\text{NiCl}_2$  beginnt aber erst über  $750\text{ °C}$  zu sublimieren [139]. Auch das  $\text{Ni}_{100}$  in dieser Arbeit verflüchtigte sich nicht unter den gegebenen Bedingungen.

### **Zn-haltige Mischoxide**

Von deutlichem Materialaustrag waren in dieser Arbeit über 62,5 % der Zn-haltigen Mischoxide betroffen. Mit steigendem Zn-Gehalt ist die Resistenz gegenüber den chlorierenden Reaktionsbedingungen gesunken. *HACHMEISTER* berichtet, dass sich  $\text{ZnO}$

bei 350 °C mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{ZnCl}_2$  umgesetzt [150]. Der Schmelzpunkt sowie die  $T_4$ -Temperatur von  $\text{ZnCl}_2$  liegen bei 318 °C und 349 °C [132]. Diese Überschneidung des Arbeitsbereiches in der Deacon-Reaktion mit dem Schmelzpunkt und der  $T_4$ -Temperatur verhindern eine Verwendung von Zn als Katalysatorkomponente.

Auch die Korrosionsbeständigkeit der dotierten Ti-Oxide und Sn-Oxide wurde nach Abschluss der Untersuchungen beurteilt (siehe Kapitel 2.5).

### **Ti-haltige Mischoxide**

Übereinstimmend mit den Literaturdaten konnte kein signifikanter Austrag bei den Ti-Materialien beobachtet werden. Die Umsetzung von  $\text{TiO}_2$  beginnt erst bei Temperaturen von 600 °C mit HCl und 800 °C mit  $\text{Cl}_2$  [133;136].

### **Sn-haltige Mischoxide**

Bekanntlich reagiert  $\text{SnO}_2$  bei 400 °C mit HCl zu  $\text{SnCl}_4$  [154]. Das gebildete  $\text{SnCl}_4$  siedet bereits bei 114 °C und verdampft rasch während der Deacon-Reaktion. Durch die Imprägnierung mit Ru wird das Sn-Oxid durch Bildung einer  $\text{RuOCl}/\text{RuO}_2$ -Schicht auf der Oberfläche vor einer vollständigen Chlorierung geschützt [44]. Die mit Sn-Oxiden befüllte Materialbibliothek wurde maximal bis 380 °C in einem Strom 2:4:4 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> erhitzt. So sollte die Chlorierung minimiert werden und einem zu raschen Materialaustrag vorgebeugt werden. Aber besonders bei den mit Erdalkalimetallen dotierten Sn-Oxiden war ein deutlicher Materialverlust sichtbar. Erdalkalimetalloxide werden bei diesen Bedingungen in die entsprechenden Chloride überführt. Diese Erdalkalichloride wirken wiederum selbst als Chlorierungsmittel, wie z. B.  $\text{CaCl}_2$  [155].

## 2.4 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen an binären Mischoxiden der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni (Ansatz 1)

### 2.4.1 Generation 1: Binäre Mischoxide der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, und Ni

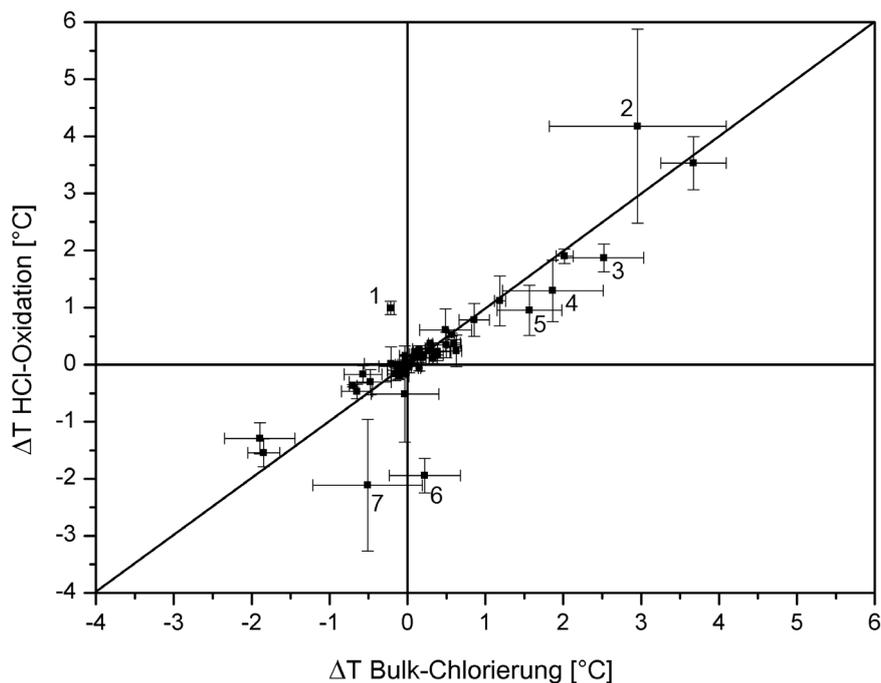
Basierend auf den Ergebnissen der Korrosionsstudien binärer Mischoxide der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni und Zn bei 300 °C wurde eine neue Materialbibliothek zusammengestellt. Die Oxide, welche La und Zn enthalten, wurden aufgrund der unzureichenden Stabilität nicht mehr in der Planung berücksichtigt. Weiter fokussierte sich die Planung auf die potenziell aktiven Ce-Mischoxide sowie auf Ni- bzw. Mn-reiche Mischoxide. Eine Übersicht der 55 Materialien zeigt Tabelle 2-5. Diese Materialbibliothek wurde bei 300 °C und 350 °C mit den Gaszusammensetzungen 1:9 HCl:N<sub>2</sub> und 1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> untersucht. Als Referenz-Katalysator diente reines RuO<sub>2</sub>, das von ALFA AESAR bezogen wurde.

**Tabelle 2-5.** Übersicht der Mischoxide auf der Schieferbibliothek.

Metall A	Metall B	Zusammensetzung A:B in Mol-%
Ce	Co	98:02, 30:70, 10:90, 02:98
	Cr	90:10, 50:50 30:70, 10:90, 02:98
	Cu	98:02, 50:50 30:70, 10:90, 02:98
	Fe	90:10, 10:90, 02:98
	Mn	98:02, 90:10 30:70, 10:90, 02:98
	Ni	98:02, 50:50 30:70, 10:90, 02:98
Mn	Cr	98:02, 90:10, 70:30, 50:50
	Fe	98:02, 90:10, 70:30, 50:50, 10:90, 02:98
	Ni	98:02, 90:10, 70:30, 50:50
Ni	Co	98:02, 90:10, 70:30, 50:50
	Cr	98:02, 90:10, 70:30, 50:50
	Fe	98:02, 90:10, 70:30, 50:50, 10:90, 02:98

Zunächst wurde die Wärmetönung bestimmt, die durch die Bulk-Chlorierung der Oxide erzeugt wurde. Hierzu wurde ein Gasgemisch 10 Vol.-% HCl in N<sub>2</sub> bei 300 °C für eine Stunde über die Materialien geströmt. Anschließend wurde dieselbe Materialbibliothek eine Stunde bei 300 °C für die HCl-Oxidation getestet (Gaszusammensetzung 1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>).

Auf diese Weise sollten die Oxide selektiert werden, die eine niedrige Wärmetönung während der Bulk-Chlorierung zeigen, aber eine hohe Wärmetönung während der HCl-Oxidation. Eine ähnliche Methode wurde bereits von *KRÄMER* bei der Entwicklung von hochselektiven Methanisierungskatalysatoren zur Entfernung von CO angewendet [156]. Er untersuchte jeweils die Solo-Methanisierung von CO und CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>. Als beste Katalysatoren wurden die Materialien identifiziert, welche sehr aktiv für die CO- aber nicht für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung waren.



**Abbildung 2-8.** Auftragung der hintergrundkorrigierten  $\Delta T$ -Werte für die Bulk-Chlorierung gegen die hintergrundkorrigierten  $\Delta T$ -Werte der HCl-Oxidation. Reaktionsbedingungen Bulk-Chlorierung: Temperatur: 300 °C, Volumenstrom: 50 mL/min, (1:9 HCl:N<sub>2</sub>); Reaktionsbedingungen HCl-Oxidation: Temperatur: 300 °C, Volumenstrom: 50 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>). 1 = RuO<sub>2</sub>, 2 = Ce<sub>10</sub>Mn<sub>10</sub>, 3 = Ce<sub>98</sub>Mn<sub>2</sub>, 4 = Ce<sub>100</sub>, 5 = Ce<sub>2</sub>Fe<sub>98</sub>, 6 = Ce<sub>30</sub>Mn<sub>70</sub>, 7 = Fe<sub>98</sub>Ni<sub>2</sub>.

In Abbildung 2-8. sind die hintergrundkorrigierten  $\Delta T$ -Werte nach einer Stunde jeweils für die Bulk-Chlorierung und die HCl-Oxidation gegeneinander aufgetragen. Viele  $\Delta T$ -Werte liegen auf der Winkelhalbierenden. Demzufolge ist für diese Materialien die Bulk-Chlorierung die dominierende Reaktion, auch bei Anwesenheit von O<sub>2</sub>. Neben RuO<sub>2</sub> (1) weicht nur Ce<sub>90</sub>Mn<sub>10</sub> (2) in exotherme Richtung von dieser Diagonalen ab. Da laut *HISHAM* und *BENSON* die Chlorfreisetzung endotherm ist, sind auch endotherme Abweichungen von der Diagonalen, z. B. Ce<sub>98</sub>Mn<sub>2</sub> (3), Ce<sub>100</sub>, (4), Ce<sub>2</sub>Fe<sub>98</sub> (5), Ce<sub>30</sub>Mn<sub>70</sub> (6) oder Fe<sub>98</sub>Ni<sub>2</sub> (7)

interessant [50]. Eine Differenzierung zwischen den beiden Reaktionen durch die Dosierung dieser unterschiedlichen Gasmischungen ohne und mit O<sub>2</sub> ist aber erstmal nicht möglich. Um eine abschließende Bewertung machen zu können, müssen diese Ergebnisse zwingend validiert werden. Vorher soll der Einfluss von Temperatur und Zeit noch diskutiert werden.

Nach dem Einfluss der Gaszusammensetzungen wurde der Effekt von Temperatur und Zeit untersucht. Hierzu wurden zunächst die Katalysatoren bei 350 °C mit der Reaktionsgasmischung überströmt und dann die Wärmetönung nach 6 h bestimmt. Dieser Zyklus wurde insgesamt viermal wiederholt. Zum Abschluss der ecIRT-Untersuchung wurde der HCl-Umsatz der Materialbibliothek am Gasauslass iodometrisch bestimmt. Der HCl-Umsatz betrug 23 %.

**Tabelle 2-6.** EcIRT-Ergebnisse:  $\Delta T$ -Werte der binären Mischoxide der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni plus RuO<sub>2</sub> (Referenz-Katalysator).

Material	$\Delta T$ in °C		
	300 °C	350 °C	
	t = 2 h	8 h	26 h
Fe <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	0,6 ± 0,4	3,1 ± 0,7	3,8 ± 0,6
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	0,3 ± 0,1	1,6 ± 1,0	3,2 ± 0,1
Cr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	0,4 ± 0,0	2,2 ± 0,3	2,9 ± 0,5
Ce <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub>	4,2 ± 1,7	1,6 ± 0,5	2,6 ± 0,8
Ni <sub>100</sub>	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1	2,1 ± 0,4
Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	0,2 ± 0,1	1,6 ± 0,6	2,1 ± 0,4
Co <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	0,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	2,0 ± 0,4
Ce <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>	3,5 ± 0,5	1,9 ± 0,6	1,9 ± 0,7
RuO <sub>2</sub>	1,0 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,1
Ce <sub>100</sub>	1,3 ± 0,5	1,8 ± 0,6	1,7 ± 0,1
Ce <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub>	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,8	1,5 ± 0,3
Ce <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub>	1,9 ± 0,2	0,8 ± 0,1	1,5 ± 0,4
Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	0,0 ± 0,0	0,7 ± 0,3	1,5 ± 0,1
Fe <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	0,1 ± 0,1	1,3 ± 0,8	1,3 ± 0,3
Ce <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,0

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 50 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>).

t = Gesamtreaktionszeit inklusive Bulk-Chlorierungsuntersuchung.

In Tabelle 2-6. sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen hatten Ce- und Ni-reiche Mischoxide die höchsten Wärmetönungen.

Durch die Temperaturerhöhung wurden die  $\Delta T$ -Werte der dotierten Ni-Oxide vervielfacht. Besonders deutlich wurde das bei den Co-dotierten Ni-Oxiden. Dort versechsfachte bis verachtfache sich der  $\Delta T$ -Wert von  $0,2\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $1,6\text{ }^\circ\text{C}$  für  $\text{Co}_{10}\text{Ni}_{90}$  oder von  $0,2\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $1,2\text{ }^\circ\text{C}$  für  $\text{Co}_2\text{Ni}_{98}$ . Mit fortlaufender Reaktionszeit stiegen die  $\Delta T$ -Werte für die binären Ni-Oxide an. Teilweise kam es nochmals zu einer Verdoppelung der gemessenen  $\Delta T$ -Werte, wie im Fall von  $\text{Ce}_2\text{Ni}_{98}$ . Diese Beobachtung ließ sich auch auf das undotierte Ni-Oxid übertragen.

Für die Validierung der ecIRT-Ergebnisse im sequenziellen 10-fach-Strömungsrohr-Reaktor bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  und  $400\text{ }^\circ\text{C}$  mit der Gaszusammensetzung 1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub> wurden die folgenden sechs Zusammensetzungsgradienten ausgewählt:  $\text{E}_x\text{Ce}_{100-x}$  mit E = Mn und Fe und  $x = 2, 10, 30$  und  $50\text{ Mol-\%}$ ,  $\text{E}_x\text{Ni}_{100-x}$  mit E = Ce, Co, Cr und Fe und  $x = 2, 10, 30,$  und  $50\text{ Mol-\%}$ . In allen Messungen wurde der Ru-Referenz-Katalysator mitgemessen. Die HCl-Umsätze und Cl<sub>2</sub>-Ausbeute wurden anschließend auf den Ru-Referenz-Katalysator normalisiert.

Die Mischoxide  $\text{E}_x\text{Ni}_{100-x}$  mit E = Ce und Co und  $x = 2, 10, 30$  und  $50\text{ Mol-\%}$  setzten auch bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  kein HCl um. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, waren die Fe-dotierten Mischoxide über  $350\text{ }^\circ\text{C}$  nicht stabil. So hatten sich in dem nicht beheizten Bereich zwischen Heizblock und Gasverteiler weiße Abscheidungen in den Strömungsrohren gebildet. Für  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  betrug der  $X_N(\text{HCl})$   $0,10$  und  $Y_N(\text{Cl}_2)$   $0,02$ . Aus der nicht ausgeglichenen Chlorbilanz leitet sich eine Bulk-Chlorierung des Mischoxides ab. Durch die Bulk-Chlorierung wurde der Austrag von leichtflüchtigem  $\text{FeCl}_3$  ausgelöst. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für die Ce-Fe-Mischoxide gemacht. Erst bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  setzten die Mn-dotierten Ce-Mischoxide Cl<sub>2</sub> frei. Die gebildete Menge Cl<sub>2</sub> war gering ( $Y_N(\text{Cl}_2) = 0,06$ ), jedoch unabhängig vom Mn-Gehalt der Katalysatoren. Für den Zusammensetzungsgradient  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{98}$ ,  $\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{90}$ ,  $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{70}$  und  $\text{Cr}_{50}\text{Ni}_{50}$  stieg mit der Erhöhung des Cr-Gehalts die Cl<sub>2</sub>-Ausbeute. Die beiden Oxide mit dem niedrigsten Anteil an Cr oxidierten jedoch kein HCl. Der Umsatz an HCl für  $\text{Cr}_{50}\text{Ni}_{50}$  nach 50 min betrug  $0,27$  normalisiert auf den Ru-Referenz-Katalysator.

**Tabelle 2-7.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  und normalisierte  $Cl_2$ -Ausbeute  $Y_N$  der beiden besten Katalysatoren  $Cr_{30}Ni_{70}$  und  $Cr_{50}Ni_{50}$  bei 350 °C.

Zeit in min	$Cr_{30}Ni_{70}$		$Cr_{50}Ni_{50}$	
	$X_N(HCl)$	$Y_N(Cl_2)$	$X_N(HCl)$	$Y_N(Cl_2)$
10	0,28	0,17	0,62	0,21
30	0,16	0,16	0,40	0,19
50	0,12	0,14	0,27	0,20

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>),  
37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 – 200 µm) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 – 300 µm).

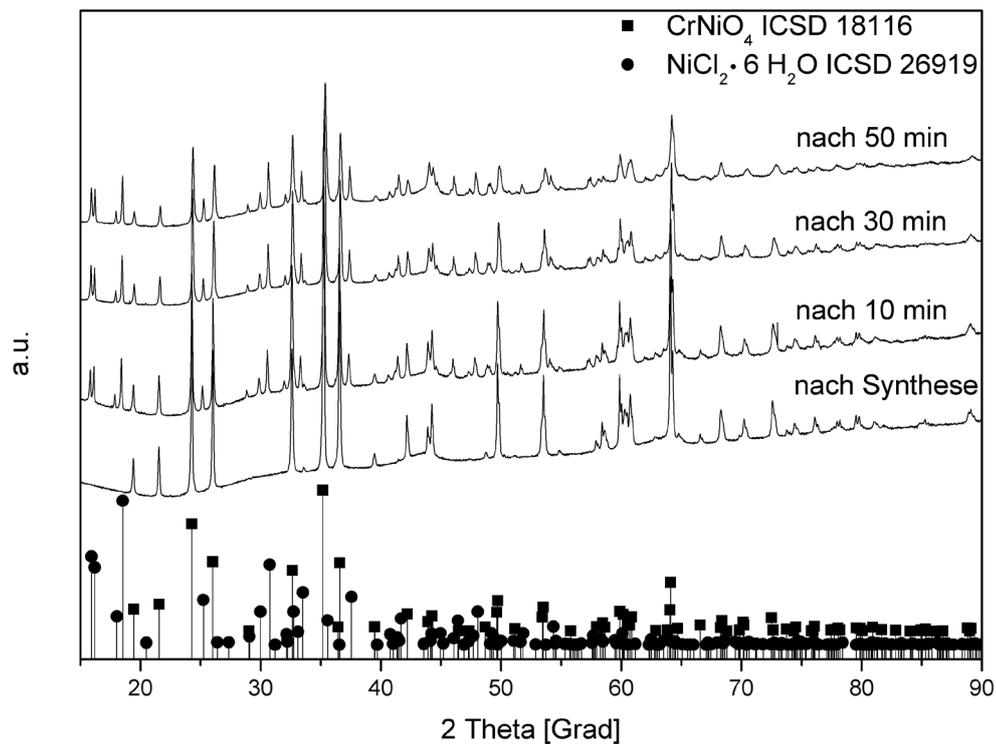
Zu Beginn der Messung wurden die beiden Katalysatoren  $Cr_{30}Ni_{70}$  und  $Cr_{50}Ni_{50}$  chloriert. Dies wurde durch die Chlorbilanz der beiden Materialien verdeutlicht (siehe Tabelle 2-7.). Nach 10 min betrug der  $X_N(HCl)$  von  $Cr_{50}Ni_{50}$  0,62 und die  $Y_N(Cl_2)$  0,21. Die Differenz dieser Werte war auf eine Bulk-Chlorierung des Oxides zurückzuführen. Innerhalb einer Stunde nahm die Bulk-Chlorierung ab, welches aus der kleiner werdenden Differenz geschlossen werden konnte. Die Verhältnisse der RZA Cr-Ni-Katalysator zu Ru-Referenz-Katalysator bestätigten die  $Y_N(Cl_2)$ , RZA von  $Cr_{30}Ni_{70}$  0,4 g( $Cl_2$ )/(h\*g(Kat.)) Verhältnis: 0,16 und RZA für  $Cr_{50}Ni_{50}$  0,6 g( $Cl_2$ )/(h\*g(Kat.)) Verhältnis: 0,23 (vergleiche mit Tabelle 2-7.).

Für das Mischoxid  $Cr_{50}Ni_{50}$  wurde das Experiment dreimal wiederholt und die Reaktion nach 10, 30 und 50 min abgebrochen. Im Unterschied zur üblichen Vorgehensweise wurde auf die Zugabe von Quarzsand zum Katalysatorbett verzichtet, um die anschließende Phasenanalyse mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung zu erleichtern.

In Tabelle 2-8. sind die Ergebnisse der Phasenanalyse zusammengefasst. In der Probe nach der Synthese konnte nur eine  $NiCrO_4$ -Phase (ICSD: 18116) identifiziert werden. Nach der Deacon-Reaktion findet man in allen Proben noch eine weitere  $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$  Phase (ICSD: 26919) (siehe Abbildung 2-9.). Der Massenanteil der Chloridphase nahm mit der Zeit zu. Jedoch verlangsamte sich die Zunahme der Chloridphase. Diese Beobachtung passte zu der aufgestellten Chlorbilanz (siehe Tabelle 2-7.). Auch in dieser glichen sich mit der Zeit HCl-Umsatz und  $Cl_2$ -Ausbeute an.

**Tabelle 2-8.** Zusammenfassung der Phasenanalyse für  $\text{Cr}_{50}\text{Ni}_{50}$  mittels Rietveld-Verfeinerung.

	Massenanteil $\text{NiCrO}_4$ in Gew.-%	Massenanteil $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Gew.-%
nach Synthese	100	0
10 min	71	29
30 min	64	36
50 min	59	41

**Abbildung 2-9.** Röntgen-Pulver-Diffraktogramme des Oxids  $\text{Cr}_{50}\text{Ni}_{50}$  nach Synthese, nach 10, 30 und 50 min Deacon-Reaktion.

Die Phasenanalyse belegt, dass es bei binären Mischoxiden zu einer selektiven Chlorierung desjenigen Metallzentrums kommt mit der größten Affinität zu  $\text{HCl}$  oder  $\text{Cl}_2$ . Dieses Verhalten wird z. B. auch bei vielen Cu-haltigen sowie Fe-haltigen Mischoxiden beobachtet.

Abschließend lässt sich festhalten: Die Ergebnisse aus den ecIRT-Messungen konnten in den konventionellen Strömungsrohr-Experimenten nicht bestätigt werden. Die Oxide mit den höchsten Wärmetönungen aus den ecIRT-Untersuchungen setzen wenig bis gar kein  $\text{HCl}$  unter konventionellen Bedingungen um. Hingegen konnten die besten Katalysatoren im

Strömungsrohr nicht mit der IR-Thermographie entdeckt werden. Weiter ist die Gasanalyse mittels Massenspektrometrie besser geeignet, um eine Differenzierung zwischen der Bulk-Chlorierung und der HCl-Oxidation zu machen als die ecIRT.

#### 2.4.2 Generation 2: Cr-, Cu- oder Ru-dotierte Ce-, Co- und Ni-Mischoxide

Auf der Grundlage der Untersuchungen, die in den Abschnitten 2.3 und 2.4.1 dargestellt sind, wurden die drei korrosionsresistentesten Oxide Ce, Co und Ni mit den drei katalytisch aktivsten Elementen für die Deacon-Reaktion Cr, Cu und Ru dotiert. Dabei betrug der Gehalt an Dotierelement jeweils 2, 5, 10, oder 20 Mol-%. Die insgesamt 36 Materialien wurden auf sechs Messungen im sequenziellen 10-fach-Reaktor aufgeteilt. Der HCl-Umsatz des Ru-Referenz-Katalysators wurde in jeder Messung bestimmt.

Wie bereits in den Untersuchungen in Abschnitt 2.4.1 fand auch während der Messung der 36 Mischoxide zu Beginn eine starke Bulk-Chlorierung statt. In Abhängigkeit von der Elementkombination und Zusammensetzung zeigten sich allerdings Unterschiede im Ausmaß der Bulk-Chlorierung. Nach etwa 50 min hatte sich jedoch für die meisten Materialien ein stationärer Zustand eingestellt. Daher sind in Tabelle 2-9. die normalisierten HCl-Umsätze  $X_N$  nach 50 min angegeben.

Bei den Cr- oder Ru-dotierten Ni-Oxiden lief ab einem Dotierungsgrad von 10 Mol-% die gewünschte HCl-Oxidation ab. Dabei schien nach 50 min keine parallele Bulk-Chlorierung abzulaufen. Unterhalb eines Dotierelementgehalts von 10 Mol-% fand keine der beiden Reaktionen nach 50 min statt.

Die Co-basierten Mischoxide wurden chloriert. Vor allem Co-Oxide mit einem Cu-Gehalt bis 10 Mol-% zeigten nach 10 min einen enormen  $X_N(\text{HCl})$  von 0,82 für  $\text{Cu}_2\text{Co}_{98}$ , 1,00 für  $\text{Cu}_5\text{Co}_{95}$  und 1,08 für  $\text{Cu}_{10}\text{Co}_{90}$  bei einer niedrigen  $Y_N(\text{Cl}_2)$  von 0,15 für  $\text{Cu}_2\text{Co}_{98}$ , 0,23 für  $\text{Cu}_5\text{Co}_{95}$  und 0,26 für  $\text{Cu}_{10}\text{Co}_{90}$ . Nach 50 min konnte bei diesen Materialien kein HCl-Umsatz mehr nachgewiesen werden.

Die Chlorbilanz von Co-Oxiden mit einem Dotiergehalt ab 10 Mol-% Cr oder Ru war nach 50 min annähernd ausgeglichen. Während bei Dotiergehalten von Cr und Ru kleiner 10 Mol-% die Chlorbilanz nach 50 min als HCl-Umsatz und  $\text{Cl}_2$ -Ausbeute nicht übereinstimmten.

**Tabelle 2-9.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  der Cr, Cu und Ru dotierten Ce, Co, und Ni Mischoxide bei 380 °C.

Matrix	Cr in Mol-%				Cu <sup>a</sup> in Mol-%			
	2	5	10	20	2	5	10	20
Ce	---	0,05	0,04	0,31	0,08	0,36	0,47	0,40
Co	0,21	0,60	0,66	0,56	---	---	---	---
Ni	---	---	0,17	0,27	---	---	---	---
	Ru in Mol-%							
	2	5	10	20				
Ce	0,07	0,33	0,32	0,34				
Co	0,62	1,10	0,99	0,86				
Ni	---	---	---	0,59				

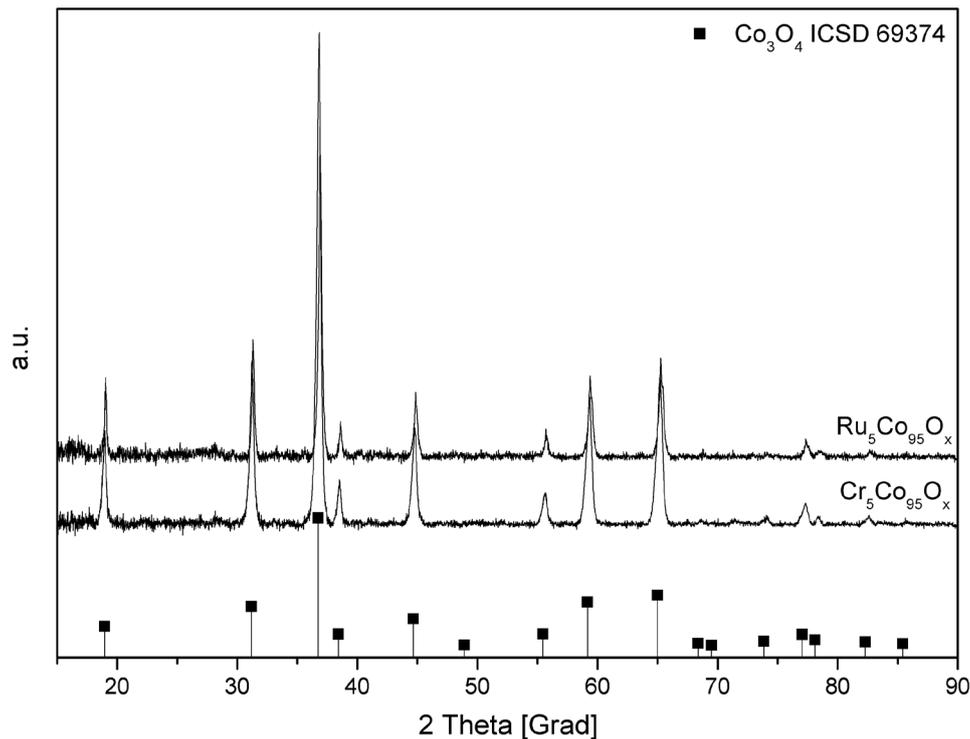
Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>),  
Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 – 200 µm) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 – 300 µm).

--- = kein HCl-Umsatz.

<sup>a</sup> Bei allen getesteten Cu dotierten Mischoxiden wurde ein Materialaustrag beobachtet.

Bei den Cu-Ce-Oxiden nahm mit steigendem Cu-Anteil zwar die Cl<sub>2</sub>-Ausbeute zu, jedoch wurde auch die Differenz in der Chlorbilanz größer. Nach der Untersuchung dieser Mischoxide befanden sich obendrein weiße Abscheidungen in den kühleren Reaktorzonen. Folglich wurden Metallchloride aus dem Katalysatorbett ausgelesen. Aufgrund der Korrosionsstudie in Abschnitt 2.3 und der Ergebnisse in Abschnitt 2.5.5 sollte es sich dabei bevorzugt um Cu-Chlorid handeln. Keine Bulk-Chlorierung konnte für Cr- bzw. Ru-Ce-Mischoxide beobachtet werden. Diese Beobachtung stimmt mit den Daten über die Korrosionsstabilität dieser Oxide überein (vergleiche Abschnitt 2.3).

Eine Abhängigkeit des HCl-Umsatzes vom Dotierungsgrad konnte weder für Cu- noch für Ru-dotierte Ce-Mischoxide beobachtet werden. Ab einem Dotierelementgehalt von 5 Mol-% erreichte der  $X_N(\text{HCl})$  ein Plateau mit einem Wert von jeweils etwa 0,4 für Cu und etwa 0,3 für Ru.



**Abbildung 2-10.** Röntgen-Pulver-Diffraktogramme der Oxide  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  und  $\text{Cr}_5\text{Co}_{95}$  nach Synthese.

Die höchsten  $X_{\text{N}}(\text{HCl})$  in diesen Untersuchungen hatten die mit Cr- oder Ru-dotierten Co-Mischoxide. Für beide Materialgruppen lag der optimale Dotierungsgrad zwischen 5 und 10 Mol-%, dabei waren jeweils  $\text{Cr}_{10}\text{Co}_{90}$  ( $X_{\text{N}}(\text{HCl}) = 0,66$ ) und  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  ( $X_{\text{N}}(\text{HCl}) = 1,10$ ) die besten Katalysatoren. In beiden Diffraktogrammen von  $\text{Cr}_5\text{Co}_{95}$  und  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  konnte jeweils nur eine Co-Spinell-Phase identifiziert werden (siehe Abbildung 2-10.).

Aus diesen 36 Materialproben wurden neun Katalysatoren  $\text{Cu}_5\text{Ce}_{95}$ ,  $\text{Ru}_5\text{Ce}_{95}$ ,  $\text{Ru}_{10}\text{Ce}_{90}$ ,  $\text{Ru}_{20}\text{Ce}_{80}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Co}_{95}$ ,  $\text{Cr}_{10}\text{Co}_{90}$ ,  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  und  $\text{Ru}_{10}\text{Co}_{90}$  ausgewählt. Bei der Auswahl war neben dem HCl-Umsatz auch die Zusammensetzung der Oxide ein Kriterium, um ein möglichst breites Zusammensetzungsspektrum abzudecken. Die ausgewählten Oxide wurden bei 350 °C auf ihre katalytische Aktivität untersucht und anschließend mit Methode A 25 h bei 400 °C gealtert, um deren Korrosion zu beschleunigen. Anschließend wurde die katalytische Aktivität erneut bei 350 °C bestimmt.

**Tabelle 2-10.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  der besten neun Katalysatoren aus Tabelle 2-9. nach 1 h und nach 26 h bei 350 °C.

Katalysator	$X_N(\text{HCl})$ nach 1 h	$X_N(\text{HCl})$ nach 26 h
$\text{Cu}_5\text{Ce}_{95}$	0,32	0,45
$\text{Ru}_5\text{Ce}_{95}$	0,26	0,42
$\text{Ru}_{10}\text{Ce}_{90}$	0,42	0,39
$\text{Ru}_{20}\text{Ce}_{80}$	0,38	0,37
$\text{Cr}_5\text{Co}_{95}$	0,60 <sup>a</sup>	0,53
$\text{Cr}_{10}\text{Co}_{90}$	0,79 <sup>a</sup>	0,73
$\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$	1,16 <sup>a</sup>	1,22
$\text{Ru}_{10}\text{Co}_{90}$	0,87 <sup>a</sup>	1,23
$\text{Ru}_{20}\text{Ni}_{80}$	0,69 <sup>a</sup>	0,51

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200 µm) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 100 - 200 µm); Alterung nach Methode A, Temperatur: 400 °C, Dauer: 25 h.

<sup>a</sup> Nur der HCl-Umsatz nach 50 min wird berücksichtigt, da in den ersten Minuten eine starke Bulk-Chlorierung der Oxide stattfindet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-10. dargestellt. Durch die Alterung nahm der absolute HCl-Umsatz des Ru-Referenz-Katalysators deutlich von  $45 \pm 4 \%$  vor Alterung auf  $38 \pm 1 \%$  nach Alterung ab.

Wie bereits bei 380 °C war für binäre Ce-Mischoxide nach 1 h keine signifikante Abhängigkeit von Dotiergrad und Dotierelement erkennbar. Die Oxide mit einem niedrigeren Dotiergrad konnten ihren HCl-Umsatz nach Alterung im Vergleich zum Ru-Referenz-Katalysator noch steigern. Dementsprechend kann man daraus schließen, dass die Ce-Oxide bei hohen Temperaturen während der Deacon-Reaktion stabiler sind als Ru-haltige Materialien.

Für die dotierten Co- und Ni-Mischoxide war der  $X_N(\text{HCl})$  vor der Alterung bei 350 °C größer als der  $X_N(\text{HCl})$  vor der Alterung bei 380 °C. Somit haben diese Oxide eine höhere katalytische Aktivität bei niedrigeren Temperaturen als der Ru-Referenz-Katalysator. Innerhalb der ersten 30 min wurde eine starke Bulk-Chlorierung beobachtet. Nach der Alterung waren bei keinem der getesteten Katalysatoren signifikante Unterschiede in der Chlorbilanz zu ermitteln. Folglich befand sich die Bulk-Chlorierung der Festkörper in einem stationären Zustand.

Die höchsten  $X_N(\text{HCl})$  hatten die binären Co-Oxide. Die Steigerung der  $X_N(\text{HCl})$  der Ru-Co-Mischoxide nach Alterung deutete auf eine bessere Korrosionsresistenz im Vergleich zu dem Ru-Referenz-Katalysator hin. Aufgrund der hohen  $X_N(\text{HCl})$  und des niedrigen Ru-Gehalts wurde der Katalysator mit der Zusammensetzung  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  für eine weitere Optimierung ausgewählt.

#### 2.4.3 Generation 3a: Ru-Co-Mischoxide

Die  $\text{Cl}_2$ -Ausbeute des binären Mischoxides  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  sollte durch Dotierung weiter gesteigert werden. Die Dotierelemente wurden auf Grundlage der abgeschätzten Korrosionsresistenz der jeweiligen Metalloxide (vergleiche Abbildung 2-6.) ausgewählt. In der Synthesepaltung wurden dementsprechend die folgenden 20 Elemente berücksichtigt: Al, B, Ca, Ce, Ge, Hf, K, La, Mg, Na, Nb, Ni, Sc, Si, Sn, Ta, Ti, W, Y und Zr.

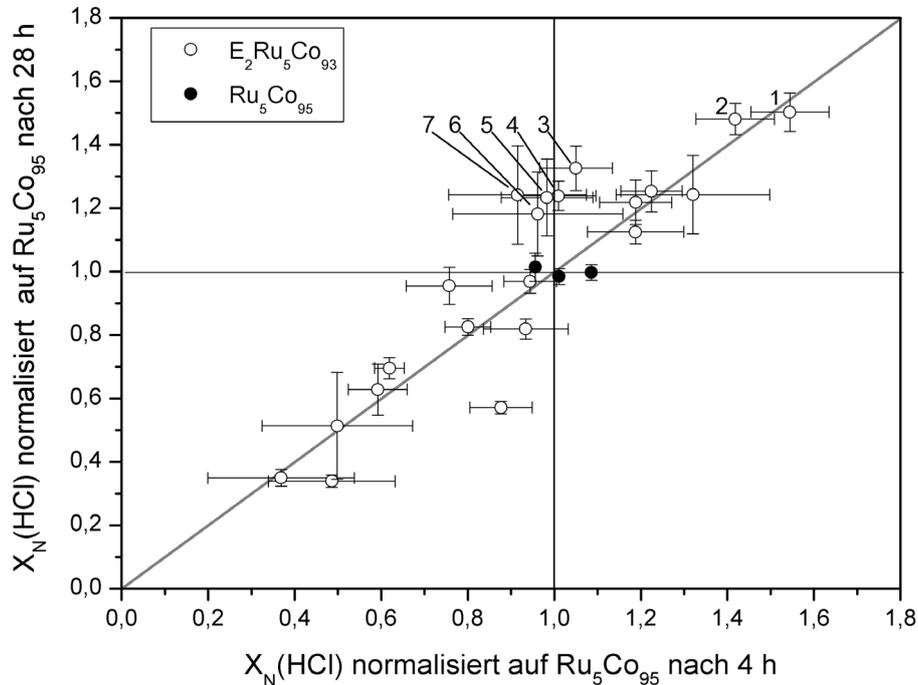
Die Vorstufen der Elemente Ge, Nb, Si, Sn, Ta, Ti und W waren aber nicht löslich in der Ethylenglykol-Wasser-Mischung und konnten daher nicht in der Ethylenglykol-Synthese verwendet werden [127]. Als alternativer Herstellungsweg kam die Propionat-Synthese in Frage. Mittels dieser Präparation konnten alle ausgewählten Dotierelemente in Form alkoholischer Lösungen verwendet werden.

Der HCl-Umsatz sank im Verhältnis zum Ru-Referenz-Katalysator durch den Wechsel des Synthesewegs von  $X_N(\text{HCl}) = 1,10$  (Ethylenglykol) auf  $X_N(\text{HCl}) = 0,80$  (Propionat) bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Dieser Rückgang des HCl-Umsatzes wurde maßgeblich auf die Reduktion der spezifischen Oberfläche von  $72\text{ m}^2/\text{g}$  auf  $32\text{ m}^2/\text{g}$  zurückgeführt.

In den vorherigen Aktivitätsmessungen (siehe Abschnitt 2.4.2) wurde bei den frischen Co-Mischoxiden eine starke Bulk-Chlorierung beobachtet. Durch eine dreistündige Vorbehandlung sollte die anfängliche Bulk-Chlorierung in einen stationären Zustand überführt werden, um so deren Einfluss auf die Aktivitätsmessungen zu minimieren. Die Vorbehandlung der mit 2 Mol-% dotierten Ru-Co-Mischoxide wurde im sequenziellen 10-fach-Reaktor analog der Alterungsmethode A durchgeführt. Daran schloss sich die Bestimmung des HCl-Umsatzes bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , sowie eine weitere Alterung 24 h bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  nach Methode A, und die Bestimmung des HCl-Umsatzes nach der Alterung an.

In Abbildung 2-11. sind die  $X_N(\text{HCl})$  bezogen auf das  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  vor und nach Alterung aufgetragen. Innerhalb dieser Messreihe war der gemittelte absolute HCl-Umsatz des

undotierten Ru-Co-Katalysators  $31,6 \pm 1,6$  % vor Alterung und  $33,2 \pm 0,8$  % nach Alterung und des Ru-Referenz-Katalysators  $39,4 \pm 1,5$  % (vor) und  $33,9 \pm 3,1$  % (nach).



**Abbildung 2-11.** Auftragung der normalisierten HCl-Umsätze  $X_N$  nach 3 h gegen die normalisierten HCl-Umsätze  $X_N$  nach 28 h. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 350 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200 µm) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 - 300 µm); Alterung nach Methode A, Temperatur: 400°C, Dauer: 24 h. 1 = Al<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub>, 2 = Zr<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub>, 3 = Hf<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub>, 4 = Mg<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub>, 5 = Sc<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub>, 6 = Ti<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub>, 7 = Ce<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub>.

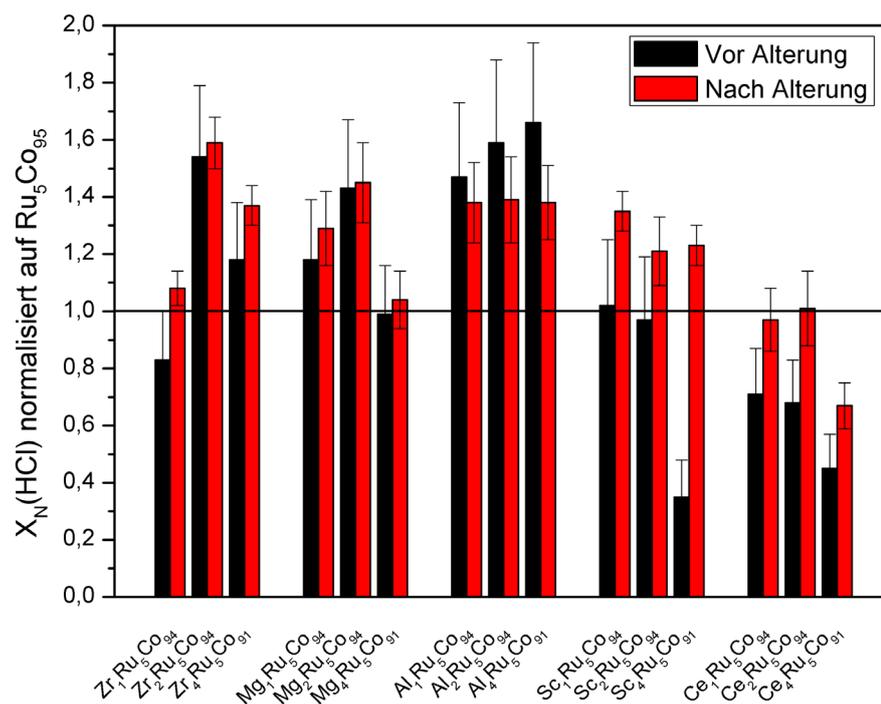
Der auf den Ru-Referenz-Katalysator normalisierte HCl-Umsatz von Ru<sub>5</sub>Co<sub>95</sub> stieg aufgrund der Alterung von etwa 0,8 auf 1,0. Die Steigerung dieses normalisierten HCl-Umsatzes steht im Einklang zu der Steigerung des auf den Ru-Referenz-Katalysator normalisierten HCl-Umsatzes während der Alterung für die mittels Ethylenglykol-Synthese hergestellten Ru-Co-Oxiden in Abschnitt 2.4.2.

Die besten Katalysatoren befinden sich im rechten oberen Quadranten der Abbildung 2-11. Vor allem die Dotierung mit Al (1) oder Zr (2) haben den HCl-Umsatz gesteigert. Da die beiden Materialien auf der Diagonalen in Abbildung 2-11. liegen, leitet sich daraus ein vergleichbares Alterungsverhalten zu Ru<sub>5</sub>Co<sub>95</sub> ab. Von weiterem Interesse sind die Dotierungen mit Hf (3), Mg (4), Sc (5), Ti (6) und Sc (7). Diese unterscheiden sich vom

Alterungsverhalten des undotierten  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  und setzen nach der Alterung deutlich mehr HCl um als das undotierte binäre Mischoxid.

Für die Dotierelemente Al, Ce, Mg, Sc und Zr wurde der optimale Dotierungsgrad untersucht. Hierzu wurde der Gehalt der Metalle zwischen 1, 2 und 4 Mol-% variiert. Die Messungen wurden analog zu dem oben beschriebenen Messablauf durchgeführt.

Die auf  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  normalisierten HCl-Umsätze  $X_N$  der Zusammensetzungsgradienten sind in Abbildung 2-12. dargestellt. Die Zusammensetzungsgradienten Ce-Ru-Co und Sc-Ru-Co zeigten eine deutliche Aktivierung durch das Altern der Materialien. Ebenfalls stieg der HCl-Umsatz der drei mit Zr dotierten Oxide unter diesen Bedingungen. Eine Verbesserung von  $X_N(\text{HCl})$  durch Alterung der Oxide in der Deacon-Reaktion konnte bei den Mg-Ru-Co- und Al-Ru-Co-Katalysatoren nicht beobachtet werden.



**Abbildung 2-12.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  für die Zusammensetzungsgradienten der besten Dotierelemente E für  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  ( $\text{E}_x\text{Ru}_5\text{Co}_{95-x}$  mit E = Zr, Mg, Al, Sc, Ce und x = 1, 2, oder 4 Mol-%). Reaktionsbedingungen: Temperatur: 350 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200  $\mu\text{m}$ ) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 - 300  $\mu\text{m}$ ); Alterung nach Methode A, Temperatur: 400°C, Dauer: 24 h.

Der optimale Dotierungsgrad für die Zr- und Mg-Dotierung war 2 Mol-%, während bei Al-Ru-Co der  $X_N(\text{HCl})$  nicht von dem Al-Gehalt abhängig war. Im Zusammensetzungsgradient Sc-Ru-Co war kein eindeutiger Trend zwischen HCl-Umsatz und Sc-Gehalt zu finden, der HCl-Umsatz nahm in der Reihenfolge 1 Mol-%, 4 Mol-% und 2 Mol-% ab. Bei der Dotierung von Ru-Co Mischoxiden mit Ce war ein niedriger Gehalt an Seltenerde von Vorteil.

Vergleicht man abschließend die Rangfolge der jeweils mit 2 Mol-% dotierten Ru-Co-Mischoxiden in den beiden Experimenten  $\text{Al} \approx \text{Zr} > \text{Ce} \approx \text{Mg} \approx \text{Sc}$  und  $\text{Zr} > \text{Mg} \approx \text{Al} > \text{Sc} > \text{Ce}$  konnten die Dotierungen mit Zr und Al die hohen  $\text{Cl}_2$ -Ausbeuten bestätigen. Mg hatte in der 2. Messung einen deutlich höheren HCl-Umsatz. Während die Sc-Dotierung, die in beiden Messungen gute Ergebnisse zeigte, schnitt die Dotierung mit Ce in der 2. Messung deutlich schlechter ab.

Zur Validierung der im 10-fach-Reaktor erhaltenen Ergebnisse wurden die RZA für die besten drei Katalysatoren jeweils mit 2 Mol-% Dotiergehalt nach 28 h mittels Iodometrie bestimmt (nach 24 h im Fall von  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  und Ru-Referenz-Katalysator).

Die bestimmten RZA nach 28 h bestätigen die Rangfolge in Abbildung 2-10.: 1.  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  ( $3,5 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$ ), 2.  $\text{Mg}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  ( $3,3 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$ ), 3.  $\text{Al}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  ( $3,2 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$ ), 4.  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  ( $2,5 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$ ), 5. Ru-Referenz-Katalysator ( $1,8 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$ ).

Bildet man das Verhältnis der RZA dotierter Katalysator zu undotiertem Katalysator, vergleichbar zum normalisierten HCl-Umsatz in Hochdurchsatzexperimenten, so fällt vor allem im Fall der Zr-Dotierung auf, dass das Verhältnis der RZA von 1,40 im Vergleich zum  $X_N(\text{HCl})$  von 1,48 und 1,75 zu einem kleineren Wert hinverschoben ist. Da es keinen linearen Zusammenhang zwischen dem HCl-Ionenstrom des Massenspektrometers und dem HCl-Gehalt im Prozessgas gibt, kommt es bei den hohen HCl-Umsätzen der Ru-haltigen Katalysatoren zu einer Überschätzung der katalytischen Aktivität.

Der beste Katalysator  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  zeigte gegenüber dem Ru-Referenz-Katalysator eine deutlich gesteigerte RZA. Bei dem Katalysator  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  wurde somit das Ziel, einen aktivierten Katalysator zu finden als der aktuelle Stand der Technik, erreicht. Im nächsten Schritt folgte die Charakterisierung des Katalysators, siehe hierzu Abschnitt 2.4.6.

#### 2.4.4 Generation 3b: Ce-Mischoxide

CeO<sub>2</sub> wird häufig als Redox-Katalysator eingesetzt, z. B. im Drei-Wege-Katalysator oder in der Wassergas-Shift-Reaktion [157-159]. Wesentlich für diesen bevorzugten Einsatz von CeO<sub>2</sub> in der Katalyse ist die Sauerstoffspeicherkapazität dieses Materials [160;161], die mit einer hohen Sauerstoffmobilität einhergeht [162]. Eine hohe Sauerstoffspeicherkapazität kann ebenfalls in der Deacon-Reaktion aufgrund des hohen Sauerstoffpartialdrucks im Prozessgas eine nützliche Eigenschaft sein. Die Untersuchungen von dotierten Ce-Oxiden in Abschnitt 2.4.1 zeigten dabei erste vielversprechende Ansätze. So setzten die Cu- oder Ru-dotierten Ce-Oxide bei 350 °C und 380 °C HCl um, allerdings schien der HCl-Umsatz weder von dem jeweiligen Dotierelement noch von dem Dotiergrad abzuhängen. Aufbauend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 2.4.1 wird in diesem Abschnitt die Testung weiterer dotierter Ce- und Zr-Oxide als potenzielle Katalysatoren für die Deacon-Reaktion diskutiert.

Die Auswahl der Elemente für die Dotierung der Ce- und Zr-Oxide orientierte sich an den Korrosionsuntersuchungen in Abschnitt 2.3. Zusätzlich wurden vor allem die Seltenerden und Erdalkalimetalle in diesem Experiment berücksichtigt, da besonders die Dotierung von CeO<sub>2</sub> mit Seltenerden einen Promotoreffekt auf die katalytische Aktivität haben kann [79]. Somit wurden die folgenden 18 Elemente ausgewählt: Al, Ca, Er, Eu, Gd, Ge, La, Mg, Nb, Pr, Sc, Si, Sm, Ta, Ti, W, Y und Zr(Ce). Die bereits in vorherigen Untersuchungen getesteten Elemente Co, Cu, Fe, Mn, Ni, und Ru wurden nicht in die Syntheseplanung mit einbezogen.

Bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Vorstufen von Ge, Nb, Si, Ta, Ti und W in der Ethylenglykol-Wasser-Mischung konnte die zuvor in Abschnitt 2.4.1 verwendete Ethylenglykol-Route nicht mehr verwendet werden. Daher wurde die Synthese der Ce- und Zr-Mischoxide mit der Sol-Gel-Synthese 5 (siehe Tabelle 2-3.) durchgeführt, in der mit Methanol als Lösungsmittel gearbeitet wurde. Der Dotiergrad betrug für die Ce- sowie Zr-Oxide 10 Mol-%. Ergänzend wurden 50:50 Mischungen E<sub>50</sub>:Ce<sub>50</sub> mit E = Gd, Er, Pr, Sm, Y und Zr untersucht.

Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen für die Testung der dotierten Ce- und Zr-Oxide optimiert. Als Bezugspunkt für die Anpassung der Reaktionsbedingungen und als späterer Ce-Referenz-Katalysator wurde ein CeO<sub>2</sub>, geträgert auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, von *BAYER MATERIALSCIENCE* verwendet. Nach der Optimierung der Reaktionsparameter lag die Reaktionstemperatur bei 420 bis 430 °C. Der Sauerstoffüberschuss wurde weiter erhöht und das Verhältnis von HCl zu O<sub>2</sub> betrug 1:4 im Prozessgas. Weiter wurde die

Katalysatoreinwaage von 37,5 mg auf 50 mg erhöht. Unter diesen Bedingungen setzte der Ce-Referenz-Katalysator zwischen 5 bis 10 % HCl um.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein dotiertes Zr-Oxid als potenzieller Katalysator für die Deacon-Reaktion gefunden werden. Keines der getesteten Sol-Gel-Materialien zeigte bei einer Reaktionstemperatur von 420 °C einen signifikant höheren HCl-Umsatz im Vergleich zum Ce-Referenz-Katalysator. Der HCl-Umsatz des Ce-Referenz-Katalysators betrug 5 % bei 420 °C.

Die katalytische Aktivität der 24 dotierten Ce-Oxide für die HCl-Oxidation wurde bei 430 °C bestimmt. Dabei wurden jeweils acht dotierte Ce-Oxide, das undotierte Ce-Oxid plus den Ce-Referenz-Katalysator in einer Messung getestet. Die auf den Ce-Referenz-Katalysator normalisierten HCl-Umsätze sind in Tabelle 2-11. zusammengefasst. Der Ce-Referenz-Katalysator ( $X(\text{HCl}) = 9,9 \pm 0,4 \%$ ) setzte jedoch im Vergleich zum undotierten Sol-Gel-Katalysator  $\text{Ce}_{100}$  ( $X(\text{HCl}) = 23,8 \pm 1,7 \%$ ) deutlich weniger HCl um. Die iodometrisch bestimmten RZA von  $0,6 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  für den Ce-Referenz-Katalysator und  $1,5 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  für  $\text{Ce}_{100}$  bestätigten die Ergebnisse aus dem Hochdurchsatz. Die Übereinstimmung von HCl-Umsatz aus dem Hochdurchsatz und der RZA ließ weiter darauf schließen, dass keine signifikante Bulk-Chlorierung stattfand.

Der beste dotierte Katalysator war  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$ , gefolgt von  $\text{Ta}_{10}\text{Ce}_{90}$ ,  $\text{Nb}_{10}\text{Ce}_{90}$  und  $\text{Al}_{10}\text{Ce}_{90}$ . Die Dotierungen mit Ge, Zr und Ti konnten die katalytische Aktivität von Ce-Oxid nicht verbessern. Der HCl-Umsatz, der mit Seltenerden oder Erdalkalimetallen dotierten Ce-Oxide, hatte im Verhältnis zu dem undotierten Ce-Oxid um fast die Hälfte abgenommen. Mit steigendem Gehalt der Elemente Er, Gd, Pr, Sm und Y nahm der  $X_{\text{N}}(\text{HCl})$  weiter ab, z. B. von 0,82 für  $\text{Gd}_{10}\text{Ce}_{90}$  auf 0,57 für  $\text{Gd}_{50}\text{Ce}_{50}$ .

**Tabelle 2-11.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  der dotierten Ce-Oxide bei 430 °C.

Rang	Katalysator	$X_N(\text{HCl})$	Rang	Katalysator	$X_N(\text{HCl})$
1	Si <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	2,84 ± 0,10	14	Sm <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,27 ± 0,05
2	Ta <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	2,65 ± 0,09	15	Eu <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,19 ± 0,04
3	Nb <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	2,63 ± 0,09	16	Pr <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,09 ± 0,04
4	Al <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	2,59 ± 0,09	17	Ce-Referenz	1,00 ± 0,04
5	Ge <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	2,42 ± 0,09	18	Y <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	0,90 ± 0,03
6	Ce <sub>100</sub>	2,40 ± 0,08	19	Gd <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	0,82 ± 0,03
7	Zr <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	2,39 ± 0,08	20	Ca <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	0,72 ± 0,03
8	Ti <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	2,31 ± 0,08	21	Sm <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub>	0,58 ± 0,02
9	Zr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub>	1,97 ± 0,07	22	Gd <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub>	0,57 ± 0,02
10	Sc <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,46 ± 0,05	23	Y <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub>	0,57 ± 0,02
11	Er <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,43 ± 0,05	24	La <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	0,44 ± 0,02
12	Mg <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,40 ± 0,05	25	Er <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub>	0,44 ± 0,02
13	W <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,34 ± 0,05	26	Pr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub>	0,28 ± 0,01

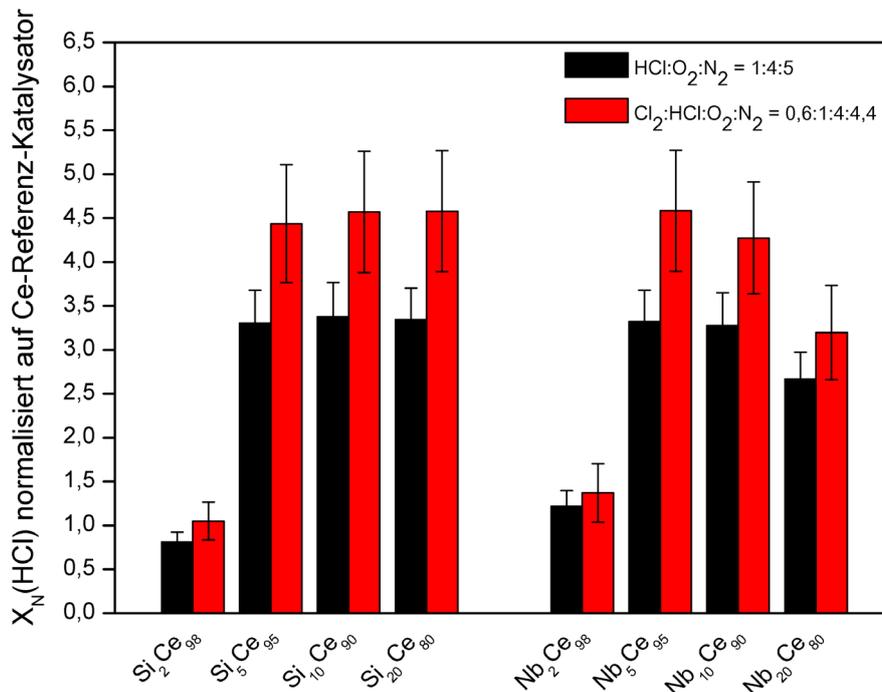
Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:4:3 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 50 mg Kat. (Siebfraktion: 100–200 µm) + 150 mg Spherglas (Siebfraktion: > 500 µm).

Die Zusammensetzungsgradienten für Si<sub>x</sub>Ce<sub>100-x</sub> und Nb<sub>x</sub>Ce<sub>100-x</sub> mit x = 2, 5, 10 und 20 Mol-% wurden in weiteren Experimenten untersucht. Zunächst wurde der HCl-Umsatz bei einem HCl:O<sub>2</sub> Verhältnis von 1:4 bestimmt, anschließend wurde dem Gasgemisch zusätzlich Cl<sub>2</sub> zu dosiert. Auf diese Weise sollte getestet werden, ob eine Produktinhibierung an den Katalysatoren stattfindet.

Der im Hochdurchsatz mittels Massenspektrometrie bestimmte absolute HCl-Umsatz für den Ce-Referenz-Katalysator betrug 9,1 ± 1,0 %. Im Vergleich zur vorherigen Messung von 9,9 ± 0,3 % hatte vor allem die Standardabweichung des HCl-Umsatzes zugenommen. Das wurde maßgeblich auf die Alterung des im Massenspektrometer verbauten Filaments zurückgeführt.

Die Ergebnisse für die beiden Zusammensetzungsgradienten Si-Ce und Nb-Ce sind in Abbildung 2-13. dargestellt. Für beide Gradienten stieg der HCl-Umsatz durch die Erhöhung des Dotiergrades von 2 auf 5 Mol-% sprunghaft an. Im Falle der Si-Dotierung um das Fünffache. Jedoch stieg der Umsatz von HCl nicht weiter durch die Erhöhung des Si-Gehalts an. Bezogen auf den Ce-Referenz-Katalysator lag der  $X_N(\text{HCl})$  bei 3,4 für Si<sub>5</sub>Ce<sub>95</sub>, Si<sub>10</sub>Ce<sub>90</sub> und Si<sub>20</sub>Ce<sub>80</sub>. Das mit 2 Mol-% Nb dotierte Ce-Oxid war in gleichem Maße katalytisch aktiv

wie das mit 2 Mol-% Si dotierte Oxid. Wie bereits für die Si-Ce-Oxide dargestellt, stieg der  $X_N(\text{HCl})$  rapide von 1,2 auf 3,4 bei einer Erhöhung des Nb-Gehalts an. Im Zusammensetzungsgradienten Nb-Ce besaßen die mit 5 und 10 Mol-% Nb dotierten Oxide die höchsten katalytischen Aktivitäten. Wie aus Abbildung 2-13. hervorgeht, sank der HCl-Umsatz mit einer weiteren Steigerung des Nb-Gehalts.



**Abbildung 2-13.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  für die Zusammensetzungsgradienten der besten Dotierelemente E für Ce<sub>100</sub> (E<sub>x</sub>Ce<sub>100-x</sub> mit E = Si oder Nb und x = 2, 5, 10 oder 20 Mol-%) nach 4 h ohne Cl<sub>2</sub> (schwarze Säulen) und mit Cl<sub>2</sub> (rote Säulen) im Prozessgas. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 430 °C, Volumenstrom: 25 mL/min, Einwaage: 50 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200 µm) + 150 mg Sphäroglass (Siebfraktion: > 500 µm); Alterung nach Methode A, Temperatur: 430°C, Dauer: 3 h.

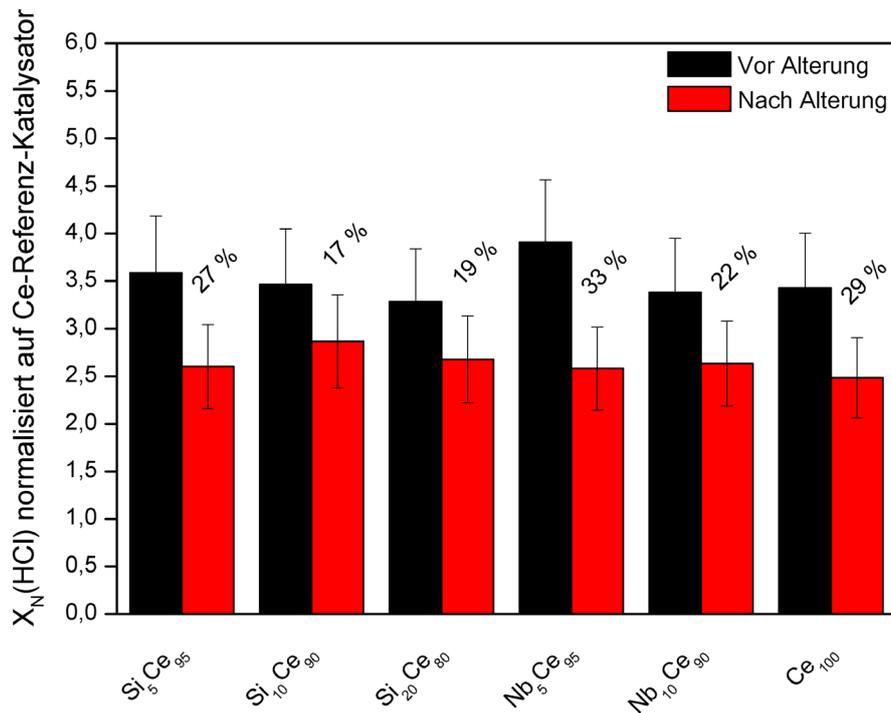
Anschließend wurden dieselben Oxide nochmals vermessen. Im Unterschied zu der vorherigen Messung wurde dem Prozessgas Cl<sub>2</sub> zudosiert, um die Katalysatoren auf eine mögliche Produktinhibierung zu testen. Der HCl-Umsatz des Ce-Referenz-Katalysators halbierte sich durch die Anwesenheit von Cl<sub>2</sub> im Gasgemisch von  $9,1 \pm 1,0$  % auf  $4,3 \pm 0,6$  %. Betrachtet man die Zusammensetzungsgradienten Si-Ce und Nb-Ce, so zeigte sich deutlich, dass deren HCl-Umsatz durch die weitere Zugabe von Cl<sub>2</sub> geringer reduziert wurde als der Umsatz des Ce-Referenz-Katalysators. Dies drückte sich in der Zunahme des

$X_N(\text{HCl})$  bei Anwesenheit von  $\text{Cl}_2$  gegenüber dem  $\text{Cl}_2$ -freien Prozessgas aus. Folglich waren die dotierten Sol-Gel-Materialien weit weniger von einer Produktinhibierung betroffen.

Hinsichtlich der beiden Zusammensetzungsgradienten zeigte sich bei Anwesenheit von  $\text{Cl}_2$  ein ähnlicher Zusammenhang zwischen HCl-Umsatz und Zusammensetzung wie bereits in der vorherigen Messung ohne Zugabe von  $\text{Cl}_2$ . Durch Steigerung des Dotiergehalts von 2 auf 5 Mol-% konnte in beiden Fällen wieder ein starker Anstieg der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Die Dotierung mit 5 Mol-% Si steigerte erneut den HCl-Umsatz um fast das Fünffache gegenüber der Dotierung mit 2 Mol-% Si. Mit zunehmendem Si-Gehalt konnte keine weitere signifikante Verbesserung des Si-Ce-Katalysators erreicht werden. Ebenfalls nahm der HCl-Umsatz für den Nb-Ce-Gradienten bei der Erhöhung des Nb-Gehalts von 2 auf 5 Mol-% um das Dreifache zu. Jedoch begann der  $X_N(\text{HCl})$  ab 10 Mol-% Nb wieder zu sinken und fiel von  $4,6 \pm 0,7$  für  $\text{Nb}_5\text{Ce}_{95}$  auf  $3,2 \pm 0,5$  für  $\text{Nb}_{20}\text{Ce}_{80}$ .

Aus diesen beiden Messungen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen, ohne und mit  $\text{Cl}_2$  im Prozessgas, gingen als potenzielle Katalysatoren die dotierten Ce-Oxide  $\text{Si}_5\text{Ce}_{95}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$ ,  $\text{Si}_{20}\text{Ce}_{80}$ ,  $\text{Nb}_5\text{Ce}_{95}$  sowie  $\text{Nb}_{10}\text{Ce}_{90}$  hervor. In weiteren Experimenten wurde die Katalysatorstandzeit getestet.

Der HCl-Umsatz der ausgewählten dotierten Ce-Oxide wurde zu Beginn bestimmt, um einen Bezugswert vor der Alterung zu erhalten. Anschließend wurden die Oxide unter Reaktionsbedingungen 100 h bei  $430\text{ °C}$  und einer Gaszusammensetzung 1:4:5 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> nach Methode B gealtert. Der HCl-Umsatz der gealterten Katalysatoren wurde nochmals bestimmt und mit den gemessenen HCl-Umsätzen vor der Alterung verglichen. In Abbildung 2-14. sind die Ergebnisse der Alterung gezeigt. Die normalisierten Umsätze beziehen sich jeweils auf den Ce-Referenz-Katalysator vor und nach Alterung. Der HCl-Umsatz des Ce-Referenz-Katalysators war mit  $8,5 \pm 1,0\%$  vor Alterung und  $8,4 \pm 1,0\%$  nach Alterung als konstant anzusehen. Die Prozentangaben in Abbildung 2-14. geben die Reduktion des HCl-Umsatzes der Ce-Oxide durch die Alterung wieder.



**Abbildung 2-14.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  für die Zusammensetzungsgradienten der besten Dotierelemente E für  $Ce_{100}$  ( $E_xCe_{100-x}$  mit  $E = Si$  oder  $Nb$  und  $x = 5, 10,$  oder  $20$  Mol-%) vor Alterung (schwarze Säulen) und nach Alterung (rote Säulen). Die Prozentzahlen über den jeweiligen Säulenpaaren geben den Rückgang des HCl-Umsatzes an. Reaktionsbedingungen: Temperatur:  $430\text{ }^\circ\text{C}$ , Volumenstrom:  $25\text{ mL/min}$  ( $1:4:2:3$  HCl: $O_2$ :Ar: $N_2$ ), Einwaage:  $50\text{ mg}$  Kat. (Siebfraktion:  $100 - 200\text{ }\mu\text{m}$ ) +  $150\text{ mg}$  Spherglas (Siebfraktion:  $> 500\text{ }\mu\text{m}$ ); Alterung nach Methode B, Temperatur:  $430\text{ }^\circ\text{C}$ , Dauer:  $100\text{ h}$ .

Der HCl-Umsatz des undotierten, über Sol-Gel hergestellten Ce-Oxids, sank durch die Alterung um  $29\%$ . Vergleichbare Umsatzrückgänge zeigten die mit  $5\text{ Mol-\%}$  Si oder Nb dotierten Ce-Oxide. Ab einem Dotiergehalt von  $10\text{ Mol-\%}$  waren die Verluste an katalytischer Aktivität deutlich geringer. In Prozent betrug dieser Verlust  $22\%$  für  $Nb_{10}Si_{90}$ . Der beste Katalysator war  $Si_{10}Ce_{90}$  mit der geringsten Einbuße an HCl-Umsatz von nur  $17\%$ . Das  $Si_{10}Ce_{90}$  setzte nach der Alterung ebenfalls die größte Menge an HCl um, der  $X_N(\text{HCl})$  betrug  $2,9 \pm 0,5$ . Eine weitere Erhöhung des Si-Gehalts erbrachte keine Verbesserung von Stabilität oder Aktivität, vergleiche  $Si_{20}Ce_{80}$ .

Der optimale Dotiergehalt für Si und Nb lag jeweils bei  $10\text{ Mol-\%}$ . Bei geringeren Mengen an Si und Nb fand im Vergleich zum  $Ce_{100}$  keine Stabilisierung statt. Im Vergleich der beiden Dotierelemente hatte Si gegenüber Nb den höheren HCl-Umsatz.

#### 2.4.5 Generation 4: Si-Ce-Mischoxide

Die Stabilität und die katalytische Aktivität eines Ce-Oxides in der Deacon-Reaktion wurde durch die Dotierung mit 10 Mol-% Si verbessert. Der HCl-Umsatz des besten Katalysators aus den Untersuchungen in Abschnitt 2.4.4  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$  sollte durch diverse Dotierung mit jeweils 5 Mol-% weiter gesteigert werden. Der Dotiergehalt von 5 Mol-% wurde auf Grundlage der Ergebnisse, die in Abbildung 2-13. gezeigt sind, gewählt. Danach war ein Dotierelementgehalt von 5 Mol-% optimal. Als Dotierelemente wurden die folgenden 16 Elemente verwendet: Ca, Co, Er, Eu, Gd, La, Mg, Nb, Ni, Pr, Sc, Sm, Ta, Ti, Y und Zr.

Die dotierten Si-Ce Mischoxide wurden insgesamt 100 h im 10-fach-Parallel-Reaktor bei 430 °C mit Methode B gealtert. Nach 18 h und 100 h wurde die Alterung unterbrochen und der HCl-Umsatz mittels Massenspektrometer bestimmt. Der HCl-Umsatz des Ce-Referenz-Katalysators betrug nach 18 h  $8,8 \pm 0,3 \%$  und nach 100 h  $7,6 \pm 0,6 \%$ . Betrachtet man die RZA für diesen Katalysator nach 18 h und 100 h, jeweils  $0,6 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  und  $0,5 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$ , so sollte sich der Aktivitätsverlust aus der Gasanalyse mittels Massenspektrometer auf den Katalysator selbst beziehen und nicht auf die Alterung des Massenspektrometers.

In Tabelle 2-12. sind Hochdurchsatz-Ergebnisse nach 18 h und 100 h zusammengefasst, geordnet nach den besten Katalysatoren nach 100 h. Nach 18 h unter Reaktionsbedingungen besaßen die vier Dotierelemente Zr, Ta, Nb und Sc einen höheren HCl-Umsatz als das undotierte  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$ . Die Katalysatorstandzeit nach 100 h wurde jedoch nur durch die Zr-Dotierungen verbessert. Der prozentuale Verlust an katalytischer Aktivität zwischen 18 h und 100 h war aber für  $\text{Zr}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$  mit 8 % deutlich größer als für  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$  mit 3 %. Ebenfalls kaum einen Umsatzverlust zeigten die Dotierungen mit Ni, Mg und La.

Keine der Dotierungen steigerte signifikant die RZA (siehe Tabelle 2-12.) und die Katalysatorstandzeit verglichen mit  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$ . Der mittels Sol-Gel hergestellte Katalysator  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$  hatte eine dreimal höhere RZA als der Ce-Referenz-Katalysator von 1,7 zu  $0,6 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  (Eine detailliertere Diskussion kann Abschnitt 2.4.7 entnommen werden). Darauf wurde die kombinatorische Suche der Ce-basierten Katalysatoren abgebrochen.

Die kombinatorische Suche wird an den Sn- und Ti-basierten Materialien aus Ansatz 2 fortgesetzt, siehe hierzu Abschnitt 2.5.

**Tabelle 2-12.** Normalisierte HCl-Umsätze  $X_N$  der dotierten  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$ -Mischoxide nach 18 h und 100 h Deacon-Reaktion bei 430 °C.

Rang	Katalysator	$X_N(\text{HCl})$ nach 18 h	$X_N(\text{HCl})$ nach 100 h
1	$\text{Zr}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,97 \pm 0,23$	$2,73 \pm 0,28$
2	$\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$	$2,68 \pm 0,22$	$2,60 \pm 0,26$
3	$\text{Sc}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,73 \pm 0,12$	$2,50 \pm 0,20$
4	$\text{Ta}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,91 \pm 0,15$	$2,38 \pm 0,19$
5	$\text{Ti}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,55 \pm 0,09$	$2,37 \pm 0,25$
6	$\text{Nb}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,72 \pm 0,10$	$2,34 \pm 0,19$
7	$\text{Gd}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,35 \pm 0,17$	$2,10 \pm 0,22$
8	$\text{Sm}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,34 \pm 0,13$	$2,09 \pm 0,20$
9	$\text{Y}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,37 \pm 0,14$	$2,05 \pm 0,15$
10	$\text{Eu}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,24 \pm 0,20$	$2,04 \pm 0,22$
11	$\text{Er}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,28 \pm 0,08$	$1,88 \pm 0,16$
12	$\text{Ni}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$1,86 \pm 0,07$	$1,87 \pm 0,29$
13	$\text{Co}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,18 \pm 0,12$	$1,86 \pm 0,15$
14	$\text{Mg}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$1,87 \pm 0,07$	$1,84 \pm 0,16$
15	$\text{La}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$1,69 \pm 0,06$	$1,75 \pm 0,24$
16	$\text{Pr}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$2,06 \pm 0,09$	$1,64 \pm 0,13$
17	$\text{Ca}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$	$1,82 \pm 0,17$	$1,63 \pm 0,24$

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min ( $\text{HCl}:\text{O}_2:\text{Ar}:\text{N}_2$  1:4:2:3),  
 Einwaage: 50 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200  $\mu\text{m}$ ) + 150 mg Spherglas (Siebfraktion:  
 > 500  $\mu\text{m}$ ).

### 2.4.6 Charakterisierung der Zr-Ru-Co Mischoxide

#### Aktivitätsmessungen

Für einen Katalysator ist seine Standzeit ein wichtiges Kriterium. Um diese zu testen wurde die RZA für die beiden Oxide,  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  und  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$ , nach 1, 24 und 100 h bestimmt (siehe Tabelle 2-13.). Die  $\text{Cl}_2$ -Produktion war in den ersten 24 h Stunden bei beiden Katalysatoren konstant und fiel leicht in den darauf folgenden Stunden. Aus diesen Daten lässt sich schließen, dass sowohl  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  als auch  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  geeignete Katalysatoren für die Deacon-Reaktion sind.

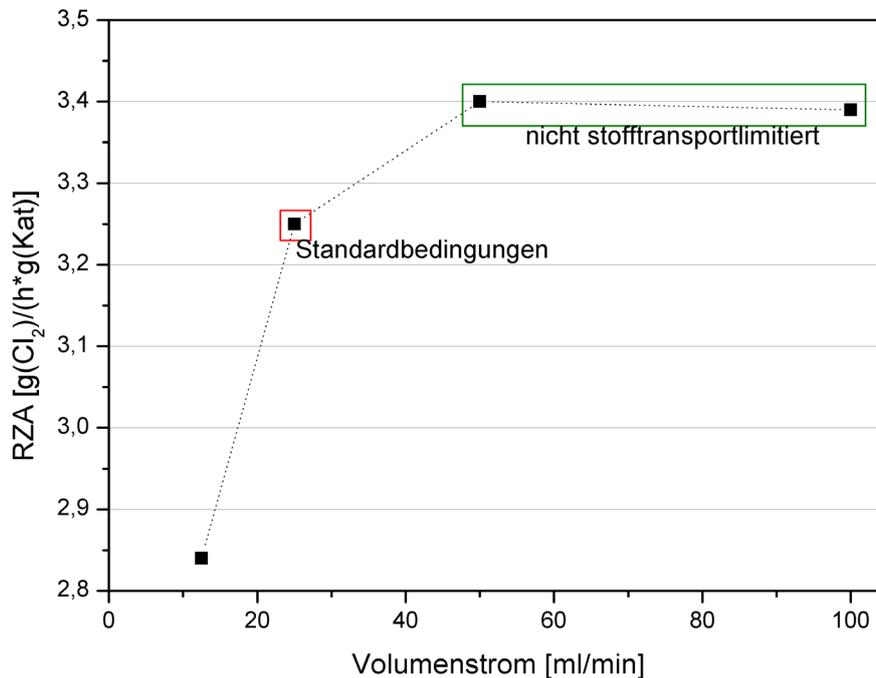
**Tabelle 2-13.** Zeitlicher Verlauf der RZA für dotierte Co-Mischoxide bei 350 °C.

Katalysator	1 h	24 h	100 h
$\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$	2,3	2,5	2,1
$\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$	3,3	3,4	3,0

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom 25 mL/min (1:2:7  $\text{HCl}:\text{O}_2:\text{N}_2$ ),  
Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200  $\mu\text{m}$ ) + 150 mg Quarzsand  
(Siebfraktion: 200 - 300  $\mu\text{m}$ ).

Eine heterogen katalysierte Reaktion wird in sieben Teilschritte unterteilt. Dazu gehören: (1) der Stoffübergang des Reaktanden aus dem Fluid durch eine Grenzschicht zur äußeren Oberfläche des Katalysators (Filmdiffusion), (2) die Diffusion des Reaktanden durch die Poren zur inneren Oberfläche des Katalysators (Porendiffusion), (3) die Adsorption am katalytisch aktiven Zentrum und (4) die Stoffumwandlung im adsorbierten Zustand. Die Schritte (5) bis (7) laufen in umgekehrter Reihenfolge zu den Schritten (1) bis (3) ab. Jeder dieser Prozesse kann geschwindigkeitsbestimmend sein. Für eine makrokinetische Untersuchung ist es wichtig, dass die katalytische Aktivität nicht vom Stoffübergang und nicht von der Porendiffusion limitiert wird. Ein einfacher Test zur Bestimmung der Stoffübergangslimitierung ist die Erhöhung der Flussrate bei konstanter Verweilzeit [163]. Tritt bei der Erhöhung oder Senkung der Flussrate keine Änderung des Stoffumsatzes ein, so ist die Reaktion nicht stoffübergangslimitiert. Ein solcher Test wurde für  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  durchgeführt. Eine gleichbleibende Verweilzeit wurde erreicht, indem das Verhältnis Flussrate zu Katalysatormasse inklusive Katalysatorbettverdünnung konstant gehalten wurde. Unter den Standardbedingungen (Volumenstrom: 25 mL/min und Katalysatoreinwaage: 37,5 mg + 150 mg Quarzsand) war die RZA von  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  durch den Stofftransport begrenzt (siehe Abbildung 2-15.). Um diese Begrenzung zu überwinden musste die Flussrate

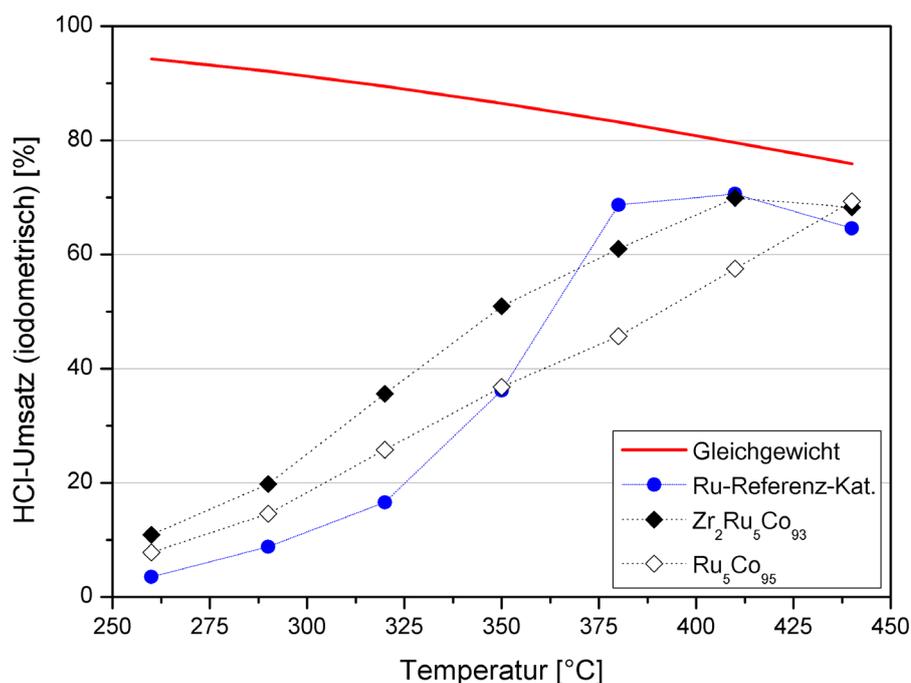
mindestens auf 50 mL/min erhöht werden und dementsprechend musste die Katalysatoreinwaage auf 75 mg plus 300 mg Quarzsand mit erhöht werden.



**Abbildung 2-15.** Bestimmung der Stoffübergangslimitierung bei 350 °C. Reaktionsbedingungen: (1) Volumenstrom: 12,5 mL/min, Einwaage: 18,8 mg Kat. + 75 mg Quarzsand. (2) Volumenstrom: 25 mL/min, Einwaage: 37,5 mg Kat. + 150 mg Quarzsand. (3) Volumenstrom: 50 mL/min, Einwaage: 75 mg Kat. + 300 mg Quarzsand. (4) Volumenstrom: 100 mL/min, Einwaage: 150 mg Kat. + 600 mg Quarzsand. Siebfraktionen für Kat. und Quarzsand jeweils 100 – 200 µm; Gaszusammensetzung 1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

Abbildung 2-16. zeigt die Zündkurven der beiden in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren Ru<sub>5</sub>Co<sub>95</sub> und Zr<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub> und des Ru-Referenz-Katalysators unter den für den Zr-Ru-Co-Katalysator optimierten Bedingungen. Beim Vergleich der katalytischen Aktivität der mittels Sol-Gel hergestellten Katalysatoren mit dem Ru-Referenz-Katalysatoren (Trägerkatalysator) muss generell die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Porenradienverteilungen beachtet werden. Bei den hier ausgewählten Proben war der Unterschied der spezifischen Oberflächen und Porenradienverteilung jedoch nicht Ausschlag gebend für die katalytische Aktivität (siehe Tabelle 2-14.). Die Rote Linie in Abbildung 2-16. markiert das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht, berechnet für eine Gaszusammensetzung von 1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> [14]. Vorwiegend bei Temperaturen unterhalb 350 °C waren die neuen (Zr)-Ru-Co Katalysatoren dem industriellen Standard überlegen. Der beste Katalysator Zr<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub> setzte bei 260, 290 und 320 °C die doppelte Menge HCl in Bezug auf den

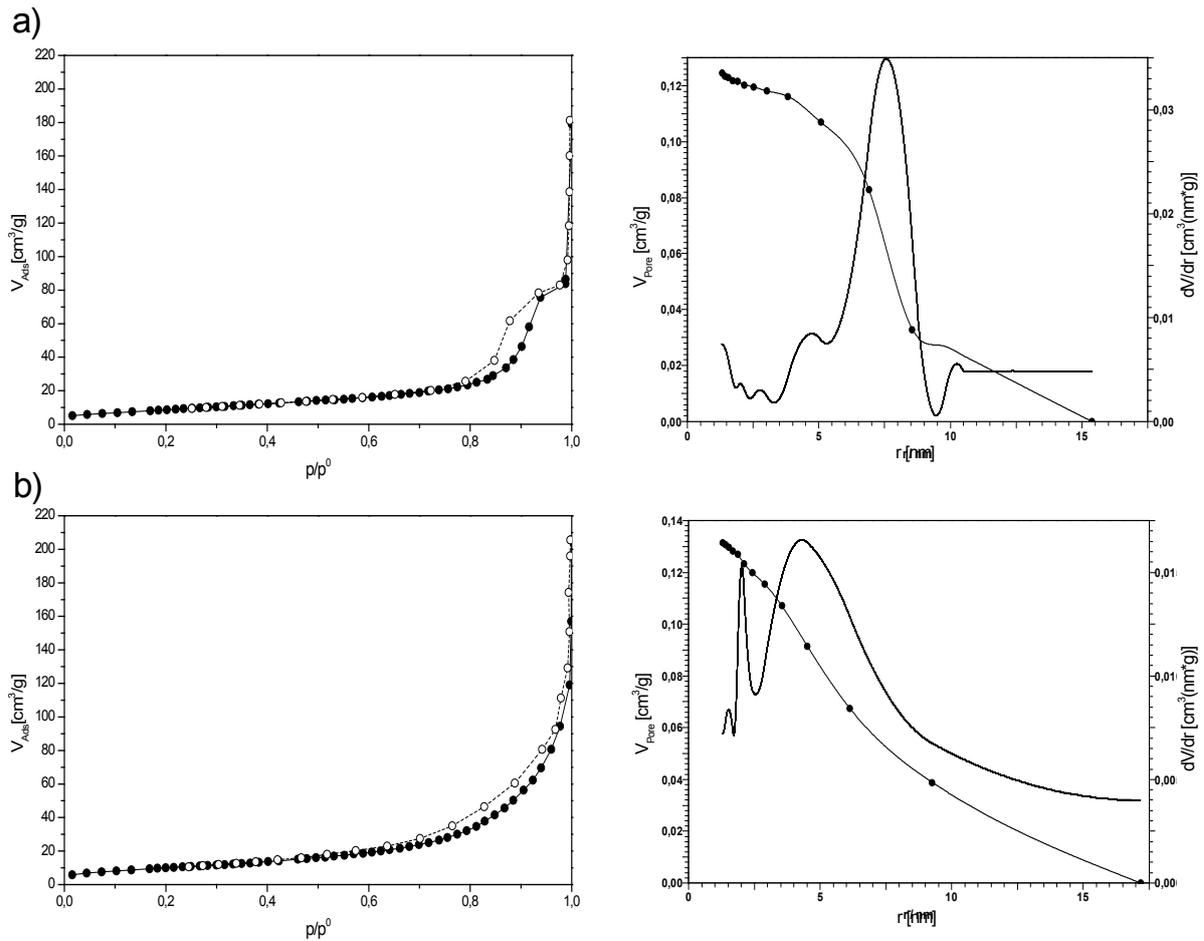
Ru-Referenz-Katalysator um. Die katalytische Aktivität dieser beiden Materialien näherte sich bei hohen Temperaturen an. Bemerkenswert waren die Unterschiede der Kurvensteigung: Während die Kurve von  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$  stetig in gleichen Schritten anstieg, erkannte man bei der Kurve des Ru-Referenz-Katalysators einen steilen Anstieg zwischen 320 und 360 °C.



**Abbildung 2-16.** Vergleich der HCl-Umsätze von  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  und des Ru-Referenz-Katalysators. Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 50 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), Einwaage: 75 mg Kat. 300 mg Quarzsand (Siebfraktionen jeweils 100 - 200  $\mu\text{m}$ ).

## N<sub>2</sub>-Sorption

Für eine detailliertere Beschreibung der Oxide wurden die N<sub>2</sub>-Physisorption und die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie angewendet. Mittels dieser Techniken kann der Einfluss der jeweiligen Dotierungen auf die Materialeigenschaften der Oxide bestimmt werden. Dabei sind die Unterschiede nach Synthese und nach 100 h Deacon-Reaktion von besonderem Interesse. Alle in diesem Abschnitt diskutierten Oxide wurden über die Propionat-Route hergestellt. Es wurde zusätzlich eine Probe  $\text{Co}_{100}$  über die Propionat-Route präpariert.



**Abbildung 2-17.** Adsorptions- und Desorptionsisothermen (links) mit den resultierenden Porenradienverteilungen (rechts), berechnet mit der BJH-Methode für a)  $\text{Co}_{100}$  und b)  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$ .

**Tabelle 2-14.** Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung für  $\text{Co}_{100}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Co}_{98}$ ,  $\text{Ru}_5\text{Co}_{95}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  und des Ru-Referenz-Katalysators.

Katalysator	BET-Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g}$	häufigster Porenradius in nm	mittlerer Porenradius nm
$\text{Co}_{100}$	33	7,5	7,6
$\text{Ru}_5\text{Co}_{95}(\text{A})$	28	7,9	2,1
$\text{Ru}_5\text{Co}_{95}(\text{B})$	19	10,0	2,0
$\text{Zr}_2\text{Co}_{98}$	56	3,2	2,5
$\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}(\text{A})$	37	6,8	2,0
$\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}(\text{B})$	32	6,2	2,1
Ru-Referenz-Kat.	32	6,7	4,9

Porenradius bestimmt nach der BJH-Methode

In Tabelle 2-14. sind die Ergebnisse der BET-Oberflächenbestimmung zusammengefasst. Alle mittels Sol-Gel hergestellten Proben hatten lediglich kleine spezifische Oberflächen wie z. B. Co<sub>100</sub> mit 33 m<sup>2</sup>/g. Diese kleinen spezifischen Oberflächen sind untypisch für Sol-Gel-Materialien. Der Grund ist sehr wahrscheinlich der angewendete Syntheseweg mit Cobaltpropionat als Vorstufe in Verbindung mit einer thermischen Behandlung bei 400 °C. So beschreibt ebenfalls *STICHER* in seiner Dissertation eine geringe spezifische Oberfläche von 61 m<sup>2</sup>/g für Co<sub>100</sub>, das mit Cobaltpropionat hergestellt wurde, jedoch bei einer Kalzinierungstemperatur von nur 300 °C [164].

In der heterogenen Katalyse ist die spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung des Festkörpers eine wichtige Determinante. Die Isothermen und die Porenradienverteilungskurven von Co<sub>100</sub> und Zr<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub> sind stellvertretend für alle Co-basierten Materialien nach Synthese gezeigt. Die Hysterese der Adsorptions- und Desorptionsisotherme lässt auf ein mesoporöses Material schließen. Für Zr<sub>2</sub>Ru<sub>5</sub>Co<sub>93</sub> war die Hysterese deutlich schwächer ausgeprägt. Die Porenradienverteilung hatte sich durch die Dotierelemente zu kleineren Porenradien hin verschoben.

Auf eine Charakterisierung der Probenoberfläche nach Katalyse musste verzichtet werden. Durch die Reaktion der Co-Oxide mit HCl und Cl<sub>2</sub> kam es zur Bildung von CoCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (siehe Abbildung 2-19.). Während der Probenvorbehandlung im Hochvakuum bei 200 °C hätte sich diese Verbindung verflüchtigen können. Die dann ermittelten Ergebnisse hätten nur noch unzureichend die Veränderungen der Oberfläche während der Deacon-Reaktion beschrieben.

### Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

Bei der Beugung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung an Co-haltigen Proben kam es zur starken Fluoreszenzstrahlung. Um diese Fluoreszenzstrahlung heraus zu filtern, wurden die Detektoreinstellungen des Diffraktometers modifiziert. Die Gitterparameter und Kristallitdurchmesser nach Lorentz ( $D_{\text{Kristallit}}$ ), die mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt wurden, sind in Tabelle 2-15. aufgelistet.

In allen Proben nach Synthese war der Spinell Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 69374) mit [111]-Textur die dominierende kristalline Phase (siehe Abbildung 2-18.). In den Diffraktogrammen der mit Ru- oder Zr-dotierten Co-Oxide nach Synthese kann neben dem Spinell keine weitere kristalline Phase identifiziert werden. Das Einbringen von Ru oder Zr beeinflusste sowohl die Gitterkonstante  $a$  als auch die Kristallitgröße ( $D_{\text{Kristallit}}$ ) des Spinells. Zr reduzierte die

Kristallitgröße um 45,5 % von 33 nm auf 18 nm und führte zu einer Abnahme des Gitterparameters  $a$ . Hingegen bewirkte die Dotierung des Co-Oxides mit Ru ein deutliches Kristallitwachstum auf 60 nm und eine Aufweitung der Elementarzelle. Die Vergrößerung der Gitterkonstanten  $a$  von 8,079(1) Å auf 8,083(1) Å kann mit der Einlagerung von  $\text{Ru}^{3+}$  auf die Oktaederplätze im Spinell erklärt werden [165]. Das  $\text{Ru}^{3+}$  stammt aus dem in der Synthese verwendeten Ru(III)chlorid. Die Gitterkonstanten von Ru-Co-Spinellen in der Literatur von 8,138 Å für  $\text{Co}_{2,6}\text{Ru}_{0,4}\text{O}_4$  und von 8,344 Å für  $\text{Co}_2\text{RuO}_4$  sind deutlich größer als die Gitterkonstante von 8,083 Å für  $\text{Ru}_5\text{Co}_9$  [165]. Demzufolge sollte der Anteil an Ru im Spinellgitter gering sein.

Im Diffraktogramm von  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_9$  findet man eine zusätzliche tetragonale  $\text{RuO}_2$ -Phase. Allerdings sind die Gitterkonstanten  $a$  der Spinelle für  $\text{Ru}_5\text{Co}_9$  und  $\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_9$  mit 8,083 Å gleich. Dementsprechend sollte in beiden Spinellen dieselbe Menge Ru eingebaut sein. In der Probe  $\text{Ru}_5\text{Co}_9$  sollte daher ein Großteil des Ru als amorphes Oxid vorliegen. Der Promotereffekt der Zr-Dotierung kann infolgedessen auf die Bildung von kristallinem  $\text{RuO}_2$  mit Rutilstruktur aus amorphen  $\text{RuO}_2$  zurückgeführt werden.

**Tabelle 2-15.** Zusammenfassung der Rietveld-Verfeinerung für Co-Spinelle nach der Synthese und nach der Deacon-Reaktion.

Katalysator	nach Synthese		nach Deacon-Reaktion		
	$a$ in Å	$D_{\text{Kristallit}}$ in nm	Anteil $\text{Co}_3\text{O}_4$	$a$ in Å	$D_{\text{Kristallit}}$ in nm
$\text{Co}_{100}$	8,079(1)	33(1)	15%	8,085(1)	61(3)
$\text{Zr}_2\text{Co}_9$	8,076(2)	18(1)	< 1%		
$\text{Ru}_5\text{Co}_9$	8,083(1)	60(2)	8%	8,089(1)	54(3)
$\text{Zr}_2\text{Ru}_5\text{Co}_9$	8,083(1)	53(2)	10%	8,091(1)	56(7)

Nach der Deacon-Reaktion wurde ein großer Anteil des Co-Spinells in  $\text{CoCl}_2$  umgewandelt. Das Chlorid konnte in allen Diffraktogrammen als  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  nachgewiesen werden. Der mit Zr-dotierte Spinell wurde fast vollständig chloriert. Bei den weiteren Materialien wurden zwischen 75 % bis 82 % des Co-Oxids chloriert. Die Gitterkonstante  $a$  hat sich bei allen Spinellen etwa um denselben Betrag aufgeweitet. Während sich die Kristallitgröße des undotierten Spinells verdoppelt, verändern sich die Kristallitgrößen der dotierten Spinelle kaum. Demnach wird durch die Dotierung mit Ru die Stabilität des Spinellgitters verbessert.

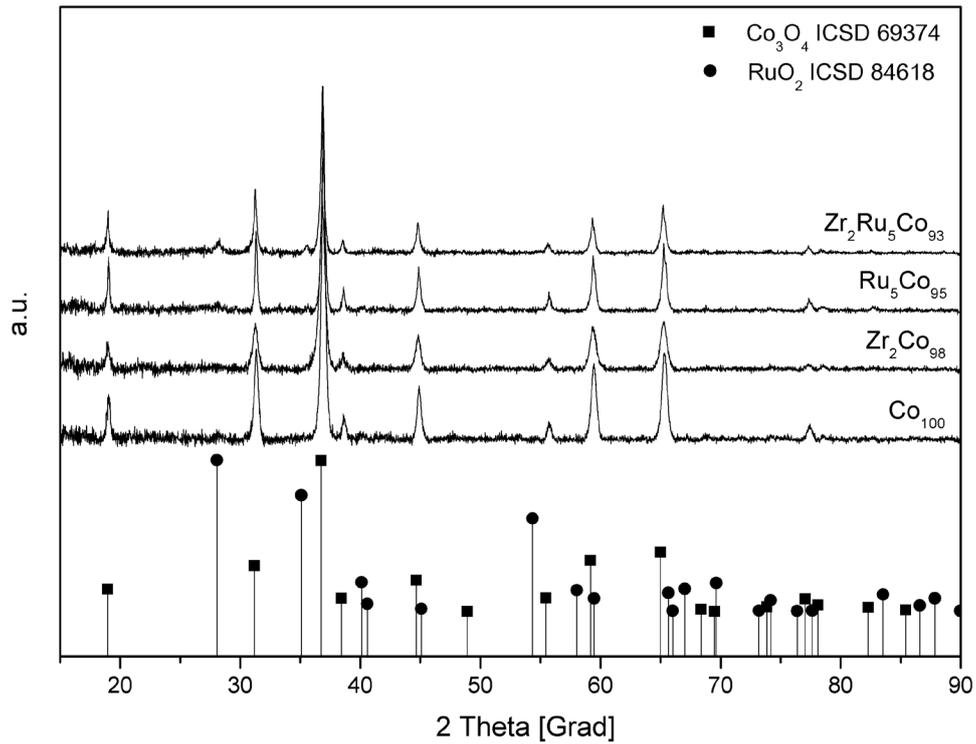


Abbildung 2-18. Diffraktogramme der Co-Oxide nach Synthese

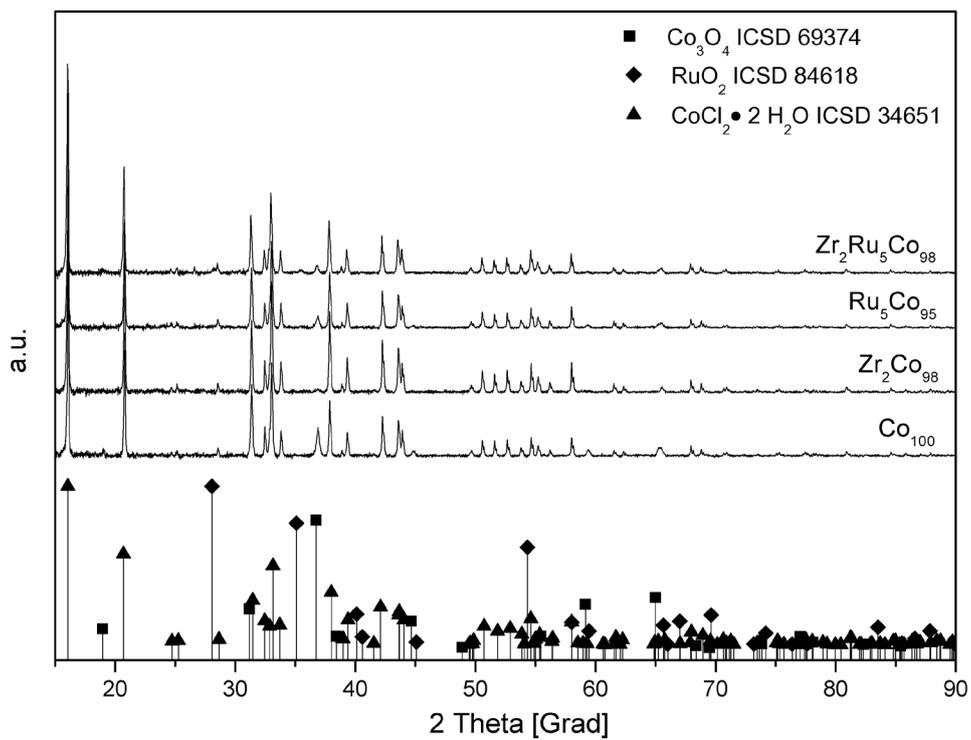


Abbildung 2-19. Diffraktogramme der Co-Oxide nach Deacon-Reaktion

### 2.4.7 Charakterisierung Zr-Si-Ce-Mischoxide

Während der Entwicklung der Ce-basierten Katalysatoren zeigte sich ein deutlicher Unterschied in der katalytischen Aktivität zwischen den Sol-Gel-Materialien und dem Ce-Referenz-Katalysator. Das undotierte Ce<sub>100</sub> hatte die 2,5-fache RZA im Vergleich zum Ce-Referenz-Katalysator (siehe Tabelle 2-16.). Durch die Dotierung mit Si und Zr konnte die Stabilität und Aktivität gesteigert werden.

Im Folgenden sollen die in der heterogenen Katalyse wichtigen Eigenschaften wie spezifische Oberfläche, Porenradienverteilung und Kristallinität im Hinblick auf die RZA diskutiert werden. Tabelle 2-16. enthält eine Übersicht der oben angesprochenen Eigenschaften für die besten drei Katalysatoren und für Ce-Referenz-Katalysator.

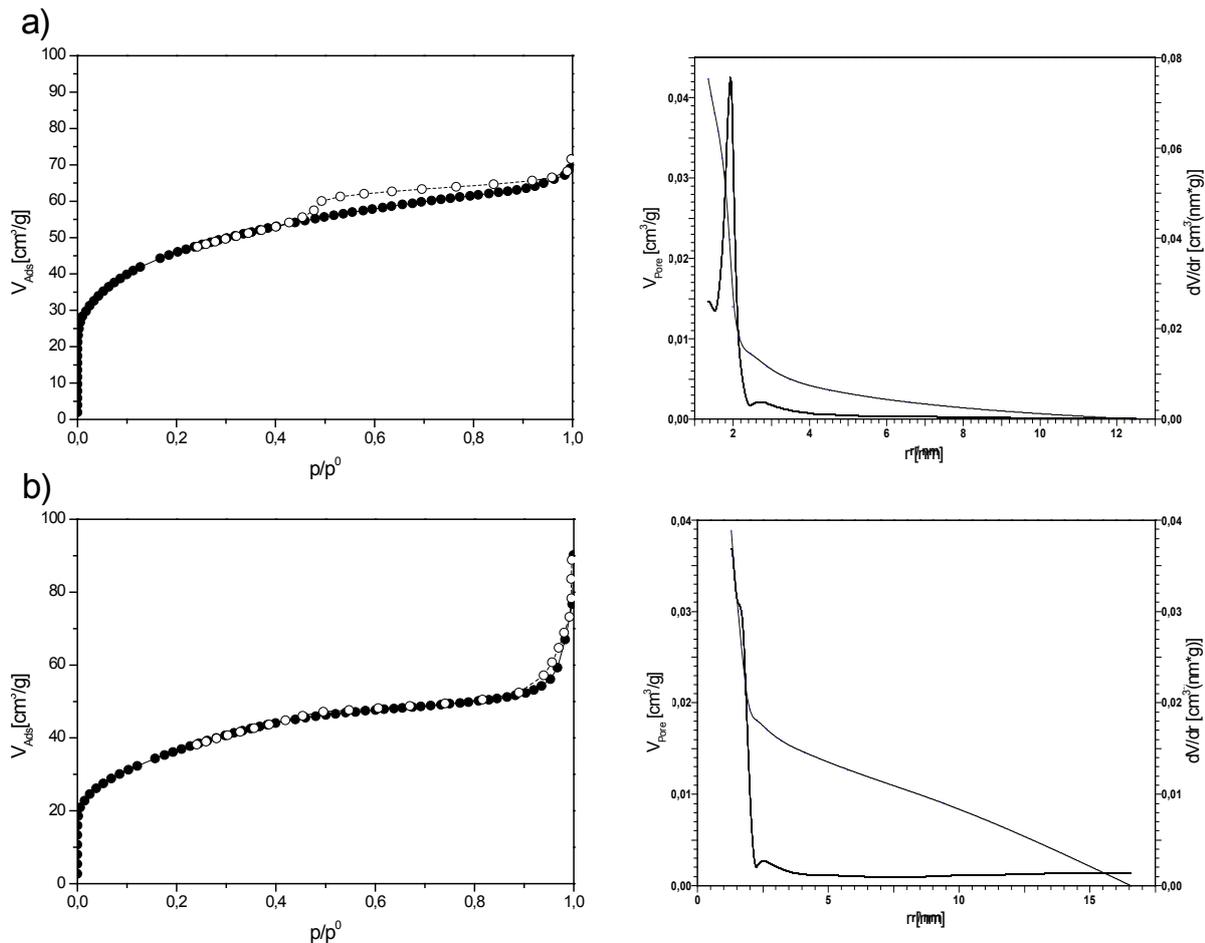
**Tabelle 2-16.** Zusammenfassung: RZA, BET-Oberfläche, Porenradienverteilung und Rietveld-Verfeinerung für die Ce-Katalysatoren.

	RZA <sup>a</sup> in g(Cl <sub>2</sub> )/(h*g(Kat.))	N <sub>2</sub> -Sorption			PXRD	
		BET- Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	mittlerer Porenradius <sup>b</sup> in nm	häufigster Porenradius <sup>b</sup> in nm	<i>a</i> in Å	D <sub>Kristallit</sub> in nm
Ce <sub>100</sub>	1,5	162	1,9	1,9	5,407(1)	11(1)
Si <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub>	1,7	77	2,3	1,9	5,408(1)	10(1)
Zr <sub>5</sub> Si <sub>10</sub> Ce <sub>85</sub>	1,8	130	2,0	1,3	5,411(1)	13(1)
Ce-Referenz- Katalysator	0,6	169	12,0	10,9	---	---

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Temperatur: 430 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:4:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 50 mg Kat. (Siebfraktion: 100 – 200 µm) + 150 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 – 300 µm).

<sup>b</sup> Porenradienbestimmung mit der BJH-Methode.

Nach der aktuellen IUPAC-Definition liegen die Maxima der Porenradienverteilungen der mittels Sol-Gel hergestellten Oxide mit etwa 2 nm an der Grenze zwischen meso- und mikroporösen Materialien. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme des Ce<sub>100</sub> zeigten aber eine Hysterese, die typisch für mesoporöse Materialien ist (siehe Abbildung 2-20.). Bei den beiden dotierten Ce-Mischoxiden ist diese Hysterese hingegen nicht stark ausgeprägt. Jedoch lässt sich mit Messung der N<sub>2</sub>-Sorption im flüssigen N<sub>2</sub> nicht abschließend klären, ob es sich um ein meso- oder mikroporöses Material handelt [166].



**Abbildung 2-20.** Adsorptions- und Desorptionsisotherme (links) mit den resultierenden Porenradienverteilungen (rechts), berechnet mit der BJH-Methode für a)  $Ce_{100}$  und b)  $Zr_5Si_{10}Ce_{85}$ .

Der deutliche Unterschied in der katalytischen Aktivität, zwischen den Sol-Gel-Materialien und dem mittels Imprägnierung hergestellten Ce-Referenz-Katalysator, kann nicht durch unterschiedliche spezifische Oberflächen erklärt werden (siehe Tabelle 2-16.). Gleichwohl hängt häufig die katalytische Aktivität der Ce-Materialien stark von deren Sauerstoffspeicherkapazitäten ab. Nach einer Studie von *MAMONTOV et al.* hängt die Sauerstoffspeicherkapazität von  $CeO_2$  nicht von dessen spezifischer Oberfläche ab. Sie beobachteten vielmehr einen Zusammenhang zwischen der Anzahl an Sauerstoffdefekten im Kristallgitter des  $CeO_2$  und dessen Sauerstoffspeicherkapazität [167]. Daneben kann die Sauerstoffspeicherkapazität durch die Art der Probenpräparation beeinflusst werden [168]. Nach den Ergebnissen in dieser Arbeit ist folglich die Sol-Gel-Synthese gegenüber der Imprägnierung bei der Präparation von  $CeO_2$ -Katalysatoren im Vorteil.

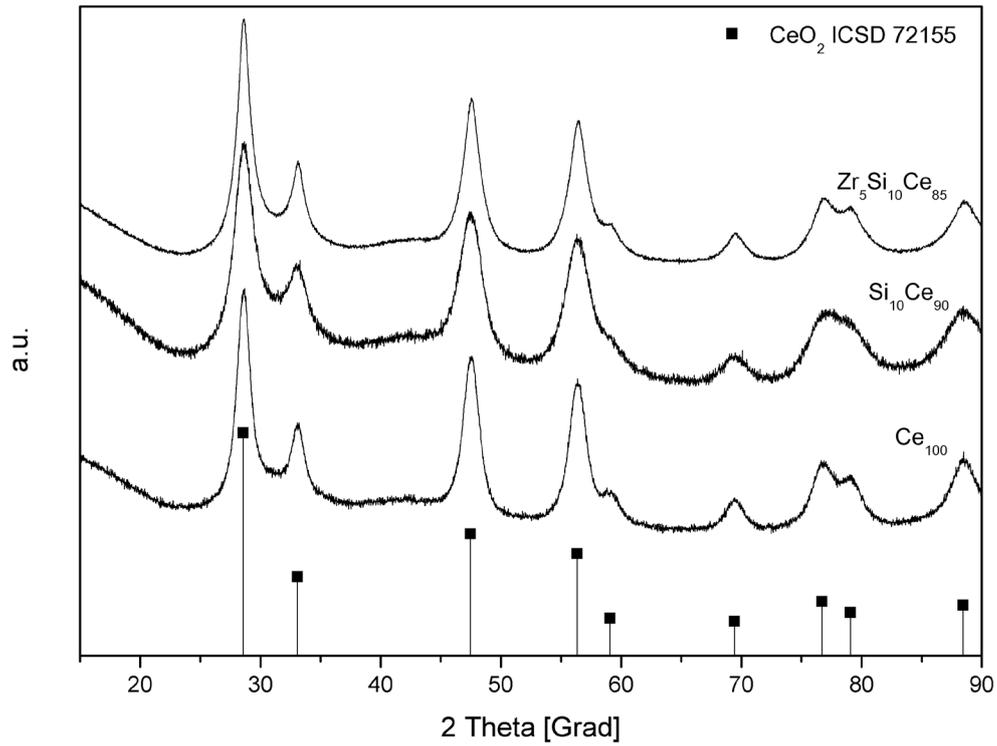
Durch die Dotierung von  $Ce_{100}$  mit 10 Mol-% Si konnte die RZA von 1,5 g( $Cl_2$ )/(h\*g(Kat.)) auf 1,7 g( $Cl_2$ )/(h\*g(Kat.)) gesteigert werden. Demgegenüber hatte sich die BET-Oberfläche von 162 m<sup>2</sup>/g auf 77 m<sup>2</sup>/g fast halbiert. Infolgedessen besteht auch hier kein Zusammenhang

zwischen spezifischer Oberfläche und katalytischer Aktivität der Katalysatoren. Allerdings berichten *REDDY* und *KHAN* sowie *ROCCHINI et al.* von einer höheren Sauerstoffspeicherkapazität für  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Oxide}$  gegenüber  $\text{CeO}_2$  [169;170].

In den Diffraktogrammen von  $\text{Ce}_{100}$  und  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$  kann neben der  $\text{CeO}_2$ -Phase (ICSD: 72155) keine weitere kristalline Phase entdeckt werden (siehe Abbildung 2-21.). Weiter wurden mittels Rietveld-Verfeinerung die Gitterparameter  $a$  der kubischen  $\text{CeO}_2$ -Phasen bestimmt. Aufgrund der marginalen Änderung des Gitterparameters  $a$  von 5,407(1) für  $\text{Ce}_{100}$  auf 5,408(1) für  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$  kann der Einbau von  $\text{Si}^{4+}$  in das  $\text{CeO}_2$ -Kristallgitter ausgeschlossen werden, übereinstimmend mit den Ergebnissen *REDDY* und *KHAN*. Sie fanden ebenfalls keine Hinweise für den Einbau von  $\text{Si}^{4+}$  in das Kristallgitter von  $\text{CeO}_2$  [169]. Aber mit hochauflösender Elektronenmikroskopie konnten sie amorphes  $\text{SiO}_2$  nachweisen. Weiter hat nach Überzeugung von *ROCCHINI et al.* das  $\text{SiO}_2$  jedoch einen vergleichbaren Effekt wie  $\text{ZrO}_2$  auf  $\text{CeO}_2$  und stabilisiert besonders unter reduzierender Atmosphäre das  $\text{CeO}_2$  [170].

Der Katalysator  $\text{Zr}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$  hatte die höchste RZA mit 1,8  $\text{g}(\text{Cl}_2)/(\text{h}*\text{g}(\text{Kat.}))$ . Die Steigerung der RZA um 0,1  $\text{g}(\text{Cl}_2)/(\text{h}*\text{g}(\text{Kat.}))$  steht in keinem Verhältnis zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche von 77  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$ ) auf 130  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $\text{Zr}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$ ). Bekanntlich haben  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Oxide}$  sehr gute Sauerstoffkapazitäten, die die Steigerung der  $\text{Cl}_2$ -Ausbeute begründet. Das optimale Verhältnis von  $\text{ZrO}_2$  zu  $\text{CeO}_2$  für Sol-Gel Materialien im Hinblick auf die höchste Sauerstoffkapazität liegt nach *ROSSIGNOL et al.* in Abhängigkeit von den Metallvorstufen zwischen 2:98 bis 25:75 [168].

In dem Diffraktogramm von  $\text{Zr}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$  kann nur eine gitterverzerrte kubische  $\text{CeO}_2$ -Phase (ICSD: 72155) identifiziert werden (siehe Abbildung 2-21.). In der Literatur wird häufig von einer Abnahme der Gitterkonstante  $a$  des  $\text{CeO}_2$  durch die Dotierung mit Zr berichtet. In dieser Arbeit wurde allerdings eine leichte Aufweitung durch die Zr-Dotierung gefunden.



**Abbildung 2-21.** Pulver-Röntgen-Diffraktogramme der Oxide  $\text{Ce}_{100}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{Ce}_{90}$  und  $\text{Zr}_5\text{Si}_{10}\text{Ce}_{85}$  nach Synthese.

## 2.5 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen an Ti- und Sn-Mischoxiden (Ansatz 2)

### 2.5.1 Generation 1: Ti, Sn- und Ru-Sn-Mischoxide

In diesem Kapitel wird die kombinatorische Suche nach neuen Deacon-Katalysatoren, basierend auf dotierte Ti-, Sn- und Ru-Sn-Mischoxide (vergleiche Ansatz 2), mittels ecIRT im Temperaturbereich von 350 bis 400 °C fortgesetzt. Wie in Abschnitt 2.1. erläutert, wurden diese Oxide aufgrund der Rutil-Kristallstruktur ausgewählt. Die Ti-, Sn- und Ru-Sn-Mischoxide erfüllen zudem die weiteren geforderten Bedingungen, wie z. B. niedrige Toxizität und Synthesewege, die für den Hochdurchsatz geeignet sind. In Tabelle 2-17. sind die Ergebnisse der ecIRT-Untersuchungen bei 350 bzw. 360 °C zusammengefasst.

**Tabelle 2-17.** Zusammenfassung der ecIRT-Ergebnisse für dotierte Ti-, Sn- und Ru-Sn-Mischoxide.

Material	Zusammensetzung/Dotierelemente	Hits
$E_{10}Ti_{90}$	E = Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb, Bi, Te, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd	siehe Tabelle 2-18.
$E_xSn_{100-x}$	x = 2 Mol-% bzw. 10 Mol-% mit E = Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sb, Bi, Te, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd	siehe Tabelle 2-18.
$E_xRu_{10}Sn_{90-x}$	x = 2 Mol-% bzw. 10 Mol-% mit E = Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sb, Bi, Te, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd	Seltenerden-Dotierung
$Sb_xSn_{100-x}$	x = 2 Mol-% bis 20 Mol-% in 2 Mol-%-Schritten	kein Treffer
$Sb_xRu_ySn_{100-x-y}$	x = 2 Mol-% bis 20 Mol-% in 2 Mol-%-Schritten y = 10 Mol-% bis 20 Mol-% in 2 Mol-%-Schritten	$Sb_2Ru_{16}Sn_{82}$
$Ti_xRu_{15}Sn_{85-x}$	x = 5 Mol-% bis 85 Mol-% in 5 Mol-%-Schritten	$Ti_5Ru_{15}Sn_{80}$

Die unterschiedlichen Effekte der Bulk-Chlorierung auf die ecIRT-Messungen wurden in Kapitel 2.4 erläutert. Vor allem die Differenzierung zwischen der Wärmetönung der Bulk-Chlorierung und der Wärmetönung der HCl-Oxidation war dabei schwierig. Auch die Veränderung des Emissionsgrades durch die Bildung von Metallchloriden erschwerte die Analyse. Im folgenden Abschnitt sollen diese Veränderungen im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Reaktionsmechanismen diskutiert werden.

In Tabelle 2-18. sind die  $\Delta T$ -Werte aus den ecIRT-Experimenten und die HCl-Umsätze aus den konventionellen Experimenten für ausgewählte Mischoxide zusammengefasst. Bei den Cu- und Mn-dotierten Oxiden wurden hohe  $\Delta T$ -Werte und niedrige HCl-Umsätze gemessen. Im Gegensatz dazu werden bei den Ru-dotierten Oxiden niedrige  $\Delta T$ -Werte und hohe HCl-Umsätze festgestellt. Die Ursache hierfür ist mittels der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen für Cu- bzw. Mn-Oxide und Ru-Oxide zu erklären.

**Tabelle 2-18.** Gegenüberstellung der  $\Delta T$ -Werte (ecIRT) und der normalisierten HCl-Umsätze  $X_N$  (Strömungsrohr) für dotierte Ti- und Sn-Oxide.

		ecIRT <sup>a</sup> ( $\Delta T$ in °C)	Strömungsrohr $X_N$ <sup>b</sup>
dotierte TiO <sub>x</sub>	Mn <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub>	5,5	0,08 ± 0,03
	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub>	4,8	0,34 ± 0,06
	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub>	0,3	0,72 ± 0,02
dotierte SnO <sub>x</sub>	Mn <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub>	2,6	0,00
	Ru <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub>	1,1	1,97 ± 0,01
	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub>	0,8	0,08 ± 0,03

<sup>a</sup> ecIRT: Temperatur: 360 °C, Volumenstrom: 50 mL/min, (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>);

<sup>b</sup> Strömungsrohr: Temperatur: 350 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>); Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200 µm) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 - 300 µm).

Für CuO determinieren *AMRUTE et al.* in der Deacon-Reaktion einen dominierenden Mars-van-Krevelen-Mechanismus, gemischt mit einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, dessen Anteil während der Reaktion zunimmt [38]. Eine Folge aus dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ist die Bulk-Chlorierung des Oxides [38]. Dieses Verhalten wurde ebenfalls von derselben Gruppe für MnO<sub>2</sub> nachgewiesen [19]. Folglich kann man im Falle der Cu- und Mn-dotierten Oxide die hohen  $\Delta T$ -Werte, wie bereits in Kapitel 2.4

beschrieben, auf die Bulk-Chlorierung zurückführen. Jedoch ist die Bulk-Chlorierung nicht direkt an die  $\text{Cl}_2$ -Freisetzung gekoppelt und somit nicht entscheidend für die katalytische Aktivität für die HCl-Oxidation. Dies wird durch den Vergleich der Cu-Dotierung mit der Mn-Dotierung der nochmals deutlich. Der  $\Delta T$ -Wert für  $\text{Mn}_{10}\text{Ti}_{90}$  betrug  $5,5\text{ °C}$ , das Oxid hatte aber nur einen  $X_{\text{N}}(\text{HCl})$  von  $0,08 \pm 0,03$ . Für  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  betrug hingegen der  $X_{\text{N}}(\text{HCl})$   $0,34 \pm 0,06$  bei einem  $\Delta T$ -Wert von  $4,8\text{ °C}$ . Die Cu- oder Mn-haltigen Sn-Oxide verhielten sich ähnlich wie die dotierten Ti-Oxide.

Dementsprechend ist der  $\Delta T$ -Wert nicht aussagekräftig über die katalytische Aktivität für die HCl-Oxidation eines Materials, wenn die HCl-Oxidation nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus abläuft.

Die HCl-Oxidation von  $\text{RuO}_2$  läuft nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab. Darüber besteht Einigkeit in der Literatur. Bei diesem kommt es nicht - wie im Fall des Mars-van-Krevelen-Mechanismus - zu einer Bulk-Chlorierung des Katalysators, sondern es findet nur eine partielle Chlorierung der Oberfläche statt. Nach Untersuchungen von *ZWEIDINGER et al.* werden die ungesättigten Sauerstoffbrücken auf der Oberfläche gegen Chloratome ausgetauscht [171]. Dieser Sauerstoff-Chlor-Austausch ist nicht vollständig und hängt von den Reaktionsbedingungen ab [43]. Dieses Verhalten von  $\text{RuO}_2$  konnte ebenfalls in ecIRT-Experimenten beobachtet werden, wenn die beiden Gasmischungen 1:9 HCl: $\text{N}_2$  und 1:2:7 HCl: $\text{O}_2$ : $\text{N}_2$  zudosiert wurden (siehe Abbildung 2-8.). Während bei Abwesenheit von  $\text{O}_2$  ein  $\Delta T$ -Wert von  $0\text{ °C}$  gemessen wurde, so war der  $\Delta T$ -Wert bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$   $1\text{ °C}$ . Ebenfalls hatte sich der Emissionsgrad von  $\text{RuO}_2$  nach der Reaktion nicht verändert. Die ausgebliebene Verschiebung des Emissionsgrades ist ein Hinweis für eine nur geringe Chlorierung der  $\text{RuO}_2$ -Oberfläche während der Messung.

Dementsprechend findet man für  $\text{Ru}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{90}$  bessere Übereinstimmung zwischen den ecIRT- und den Strömungsrohrexperimenten (siehe Tabelle 2-18.).  $\text{Ru}_{10}\text{Ti}_{90}$  hatte einen  $X_{\text{N}}(\text{HCl})$  von  $0,72 \pm 0,02$  und einen  $\Delta T$ -Wert von  $0,3\text{ °C}$ . Der  $X_{\text{N}}(\text{HCl})$  und  $\Delta T$ -Wert für das deutlich katalytisch aktivere  $\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{90}$  betragen  $1,97 \pm 0,01$  und  $1,1\text{ °C}$ .

Die höchsten HCl-Umsätze werden bei der Imprägnation von  $\text{RuO}_2$  auf Träger mit Rutilstruktur erzielt [39]. Die Phasenanalyse von  $\text{Ru}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{90}$  zeigt, dass der positive Effekt der Rutilstruktur auch auf über Sol-Gel hergestellte Katalysatoren übertragen werden kann. Das Oxid mit dem höchsten HCl-Umsatz  $\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{90}$  in dieser Versuchsreihe

besteht aus 13 %  $\text{RuO}_2$  und 87 %  $\text{SnO}_2$ (Cassiterit). Demgegenüber setzt sich  $\text{Ru}_{10}\text{Ti}_{90}$  aus 8 %  $\text{RuO}_2$  32 %  $\text{TiO}_2$ (Rutil) und 60 %  $\text{TiO}_2$ (Anatas) zusammen (siehe Abbildung 2-22. und Abbildung 2-23.).

Für den Fortgang der kombinatorischen Suche wurde allerdings  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  ausgewählt, denn das Oxid hat die höchste katalytische Aktivität unter den edelmetallfreien Katalysatoren in diesem Abschnitt. Das hohe Potenzial dieser Verbindung zeigt der Vergleich mit  $\text{Ru}_{10}\text{Ti}_{90}$ . Die HCl-Umsätze von  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Ru}_{10}\text{Ti}_{90}$  unterscheiden sich nur um den Faktor 2. In der Literatur hingegen werden drastisch größere Unterschiede zwischen den katalytischen Aktivitäten von reinem  $\text{CuO}$  und reinem  $\text{RuO}_2$  berichtet [38].

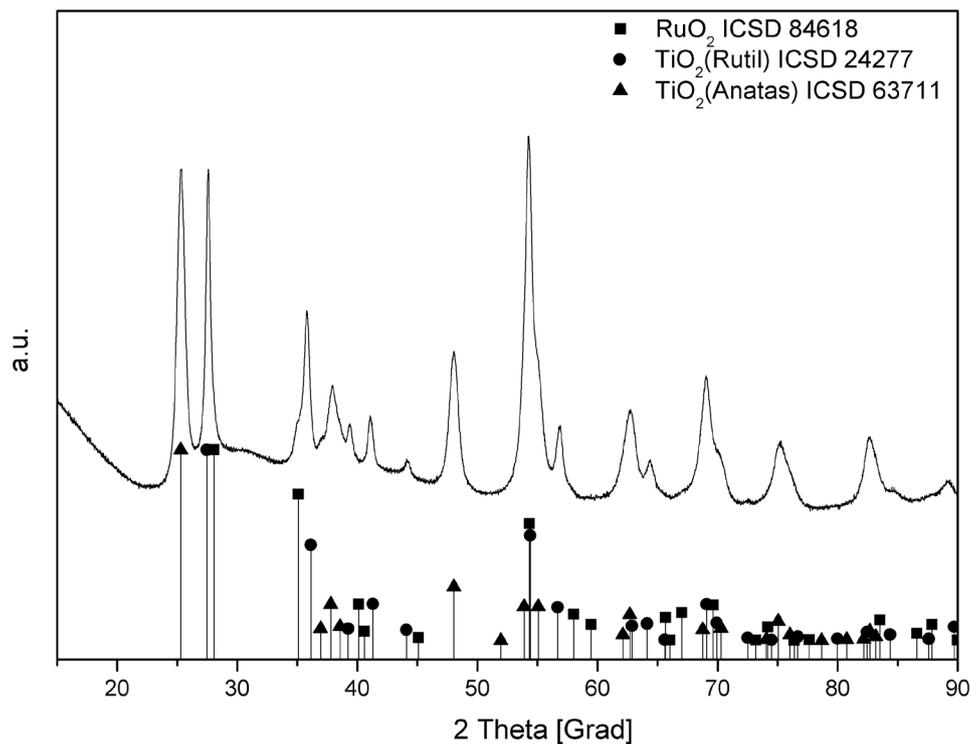


Abbildung 2-22. Diffraktogramm von  $\text{Ru}_{10}\text{Ti}_{90}$  nach Synthese.

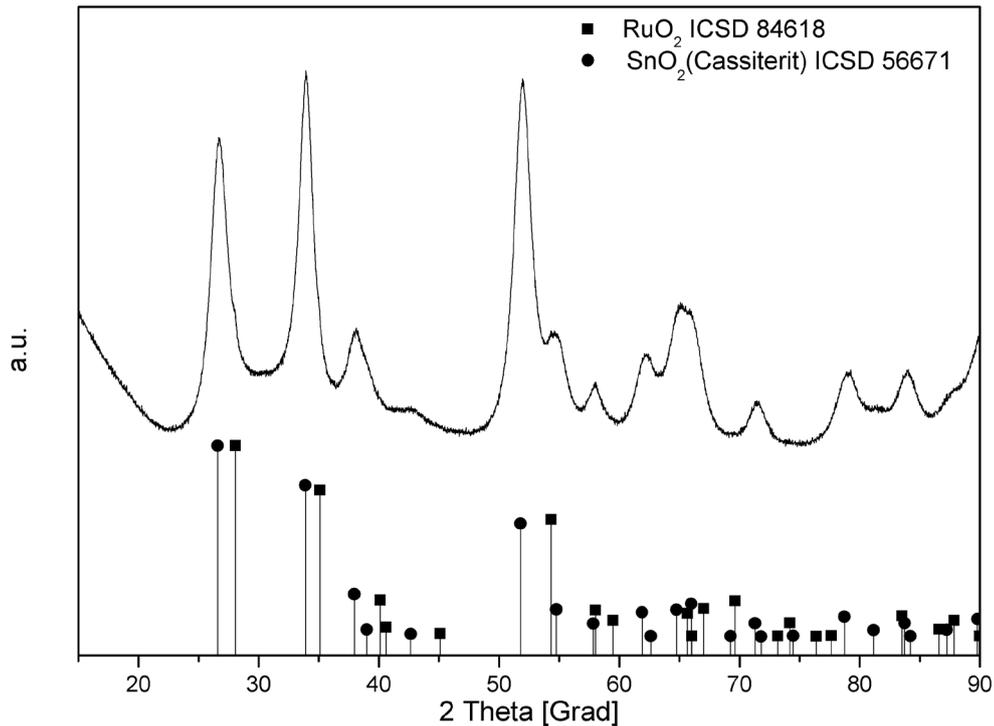


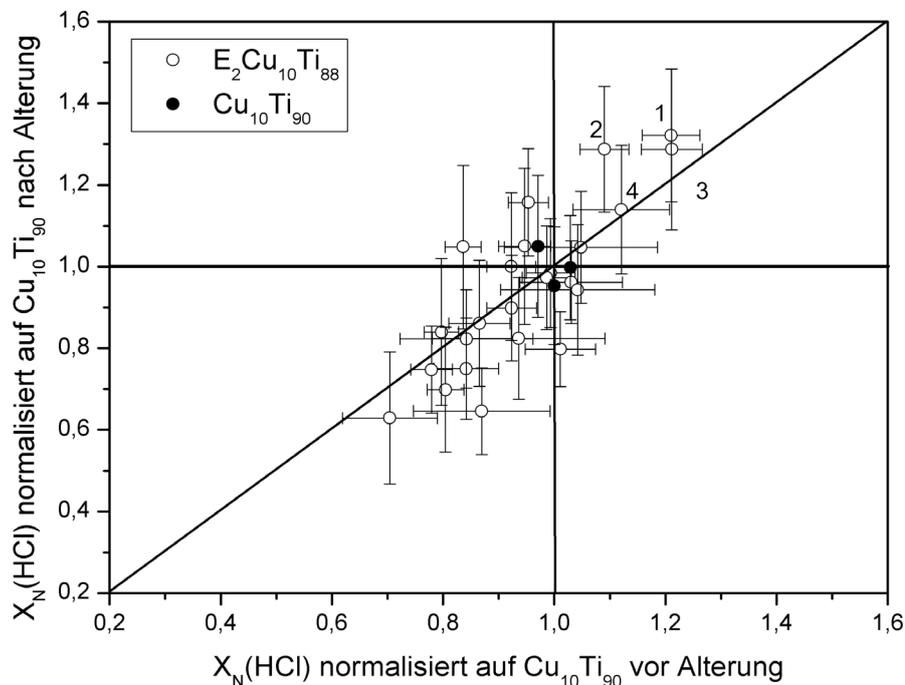
Abbildung 2-23. Diffraktogramm von  $\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{90}$  nach Synthese.

### 2.5.2 Generation 2: Cu-Ti-Mischoxide

Mittels Dotierung sollte die RZA für  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  weiter gesteigert werden. Basierend auf den Untersuchungen zur Korrosionsstabilität, dargestellt in Kapitel 2.3, wurden die 20 folgenden Elemente ausgewählt: Al, B, Ca, Ce, Co, Ge, Hf, K, La, Mg, Na, Nb, Ni, Sc, Si, Sn, Ta, W, Y und Zr. Der HCl-Umsatz wurde nach 3 h Reaktionszeit bei 380 °C im sequenziellen 10-fach-Reaktor bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestimmung wurden relativ zu dem undotierten  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  angegeben. Um zusätzlich eine Aussage über die Langzeitstabilität machen zu können, wurden die Proben danach 24 h bei 400 °C nach Methode A gealtert und anschließend die katalytische Aktivität nochmals bestimmt.

In Abbildung 2-24. sind die auf  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  normalisierten HCl-Umsätze nach Alterung gegen die entsprechenden normalisierten HCl-Umsätze vor Alterung aufgetragen. Der aus drei Messungen gemittelte HCl-Umsatz, berechnet aus den Gasanalysen mittels Massenspektrometrie, betrug für  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  vor Alterung  $31,6 \pm 1,2 \%$  und nach Alterung  $27,7 \pm 2,9 \%$ . Somit werden nach Alterung nur noch  $\sim 87 \%$  des Umsatzes vor Alterung erreicht. Der Rückgang des Umsatzes lässt auf eine Korrosion des Katalysators schließen. Bei der Diskussion der dotierten Proben sind diejenigen Proben von Interesse, die sich im

oberen rechten Quadranten der Abbildung 2-24. befinden. Die Katalysatoren in diesem Quadranten zeigen sowohl vor als auch nach Alterung einen höheren HCl-Umsatz als das undotierte Cu-Ti-Oxid. Weiter spielt es eine Rolle, ob der Katalysator unter- oder oberhalb der eingezeichneten Diagonalen liegt. Die Diagonale beschreibt den HCl-Umsatz in Abhängigkeit vom Alterungsverhalten des  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ . Proben, die auf dieser Diagonalen liegen, haben ein ähnliches Alterungsverhalten wie  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ . Bei Katalysatoren oberhalb dieser Linie wirkt sich die korrosive Reaktionsatmosphäre, im Vergleich zum  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ , nicht so stark auf die katalytische Aktivität aus. Für Materialien unterhalb dieser Linie ist die Korrosion stärker.



**Abbildung 2-24.** Auftragung der normalisierten HCl-Umsätze  $X_N$  nach 3 h gegen die normalisierten HCl-Umsätze nach 28 h bei 380 °C. 1 =  $\text{Nb}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$ , 2 =  $\text{Si}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$ , 3 =  $\text{Ge}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$ , 4 =  $\text{Ta}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$ . Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200  $\mu\text{m}$ ) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 - 300  $\mu\text{m}$ ); Alterung nach Methode A, Temperatur: 400°C, Dauer: 24 h.

Insgesamt liegen vier dotierte Katalysatoren im oberen rechten Quadranten, der Diagonalen: 1.  $\text{Nb}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$ , 2.  $\text{Si}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$ , 3.  $\text{Ge}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$  und 4.  $\text{Ta}_2\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{88}$ . Die vier Dotierelemente stammen dabei nur aus zwei Gruppen des Periodensystems: Nb und Ta aus der 5. Gruppe und Si und Ge aus der 14. Gruppe. Vergleichbare HCl-Umsätze zum undotierten Cu-Ti Oxid

hatten  $B_2Cu_{10}Ti_{88}$  und  $K_2Cu_{10}Ti_{88}$ . Die großen Standardabweichungen bei den HCl-Umsätzen vieler Katalysatoren, vor allem nach Alterung, deuten darauf hin, dass die Katalysatoren sich nicht in einem stationären Zustand befinden.

Für die besten vier Katalysatoren wurde durch Variation des Dotierelementgehalts die optimale Zusammensetzung im Hinblick auf den HCl-Umsatz gesucht. Der Gehalt am Dotierelement E variierte zwischen 1, 2, und 4 Mol-%. Der Ti-Anteil wurde dementsprechend angepasst, während der Cu-Anteil von 10 Mol-% in diesen Zusammensetzungsgradienten konstant gehalten wurde. Die Abfolge der Messsequenzen (HCl-Umsatzbestimmung und Alterung) sowie die jeweiligen Reaktionsbedingungen entsprachen den vorherigen Messungen der dotierten Cu-Ti-Oxiden.

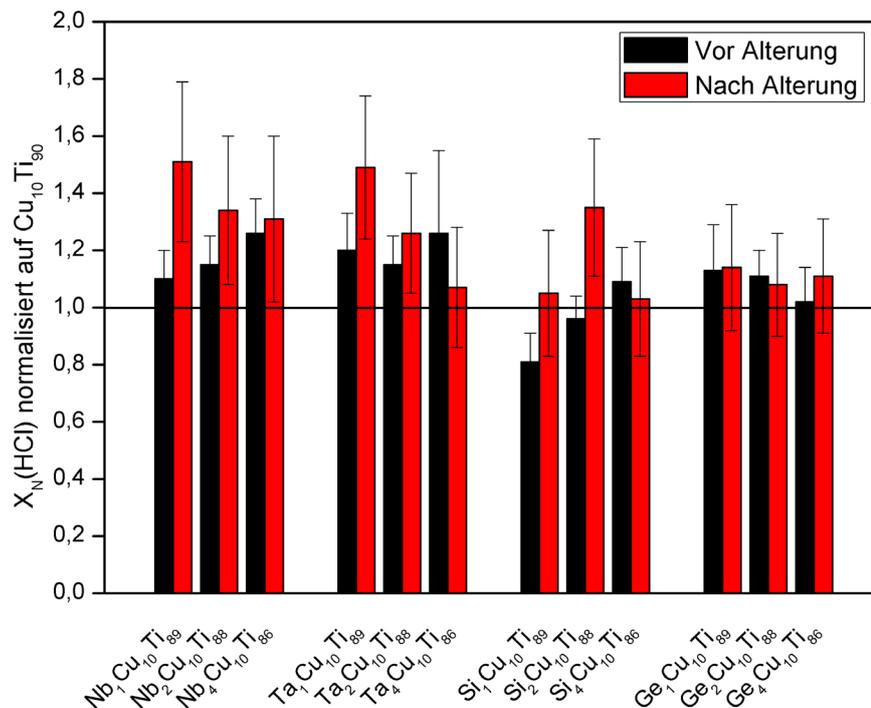
Der über die massenspektroskopische Gasanalyse berechnete HCl-Umsatz für  $Cu_{10}Ti_{90}$  fiel von  $19,3 \pm 1,6 \%$  vor Alterung um 17 % auf  $16,1 \pm 2,7 \%$  nach Alterung. Die prozentuale Abnahme des HCl-Umsatzes für  $Cu_{10}Ti_{90}$  durch die Alterung in dieser zweiten Messung (Gradient) stimmte mit 17 % annähernd mit dem alterungsbedingten HCl-Umsatzrückgang von 13 % in der ersten Messung (Dotierung) überein. Demzufolge sind die katalytischen Eigenschaften des Mischoxids  $Cu_{10}Ti_{90}$  reproduzierbar. Auch die großen Standardabweichungen nach Alterung in beiden Messungen lassen diesen Schluss zu. Somit deuten die Unterschiede in den absoluten HCl-Umsätzen nach Alterung zwischen diesen beiden Messungen (Dotierung und Gradient) von  $27,9 \pm 2,9 \%$  und  $16,1 \pm 2,7 \%$  auf den Verschleiß der Ionenquelle des Massenspektrometers hin.

Die normalisierten HCl-Umsätze aus der Untersuchung der Zusammensetzungsgradienten für die mit 2 Mol-% Nb, Ta, Si, oder Ge dotierten Cu-Ti-Oxide stimmten mit den HCl-Umsätzen aus Dotierungsexperimenten für die Oxide  $Nb_2Cu_{10}Ti_{88}$ ,  $Ta_2Cu_{10}Ti_{88}$  und  $Si_2Cu_{10}Ti_{88}$  überein, mit Ausnahme des Ge-dotierten Katalysators. (siehe Tabelle 2-19.). Das Alterungsverhalten all dieser Oxide war in den beiden Messungen reproduzierbar. Der etwas größere Sprung der normalisierten HCl-Umsätze in den Untersuchungen der Zusammensetzungsgradienten nach Alterung gegenüber den vorherigen Messungen sollte auf die größere Abnahme des HCl-Umsatzes (17 %) von  $Cu_{10}Ti_{90}$  zurückgeführt werden.

**Tabelle 2-19.** Gegenüberstellung der normalisierten HCl-Umsätze aus den Messungen 1. und 2. für die Katalysatoren  $E_2Cu_{10}Ti_{88}$  mit E = Nb, Ta, Si, Ge.

Katalysator	$X_N(\text{HCl})$ nach 3 h		$X_N(\text{HCl})$ nach 28 h	
	$X_N$ (1. Messung) Dotierung	$X_N$ (2. Messung) Gradient	$X_N$ (1. Messung) Dotierung	$X_N$ (2. Messung) Gradient
$Nb_2Cu_{10}Ti_{88}$	$1,21 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,10$	$1,32 \pm 0,16$	$1,34 \pm 0,26$
$Si_2Cu_{10}Ti_{88}$	$1,09 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,08$	$1,29 \pm 0,15$	$1,35 \pm 0,24$
$Ge_2Cu_{10}Ti_{88}$	$1,21 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,09$	$1,29 \pm 0,20$	$1,08 \pm 0,18$
$Ta_2Cu_{10}Ti_{88}$	$1,12 \pm 0,08$	$1,15 \pm 0,10$	$1,14 \pm 0,16$	$1,26 \pm 0,21$

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 – 200  $\mu\text{m}$ ) + 150 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 - 300  $\mu\text{m}$ ).



**Abbildung 2-25.** Zusammensetzungsgradient der besten Dotierungen E für  $Cu_{10}Ti_{90}$  ( $E_xCu_{10}Ti_{90-x}$  mit E = Nb, Ta, Si, Ge und x = 1,2, oder 4 Mol-%). Reaktionsbedingungen: (1) Umsatz-Bestimmung: Temperatur: 380 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200  $\mu\text{m}$ ) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 - 300  $\mu\text{m}$ ), Vorbehandlung: Dauer: 4 h sonstige Parameter wie (1); (2) Alterung nach Methode A: Temperatur: 400 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>: N<sub>2</sub>), Dauer: 24 h.

Die Ergebnisse der vier Zusammensetzungsgradienten sind in Abbildung 2-25. dargestellt. Für den Zusammensetzungsgradient Ge-Cu-Ti konnte weder vor noch nach Alterung eine Abhängigkeit des HCl-Umsatzes vom Ge-Gehalt festgestellt werden. Anders im Fall von Si-Cu-Ti. Der optimale Gehalt nach Alterung an Si betrug 2 Mol-%. Diese Zusammensetzung steigerte ihre katalytische Aktivität während der Alterung. Vor Alterung schien dagegen eine Dotierung von mindestens 4 Mol-% von Vorteil zu sein. Die Nb- und Ta-Gradienten zeigten vergleichbare katalytische Eigenschaften. Die Ta-Dotierung war jedoch etwas weniger katalytisch aktiv. Nach Alterung war für eine Dotierung von je 1 Mol-% für beide Gradienten ein Optimum festzustellen. Mit steigendem Gehalt von Nb oder Ta reduzierte sich die Menge an umgesetzten HCl.

Zur Validierung dieser mit Hilfe von Massenspektroskopie bestimmten HCl-Umsätze wurden für die beiden besten Katalysatoren  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  und  $\text{Ta}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  sowie für  $\text{Ge}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  die jeweilige RZA nach 28 h bestimmt (siehe Tabelle 2-20.). Die RZA für  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  und  $\text{Ta}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  bestätigten die höhere katalytische Aktivität gegenüber  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ . Allerdings war das Verhältnis der RZA der drei Katalysatoren zur RZA von  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  zu einem niedrigeren Wert gegenüber den  $X_N(\text{HCl})$  aus dem Hochdurchsatz verschoben. Folglich führten die normalisierten Ergebnisse aus dem Hochdurchsatz zu einer Überschätzung der  $\text{Cl}_2$ -Ausbeute. Dies zeigte sich ebenfalls an  $\text{Ge}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ , dessen RZA sogar deutlich niedriger ist als die RZA von  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ .

Auf Grundlage der obigen Ergebnisse wurde das Oxid  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  für eine weitere Optimierung von Aktivität und Stabilität ausgewählt.

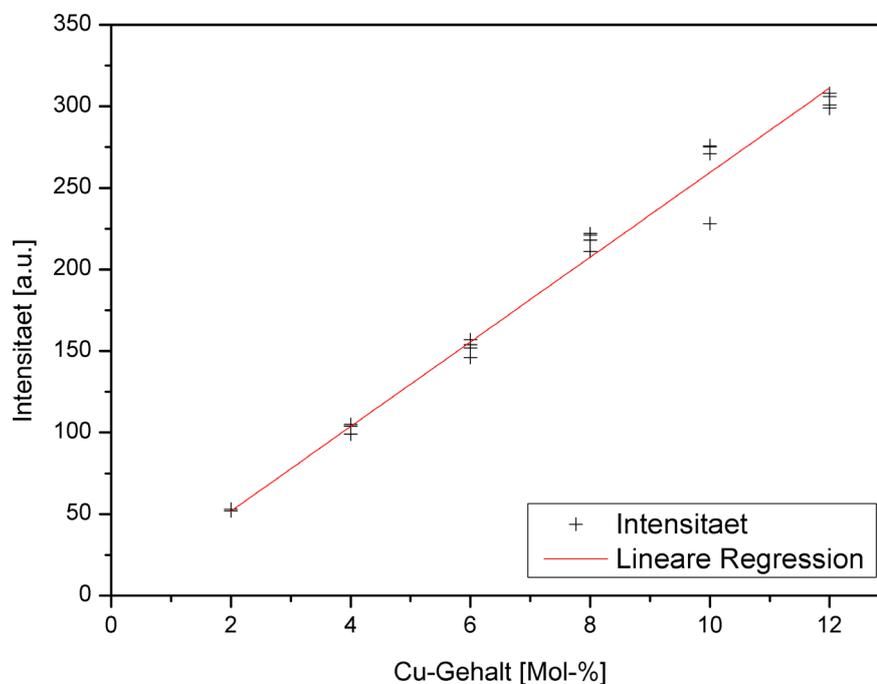
**Tabelle 2-20.** RZA für die Katalysatoren  $\text{E}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  mit E = Nb, Ta und Ge sowie  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  nach 28 h bei 380 °C.

Katalysator	RZA in $\text{g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$	Verhältnis zu RZA $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$
$\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$	2,7	1,2
$\text{Ta}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$	2,7	1,2
$\text{Ge}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$	2,1	0,9
$\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$	2,3	

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 – 200 µm) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion 200 – 300 µm).

### 2.5.3 Generation 3: Nb-Cu-Ti-Mischoxide

In der nächsten Katalysatorgeneration sollte die Langzeitstabilität der Katalysatoren verbessert werden. Ein Kriterium für eine hohe Langzeitstabilität ist ein geringer Kupferaustrag aus dem Oxid. Um den Kupferaustrag der dotierten  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ -Oxide zu untersuchen, wurde der Kupfergehalt einer frischen Probe mit dem einer Probe nach 100 h Deacon-Reaktion verglichen. Zur Quantifizierung wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) verwendet. Die Menge an ausgetragenen Kupfer wurde über den Vergleich der Intensität der  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung der Probe nach Synthese und der Probe nach Deacon-Reaktion bestimmt. Die Abnahme der Intensität entsprach dabei dem Kupferverlust.



**Abbildung 2-26.** Auftrag Intensität  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung gegen Kupfergehalt für Nb-Cu-Ti-Mischoxide.

Zu Beginn der RFA-Untersuchungen wurde der lineare Zusammenhang zwischen Kupfergehalt und  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung überprüft. Zu diesem Zweck wurden sechs Nb-Cu-Ti-Oxide mit unterschiedlichem Kupfergehalt von 2 bis 12 Mol-% in 2 Mol-%-Schritten hergestellt und jeweils zu einer Tablette gepresst. Die in den Oxiden enthaltene Menge an Kupfer wurde an vier unterschiedlichen Positionen auf dem Pressling bestimmt. Bei diesen Untersuchungen konnte der lineare Zusammenhang zwischen der Intensität  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  und dem

Kupfergehalt in dem gewählten Bereich bestätigt werden (siehe Abbildung 2-26.). Die experimentellen Bedingungen wurden für die Kupfer-Quantifizierung optimiert. Auf eine Bestimmung des Titangehalts wurde verzichtet.

Als Dotiergehalt wurden 2 Mol-% gewählt. Die Auswahl der Dotierelemente orientierte sich an der Korrosionsstudie, dargestellt in Kapitel 2.3. Nach 100 h Deacon-Reaktion wurde zunächst das Inertmaterial (Spherglaskügelchen) von der Katalysatorschüttung abgetrennt. Die zurückgebliebenen Katalysatorpulver wurden zu Tabletten gepresst und der verbliebene Kupfergehalt in den Proben mittels RFA bestimmt. Auf eine direkte Quantifizierung des verbliebenen Kupfers in Mol-%, über die Kalibriergerade wurde verzichtet, da aufgrund der unterschiedlichen Dotierelemente sich die Matrix des Nb-Cu-Ti-Oxids verändert. Dabei können die jeweiligen Dotierelemente, über Wechselwirkungen wie Abschirmungs- oder Anregungsprozesse, den gemessenen Kupfergehalt in den Proben beeinflussen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 2-21. zusammengefasst. Die Cu-Menge in  $\text{Ce}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$  wurde in 100 h Deacon-Reaktion halbiert. Dieses Oxid hatte somit den höchsten Cu-Austrag mit  $52 \pm 3$  %. Den geringsten Austrag hatte das mit 2 Mol-% K-dotierte Oxid. Über den stabilisierenden Effekt von Alkalimetallen auf Cu-Katalysatoren in der Deacon-Reaktion findet man einige Berichte in der Literatur [24;26]. Die Stabilisierung wird auf die Bildung von  $\text{KCuCl}_3$  zurückgeführt.  $\text{KCuCl}_3$  führt zu einer Schmelzpunkterniedrigung und beeinflusst das Gleichgewicht zwischen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuCl}_2$  in der Gasphase [26;172]. Jedoch konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen bei der Dotierung mit Na dieser stabilisierende Effekt nicht beobachtet werden. Auch *ZHANG et al.* berichten, dass Kalium im Falle von Cu-Katalysatoren für die Oxychlorierung von CO zu  $\text{COCl}_2$  ein weitaus besserer Promoter ist als Natrium [173].

Weiter wurde bei den Si-, Al- und Zr-Dotierungen nur etwa ein Drittel Cu ausgetragen. Si- und Al-Oxide werden bereits in industriellen Ru-Katalysatoren für die Deacon-Reaktion eingesetzt. Die Al- und Si-Oxide verhindern das Sintern der Katalysatorträger miteinander und das Sintern der  $\text{RuO}_2/\text{RuOCl}$ -nano-Partikel auf der Trägeroberfläche [39;44]. Ebenso werden durch Sinterprozesse die Eigenschaften von Cu-Katalysatoren während Deacon-Reaktion beeinflusst. Somit verringert die Dotierung mit Si, Al oder Zr das Sintern der getesteten Cu-Katalysatoren.

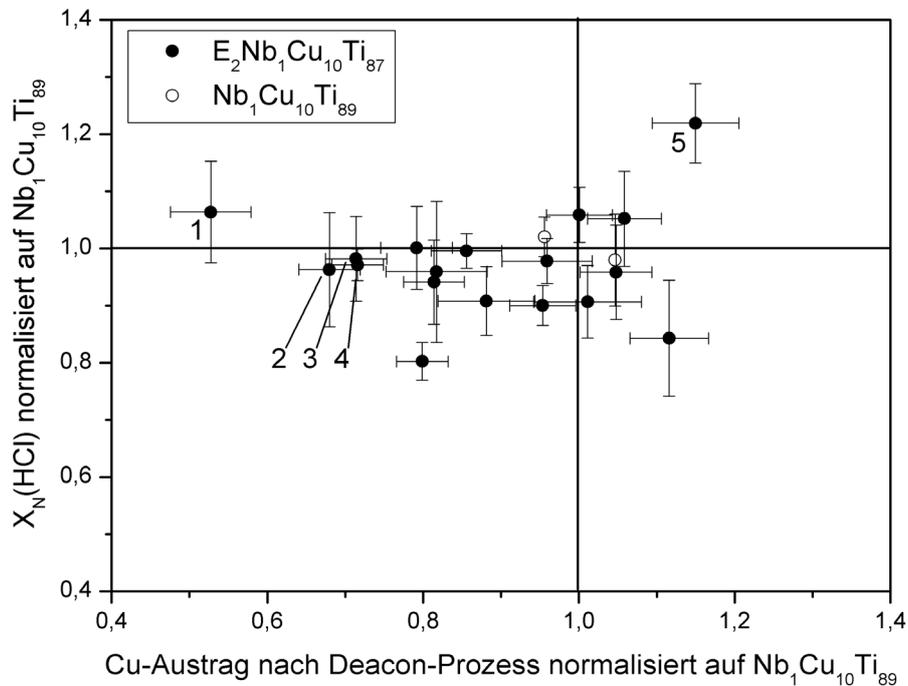
**Tabelle 2-21.** Zusammenfassung von Cu-Austrag, Dotierelementaustrag und auf  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  normalisierten HCl-Umsatz  $X_N$  bei 380 °C.

Rang	Katalysator	Cu-Austrag in %	E-Austrag	$X_N(\text{HCl})$
1	$\text{K}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$24 \pm 3$	kein Austrag	$1,06 \pm 0,05$
2	$\text{Si}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$31 \pm 2$	nicht möglich	$0,96 \pm 0,10$
3	$\text{Al}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$32 \pm 2$	nicht möglich	$0,98 \pm 0,07$
4	$\text{Zr}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$33 \pm 2$	kein Austrag	$0,97 \pm 0,03$
5	$\text{Sn}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$36 \pm 3$	mittel	$1,00 \pm 0,07$
6	$\text{W}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$36 \pm 2$	kein Austrag	$0,80 \pm 0,03$
7	$\text{Mg}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$37 \pm 2$	nicht möglich	$0,94 \pm 0,07$
8	$\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$	$37 \pm 4$	---	$0,96 \pm 0,12$
9	$\text{Ge}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$39 \pm 3$	stark	$1,00 \pm 0,03$
10	$\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$	$40 \pm 4$	---	$0,91 \pm 0,06$
11	$\text{La}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$43 \pm 2$	leicht	$0,90 \pm 0,03$
12	$\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$	$43 \pm 2$	---	$1,02 \pm 0,03$
13	$\text{Na}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$44 \pm 3$	nicht möglich	$0,98 \pm 0,04$
14	$\text{Ni}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$46 \pm 2$	kein Austrag	$1,06 \pm 0,05$
15	$\text{Sc}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$46 \pm 4$	leicht	$0,91 \pm 0,06$
16	$\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$	$48 \pm 3$	---	$0,98 \pm 0,08$
17	$\text{Co}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$48 \pm 2$	kein Austrag	$0,96 \pm 0,08$
18	$\text{Ca}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$48 \pm 2$	kein Austrag	$1,05 \pm 0,08$
19	$\text{Y}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$51 \pm 3$	kein Austrag	$0,84 \pm 0,10$
20	$\text{Ce}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$	$52 \pm 3$	leicht	$1,22 \pm 0,07$

Weitere Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:2:5 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 50 mg Kat. (Siebfraktion: 100 – 200 µm) + 150 mg Spherglas (Siebfraktion: > 500 µm).

Neben dem Kupfergehalt wurde ebenfalls der Austrag von Dotierelementen (E-Austrag) untersucht. Die niedrige Menge an Dotierelement sowie die für die Bestimmung von Kupfer optimierten Messbedingungen erschwerten die Charakterisierung. Die Elemente Al, Mg, Na und Si konnten aufgrund ihrer zu niedrigen energetischen Röntgenstrahlung, nämlich kleiner 2 eV, nicht bestimmt werden. Besonders stark wurde Ge ausgetragen. GeO<sub>2</sub> sollte gegen die Bulk-Chlorierung resistent sein, jedoch sind amorphes und hexagonales GeO<sub>2</sub> sehr Hydrolyse empfindlich [47;143]. Das während der Reaktion gebildete H<sub>2</sub>O hatte demzufolge zur Hydrolyse und letztlich zum Austrag geführt. Entsprechend der hohen Reaktionstemperatur von 380 °C kam es zur Verflüchtigung von Sn, da die Bildung von flüchtigen SnCl<sub>4</sub> in diesem Temperaturbereich ebenfalls einsetzt [143]. Bei den Elementen Ce, La und Sc wurde eine leichte Abnahme der Linienintensität beobachtet.

Betrachtet man die normalisierten HCl-Umsätze nach 100 h, so hatte nur die Ce-Dotierung eine Steigerung der katalytischen Aktivität bewirkt. Alle anderen Dotierungen hatten keinen signifikanten Einfluss auf den HCl-Umsatz.



**Abbildung 2-27.** Auftrag HCl-Umsatz  $X_N$  gegen Cu-Austrag für  $\text{E}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  jeweils normalisiert auf  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ . 1 =  $\text{K}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ , 2 =  $\text{Si}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ , 3 =  $\text{Al}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ , 4 =  $\text{Zr}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ , 5 =  $\text{Ce}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ .

Wie Abbildung 2-27. zeigt, gibt es für die dotierten Nb-Cu-Ti-Mischoxide keinen Zusammenhang zwischen Kupfergehalt und HCl-Umsatz. Der Ce-dotierte Katalysator setzte die größte Menge an HCl um und hatte den höchsten Kupferaustrag. Jedoch hatte  $\text{Y}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{87}$  den zweit größten Kupferverlust und den zweitgeringsten Umsatz. Jeweils eine  $X_N(\text{HCl})$  von 1,06 hatten die mit K bzw. Ni dotierten Oxide. Die K-Dotierung hatte allerdings einen Austrag von nur 24 %, während bei der Ni-Dotierung 46 % ausgetragen wurden.

In der 3. Generation konnte keine Verbesserung der katalytischen Aktivität unter den gewählten Reaktionsbedingungen erreicht werden. Der Kupferaustrag konnte am effektivsten durch die bereits in der Literatur beschriebene Dotierung mit K begrenzt werden. An dieser Stelle wurde die kombinatorische Entwicklung der Cu-Katalysatoren beendet.

### 2.5.4 Einfluss von Niob und Sauerstoff auf den Kupferaustrag

Während der kombinatorischen Suche wurden die Elemente Nb und Ta als neue Dotierelemente für Cu-haltige Katalysatoren in der Deacon-Reaktion gefunden. Während die Dotierung mit Nb und Ta die katalytische Aktivität verbesserte, wurde jedoch der Kupferaustrag erhöht. In diesem Abschnitt wurde mit Hilfe eines  $2^2$  faktoriellen Versuchsplans der Effekt des Prozessparameters (Faktor): Sauerstoffpartialdruck und der Nb-Dotierung sowie deren Wechselwirkung untersucht (siehe Abbildung 2-28.). Hierzu wurden die RZA von frischem Cu-Ti-Oxid (-) und Nb-Cu-Ti-Oxid (+) bei einem Sauerstoffanteil von 20 Vol.-% (-) und 40 Vol.-% (+) im Prozessgas bestimmt. Daneben wurde der Kupferaustrag der Proben bei diesen unterschiedlichen Prozessparametern nach 100 h bestimmt.

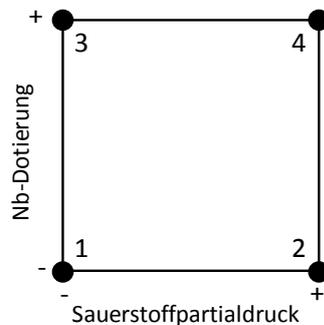


Abbildung 2-28. Schematische Darstellung des  $2^2$ -Versuchsplans.

Tabelle 2-22. Effekte der Faktoren und Wechselwirkungen auf die RZA.

Versuchs-Nr.	Sauerstoffpartialdruck	Nb-Dotierung	Wechselwirkung	RZA in $\text{g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$
1	-	-	+	2,8
2	+	-	-	3,1
3	-	+	-	3,0
4	+	+	+	3,2
Effekt	0,3	0,1	0,0	

In Tabelle 2-22. sind die jeweils berechneten Effekte zusammengefasst. Sowohl die Dotierung mit Nb als auch die Erhöhung des Sauerstoffanteils im Prozessgas steigerten die RZA. Den größeren Effekt dabei hatte die Erhöhung des Sauerstoffanteils. Eine Wechselwirkung zwischen den Faktoren konnte für die RZA nicht gefunden werden.

**Tabelle 2-23.** Effekte der Faktoren und Wechselwirkungen auf den Kupferaustrag nach 100 h.

Versuchs-Nr.	Sauerstoff- partialdruck	Nb-Dotierung	Wechselwirkung	Cu-Austrag in %
1	-	-	+	38,5
2	+	-	-	42,0
3	-	+	-	45,0
4	+	+	+	33,0
Effekt	-4,25	-1,25	-7,75	

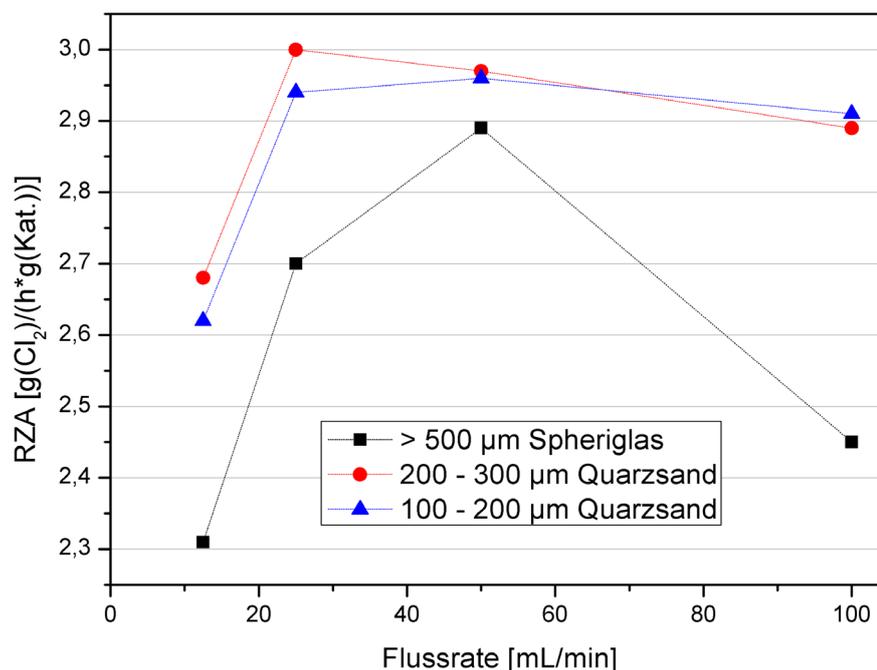
In einem sauerstoffarmen Gasgemisch hat der undotierte Katalysator  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  einen niedrigeren Kupferaustrag als der Nb-dotierte Katalysator  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ , hingegen bei einer Erhöhung des Sauerstoffanteils kehrten sich die Verhältnisse um. Bei einem Volumenanteil von 40 %  $\text{O}_2$  betrug der Kupferaustrag 33 % für  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  und 45 % für  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ . Der Effekt der Nb-Dotierung war eine leichte Reduzierung des Kupferaustrages. Ebenfalls vorteilhaft für eine hohe Katalysatorstabilität war ein hoher Sauerstoffanteil. Der Wechselwirkungseffekt von 7,75 % war in diesem Fall größer als die beiden Einzeleffekte (siehe Tabelle 2-23.). Folglich ist die Kombination von Nb-Dotierung mit 40 Vol.-% Sauerstoff im Prozessgas entscheidend für eine lange Katalysatorstandzeit.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Folgenden untersucht, ob die Katalysatorstandzeit durch die Erhöhung des Nb-Gehalts verbessert werden kann. Hierzu wurde der Kupferaustrag der Proben  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  und  $\text{Nb}_4\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{86}$  nach 100 h, bei 380 °C und 40 Vol.-%  $\text{O}_2$  verglichen. Der Kupferaustrag betrug jeweils 33 % für  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  und 32 % für  $\text{Nb}_4\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{86}$ . Durch die Erhöhung des Nb-Gehalts im Katalysator kann also keine signifikante Verbesserung der Katalysatorstandzeit erreicht werden.

### 2.5.5 Aktivitätsmessungen und Langzeitmessungen an Kupferkatalysatoren

Bei einer heterogen katalysierten Reaktion kann nicht nur die chemische Reaktion auf der Katalysatoroberfläche geschwindigkeitsbestimmend sein, sondern auch die in Abschnitt 2.4.5 beschriebenen Teilschritte Filmdiffusion und Porendiffusion. Um den Einfluss der Filmdiffusion zu testen, kann die Abhängigkeit des Umsatzes von der linearen Strömungsgeschwindigkeit untersucht werden [163]. Erreicht der Umsatz bei Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit und konstanter Verweilzeit ein Plateau, so kann die Filmdiffusion im Bereich des Plateaus als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vernachlässigt werden.

Zusätzlich wird der Einfluss unterschiedlicher Siebfraktionen des Inertmaterials zur Verdünnung der Katalysatorschüttung untersucht. In dieser Arbeit wird je nach Testbedingungen die doppelte bis dreifache Menge an Inertmaterial im Verhältnis zum Katalysator hinzugegeben. Somit hat diese Verdünnung einen erheblichen Einfluss auf die Strömungseigenschaften der Katalysatorschüttung. Besonders bei der Studie des Kupferaustrags wird ein Spherglas mit einer Siebfraktion  $> 500 \mu\text{m}$  zur Verdünnung des Katalysators verwendet. Diese Siebfraktion unterscheidet sich deutlich von der Katalysator-Siebfraktion von  $100 - 200 \mu\text{m}$  und ermöglichte jedoch eine gute Trennung der beiden Fraktionen nach den Aktivitätstests.



**Abbildung 2-29.** Bestimmung der Stoffübergangslimitierung bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reaktionsbedingungen: (1) Volumenstrom:  $12,5 \text{ mL/min}$ , Einwaage:  $18,8 \text{ mg Kat.} + 75 \text{ mg Inertmaterial}$ . (2) Volumenstrom:  $25 \text{ mL/min}$ , Einwaage:  $37,5 \text{ mg Kat.} + 150 \text{ mg Inertmaterial}$ . (3) Volumenstrom:  $50 \text{ mL/min}$ , Einwaage:  $75 \text{ mg Kat.} + 300 \text{ mg Inertmaterial}$ . (4) Volumenstrom:  $100 \text{ mL/min}$ , Einwaage:  $150 \text{ mg Kat.} + 600 \text{ mg Inertmaterial}$ . Siebfraktionen für Katalysator und Quarzsand jeweils  $100 - 200 \mu\text{m}$ . Gaszusammensetzung  $1:2:7 \text{ HCl:O}_2:\text{N}_2$ .

Wenn die eingesetzte Siebfraktion des Inertmaterials eine ähnliche Partikelgrößenverteilung wie die Katalysatorschüttung besaß, hatte die Filmdiffusion bei den im Screening gewählten Reaktionsbedingungen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abbildung 2-29.). Für die Fraktion  $> 500 \mu\text{m}$  erhielt man kein Plateau, sondern eine glockenförmige Kurve. Die Ursache liegt in dem Zusammenspiel von Partikeldurchmesser  $d_p$  und Strömungsrohr-Innendurchmesser  $d_R$ . Bei einem Verhältnis  $d_R/d_p$  zwischen 5 und 10 besitzt

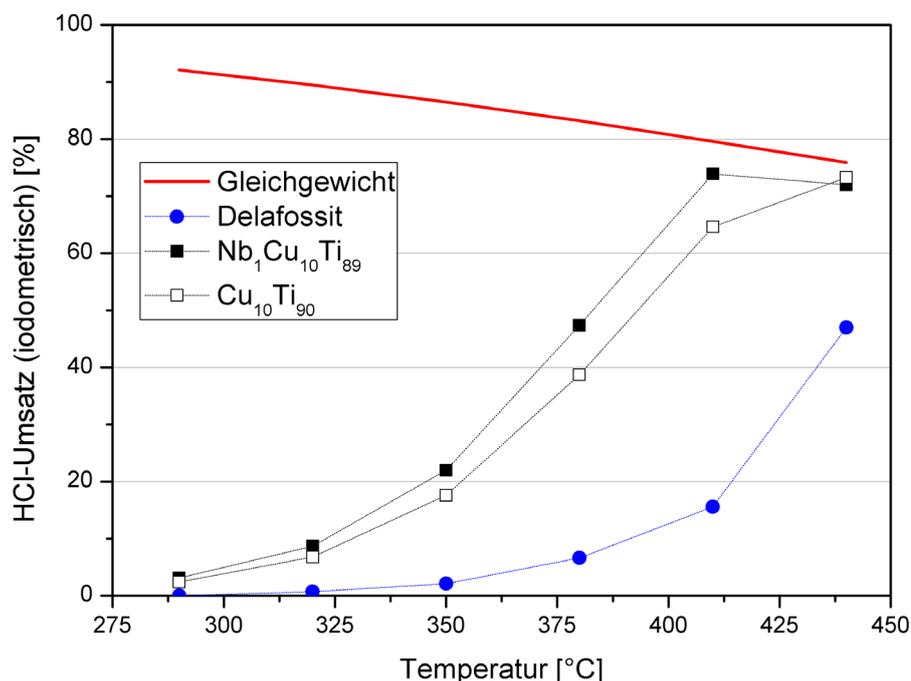
das Katalysatorbett die niedrigste Effektivität, sprich den niedrigsten Umsatz [174]. Die in dieser Arbeit verwendeten Strömungsrohre hatten einen Innendurchmesser von 3 mm. Daraus ergeben sich die folgenden  $d_R/d_p$ -Verhältnisse für  $> 500 \mu\text{m} = < 6$ , für  $200 - 300 \mu\text{m} = 15 - 10$  und für  $100 - 200 \mu\text{m} = 30 - 15$ . Die Verwendung von Inertmaterial mit einer Siebfraction  $> 500 \mu\text{m}$  in Kombination mit solch geringen Strömungsdurchmessern ist folglich ungünstig für die Durchführung von Aktivitätstests. Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig die vollständige Anpassung aller Prozessparameter bei der für den Hochdurchsatz nötigen Maßstabsverkleinerung ist.

Eine Stofftransportlimitierung konnte bei der Verwendung von Inertmaterial mit den Siebfractionen  $100 - 200 \mu\text{m}$  und  $200 - 300 \mu\text{m}$  bei den gewählten Standardbedingungen: Volumenstrom: 50 mL/min, (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraction:  $100 - 200 \mu\text{m}$ ) + 150 mg Quarzsand (Siebfraction:  $200 - 300 \mu\text{m}$ ), nicht beobachtet werden.

In Abbildung 2-30. sind die Aktivitätsmessungen an einem frischen Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub> und an einem frischen Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub> gezeigt. Als Referenz wurde Delafossit verwendet. Bei Delafossit handelt es sich um ein Cu-Al-Oxid (CuAlO<sub>4</sub>), das in der Literatur als besonders langzeitstabil in der Deacon-Reaktion beschrieben wird [32]. Die rote Linie im Diagramm beschreibt den Gleichgewichtsumsatz bei einer Gaszusammensetzung von 1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

Die beiden Ti-basierten Cu-Katalysatoren waren deutlich aktiver als Delafossit. Während Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub> und Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub> bereits bei 320 °C merklich HCl umsetzten, zündete CuAlO<sub>4</sub> erst bei 380 °C. Beide in dieser Arbeit gefundenen Cu-Katalysatoren erreichten den Gleichgewichtsumsatz bei 440 °C im Gegensatz zur Referenz Delafossit. Es muss aber beachtet werden, dass sich die spezifischen Oberflächen dieser Oxide unterscheiden (siehe Tabelle 2-24.). Die Bestimmung der BET-Oberfläche von Delafossit jedoch war nicht möglich, da die absolute Probenoberfläche zu gering war. Allgemein konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Umsatz und spezifischer Oberfläche für Cu-Katalysatoren in der Deacon-Reaktion entdeckt werden (siehe Abschnitt 2.5.6).

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich hatte der mit 1 Mol-% Nb dotierte Cu-Katalysator einen höheren HCl-Umsatz als der Undotierte. So setzte das Nb-Cu-Ti-Oxid bei 380 °C 48 % HCl um, während das Cu-Ti-Oxid nur 39 % umsetzte. Weiter erreichte der dotierte Katalysator bei 410 °C bereits den vollen Gleichgewichtsumsatz.



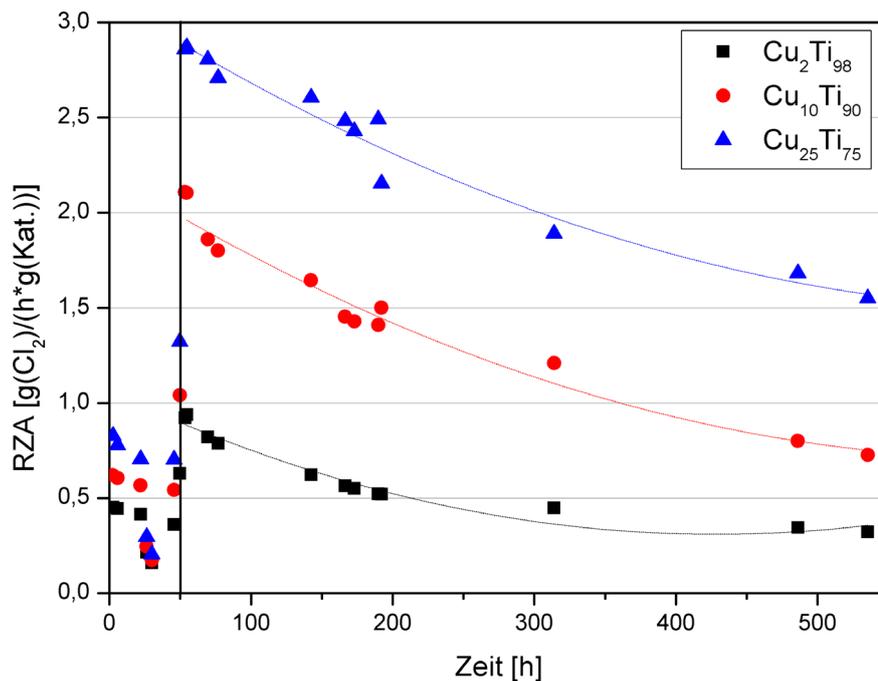
**Abbildung 2-30.** Vergleich der HCl-Umsätze von  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ ,  $\text{Nb}_1\text{Cu}_5\text{Ti}_{89}$  und Delafossit. Reaktionsbedingungen: Volumenstrom: 25 mL/min, (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraction: 100 - 200  $\mu\text{m}$ ) + 150 mg Quarzsand (Siebfraction: 200 - 300  $\mu\text{m}$ ).

In den Laboratorien von *BAYER MATERIALSCIENCE* haben *SCHMITT* und seine Mitarbeiter die Auswirkung des Kupfergehalts eines Cu-Ti-Oxids auf die katalytische Aktivität in der Deacon-Reaktion in einem Langzeittest untersucht. In Abbildung 2-31. sind die RZA bei einer Gaszusammensetzung 1:4:5 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> für  $\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{75}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Cu}_2\text{Ti}_{98}$  gegen die Zeit aufgetragen. Zu Beginn wurde die RZA bei unterschiedlichen Temperaturen betrachtet. Nach 50 h wurde die Temperatur auf 380 °C erhöht und der Verlauf der RZA mit der Zeit verfolgt.

Eine Erhöhung des Kupfergehalts führte nicht zu einer entsprechenden Steigerung der RZA bei 380 °C. So führte die Verfünffachung des Kupfergehalts von 2 Mol-% auf 10 Mol-% nur zu einer Verdopplung der RZA von 0,9 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)) auf 2,1 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)). Eine weitere Steigerung auf 25 Mol-% erhöhte die RZA nur um 0,8 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)) auf 2,9 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)).

Während die beiden Katalysatoren  $\text{Cu}_2\text{Ti}_{98}$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  etwa 66 % der RZA nach fast 500 h eingebüßt hatten, sank die RZA des Katalysators  $\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{75}$  nur um 50 %. Drückt man den Rückgang der RZA in absoluten Zahlen aus, so sank diese um 0,6 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)) für

$\text{Cu}_2\text{Ti}_{98}$ , um  $1,4 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  für  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $1,3 \text{ g}(\text{Cl}_2)/(\text{h} \cdot \text{g}(\text{Kat.}))$  für  $\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{75}$ . Aufgrund der unterschiedlichen absoluten Abnahmen der RZA zwischen  $\text{Cu}_2\text{Ti}_{98}$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und der unterschiedlichen relativen Abnahmen der RZA zwischen  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{75}$  besteht die Möglichkeit, dass sich der Mechanismus der Desaktivierung bei einem Cu-Gehalt  $> 10 \text{ Mol-\%}$  ändert.

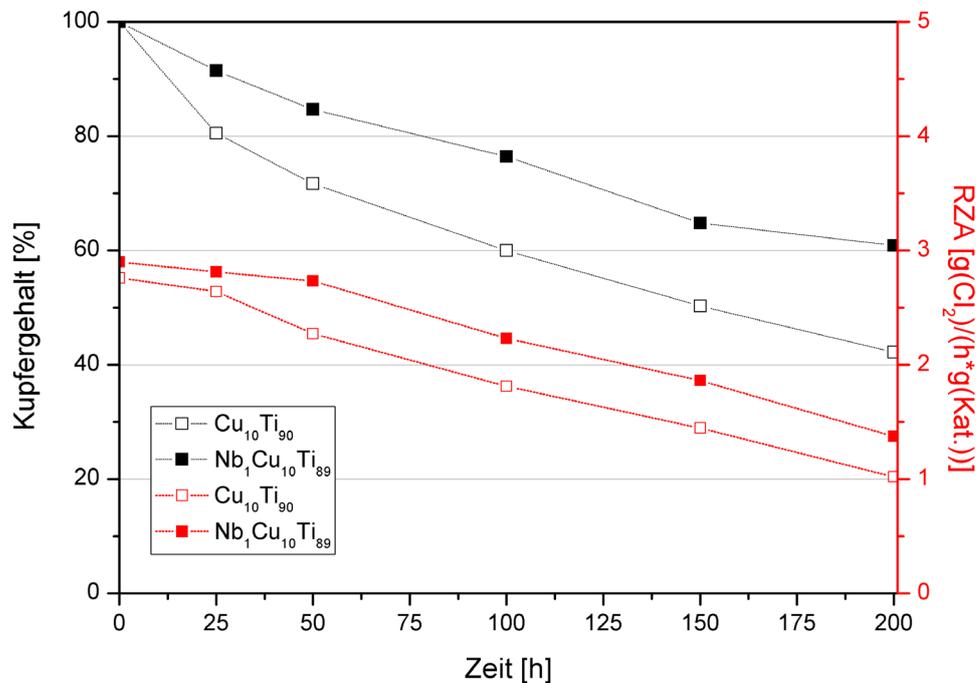


**Abbildung 2-31.** Auftragung der RZA gegen die Zeit für  $\text{Cu}_2\text{Ti}_{98}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{75}$ . Die vertikale Linie markiert den Zeitpunkt ab dem die Temperatur auf  $380^\circ\text{C}$  erhöht und gehalten wurde.

In Abbildung 2-32. ist der zeitliche Verlauf des Cu-Austrags sowie der RZA für  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  dargestellt. Die Untersuchungen wurden bei  $380^\circ\text{C}$  und einer Gaszusammensetzung von 1:4:5  $\text{HCl}:\text{O}_2:\text{N}_2$  durchgeführt. Als Referenzpunkt wurde der Cu-Katalysator  $\text{CuAlO}_2$  (Delafossit) gewählt. Delafossit zeichnet sich vor allem durch eine lange Katalysatorstandzeit aus. Dieses Oxid wurde über 1000 h in der Deacon-Reaktion ohne signifikante Desaktivierung getestet [32].

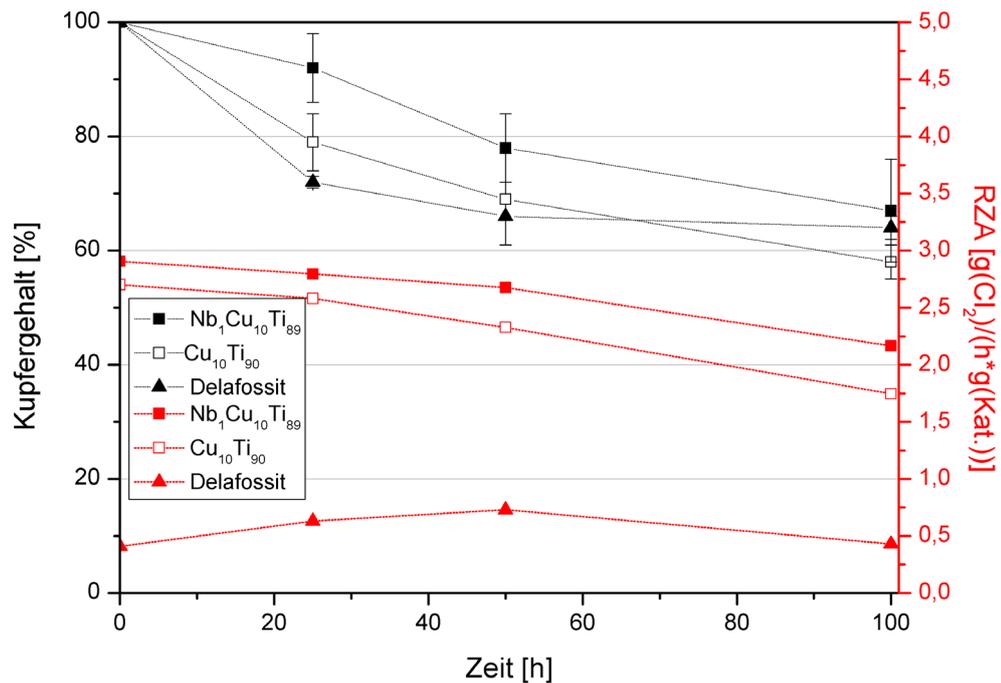
Vergleicht man die RZA der drei Katalysatoren, so bildeten die beiden mittels Sol-Gel hergestellten Cu-Oxide zu Beginn fünfmal soviel  $\text{Cl}_2$  als Delafossit. Jedoch sank die RZA der beiden Cu-Ti-Katalysatoren über den gesamten Zeitraum. Nach 100 h betrug die Ausbeute

2,2 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)) Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub> und 1,8 g(Cl<sub>2</sub>)/(h\*g(Kat.)) Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub>. Hingegen beobachtete man bei Delafossit in den 100 h eine leichte Aktivierung. Die Aktivierung des Oxids wird auch von *MONDELLI et al.* beschrieben [32].



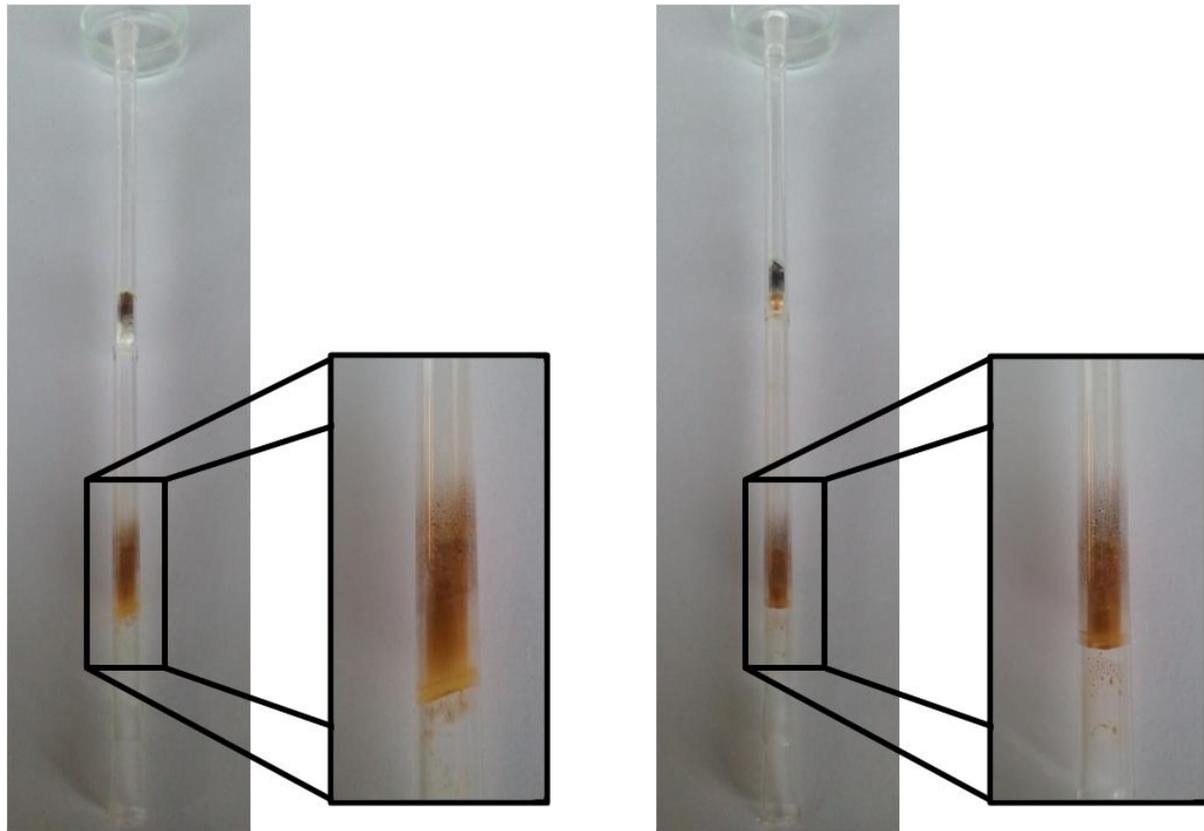
**Abbildung 2-32.** Auftragung des Kupfergehalts und der RZA gegen die Zeit für Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub>, Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub> und Delafossit(Referenz). Reaktionsbedingungen: Temperatur: 380 °C, Volumenstrom: 25 mL/min 1:4:5 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>, Einwaage: 50 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200 µm) + 150 mg Spherglas (Siebfraktion: < 500 µm).

Der Kupferaustrag für das mit Nb dotierte Oxid war gegenüber dem undotierten Oxid in den ersten 25 h verlangsamt. Anschließend verliefen beide Kurven parallel zueinander. Nach 100 h waren noch 67 % der ursprünglichen Cu-Menge im Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub> und 55 % im Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub> enthalten. Die Nb-Dotierung scheint die Bildung von Cu(I)Cl bei diesen Prozessbedingungen zu hemmen. Oder die Nb-Dotierung beeinflusst bereits während der Katalysatorpräparation das Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>1+</sup>-Verhältnis. Der Cu-Al-Katalysator verlor 35 % seines Kupferanteils in 100 h. Bereits in den ersten 25 h sank der Kupfergehalt um 30 %, in den folgenden Stunden verlangsamte sich der Kupferaustrag deutlich. In der Literatur wird berichtet, dass im Falle von CuAlO<sub>2</sub> zwischen der 10. Stunde und der 270. Stunde sowie zwischen der 270. Stunde und der 970. Stunde jeweils 20 % des Kupfers ausgetragen wurden. Betrachtet man den Verlauf zwischen der 25. und 100. Stunde für Delafossit in dieser Studie, so sind die Literaturangaben nachvollziehbare Größen.



**Abbildung 2-33.** Auftragung des Kupfergehalts und der RZA gegen die Zeit für Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub> und Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub>. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 380 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:4:5 HCl:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), Einwaage: 50 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200 µm) + 150 mg Spherglas (Siebfraktion: < 500 µm).

Der zeitliche Verlauf des Kupferaustrags und der RZA wurde für die Cu-Ti-Oxide über 200 h bei 380 °C beobachtet (siehe Abbildung 2-33.). Im Bereich von 50 - 200 h war sowohl die Abnahme der RZA als auch der Cu-Austrag linear. Nach 200 h hatte sich bei beiden Katalysatoren am nicht beheizten Übergang vom Heizblock zum Verteilerventil in den Strömungsrohren eine gelb-braune Abscheidung angelagert (siehe Abbildung 2-34.). Aus der gelb-braunen Farbe dieser Ablagerung lässt sich ableiten, dass es sich um wasserfreies CuCl<sub>2</sub> handelte. Nach längerem Stehen an der Luft färbte sich der Rückstand weiß mit einem leicht grünen Schimmer. Dieser Farbwechsel deutet auf die Bildung des CuCl<sub>2</sub>-Hydrats hin. Mit einer RFA-Analyse wurde das molare Verhältnis zwischen Cu:Cl bestimmt. Das ermittelte molare Verhältnis zwischen Cu und Cl betrug für Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub> 35:65 und für Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub> 39:61 und stimmt mit dem berechneten theoretischen molaren Verhältnis von 33:67 für CuCl<sub>2</sub> überein. Weiter konnte in keinem der Rückstände Nb oder Ti nachgewiesen werden. Demzufolge sind Katalysatorbestandteile mit Ausnahme von Cu in der Deacon-Reaktion stabil.



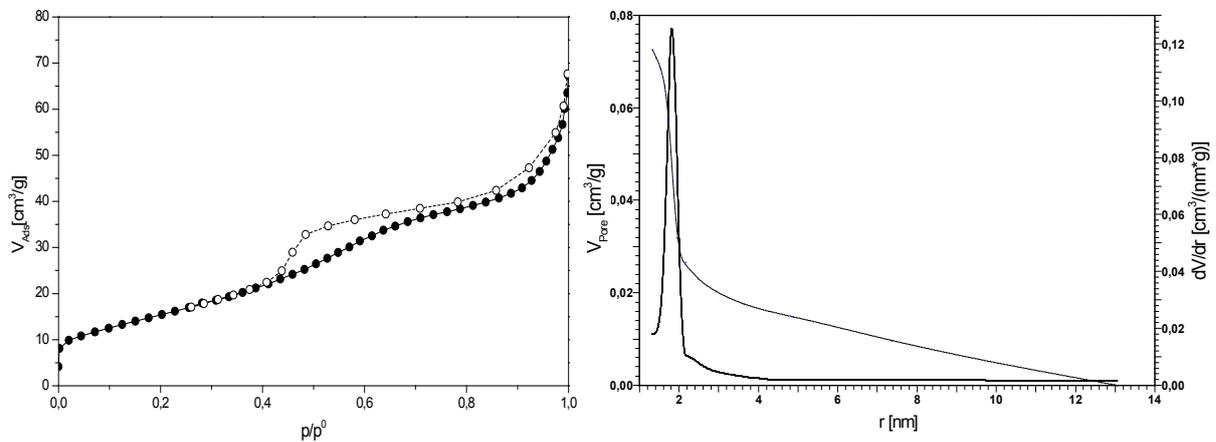
**Abbildung 2-34.** links:  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  nach 200 h mit Vergrößerung der Abscheidung;  
rechts:  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  nach 200 h mit Vergrößerung der Abscheidung.

### 2.5.6 Weitere Charakterisierung: BET und XRD

In Abbildung 2-35. ist exemplarisch für alle Ti-basierten Oxide die Adsorptions- und Desorptionsisotherme von  $\text{Ti}_{100}$  dargestellt. Die Hysterese lässt auf ein mesoporöses Material schließen. Für alle Ti-Oxide in dieser Arbeit wurde eine enge und monomodale Porenradienverteilung gefunden (siehe Tabelle 2-23.). Durch die Dotierung mit 10 Mol-% Cu wurde die spezifische Oberfläche verdreifacht.  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  hat nochmals eine größere spezifische Oberfläche als  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$ . Die spezifische Oberfläche des Referenzmaterials Delafossit war zu gering, um diese mittels  $\text{N}_2$ -Sorptions und der zur Verfügung stehenden Einwaage zu bestimmen.

Durch eine Änderung der Alterungsbedingungen - Alterung in einer Petrischale statt Alterung des Sols in 20 mL Rollrandgläsern - hatte sich die Porenradienverteilung zu größeren Porenradien hin verschoben. Mit dieser Änderung hatte sich aber vor allem die BET-Oberfläche des  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  von  $179 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  halbiert, während die RZA nicht gesunken ist. Diese Beobachtung kann darauf zurückzuführen sein, dass die katalytische

aktive Cu-Verbindung während der Deacon-Reaktion in einer Schmelze auf dem TiO<sub>2</sub> vorliegt. *PAN et al.* und *WOLF et al.* stimmen mit dieser Hypothese überein. Nach ihrer Überzeugung liegen einige Metallsalze, vor allem Cu-Salze, während der Deacon-Reaktion als Schmelze vor und führen so zu einer Benetzung der Trägeroberfläche [30;152].



**Abbildung 2-35.** Adsorptions- und Desorptionsisotherme (links) mit den resultierenden Porenradienverteilungen (rechts), berechnet mit der BJH-Methode für Ti<sub>100</sub>.

**Tabelle 2-24.** Zusammenfassung der Sol-Alterung, RZA und N<sub>2</sub>-Sorptions für Ti<sub>100</sub>, Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub> und Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub>.

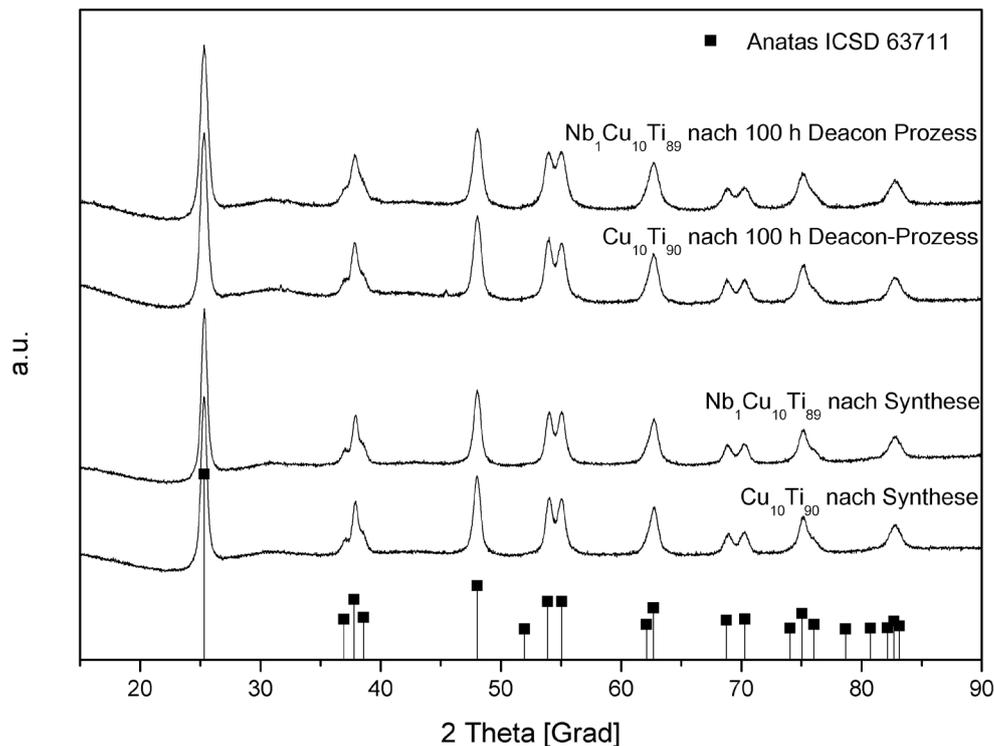
	Sol-Alterung	RZA <sup>a</sup> in g(Cl <sub>2</sub> )/(h*g(Kat.))	N <sub>2</sub> -Sorptions		
			BET-Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	mittlerer Porenradius <sup>b</sup> in nm	häufigster Porenradius <sup>b</sup> in nm
Ti <sub>100</sub>	in 20 mL Rollrandglas	---	58		
Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub>	in 20 mL Rollrandglas	2,8	179	2,0	2,0
Nb <sub>1</sub> Cu <sub>10</sub> Ti <sub>89</sub>	in 20 mL Rollrandglas	2,9	209	1,8	1,8
Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub>	in Petrischale	2,8	90	2,5	2,5
Nb <sub>1</sub> Cu <sub>10</sub> Ti <sub>89</sub>	in Petrischale	3,1	97	2,5	2,5

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Temperatur: 380 °C, Volumenstrom: 25 mL/min (1:2:7 HCl:O<sub>2</sub>:Ar:N<sub>2</sub>), Einwaage: 37,5 mg Kat. (Siebfraktion: 100 - 200 µm) + 75 mg Quarzsand (Siebfraktion: 200 - 300 µm).

<sup>b</sup> Porenradienbestimmung mit der BJH-Methode.

In allen Diffraktogrammen der Oxide Nb<sub>1</sub>Cu<sub>10</sub>Ti<sub>89</sub> und Cu<sub>10</sub>Ti<sub>90</sub> nach Synthese und nach 100 h Deacon-Reaktion konnte ungeachtet des Cu-Anteils von 10 Mol-% nur die Anatas-Phase (ICSD: 63711) des TiO<sub>2</sub> indiziert werden (siehe Abbildung 2-36.). Das Cu hatte

dennoch einen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung des Ti. Während sich bei einer Zugabe von Cu zu  $\text{TiO}_2$  nur Anatas ausbildete, entstand bei einer Zugabe von Ru ein Phasengemisch aus Anatas und Rutil (vergleiche Abbildung 2-22.). Weiter nahm die Kristallitgröße durch die Dotierung mit Cu um 70 % von 38,1 nm auf 11,5 nm ab (siehe Tabelle 2-25.).



**Abbildung 2-36.** Pulver-Röntgen-Diffraktogramme von  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$  nach Synthese und nach 100 h Deacon-Prozess.

Die mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterparameter  $a$  und  $c$  nehmen leicht ab (siehe Tabelle 2-25.). Sollten  $\text{Cu}^{2+}$ - oder  $\text{Cu}^{1+}$ -Ionen an Stelle eines  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion in das Anatasgitter eingebaut worden sein, müssten sich die Gitterparameter vergrößern, da die Cu-Ionen mit einem Atomradius von  $0,91 \text{ \AA}$   $\text{Cu}^{2+}$  und  $0,87 \text{ \AA}$   $\text{Cu}^{1+}$  deutlich größer sind als das  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion mit einem Atomradius von  $0,745 \text{ \AA}$  [175]. Von *WELSCH et al.* wurde eine deutliche Aufweitung des Gitterparameters  $a$  im monoklinen  $\text{MoO}_2$  durch den Einbau von Cu beobachtet [92]. Jedoch muss, damit die Elektroneutralität des Materials gewahrt bleibt, für jedes  $\text{Cu}^{2+}$  ein  $\text{O}^{2-}$  das Kristallgitter verlassen. Dieser Effekt könnte wiederum eine Abnahme der Gitterparameter erklären. Letztlich lässt sich aus diesen Messungen aber nicht ableiten, ob das Cu in das Anatasgitter eingebaut wurde oder amorph vorliegt.

**Tabelle 2-25.** Zusammenfassung der Kristallitgröße  $D$  und der Gitterparameter  $a$  und  $c$  im Anatas für die Oxide  $\text{Ti}_{100}$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  und  $\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$ .

	$D_{\text{Kristallit}}$ in nm	Gitterparameter in Å	
		$a$	$c$
$\text{Ti}_{100}$	38,1(4)	3,785(1)	9,493(1)
$\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$	11,5(1)	3,783(1)	9,489(1)
$\text{Nb}_1\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{89}$	23,2(3)	3,786(1)	9,492(1)

# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Synthese der Mischoxide

### 3.1.1 Sol-Gel-Hochdurchsatz-Synthese der Mischoxid-Bibliotheken

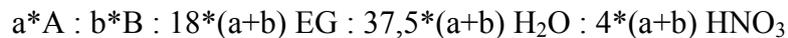
Zur Planung der Bibliothekssynthesen wurde die Software *PLATTENBAU* [115] genutzt. In der Software kann der Nutzer die gewünschten Zusammensetzungen direkt angeben oder eine txt-Datei mit den gewünschten Zusammensetzungen laden. Im nächsten Schritt berechnet das Programm mit Hilfe von parametrisierten Synthesevorschriften (Programmiersprache: *PYTHON*) alle benötigten Volumina an Reagenzien bei gegebener Konzentration der Vorstufenlösungen für die generierten Zusammensetzungen. Anschließend wird von der Software *PLATTENBAU* die Reihenfolge aller Pipettierschritte festgelegt. Die Reihenfolge der Pipettierschritte wird in einer csv-Datei abgespeichert, diese wird dann in die Steuerungssoftware des Pipettierroboters eingelesen.

Für die Synthese wurde der Pipettierroboter *MULTIPROBE II EX* der Firma *PERKIN ELMER* verwendet. Die 10 bzw. 20 mL-Rollrandgläser mit den Vorstufenlösungen sowie die Reaktionsgefäße wurden im Arbeitsbereich des Pipettierroboters auf den zuvor in *PLATTENBAU* definierten Positionen platziert. Die Reaktionsgefäße, 2 mL-HPLC-Gläschen, wurden in einer Gruppe zu 50 Gläschen angeordnet. Der Transfer der Edukte zu den Reaktionsgefäßen erfolgt mit insgesamt vier Pipettiernadeln. Nachdem alle Pipettierschritte ausgeführt waren, wurden die mit den Reaktionsmischungen befüllten HPLC-Gläschen auf dem Kreisschüttler *TITRAMAX* der Firma *HEIDOLPH* platziert und eine definierte Zeit geschüttelt. Zum Abschluss der Synthese wurde der gesamte Ansatz getrocknet/gealtert und kalziniert. Die so präparierten Feststoffe wurden in dem HPLC-Gläschen mit einem Glasstab zermahlen.

Die Pulver wurden manuell in 206 flache hexagonal angeordnete Vertiefungen einer Schieferplatte (Durchmesser 10 cm) gefüllt. Die Positionen der einzelnen Pulver wurden durch einen Belegungsplan festgelegt, der in *PLATTENBAU* generiert wurde. Jede Probe wurde insgesamt dreimal auf der Schieferplatte platziert. Als Referenz-Katalysator wurde RuO<sub>2</sub> von *ALFA AESAR* verwendet.

**Methode 1 [124]**

Die Methode 1 ermöglicht die Herstellung binärer Mischoxide der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni und Zn. Der Synthese liegt das folgende molare Verhältnis zu Grunde:



A, B = Vorstufen der Elemente

a, b = Molgehalt in %  $a+b = 100 \%$

EG = Ethylenglykol

Die Metallnitrat-Vorstufen der neun obengenannten Elemente wurden in einer Mischung Ethylenglykol:Wasser (100:54; v/v) gelöst. Die anschließende automatisierte Synthese wird am Beispiel der Herstellung von  $350 \mu\text{mol Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  beschrieben. Es wurden  $231 \mu\text{L}$   $0,648 \text{ M}$  Co(II)-Nitrat Lösung und  $231 \mu\text{L}$   $0,648 \text{ M}$  Ni(II)-Nitrat Lösung in ein HPLC-Gläschen pipettiert und mit  $83 \mu\text{L}$  konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt. Nachdem alle Pipettierschritte abgeschlossen waren, wurde das gesamte Synthesegestell mit Parafilm abgedeckt und die erhaltenen Mischungen eine Stunde auf dem Kreisschüttler homogenisiert. Die Alterung und Kalzinierung erfolgte in stehender Luft mit dem folgenden Temperaturprogramm: RT  $\rightarrow$  12 h bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (Aufheizrate  $6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ )  $\rightarrow$  60 h bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  (Aufheizrate  $6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ )  $\rightarrow$  5 h bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Aufheizrate  $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ )  $\rightarrow$  RT.

**Methode 2 [92;116]**

Die Darstellung der dotierten Sn-Oxide sowie der dotierten Ru-Sn-Oxide erfolgte nach dem molaren Verhältnis:



A, B, C = Vorstufen der Elemente

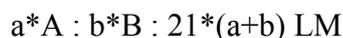
a, b, c = Molgehalt in %  $a+b+c = 100 \%$

Für die Herstellung einer  $0,25 \text{ M}$  Sn(IV)acetat-Lösung wurden in einem  $250 \text{ mL}$  Rundhalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler  $8,45 \text{ g}$  Sn(IV)acetat in  $95,02 \text{ mL}$  einer Mischung Isopropanol:Propionsäure ( $50:50 = \text{v:v}$ ) bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht gelöst. Der Ablauf der Synthese wird an dem Beispiel der Herstellung von  $350 \mu\text{mol Co}_2\text{Sn}_{98}$  geschildert. Zu  $1,372 \text{ mL}$   $0,25 \text{ M}$  Sn(IV)acetat-Lösung werden  $24 \mu\text{L}$   $0,1 \text{ M}$  Co(II)nitrat-Lösung in Ethanol gegeben. Die erhaltenen Mischungen werden mit Parafilm abgedeckt und eine Stunde auf dem Kreisschüttler homogenisiert. Die Sole gelierten 7 d bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank und

wurden danach mit dem folgenden Temperaturprogramm kalziniert: RT → 5 h bei 250 °C (Aufheizrate: 60 °C/h) → 5 h bei 400 °C (Aufheizrate: 60 °C/h) → RT.

### **Methode 3 [176]**

Die Präparation der dotierten Titanoxide erfolgt nach dem molaren Verhältnis:



A, B = Vorstufen der Elemente

a, b = Molgehalt in %  $a+b = 100 \%$

LM = Isopropanol bzw. Methanol

Die Durchführung der Synthese wird am Beispiel des Mischoxides  $\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{90}$  beschrieben. In einem HPLC-Gläschen werden 193  $\mu\text{L}$  Isopropanol vorgelegt. Anschließend werden 315  $\mu\text{L}$  1 M Ti(IV)isopropoxid-Lösung in Isopropanol und 350  $\mu\text{L}$  0,1 M Cu(II)nitrat-Lösung in Methanol hinzu pipettiert. Die erhaltenen Reaktionslösungen wurden abgedeckt und eine Stunde auf dem Orbitalschüttler homogenisiert. Nun wurden die Ansätze 5 d bei Raumtemperatur geliert. Das Kalzinieren der Gele wurde mit folgendem Temperaturprogramm durchgeführt. RT → 5 h bei 400 °C (Aufheizrate 30 °C/h) → RT.

### **3.1.2 Konventionelle Sol-Gel-Synthesen**

#### **Modifizierte Methode 1 und 2**

Zur konventionellen Synthese der Oxide wurden die Ansatzgrößen der Methoden 1 und 2 gegenüber dem Hochdurchsatz für die Testung im 10-fach-Reaktor um den Faktor 3 und für weitere Charakterisierungen um den Faktor 30 vervielfacht. Aufgrund des größeren Ansatzvolumens wurden die Reaktionslösungen mit einem Magnetrührer gemischt. Für die Alterung und anschließende Temperaturbehandlung wurden die Ansätze auf 20 mL Schnappdeckgläschen aufgeteilt. Die Temperaturprogramme wurden nicht verändert.

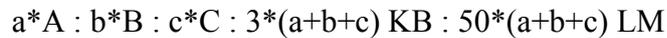
#### **Modifizierte Methode 3**

Analog zu Methode 1 und 2 wurde der Synthesemaßstab von Methode 3 um den Faktor 3 bzw. Faktor 30 vergrößert. Zusätzlich wurde für Methode 3 die ursprüngliche Ansatzgröße um das 60-fache (21 mmol) erhöht. Für diese Ansatzgröße von 21 mmol wurden die Reaktionslösungen mit einem Magnetrührer homogenisiert. Zum Geliere wurden diese in eine Petrischale (Durchmesser 12 cm) überführt und 7 d im Abzug bei RT stehen gelassen.

Die getrockneten Gele wurden in eine Keramikschaale überführt und wie folgt kalziniert: RT → 5 h bei 400 °C (Aufheizrate 30 °C/h) → RT.

#### Methode 4 [164]

Das molare Verhältnis für die Synthese der Co-basierten Mischoxide ist:



A, B, C = Vorstufen der Elemente

a, b, c = Molgehalt in %  $a+b = 100 \%$

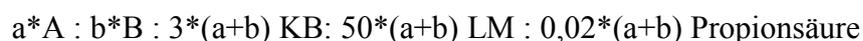
KB = Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-pentanon)

LM = Alkohol

Die Vorgehensweise wird am Beispiel der Synthese von 1 mmol  $\text{Ti}_2\text{Ru}_5\text{Co}_{93}$  erläutert. In einem 20 mL Rollrandglas werden 2,57 mL Ethanol vorgelegt und 0,75 mL 4-Hydroxy-4-methyl-pentanon hinzugegeben. Anschließend werden in der beschriebenen Reihenfolge 1,86 mL 1 M Co(II)propionat-Lösung in Ethanol, 1,00 mL 0,1 M Ru(III)chlorid-Lösung in Ethanol und 0,40 mL 0,1 M Ti(IV)isopropoxid-Lösung in Isopropanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt. Anschließend wurden die Sole 7 d bei 40 °C gealtert. Die abschließende Kalzinierung wurde mit dem folgenden Ofenprogramm durchgeführt. RT → 10 h bei 80 °C (Aufheizrate: 30 °C/h) → 5 h bei 400 °C (Aufheizrate: 30 °C/h) → RT.

#### Methode 5 [177]

Die Darstellung der Ce- bzw. Zr-Mischoxide erfolgt nach dem molaren Verhältnis:



A, B, C = Vorstufen der Elemente

a, b, c = Molgehalt in %  $a+b = 100 \%$

KB = Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-pentanon)

LM = Alkohol

Zu Beginn der Synthese wurden 150  $\mu\text{L}$  Propionsäure und 14,78 mL Methanol in einem 20 mL Rollrandglas gemischt. Die anschließende Synthese (Ansatz 1 mmol) wird am Exempel von  $\text{La}_{10}\text{Ce}_{90}$  beschrieben. In einem 20 mL Rollrandglas wurden 0,43 mL Methanol und 0,38 mL 4-Hydroxy-4-methyl-pentanon vorgelegt. Nun wurden 0,90 mL 1 M Ce(III)nitrat-Lösung in Methanol und 1,00 mL 0,1 M La(III)nitrat-Lösung in Methanol hinzu

pipettiert. Als nächster Schritt erfolgt die Zugabe von 0,10 mL der Propionsäure/Methanol-Mischung. Der Ansatz wird eine Stunde gerührt und 7 d im Trockenschrank bei 40 °C gealtert. Die thermische Behandlung erfolgte mit diesem Ofenprogramm: RT → 12 h bei 80 °C (Aufheizrate: 6 °C/min) → 60 h bei 105 °C (Aufheizrate: 6 °C/min) → 5 h bei 450 °C (Aufheizrate: 10 °C/min) → RT.

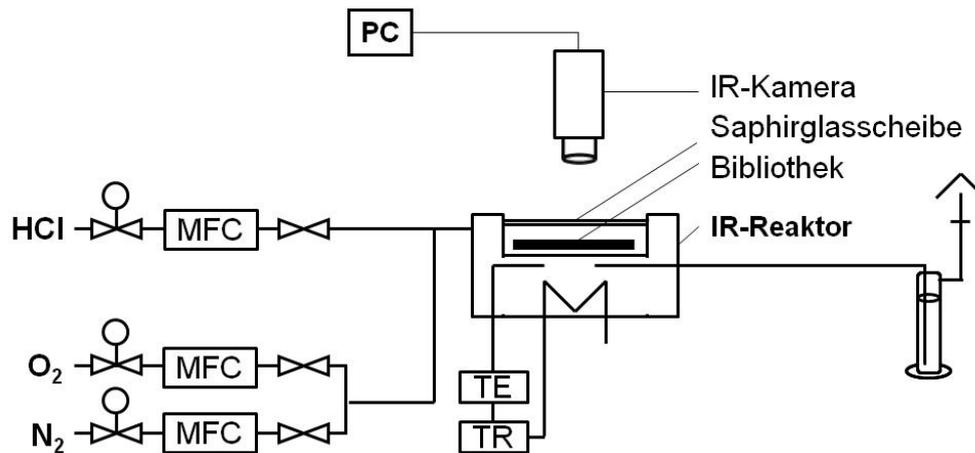
### 3.1.3 Synthese von Delafossit [32]

Für die Synthese von  $\text{CuAlO}_2$  wurden 0,505 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,715 g  $\text{Cu}_2\text{O}$  30 min in einer Kugelmühle vermahlen. Das erhaltene Gemisch wurde 30 h bei 1100 °C kalziniert (Aufheizrate: 10 °C/min). Anschließend wurde der Feststoff erneut in der Kugelmühle zermahlen und nochmals 30 h bei 1100 °C kalziniert (Aufheizrate: 10 °C/min).

## 3.2 Testung der Katalysatoren

### 3.2.1 Testung der Mischoxid-Bibliotheken im IR-Reaktor

Der für die ecIRT-Untersuchungen verwendete Messtand ist in Abbildung 3-1. schematisch dargestellt. Alle Teile des Reaktors, welche in Berührung mit den Prozessgasen kommen, wurden aus *INCONEL 625*® (Werkstoff-Nr. 2.4858) oder *HASTELLOY C-276*® (Werkstoffnr. 2.4519) gefertigt. Für die Dosierung der Gase HCl, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> wurden die Massdurchflussregler *MASS-FLO*® der Firma *MKS INSTRUMENTS* eingesetzt. Das Prozessgas strömt aus 96 feinen Bohrungen, welche kreisförmig in der Reaktorwand angeordnet waren, von außen nach innen zum Gasauslass im Zentrum des Reaktors. Zur Beheizung wird eine Heizplatte am Boden des Reaktors verwendet. Nach oben hin wurde der Reaktor mit einer Saphirscheibe abdeckt, die im entsprechenden Spektralbereich nahezu IR-durchlässig ist und mit Graphitdichtringen ober- und unterhalb der Scheibe gasdicht verschlossen ist. Zur Aufnahme der IR-Bilder wurde die IR-Kamera *PtSi 640* der Firma *THERMOSENSORIK* über dem Reaktor platziert.



**Abbildung 3-1.** Vereinfachte schematische Darstellung des IR-Messtandes. MFC Massendurchflussregler, TE Thermoelement, TR Temperaturregler.

Die Steuerung und Kontrolle des Temperaturreglers (*JUMO DTRON 16.1*), der Massendurchflussregler sowie der IR-Kamera erfolgte zentral über die im Arbeitskreis *MAIER* entwickelte *IRTESTRIG* Software [130]. Mit Hilfe der *IRTESTRIG* Software konnte der Ablauf einer ecIRT-Messung fast vollständig automatisiert werden. Im Folgenden ist eine typische Messsequenz dargestellt:

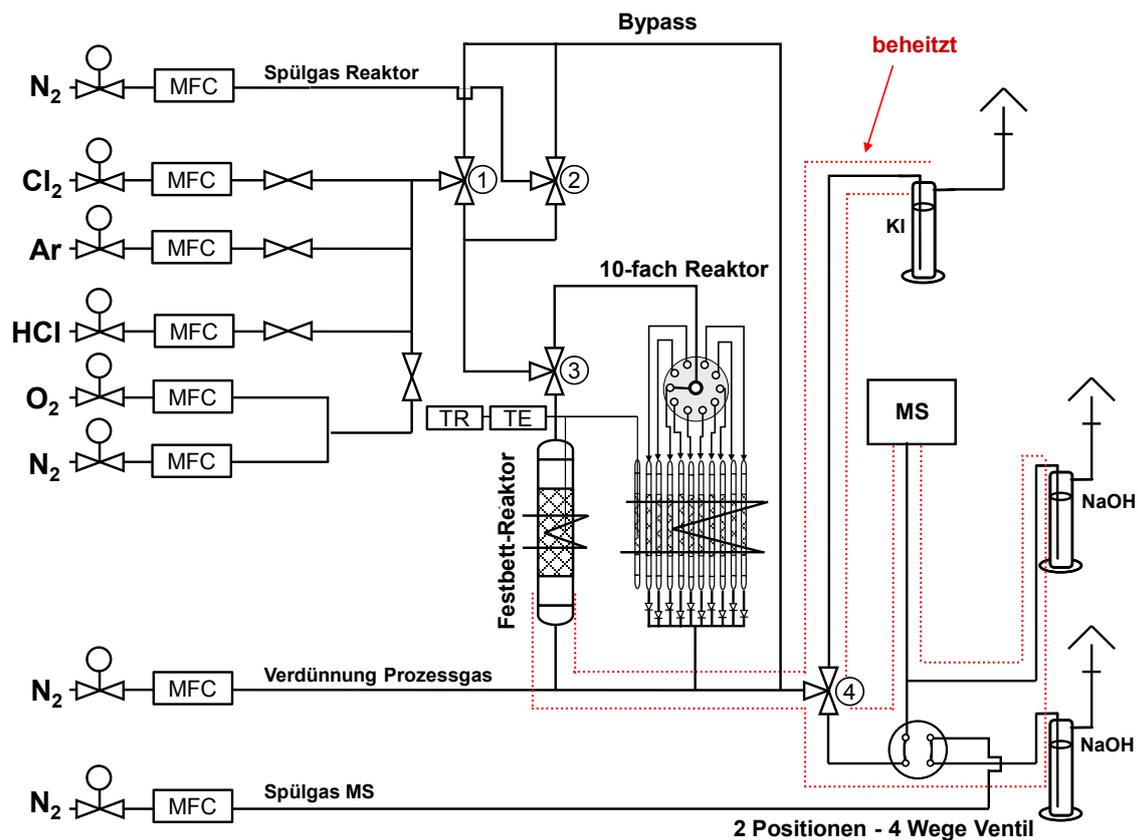
1. Einbau der Materialbibliothek und Dichtigkeitstest
2. Aufheizen der Materialbibliothek auf die gewünschte Messtemperatur-4 °C (bzw. -2 °C) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre
3. Starten der 6-Punkte-Kalibrierung im Bereich der Messtemperatur -4 °C bis Messtemperatur +6 °C unter N<sub>2</sub> bei einem Gasfluss von 50 mL/min; *alternativ*: im Bereich der Messtemperatur -2 °C bis Messtemperatur +3 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre für die Sn- und Ru-Sn-Mischoxide.
4. Aufzeichnen einer ecIRT-Aufnahme vor der Reaktion bei der anschließenden Messtemperatur unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre; als Hintergrundbild zur späteren Subtraktion von den Aufnahmen während der Reaktion
5. Start der Reaktion; Aufzeichnung einer IR-Aufnahme nach jeweils 5, 10, 30 und 60 min.
6. 30 min (oder 15 min) Spülen des Reaktors mit N<sub>2</sub> und einem Gasfluss von 50 mL/min bei der jeweiligen Messtemperatur; Aufzeichnung einer IR-Aufnahme zur Kontrolle von Emissivitätsänderungen der Materialien durch die Reaktion.
7. Abkühlen des Reaktors unter N<sub>2</sub>

Zur Auswertung der experimentellen Daten wurde ebenfalls die *IRTESTRIG* Software verwendet.

Die Materialbibliotheken wurden teilweise in dem IR-Reaktor gealtert. Hierzu wurden diese bei ausgeschalteter IR-Kamera 6 h bei der ausgewählten Reaktionstemperatur mit einem  $\text{HCl}:\text{O}_2:\text{N}_2$  Gasgemisch überströmt. Nach 6 h wurde der Reaktor abgekühlt und die Abscheidungen auf der Saphirglasscheibe sowie im Gasauslass entfernt.

### 3.2.2 Anlage zur Katalysator-Testung in Festbettreaktoren

Abbildung 3-2. zeigt das Fließschema des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus zur Bestimmung des  $\text{HCl}$ -Umsatzes und der  $\text{Cl}_2$ -Ausbeute über online Gasanalyse sowie der RZA mittels Iodometrie [131]. Der Aufbau lässt sich in drei Abschnitte unterteilen: (1) Gasversorgung, (2) Reaktoren und (3) Analytik.



**Abbildung 3-2.** Schematische Darstellung des gesamten Aufbaus zur Katalysator-Testung. MFC Massendurchflussregler, TE Thermoelement, TR Temperaturregler, Zahlen in den Kreisen dienen zur Nummerierung der Dreiwegehähne

Die Gasdosierung der einzelnen Prozessgase (Ar, Cl<sub>2</sub>, HCl, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) wird mit den Massendurchflussreglern der *EL FLOW* Serie der Firma *VAN BROCKHOST* reguliert. N<sub>2</sub> wird über einer Molsiebkolonne getrocknet. Mit dem Dreiwegemagnetventil Nr. 1 kann das Prozessgas entweder über die Reaktoren oder über den Bypass geströmt werden. Das Dreiwegemagnetventil Nr. 2 regelte die Spülung des Reaktorsystems und des Bypasses mit N<sub>2</sub>. Die Steuerung der beiden Magnetventile wurde in *LABVIEW* integriert (siehe Tabelle 3-1.). Zwischen dem einzelnen Strömungsrohr und dem Mehrfachreaktor konnte mit Hilfe des Dreiwegehahns Nr.3 gewechselt werden.

Das einzelne Quarzglas-Strömungsrohr hatte eine Länge von 45 cm und einen Innendurchmesser von 0,3 cm. Auf einem Pfropfen aus Glaswolle im oberen Drittel des Reaktors wurde die Katalysatorschüttung platziert. Die Beheizung des Reaktors erfolgte mit einer Mantelheizung, diese wurde mit dem Temperaturregler *JUMO ITRON 16.1* gesteuert. Die Reaktortemperatur wurde in der Katalysatorschüttung gemessen. Hierzu wurde am oberen Ende des Strömungsrohrs ein Thermoelement, das mit dem Temperaturregler verbunden ist, über ein Septum in den Reaktor eingeführt.

Der Aufbau des sequenziellen 10-fach-Reaktors basierte auf der Idee von *SU* [178] und unterteilte sich in:

- (1) Ein *VICI*® 10-Wege-Auswahl-Ventil (Rotormaterial: Polyphenylensulfid) von *VALCO INSTRUMENTS*, das manuell mit einem Taster oder über *LABVIEW* bedient wurde.
- (2) Einem Aluminium-Heizblock mit einer zentrisch angebrachten Heizpatrone und 11 weiteren kreisförmig angeordneten Bohrungen (Durchmesser 1 cm). Für die Temperaturkontrolle und -regelung wurde ein *JUMO ITRON 16.1* verwendet. Die Messung der Reaktortemperatur erfolgte mit einem Thermoelement, das sich in einem separaten Bor-Glas-Röhrchen in einer der 11 Bohrungen des Heizblocks befand.
- (3) 11 Bor-Glas-Röhrchen (Länge: 22 cm, Innendurchmesser: 0,3 cm), die Röhrchen waren in der Mitte verjüngt. Diese Verjüngung wurde mit ein Glaswolle-Pfropfen verschlossen. Auf dem Pfropfen wurde die Katalysatorschüttung platziert.
- (4) Einem selbst gebauten beheizbarem 10-fach-Überströmventil aus *INCONEL*®. Das Überströmventil war so konstruiert, dass zwischen den einzelnen Kanälen

(Strömungsrohren) keine Quervermischung stattfinden konnte. Die Kanäle waren hierzu mit Kugeln von dem gemeinsamen Ausgang getrennt. Wenn Gas durch ein Strömungsrohr floss, hob dieses die Kugel des entsprechenden Kanals im Überstromventil an und öffnete so den Zugang zum Auslass. Während die anderen Kugeln durch diesen Gasstrom nach unten gegen die Verbindung zum jeweiligen Strömungsrohr gedrückt wurden und auf diese Weise den Zugang abdichteten. Die Beheizung des Überstromventils erfolgte mit einer zentrisch angebrachten Heizpatrone. Ab dem Überstromventil wurden alle folgenden Kapillaren und Ventile auf 110 °C erwärmt, um eine Kondensation zu verhindern.

Mit dem Dreiwegehahn Nr. 4 konnte das Prozessgas entweder durch eine KI-Lösung (Details siehe 3.2.3) zur Bestimmung der RZA oder zu dem Massenspektrometer *QMA 200* von *PFEIFER VAKUUM* geleitet werden. Zwischen dem Dreiwegehahn und Massenspektrometer war eine 4-Wege-2-Positionen-Ventil *VALCO INSTRUMENTS* aus *INCONEL* eingebaut. Diese Ventil, das entweder manuell über einen Taster oder über *LABVIEW* betätigt werden konnte, ermöglichte die Aufgabe von kleinen Mengen an Prozessgas auf das Massenspektrometer. Typischerweise war die Dauer der Probenaufgabe (Puls) auf 30 s begrenzt. Während der übrigen Zeit wurde das Massenspektrometer mit N<sub>2</sub> gespült. Als Verbindung zum Versuchsaufbau diente eine Fused Silica Kapillare (Länge: 1,5 m, Innendurchmesser: 0,75 µm). Das gesamte Prozessgas wurde am Ende des Versuchsaufbaus mit 1M NaOH neutralisiert. Weitere Details des Versuchsaufbaus können der Dissertation von *VALTCHEV* entnommen werden [131].

### 3.2.3 Automatisierte Katalysatorrestung mittels Massenspektrometer

Der Ablauf einer Messung wurde von *VALTCHEV* und *THOME* mit Hilfe des Programmiersystems *LABVIEW* fast vollständig automatisiert [131]. Alle für eine automatisierte online Gasanalyse relevanten Ventile wurden über die Benutzeroberfläche von *LABVIEW* gesteuert. Die Tabellen 3-1. und 3-2. enthalten die verwendeten Befehle zur Ansteuerung der Bedienelemente sowie Befehlsketten. Die Befehlsketten bestehen aus immer wiederkehrenden Befehlssequenzen. Mit diesen Befehlsketten lässt sich eine bessere Übersichtlichkeit des Messablaufs gewährleisten (siehe Anhang).

Zur Steuerung des Massenspektrometers sowie zur Datenerfassung der Ionenströme wurde die Software *QUADSTAR* von *PFEIFER VAKUUM* verwendet. Diese Software wurde nicht

in die *LABVIEW*-Benutzeroberfläche integriert und musste separat gestartet werden. Die Ionenströme der Massen 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 36 ( $\text{HCl}$ ), 40 ( $\text{Ar}$ ) und 70 ( $\text{Cl}_2$ ) wurden während eines Experimentes kontinuierlich gespeichert.

**Tabelle 3-1.** Übersicht der Befehle zur Ansteuerung der Schaltelemente mit *LABVIEW*.

Schaltelement	Befehl	Funktion
Magnetventil Nr. 2 ( $\text{N}_2$ -Spülung)	LPT1ON	Gas strömt über Reaktorsystem
	LALOFF	Gas strömt über Bypass
Magnetventil Nr. 1 (Prozessgas)	LPT2ON	Gas strömt über Reaktorsystem
	LALOFF	Gas strömt über Bypass
VICI 10-Wege-Auswahl-Ventil	1GO1	Gas strömt durch Strömungsrohr 1
	⋮	⋮
	1GO10	Gas strömt durch Strömungsrohr 10
4-Wege-2-Positionen-Ventil	POS A	Spülung Massenspektrometer mit $\text{N}_2$
	POS B	Probennahme Prozessgas
Jumo iTron 16.1	T =	Temperaturvorgabe in $^\circ\text{C}$
	WARTEN	Zeitangabe in s

**Tabelle 3-2.** Übersicht der verwendeten Befehlsketten.

Befehl	Befehlskette
IMPULS	POS B → WARTEN 30 → POS A
ALTERN	1GO1 → WARTEN 30 → ... → 1GO10 → WARTEN30
ALTN12	12*ALTERN
ENDE	T = 5 → LALOFF

Ein typischer experimenteller Ablauf ist schematisch im folgenden dargestellt:

1. Einbringen des Glaswollepfropfens in die Strömungsrohre.
2. Einwiegen der Katalysatorproben des jeweiligen Inertmaterials plus anschließendes mischen.
3. Überführen in die Strömungsrohre.
4. Einbauen der Strömungsrohre in den Versuchsaufbau.
5. Öffnen der Software *QUADSTAR*; Starten der Ionenquelle; Parametersatz für den Detektor laden.

6. *LABVIEW*-Benutzeroberfläche öffnen; Programm Ar-Test laden und starten.
7. Dichtigkeitstest mit Ar; wenn für alle 10 Reaktoren derselbe Argon-Ionenstrom gemessen wird, ist das System dicht.
8. Einstellen der Gaszusammensetzung.
9. Wechseln zu *QUADSTAR*; Verzeichnis zum Speichern der Daten anlegen und Datenerfassung starten.
10. Wechseln zu *LABVIEW*-Benutzeroberfläche; Messprogramm laden und starten
  - a. Übermitteln der Reaktionstemperatur.
  - b. Reaktoren mit N<sub>2</sub> spülen bis Reaktionstemperatur erreicht ist.
  - c. Fünf Prozessgas-Pulse innerhalb von fünf Minuten zur Einstellung des HCl-Gleichgewichtes im Probenraum des Massenspektrometers.
  - d. Bestimmung der Gaszusammensetzung im Prozessgas über den Bypass
  - e. Bestimmung der jeweiligen Katalysatoraktivität nach 10, 30 und 50 min für alle Katalysatorproben + Bestimmung der Gaszusammensetzung im Prozessgas über den Bypass nach jedem zweiten oder dritten Katalysator.
  - f. Bestimmung der Gaszusammensetzung im Prozessgas über den Bypass.
  - g. Spülen aller Reaktoren mit N<sub>2</sub>
  - h. Reaktor abkühlen
11. Wechseln zu *QUADSTAR*; Daten als asc-Datei abspeichern

Zur Auswertung der Daten des Massenspektrometers wurde die Software *ORIGIN LAB* genutzt. Hierzu wurden die aufgezeichneten Ionenströme in Form einer asc-Datei in *ORIGIN LAB* geladen und jeder Ionenstrom separat grafisch dargestellt. Im nächsten Schritt wurde die Basislinie der jeweiligen Ionenströme festgelegt und die Flächen unter den Peaks bestimmt. Um die Änderung der Ionenströme durch Druckschwankungen während des Experimentes zu erfassen, werden alle Flächen auf die Ar-Fläche normiert.

Zur Berechnung des HCl-Umsatzes werden die normierten Flächen der Masse 36 ( $A_{36N}$ ) aus den Bypass-Messungen gegen die relative Versuchszeit  $t$  aufgetragen. Daraus wird eine lineare Regression der Form  $A_{36N}^{Bypass} = m * t + n$  mit  $m$  = Steigung und  $n$  = Y-Achsenabschnitt ermittelt. Der HCl-Umsatz berechnet sich dann aus der folgenden Formel:

$$1 - \frac{A_{36N}^{Kat.}}{A_{36N}^{Bypass}} * 100 \% = 1 - \frac{A_{36N}^{Kat.}(t)}{m*t+n} * 100 \% \quad (\text{Gleichung 3-1.})$$

### 3.2.4 Bestimmung der Raum-Zeit-Ausbeute

Die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) wird mittels Iodometrie bestimmt. Das Prozessgas am Reaktorausgang wird durch umlegen des Dreiwegehahns Nr. 4 für eine bestimmte Zeit  $t$  durch eine 0,1 M KI-Lösung geleitet. Die nach Gleichung 3-2. umgesetzte Menge an  $\Gamma$  zu  $I_2$  wird durch Titration mit 0,01 M  $Na_2S_2O_4$  bestimmt. Aus den beiden Gleichungen 3-2. und 3-3. geht vor, dass die Stoffmenge an  $Cl_2$  der halben verbrauchten Stoffmenge  $S_2O_3^{2-}$  entspricht.



Die Titration wird mit dem Titrationsautomat *TITRANDO* der Firma *METROHM* durchgeführt. Die RZA wird über Gleichung 3-4. berechnet:

$$RZA = \frac{0,5 * V(S_2O_3^{2-})_{verbraucht} * c(S_2O_3^{2-})_{theo.} * f * M(Cl_2) * 60 \text{ min}}{m(Kat.) * t * 1h} \quad (\text{Gleichung 3-4.})$$

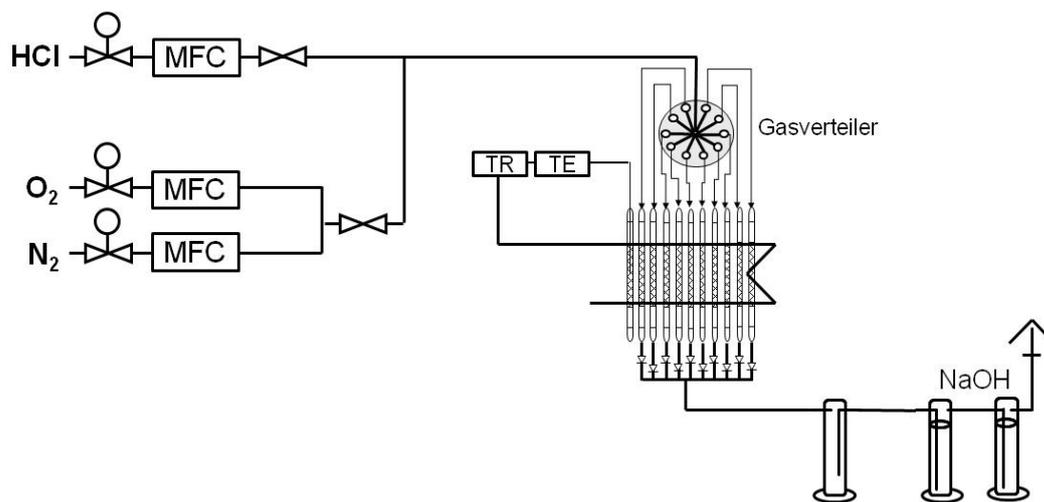
Für die Einstellung des Titers  $f$  der  $Na_2S_2O_3$ -Lösung wird eine 1 mM  $KIO_3$ -Lösung angesetzt. Es werden 430,2 mg  $KIO_3$  (Reinheit 99,5 %) in 100 mL deionisiertem  $H_2O$  in einem 200 mL Messkolben gelöst. Sobald sich der Feststoff vollständig aufgelöst hat werden 50 mL 0,1 M KI-Lösung hinzugeben und der Kolben bis zur 200 mL Markierung mit verdünnter HCl aufgefüllt. Anschließend wird der Kolben geschüttelt und eine halbe Stunde in Ruhe in einem verdunkelten Abzug stehen gelassen. In einem 50 mL Becherglas werden 25 mL der  $KIO_3$ -Lösung vorgelegt und  $Na_2S_2O_3$  titriert. Dabei entsprechen 10 mL 0,01 M  $Na_2S_2O_3$ , 3,567 mg  $KIO_3$ .

### 3.2.5 Testung der Katalysatorstandzeit in Mehrfachreaktoren

#### Methode A

Die Methode A wurde zur Katalysatoralterung im sequenziellen Reaktor eingesetzt (siehe Abschnitt 3.2.3). Die 10 Reaktoren wurden nacheinander im 30 s Takt mit dem Prozessgas durchströmt. Während ein Katalysator mit Reaktionsgas versorgt wurde, waren die anderen neun einer stehenden Reaktionsgasatmosphäre ausgesetzt. Der 30 s Takt reichte aus um die Gasatmosphäre in einem Strömungsrohr, des Volumen inklusive Zuleitung etwa 4 mL beträgt, bei einem Volumenstrom von 25 mL/min dreimal auszutauschen.

Ein vollständiger Durchlauf, von Reaktor 1 bis Reaktor 10, benötigte 5 min. In die LABVIEW-Steuerung war ein solcher Durchlauf unter dem Befehl ALTERN zusammengefasst (siehe Tabelle 3-2.). Mit dem Befehl ALTN12 wurden 12 vollständige Durchläufe innerhalb 1 h ausgeführt.



**Abbildung 3-3.** Schematischer Aufbau des Parallel-Reaktors zur Testung der Katalysatorstandzeit. MFC Massendurchflussregler, TE Thermoelement, TR Temperaturregler.

### Methode B

*VALTCHEV* hat einen parallelen 10-fach-Reaktor zur Testung der Katalysatorstandzeit bei korrosiven Reaktionsbedingungen verwirklicht [131]. In Abbildung 3-3. ist der schematische Aufbau gezeigt. Zur Gasversorgung werden Massendurchflussregler der *EL-FLOW* Serie sowie Massendurchflussregler der Serie *LOW- $\Delta P$ -FLOW* der Firma *VAN BRONCKHOST* eingesetzt. Die Gasversorgung ist mit dem 10-fach-Gasverteiler verbunden. Dieser Verteiler besteht aus einer Teflonscheibe von deren Rand insgesamt 10 kreisförmig angeordnete Kapillaren abgehen. Die Kapillaren haben einen Durchmesser von 75  $\mu\text{m}$  und eine Länge von ca. 150 cm. Die genaue Länge jeder Kapillare wird individuell so angepasst, dass sich für alle zehn Reaktoren derselbe Volumenstrom einstellt. Ein Messingvollzylinder, in dessen Zentrum eine Heizpatrone platziert ist, dient als Heizblock. Die Reaktoren befinden sich in elf kreisförmig angeordneten Bohrungen im Heizblock. Im elften Reaktor, welcher nicht durchströmt wird, befindet sich ein Thermoelement zur Temperaturkontrolle, welcher mit dem Temperaturregler *DTRON 316* von *JUMO* verbunden ist. Alle 10 Strömungsrohre mündeten in einen gemeinsamen Gasauslass aus Teflon. Am Gasauslass befinden sich zwei

Waschflaschen mit jeweils 1 L 4 M NaOH. Zwischen den Adsorber und den Reaktoren ist eine Woulffesche Flasche eingebaut. In dieser kondensiert ein großer Teil des, während der Reaktion, gebildeten Wassers.

Für diesen Reaktor können dieselben Strömungsrohre mit den Abmessungen Höhe 22 cm und Durchmesser 0,3 cm wie für den sequenziellen Mehrfachreaktor genutzt werden. Da der Parallel-Reaktor über keine eigene Gasanalyse verfügt, muss die katalytische Aktivität der Proben im sequenziellen Mehrfachreaktor bestimmt werden.

### 3.3 Charakterisierung der Katalysatoren

#### 3.3.1 Physiosorptionsmessungen

Die Messung wurde an einer *SORPTOMATIC 1190* der Firma *CARLO ERBA* durchgeführt. Die Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen erfolgte dabei mit  $N_2$  als Messgas und bei einer Temperatur von  $-196\text{ °C}$ . Zuvor wurden die Materialproben 2 h bei  $200\text{ °C}$  im Vakuum ausgeheizt (Aufheizrate  $5\text{ °C/min}$ ). Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wurde die BJH-Methode herangezogen, die Porenradienverteilung wurde mit BJH-Methode bestimmt.

#### 3.3.2 Pulver-Röntgen-Diffraktometrie

Alle Pulver-Röntgen-Diffraktogramme wurden von *ROTH* an einem *PANALYTICAL X'PERT PRO* in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen. Die fein gemörserten Pulver wurden in eine 25 mm breite kreisförmige Vertiefung auf einem PMMA-Proben-Träger eingestrichen. Zur Anregung der Proben wurde Ni-gefilterte Cu-Strahlung ( $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1,5418\text{ \AA}$ ) genutzt, dabei lag der Messbereich von  $2\theta$  zwischen  $15^\circ$  und  $90^\circ$ . Die gebeugte Strahlung wurde mit einem *PIXCEL* Detektor erfasst. Für die Messung von Co-haltigen Oxiden wurde das untere Detektor-Level des *PIXCEL* Detektor von 20 % (Standard) auf 50 % angehoben um die Cobalt-Fluoreszenz heraus zu filtern.

Die Phasen wurden durch Abgleichen der Reflexlagen und -intensitäten der gemessenen Diffraktogramme mit Hilfe der in der Software *HIGHSCORE PLUS* hinterlegten Datenbank identifiziert. Herr Prof. Dr. *STÖWE* hat mittels Rietveld-Verfeinerung die Gitterparameter, die Kristallitgrößen nach Lorentz sowie die Phasenanteile in den Proben bestimmt. Zur Rietveld-Verfeinerung wurde die Software *TOPAS* der Firma *BRUCKER* genutzt.

### 3.3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Für Bestimmung des Cu-Austrages mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurde das Gerät EAGLE  $\mu$ -Probe II eingesetzt. Die pulverförmigen Proben wurden fein gemörsert und zu Tabletten ( $d = 5 \text{ mm}$ ) gepresst. Auf einem Tesafilmstreifen, welcher in einem Ring eingespannt war, wurden die Tabletten platziert und auf dem X-, Y-, Z-Probentisch im Analysegerät positioniert. Die Anregung der Fluoreszenzstrahlung erfolgte mit einer Rh-Kathode (Spannung: 40 kV und Strom 130 mA) für insgesamt 200 s pro Messpunkt.

Die Cu-Fluoreszenzstrahlung der Proben wurde an vier Positionen auf der jeweiligen Tablette bestimmt und gemittelt. Über den Vergleich Cu-Fluoreszenz-Strahlungsintensität zwischen den Proben vor und nach Deacon-Reaktion wurde der relative Cu-Verlust bestimmt.

## 4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Für die Deacon-Reaktion wurden mittels Kombinatorischer Chemie und Hochdurchsatz-technologie neue Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 300 bis 450 °C entwickelt. Weiter wurden für die Katalysatortestung unter korrosiven Reaktionsbedingungen ein modifizierter ecIRT-Aufbau und der 10-fach-Reaktor von *VALTCHEV* mit online Massenspektrometrie am Beispiel der heterogen katalysierten HCl-Oxidation erprobt.

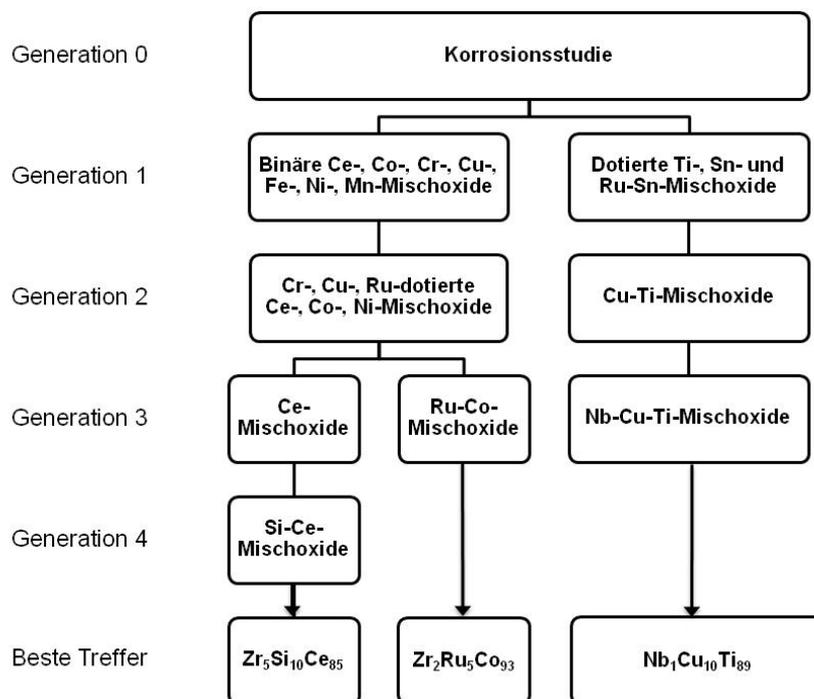
Die ecIRT konnte nur begrenzt für die Katalysatortestung eingesetzt werden. Der Hauptgrund hierfür ist die exotherme Bulk-Chlorierung vieler Oxide unter diesen Reaktionsbedingungen. Oftmals wurde während Bulk-Chlorierung der Materialien mehr Reaktionswärme frei als durch die faktisch untersuchte HCl-Oxidation. Hinzu kam eine Veränderung des Materialemissionsgrades durch die Bulk-Chlorierung, was zusätzlich die Auswertung der Messungen erschwerte.

Mit dem 10-fach-Reaktor und dem daran gekoppelten Massenspektrometer konnte mittels Bestimmung des HCl-Umsatzes und der Cl<sub>2</sub>-Ausbeute eine Chlorbilanz aufgestellt werden. Diese Chlorbilanz ermöglichte die Unterscheidung zwischen der Bulk-Chlorierung und der HCl-Oxidation. Diese Daten gaben einen Überblick über die Stabilität der Materialien in der Deacon-Reaktion.

Die Stabilität von binären Mischoxiden in der Deacon-Reaktion wurde von den jeweiligen Einzelkomponenten bestimmt. Eine generelle Verbesserung der Stabilität durch die Anwendung von Mischoxiden konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Über die Eignung als Katalysatorbestandteil eines Metalloxides für die HCl-Oxidation geben bereits Literaturdaten über das Verhalten des jeweiligen Metalloxides in chlorhaltiger Atmosphäre Auskunft.

Es wurden insgesamt über 750 mittels Sol-Gel hergestellte Materialien als potenzielle Katalysatoren für die Deacon-Reaktion erprobt. Die kombinatorische Entwicklung erstreckte sich inklusive der Korrosionsstudie über fünf Generationen und basierte auf dem evolutionären Prinzip von Selektion und Variation. Abbildung 4-1. gibt einen Überblick der untersuchten Systeme mit den jeweils besten Katalysatoren am Ende der kombinatorischen

Suche. Die besten Katalysatoren dieser Untersuchungen sind:  $Zr_5Si_{10}Ce_{85}$ ,  $Zr_2Ru_5Co_{93}$  und  $Nb_1Cu_{10}Ti_{89}$ .



**Abbildung 4-1.** Übersicht der in den jeweiligen Generationen untersuchten Systeme sowie jeweils die besten resultierenden Katalysatoren für die HCl-Oxidation.

Die bereits hervorragende Katalysatorstandzeit von  $CeO_2$  wurde durch die Dotierung mit 10 Mol-% Si weiter verbessert. Für die katalytische Aktivität der Ce-basierten Katalysatoren ist die Sauerstoffspeicherkapazität ein wichtiger Faktor. Durch Optimierung der Syntheseparameter könnten sich hier noch weitere Verbesserungen erzielen lassen.

Das  $Zr_2Ru_5Co_{93}$  ist der Katalysator mit der höchsten RZA in dieser Arbeit und übertrifft den aktuellen Stand der Technik. Das Ru ist dabei teilweise in das Spinellgitter des Co-Oxides eingebaut. Dies unterscheidet den Ru-Co-Spinell-Katalysator deutlich von den meisten Ru-Katalysatoren in der Literatur. Dort wird die hohe RZA in Verbindung mit der Rutilstruktur diskutiert.

Cu-basierte Katalysatoren sind die ursprünglichen Katalysatoren in der Deacon-Reaktion. Die Verwendung von Nb oder Ta als Dotierelement für Cu-Katalysatoren wurde aber noch nicht beschrieben. Durch die geeignete Wahl der Prozessbedingungen kann die Dotierung mit Nb sowohl die katalytische Aktivität als auch die Langzeitstabilität der Cu-Katalysatoren steigern.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] J. Pérez-Ramírez, C. Mondelli, T. Schmidt, O. F. K. Schluter, A. Wolf, L. Mleczko, T. Dreier, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4786-4799.
- [2] R. Bartsch, C. L. Curlin, T. F. Florkiewicz, B. Lüke, H.-R. Minz, T. Navin, R. Scannell, P. Schmittinger, E. Zelfel, *Chlorine*, 1. Auflage (Herausgeber: Schmittinger P.), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, 1-2.
- [3] EUROCHLOR: Chlorine Industry Review 2010, Online in Internet: URL: <http://www.eurochlor.org/media/10677/annualreview-2010-hd.pdf>, Abrufdatum: 30.04.2012.
- [4] EUROCHLOR: The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage, Online in Internet: URL: [http://www.eurochlor.org/media/9385/3-2-the\\_european\\_chlor-alkali\\_industry\\_-\\_an\\_electricity\\_intensive\\_sector\\_exposed\\_to\\_carbon\\_leakage.pdf](http://www.eurochlor.org/media/9385/3-2-the_european_chlor-alkali_industry_-_an_electricity_intensive_sector_exposed_to_carbon_leakage.pdf), Abrufdatum: 07.02.2012.
- [5] I. Moussallem, J. Jorissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 1177-1194.
- [6] F. Gestermann, *GDCh - Monographien Band 23: Elektronenübertragung in Chemie und Biochemie*, 1. Auflage (Herausgeber: J. Russow, H. J. Schäfer), Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main, **2001**, 137-145.
- [7] A. Hiroyuki, U. Youhei, K. Seki, C. Knapp, O. Norihito, K. Masahiro, *Sumitomo Kagaku* **2010**, 1-10.
- [8] D. Hoormann, H. Pütter, J. Jorissen, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 1363-1376.
- [9] K. Seki, K. Iwanaga, T. Hibi, K. Issoh, Y. Mori, T. Abe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, *172 (Sci. Tech. Catal.)*, 55-60.
- [10] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2008**, *138*, 69-76.
- [11] O.-A. Neumüller, *Duden - Das Wörterbuch chemischer Fachausdrücke*, Duden Verlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, **2003**.
- [12] J. Berzelius, *Jahresber. Chem.* **1836**, *15*, 242-244.
- [13] W. Ostwald, *Phys. Z.* **1902**, *3*, 313-322.
- [14] C. W. Arnold, K. A. Kobe, *Chem. Eng. Prog.* **1952**, *48*, 293-296.
- [15] A. G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* **1969**, *61*, 23-26.
- [16] F. R. Minz, R. Schliebs, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, *12*, 135-145.

- [17] K. Tadamitsu Kiyoura, Y. Yasuo Kogure, Y. Tokio Nagayama, K. Kazuo Kanaya (Mitsui Toatsu Chemicals), US 4822589, **1989**.
- [18] Y. Tozuka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 92 (*Sci. Tech. Catal.* 1994), 41-50.
- [19] A. P. Amrute, C. Mondelli, M. A. G. Hevia, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.* **2011**, 1, 583-590.
- [20] A. P. Amrute, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Technol.* **2012**. DOI: 10.1039/C2CY20185B
- [21] G. Aglulin, *Kinet. Catal.* **1998**, 39, 521-529.
- [22] H. Deacon, US 85370, **1868**.
- [23] H. Deacon, US 141333, **1873**.
- [24] B. Neumann, *Angew. Chem.* **1915**, 28, 233-236.
- [25] B. Neumann, *Angew. Chem.* **1922**, 85, 130-132.
- [26] F. Wattimena, W. M. H. Sachtler, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1981**, 7 (*New Horizons in Catal. Proceedings of the 7th International Congress on Catal.*), 816-827.
- [27] W. F. Engel, F. Wattimena (Shell), DE 1195726, **1965**.
- [28] W. F. Engel, F. Wattimena (Shell), US 3210158, **1965**.
- [29] M. Mortensen, R. G. Minet, T. T. Tsotsis, S. W. Benson, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 2131-2139.
- [30] H. Y. Pan, R. G. Minet, S. W. Benson, T. T. Tsotsis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 2996-3003.
- [31] U. Nieken, O. Watzenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 2619-2626.
- [32] C. Mondelli, A. P. Amrute, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7173-7175.
- [33] T. Hibi, H. Nishida, H. Abekawa (Sumitomo Chemical), EP 0743277 A1, **1996**.
- [34] O. Osaka-shi, K. Iwanaga, T. Suzuta, Y. Mori, M. Yoshii (Sumitomo Chemical), EP 1170250 A1, **2002**.
- [35] A. Wolf, L. Mleczko, O. F. K. Schlüter, S. Schubert (Bayer Materialsience), US 2007/0274897 A1, **2007**.
- [36] A. Wolf, L. Mleczko, S. Schubert, O. F. K. Schlüter (Bayer Materialsience), US 2007/0274901, **2007**.
- [37] A. Wolf, J. Kintrup, O. F. K. Schlüter, L. Mleczko (Bayer Materialsience), US 2007/0292336 A1, **2007**.

- [38] A. P. Amrute, C. Mondelli, M. A. G. Hevia, J. Perez-Ramirez, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1056-1063.
- [39] K. Seki, *Catal. Surv. Asia* **2010**, *14*, 168-175.
- [40] D. Teschner, R. Farra, L. Yao, R. Schlögl, H. Soerijanto, R. Schomäcker, T. Schmidt, L. Szentmiklósi, A. P. Amrute, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, G. Novell-Leruth, N. López, *J. Catal.* **2012**, *285*, 273-284.
- [41] H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6779-6792.
- [42] D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidingey, E. Lundgren, C. J. Weststrate, J. N. Andersen, A. P. Seitsonen, H. Over, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2131-2134.
- [43] S. Zweidinger, J. P. Hofmann, O. Balmes, E. Lundgren, H. Over, *J. Catal.* **2010**, *272*, 169-175.
- [44] C. Mondelli, A. P. Amrute, F. Krumeich, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 657-660.
- [45] K. Seki, K. Iwanaga, T. Hibi, K. Issoh, K. Issoh, T. Suzuta, M. Nakada, Y. Mori, T. Abe, *Sumitomo Kagaku* **2004**, 1-10.
- [46] A. P. Amrute, C. Mondelli, M. Moser, G. Novell-Leruth, N. López, D. Rosenthal, R. Farra, M. E. Schuster, D. Teschner, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2012**, *286* 287-297.
- [47] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage (Herausgeber: Holleman, Wiberg) Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [48] H. F. Johnstone, *Chem. Eng. Prog.* **1948**, *44*, 657-668.
- [49] V. E. Tarabanko, N. V. Tarabanko, N. V. Koropachinskaya, *Catal. Ind.* **2010**, *2*, 259-265.
- [50] M. W. M. Hisham, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 6194-6198.
- [51] N. López, J. Gómez-Segura, R. P. Marín, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2008**, *255*, 29-39.
- [52] M. A. G. Hevia, A. P. Amrute, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2010**, *276*, 141-151.
- [53] F. Studt, F. Abild-Pedersen, H. A. Hansen, I. C. Man, J. Rossmeisl, T. Bligaard, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 98-102.
- [54] M. Hammes, *Diplomarbeit, Universität des Saarlandes*, **2008**.
- [55] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6016-6067.
- [56] S. Voelkening, A. Ohrenberg, D. G. Duff, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 718-722.
- [57] D. Farrusseng, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 487-513.

- [58] J. M. Newsam, F. Schüth, *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *61*, 203-216.
- [59] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258-1266.
- [60] J. J. Hanak, *J. Mater. Sci.* **1970**, *5*, 964-971.
- [61] R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1999**, *77*, 51-60.
- [62] X. D. Xiang, X. D. Sun, G. Briceno, Y. L. Lou, K. A. Wang, H. Y. Chang, W. G. Wallacefreedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738-1740.
- [63] G. Briceno, H. Y. Chang, X. D. Sun, P. G. Schultz, X. D. Xiang, *Science* **1995**, *270*, 273-275.
- [64] S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 322-341.
- [65] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2467-2470.
- [66] F. Schüth, C. Hoffmann, A. Wolf, S. Schunk, W. Stichert, A. Brenner, *Combinatorial Chemistry: Synthesis, Analysis, Screening*, 1. Auflage (Herausgeber: G. Jung), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2008, 463-477.
- [67] L. Kustov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 2527-2540.
- [68] R. Potyrailo, K. Rajan, K. Stöwe, I. Takeuchi, B. Chisholm, H. Lam, *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 579-633.
- [69] S. Bergh, S. Guan, A. Hagemeyer, C. Lugmair, H. Turner, J. Volpe, W. H. Weinberg, G. Mott, *Appl. Catal., A* **2003**, *254*, 67-76.
- [70] J. S. Paul, P. A. Jacobs, P. A. Weiss, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **2004**, *265*, 185-193.
- [71] J. S. Paul, R. Janssens, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 407-413.
- [72] M. Krämer, M. Duisberg, K. Stöwe, W. F. Maier, *J. Catal.* **2007**, *251*, 410-422.
- [73] S. Kang, F. Clerc, D. Farrusseng, C. Mirodatos, S. Woo, S. Park, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 2-12.
- [74] G. Grubert, S. Kolf, M. Baerns, I. Vauthey, D. Farrusseng, A. C. van Veen, C. Mirodatos, E. R. Stobbe, P. D. Cobden, *Appl. Catal., A* **2006**, *306*, 17-21.
- [75] U. Rodemerck, M. Baerns, M. Holena, D. Wolf, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 168-174.
- [76] D. G. Duff, A. Ohrenberg, S. Voelkening, M. Boll, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 169-177.
- [77] A. Corma, J. M. Serra, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 3-11.

- [78] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494-2532.
- [79] C. Gaudillere, P. Vernoux, C. Mirodatos, G. Caboche, D. Farrusseng, *Catal. Today* **2010**, *157*, 263-269.
- [80] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal., B* **2010**, *95*, 48-56.
- [81] I. Hahndorf, O. Buyevskaya, M. Langpape, G. Grubert, S. Kolf, E. Guillon, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* **2002**, *89*, 119-125.
- [82] M. Richter, M. Langpape, S. Kolf, G. Grubert, R. Eckelt, J. Radnik, M. Schneider, M. M. Pohl, R. Fricke, *Appl. Catal., B* **2002**, *36*, 261-277.
- [83] C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1558-1580.
- [84] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287-295.
- [85] M. Mentges, R. Richter, W. F. Maier, *Statistical Analy. Data Mining* **2009**, *1*, 338-352.
- [86] C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, *J. Catal.* **2008**, *258*, 334-344.
- [87] M. L. Hernandez-Pichardo, J. A. M. Fuente, P. Angel, A. Vargas, I. Hernández, M. González-Brambila, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 408-413.
- [88] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281-331.
- [89] J. S. Paul, M. H. Groothaert, C. E. A. Kirschhock, O. I. Lebedev, P. A. Jacobs, W. F. Maier, *Catal. Today* **2004**, *91-92*, 265-269.
- [90] A. Holzwarth, P. Denton, H. Zanthoff, C. Mirodatos, *Catal. Today* **2001**, *67*, 309-318.
- [91] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735-1737.
- [92] F. G. Welsch, K. Stöwe, W. F. Maier, *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 518-529.
- [93] F. G. Welsch, K. Stöwe, W. F. Maier, *Catal. Today* **2011**, *159*, 108-119.
- [94] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801-4803.
- [95] A. Holzwarth, W. H. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644-2647.
- [96] J. Loskyll, K. Stöwe, W. F. Maier, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 0540101.
- [97] M. Hammes, K. Stöwe, W. F. Maier, *Appl. Catal., B* **2012**, *117-118*, 397-405.
- [98] T. Bein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 323-326.

- [99] M. Orschel, J. Klein, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2961-2965.
- [100] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 507-512.
- [101] G. Morra, A. Desmartin-Chomel, C. Daniel, U. Ravon, D. Farrusseng, R. Cowan, M. Krusche, C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.* **2008**, *138*, 379-388.
- [102] C. Hoffmann, H. W. Schmidt, F. Schüth, *J. Catal.* **2001**, *198*, 348-354.
- [103] W. Huybrechts, J. Mijoin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Appl. Catal., A* **2003**, *243*, 1-13.
- [104] J. Serra, A. Corma, S. Valero, E. Argente, V. Botti, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 11-26.
- [105] S. Sieg, C. Suh, T. Schmidt, M. Stukowski, K. Rajan, W. F. Maier, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 528-535.
- [106] M. Mentges, S. Sieg, C. Schroter, A. Frantzen, W. F. Maier, *QSAR Comb. Sci.* **2008**, *27*, 187-197.
- [107] T. Le, V. C. Epa, F. R. Burden, D. A. Winkler, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2889-2919.
- [108] A. Frantzen, D. Sanders, J. Scheidtmann, U. Simon, W. F. Maier, *QSAR Comb. Sci.* **2005**, *24*, 22-28.
- [109] H. K. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*, 176-184.
- [110] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420-1436.
- [111] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* **1997**, *35*, 293-317.
- [112] J. Estella, J. C. Echeverría, M. Laguna, J. J. Garrido, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 286-294.
- [113] J. B. Miller, E. I. Ko, *Catal. Today* **1997**, *35*, 269-292.
- [114] J. Klein, C. Lettmann, W. F. Maier, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *282*, 203-220.
- [115] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *145* (*Sci. Tech. Catal. 2002*), 13-20.
- [116] B. Wessler, V. Jéhanno, W. Rossner, W. F. Maier, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 30-34.
- [117] M. Seyler, *Dissertation, Universität des Saarlandes*, **2007**.
- [118] M. Reiser, *Dissertation, Universität des Saarlandes*, **2011**.

- [119] J. S. Brinker, Scherer G.W., *Sol-Gel-Science: the Physics and Chemistry of the Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto **1990**.
- [120] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 22-45.
- [121] D. W. Schaefer, *Science* **1989**, 243, 1023-1027.
- [122] I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, W. F. Maier, *Microporous Mater.* **1995**, 5, 77-90.
- [123] T. Wolter, *Dissertation, Universität des Saarlandes*, **2003**.
- [124] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3555-3559.
- [125] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, 2. Auflage, John Wiley and Sons, New York - London - Sydney **1963**, 250-261.
- [126] M. K. Murthy, H. Hill, *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, 48, 109-110.
- [127] U. Prüm, *Diplomarbeit, Universität des Saarlandes*, **2010**.
- [128] V. Lenher., *J. Am. Chem. Soc.* **1909**, 31, 243-244.
- [129] H. Schäfer, G. Breil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 267, 265-276.
- [130] J. Scheidtmann, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2003**.
- [131] M. Valtchev, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [132] P. L. Daniel, R. A. Rapp, *Advances in corrosion science and technology Vol.5*, (Herausgeber: M. G. Fontana, R. W. Staehle), Plenum Press, New York, London **1975**, 68-69.
- [133] W. Kangro, R. Jahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 210, 325-336.
- [134] S. Kasaoka, Y. Sakata, M. Shirata, *Nippon Kagaku Kaishi* **1977**, 11, 1728-1736.
- [135] V. Spitzin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 189, 337-366.
- [136] T. L. Inyushkina, S. D. Mart'yanova, A. N. Zlobina, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.* **1974**, 17, 63-67.
- [137] R. Wasmuht, *Angew. Chem.* **1930**, 43, 98-101.
- [138] T. Anufrieva, L. Derlyukova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, 52, 1840-1843.
- [139] T. A. Anufrieva, L. E. Derlyukova, M. V. Vinokurova, *Zh. Neorg. Khim.* **2001**, 46, 21-24.
- [140] S. B. Kanungo, S. K. Mishra, *Metall. Mater. Trans. B* **1997**, 28B, 371-387.

- [141] Y. Ivashentsev, T. A. Lifant'eva, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.* **1968**, *11*, 20-22.
- [142] Y. Ivashentsev, V. A. Konakova, *Zh. Neorg. Khim.* **1967**, *12*, 1763-1765.
- [143] Y. Ivashentsev, V. I. Ivantsova, *Russ. J. Phys. Chem.* **1969**, *43*, 505-508.
- [144] Y. Ivashentsev, V. A. Konakova, I. N. Kavitskaya, V. I. Gaivoronskii, *Zh. Neorg. Khim.* **1969**, *14*, 64-67.
- [145] Y. Ivashentsev, L. I. Kutakova, A. N. Ketov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1968**, *11*, 388-391.
- [146] Y. Ivashentsev, L. I. Kutakova, A. N. Ketov, *Vop. Khim. Khim. Tekhnol.* **1968**, 54-60.
- [147] I. Flachsbart, H. Hein, E. Koch, G. Kirschstein, E. Koch, I. Kreuzbichler, P. Kuhn, H. Lehl, U. Vetter, *Gmelin - Handbook of Inorganic Chemistry (Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements, Part C4a, Chlorides. Comparative Data)*, 8. Auflage (Herausgeber: H. Bergmann, H. Hein, E. Koch, P. Merlet, U. Vetter), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1982**, 53-54.
- [148] J. P. Gavirá, L. G. Navarro, A. E. Bohé, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2062-2070.
- [149] M. R. Esquivel, A. E. Bohe, D. M. Pasquevich, *Thermochim. Acta* **2003**, *398*, 81-91.
- [150] K. Hachmeister, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1919**, *109*, 145-186.
- [151] I. A. Suleiman, M. W. Radny, M. J. Gladys, P. V. Smith, J. C. Mackie, E. M. Kennedy, B. Z. Dlugogorski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10306-10311.
- [152] F. Wolf, F. Runge, R. Korn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *304*, 48-57.
- [153] G. G. Fouga, G. De Micco, A. E. Bohé, *Thermochim. Acta* **2009**, *494*, 141-146.
- [154] V. I. Ivantsova, L. V. Simkina, *Russ. J. Phys. Chem.* **1979**, *53*, 344.
- [155] C. C. Y. Chan, D. W. Kirk, *J. Hazard. Mater.* **1999**, *64*, 75-89.
- [156] M. Krämer, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2007**.
- [157] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *J. Catal.* **1984**, *86*, 254-265.
- [158] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *J. Catal.* **2003**, *216*, 433-442.
- [159] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal., B* **2000**, *27*, 179-191.
- [160] A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Alloys Compd.* **2001**, *323-324*, 584-591.
- [161] E. Aneggi, M. Boaro, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Alloys Compd.* **2006**, *408-412*, 1096-1102.

- [162] E. Mamontov, T. Egami, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1345-1356.
- [163] R. P. Chambers, M. Boudart, *J. Catal.* **1966**, *6*, 141-145.
- [164] S. Sticher, *Dissertation, Universität des Saarlandes*, **2009**.
- [165] B. Krutzsch, S. Kemmler-Sack, *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1659-1668.
- [166] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **1998**, *174*, 137-146.
- [167] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11110-11116.
- [168] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Catal. Today* **1999**, *50*, 261-270.
- [169] B. Reddy, A. Khan, *Catal. Surv. Asia* **2005**, *9*, 155-171.
- [170] E. Rocchini, A. Trovarelli, J. Llorca, G. W. Graham, W. H. Weber, M. Maciejewski, A. Baiker, *J. Catal.* **2000**, *194*, 461-478.
- [171] S. Zweidinger, D. Crihan, M. Knapp, J. P. Hofmann, A. P. Seitsonen, C. J. Weststrate, E. Lundgren, J. N. Andersen, H. Over, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 9966-9969.
- [172] C. M. Fontana, E. Gorin, G. A. Kidder, C. S. Meredith, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 363-369.
- [173] T. Zhang, C. Troll, B. Rieger, J. Kintrup, O. F. K. Schlüter, R. Weber, *Appl. Catal., A* **2009**, *365*, 20-27.
- [174] D. E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.* **1971**, *10*, 541-547.
- [175] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [176] C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3258-3262.
- [177] D. K. Kim, *Dissertation, Universität des Saarlandes*, **2006**.
- [178] W. Su, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

# 6 Anhang

## 6.1 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
%	Prozent
a. u.	willkürliche Einheit
bzw.	beziehungsweise
cm	Centimeter
d <sub>p</sub>	Partikeldurchmesser
d <sub>R</sub>	Innendurchmesser-Strömungsrohr
ecIRT	emissivitätskorrigierte Infrarot-Thermographie
exp.	experimentell
FCC	fluid catalytic cracking
h	Stunde
H	Enthalpie
g	Gramm
G	Freie Enthalpie
Gew.-%	Gewichtsprozent
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie
ICSD	anorganische Kristallstruktur-Datenbank
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
L	Liter
M	Molar
m	Masse
mg	Milligramm
min	Minute
µL, mL	Mikroliter, Milliliter
µm, mm	Mikrometer, Millimeter
Mol-%	Mol-Prozent

PVC	Polyvinylchlorid
PXRD	Pulver-Röntgen-Diffraktometrie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
s	Sekunde
S	Entropie
SVK	Sauerstoffverzehrkatode
t	Tonne
TAP	temporal analysis of products
TEM	Transmissionselektromikroskopie
V	Volt
W	Watt
Werkstoff-Nr.	Werkstoffnummer
WHSP	massenbezogene Raumgeschwindigkeit
$X_N$	normalisierter Umsatz
$Y_N$	normalisierte Ausbeute
z. B.	zum Beispiel
ZChL	Zentrales Chemikalienlager

## 6.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 6-1. Verwendete Metallvorstufen.

Vorstufe	Hersteller	Vorstufe	Hersteller
Ag(NO <sub>3</sub> )	ABCR	NaNO <sub>3</sub>	Merck
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O	Alpha Aesar	Nb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	ABCR
AuBr <sub>3</sub>	Alpha Aesar	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich
B(OH) <sub>3</sub>	Fluka	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich
BaCl <sub>2</sub>	unbekannt	PdCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
Bi[OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sub>3</sub>	Alpha Aesar	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·x H <sub>2</sub> O	Heraeus
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Merck	PtCl <sub>2</sub>	ABCR
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Chempur	Rb(acac)	ABCR
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Fluka	ReCl <sub>5</sub>	Sigma Aldrich
Co(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub>	Stefan Sticher	RhCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	RuCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	Bayer
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub> O	Merck	SbCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	Alpha Aesar
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	ABCR	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Acros
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich
Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·x H <sub>2</sub> O	Alpha Aesar	SnCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O?	Sigma Aldrich
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	Sn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub>	Alpha Aesar
Ge[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	ABCR	SrCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Merck
HfCl <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	ABCR
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Alpha Aesar
IrCl <sub>3</sub>	Johnsson	TeCl <sub>4</sub>	Sigma Aldrich
KNO <sub>3</sub>	Unbekannt	WCl <sub>6</sub>	Sigma Aldrich
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Fluka	VO[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	ABCR
Li(NO <sub>3</sub> )	Merck	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	ABCR
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Merck	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Avocado
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Johnson
Mo[OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sub>x</sub>	Stream		

Tabelle 6-2. Weitere verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller
4-Hydroxy-4-Methyl-2-Pentanon	Aldrich
Ethylenglykol	ZChL
HNO <sub>3</sub> (65 %)	ZChL
Isopropanol	ZChL
n-Propanol	ZChL
Ethanol	ZChL
Methanol	ZChL
Propionsäure	Arcos Organics
RuO <sub>2</sub>	Alpha Aesar
12 Gew.-% CeO <sub>2</sub> auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bayer MaterialScience
5 Gew.-% RuO <sub>2</sub> auf SnO <sub>2</sub>	Bayer MaterialScience

## 6.3 Verwendete Geräte und Software

**Tabelle 6-3.** Verwendete Geräte Materialsynthesen.

Beschreibung	Typ	Hersteller
Muffelofen	CSF 1100	Ströhlein Instruments
Muffelofen	CWF 1100	Carbolite
Muffelofen	Program Controller S27	Nabertherm
Orbitalschüttler	Titramax 100	Heidolph Instruments
Pipettierroboter	Multi Probe EXII	Packard
Pipettierroboter- Steuerungssoftware	WinPREP Version 1.22.0252	Perkin Elmer
Software	Plattenbau Version 1.1.3	J. Scheidtmann

**Tabelle 6-4.** Verwendete Geräte Katalysatorrestung.

Beschreibung	Typ	Hersteller
10-fach Gasverteilung	Eigenbau	UdS
IR-Kamera	PtSi 640	Thermosensorik
IR-Kamera- Steuerungssoftware	MPS	Thermosensorik
IR-Reaktor	Eigenbau	UdS
Massenspektrometer	QMS 200	Vacuum Pfeifer
Massenspektrometer- Software	Quadstar 32-Bit Version 7.10	Inficon AG
Massendurchflussregler	Mass-Flo	MKS Instruments
	El Flow	Van Brockhost
	647 B	MKS Instruments
MFC-Steuerung	Hi-Tec	Van Brockhost
Schieferplatte	Flow DDE Version 4.62	Bronkhorst High-Tech
	Eigenbau	UdS
Software	IR-Testrig Version 0.9.9	J. Scheidtmann
Software	LabVIEW V 8.2.1	National Instruments
Temperturregler	dTron 16; dTron 16.1	Jumo
Ventil	Magnetventil 9610244	Herion
Ventil	4-port-2-pos valve, m-electric	VICI Valco Instruments
Ventil	10 mpos dead-end path valve, m-electric	VICI Valco Instruments

**Tabelle 6-5.** Verwendete Geräte Materialcharakterisierung.

Beschreibung	Typ	Hersteller
Physisorptionsmessgerät	Carlo Erbs Sorptomatic 1990	Fisons Instruments
Physisorptionsmessgerät- Software	Advanced Data Processing Version 5.1	Thermo Electron
Röntgenfluoreszenz- spektrometer	Eagle $\mu$ -Probe II	EDAX Inc.
Röntgenfluoreszenz- spektrometer Steuerungssoftware	Vision XRF Software for Eagle II $\mu$ -Probe	EDAX Inc.
Röntgenpulverdiffraktometer Software	X'Pert Pro X'Pert HighScore Plus 2.2.3	PANalytical PANalytical
Software	TOPAS Version 2.1	Brucker AXS
Titrierautomat	Titrande 888	Metrohm
Titrierautomat- Steuerungssoftware	Tiamo Version 2.0	Metrohm

**Tabelle 6-6.** Weitere verwendete Software.

Beschreibung	Typ	Hersteller
Software	MS-Office 2007	Mircosoft
Software	OriginPro 8.1G SR1 Version 8.1.13.88	OriginLab

## 6.4 Belegungspläne IR-Untersuchungen

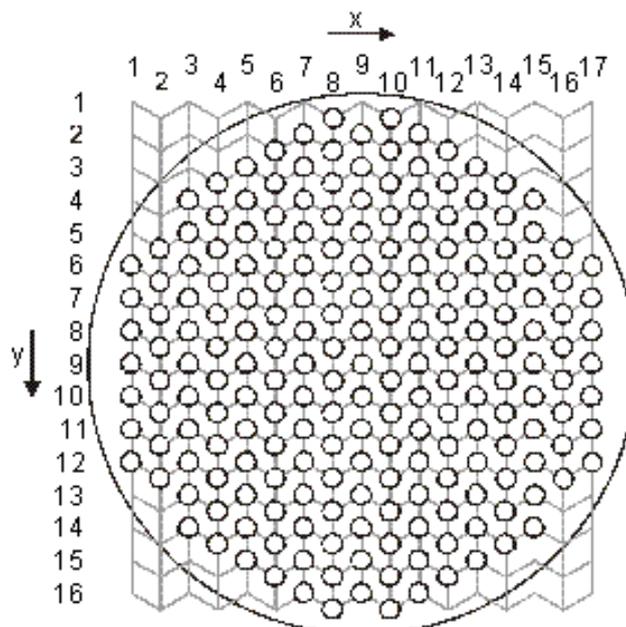


Tabelle 6-7. Benson 1

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Ce <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	6	Ce <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	13	Cu <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
1	7	Fe <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	7	Cu <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	14	Fe <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	8	Ce <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	8	Fe <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	15	Ce <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
1	9	Cu <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	9	Ce <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	16	Mn <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
1	10	Fe <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	10	Mn <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	2	MnO <sub>2</sub>
1	11	Ce <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	11	MnO <sub>2</sub>	12	3	La <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
1	12	Mn <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	12	La <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	4	La <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
2	5	MnO <sub>2</sub>	7	13	La <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	5	La <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
2	6	La <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	14	La <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	12	6	Ce <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	7	La <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	15	Ce <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	7	Fe <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	8	La <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	7	16	Fe <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	8	Ni <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	9	Ce <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	1	Ni <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	9	Fe <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	10	Fe <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	2	Fe <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	10	Ce <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	11	Ni <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	3	Ce <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	11	Mn <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	12	Fe <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	4	Mn <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	12	Cr <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	4	Ce <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	5	Cr <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	13	Fe <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	5	Mn <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	6	Fe <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	14	Cu <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	6	Cr <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	7	Cu <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	15	Co <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
3	7	Fe <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	8	Co <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	3	La <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	8	Cu <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	9	La <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	4	Co <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	9	Co <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	8	10	Co <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	5	Ce <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	10	La <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	11	Ce <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	6	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	11	Co <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	12	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	7	Fe <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	12	Ce <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	13	Fe <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	8	Mn <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	13	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	14	Mn <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	9	Fe <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	14	Fe <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	15	Fe <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	10	Ni <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	3	Mn <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	16	Ni <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	11	Cr <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	4	Fe <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	2	Cr <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	12	Ce <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	5	Ni <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	3	Ce <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	13	Cr <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	6	Cr <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	4	Cr <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	14	Fe <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	7	Ce <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	5	Fe <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	15	Co <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	8	Cr <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	6	Co <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	3	Ce <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	9	Fe <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	7	Ce <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	14	4	Ce <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	10	Co <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	8	Ce <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	14	5	Co <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	11	Ce <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	9	Auslass	14	6	Cr <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	12	Ce <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	10	Co <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	7	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	13	Co <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	11	Cr <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	8	Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	14	Cr <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	12	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	9	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	3	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	13	Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	14	10	La <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	4	Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	14	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	14	11	Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	5	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	9	15	La <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	12	Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	6	La <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	16	Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	14	13	Fe <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	7	Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	1	Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	14	Fe <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	8	Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	2	Fe <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	15	4	Cr <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	9	Fe <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	3	Fe <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	15	5	ZnO
5	10	Fe <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	4	Cr <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	15	6	Co <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	11	Cr <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	5	ZnO	15	7	Co <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	12	ZnO	10	6	Co <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	8	Cr <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	13	Co <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	7	Ce <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	9	Cr <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	14	Ce <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	8	Cr <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	10	Cr <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	15	Cr <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	9	Cr <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	15	11	Ce <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	2	Cr <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	10	Cr <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	15	12	Cr <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	3	Cr <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	11	Ce <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	13	Cu <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	4	Ce <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	12	Cr <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	15	14	Cr <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	5	Cr <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	13	Cu <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	16	5	Cu <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	6	Cu <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	14	Cr <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	16	6	Co <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	7	Cr <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	15	Cu <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	16	7	Fe <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	8	Cu <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	16	Co <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	16	8	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
6	9	Co <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	2	Fe <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	16	9	Cu <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	10	Fe <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	3	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	16	10	Ce <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	11	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	4	Cu <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	16	11	Co <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	12	Cu <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	5	Ce <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	16	12	Mn <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
6	13	Ce <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	6	Co <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	17	6	Mn <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	14	Co <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	7	Mn <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	17	7	Cr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	15	Mn <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	8	Mn <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	8	frei
7	2	Mn <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	9	Cr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	9	frei
7	3	Cr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	10	Ce <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	10	frei
7	4	Ce <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	11	Fe <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	17	11	frei
7	5	Fe <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	12	Ce <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	12	frei

Tabelle 6-8. Benson 2

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Co <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	6	Co <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	13	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
1	7	Fe <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	7	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	14	La <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	8	Co <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	8	La <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	15	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	9	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	9	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	16	Co <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	10	La <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	10	Co <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	2	Cu <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
1	11	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	11	Cu <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	3	Zn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
1	12	Co <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	12	Zn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	12	4	La <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	5	Cu <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	13	La <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	5	Cr <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	6	Zn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	7	14	Cr <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	6	Ce <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
2	7	La <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	15	Ce <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	7	Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	8	Cr <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	16	Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	8	Fe <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
2	9	Ce <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	8	1	Fe <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	9	Ce <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	10	Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	2	Ce <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	10	Fe <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
2	11	Fe <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	8	3	Fe <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	11	Cu <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	12	Ce <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	4	Cu <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	12	Ce <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	4	Fe <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	8	5	Ce <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	13	Fe <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	5	Cu <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	6	Fe <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	14	Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	6	Ce <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	7	Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	15	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	7	Fe <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	8	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	3	Fe <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	8	Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	9	Fe <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	4	Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	9	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	10	Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	5	Cr <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	10	Fe <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	11	Cr <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	6	Co <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	11	Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	12	Co <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	7	Co <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	12	Cr <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	13	Co <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	8	Co <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
3	13	Co <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	14	Co <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	9	Cu <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
3	14	Co <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	15	Cu <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	10	Co <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	3	Co <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	8	16	Co <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	11	Mn <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	4	Cu <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	2	Mn <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	12	Mn <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	5	Co <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	3	Mn <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	13	La <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	6	Mn <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	4	La <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	14	Ni <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	7	Mn <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	5	Ni <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	15	Cr <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	8	La <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	6	Cr <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	3	Fe <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	9	Ni <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	7	Fe <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	4	Ce <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	10	Cr <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	8	Ce <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	5	Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	11	Fe <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	9	Auslass	14	6	Co <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	12	Ce <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	10	Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	7	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	13	Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	11	Co <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	14	8	Cu <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	14	Co <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	12	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	9	Cu <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	3	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	13	Cu <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	10	La <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	4	Cu <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	14	Cu <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	11	Ni <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	5	Cu <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	15	La <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	12	Cr <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	6	La <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	16	Ni <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	14	13	Co <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	7	Ni <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	1	Cr <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	14	14	Co <sub>2</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	8	Cr <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	2	Co <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	15	4	Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	9	Co <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	3	Co <sub>2</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	5	Fe <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	10	Co <sub>2</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	4	Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	6	Ce <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	11	Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	5	Fe <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	7	Cr <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	12	Fe <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	6	Ce <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	8	Ce <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	13	Ce <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	7	Cr <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	9	Ce <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	14	Cr <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	8	Ce <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	10	Ni <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	15	Ce <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	9	Ce <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	11	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
6	2	Ce <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	10	Ni <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	12	Cu <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
6	3	Ni <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	11	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	15	13	Fe <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	4	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	12	Cu <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	5	Cu <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	13	Fe <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	16	5	Ce <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
6	6	Fe <sub>98</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	6	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
6	7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	15	Ce <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	16	7	Ce <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	8	Ce <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	16	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	16	8	Fe <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	9	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	2	Ce <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	16	9	La <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	10	Ce <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	3	Fe <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	16	10	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	11	Fe <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	4	La <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	16	11	Cu <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	12	La <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	5	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	16	12	Co <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	13	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	6	Cu <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	17	6	La <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	14	Cu <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	7	Co <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	7	La <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	15	Co <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	8	La <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	8	frei
7	2	La <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	9	La <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	9	frei
7	3	La <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	10	Co <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	10	frei
7	4	Co <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	11	Fe <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	11	frei
7	5	Fe <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	12	Co <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	12	frei

Tabelle 6-9. Benson 3

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Fe <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	6	Fe <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	13	Fe <sub>2</sub> Ce <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
1	7	La <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	7	Fe <sub>2</sub> Ce <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	14	Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
1	8	Fe <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	8	Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	15	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	9	Fe <sub>2</sub> Ce <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	9	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	16	Fe <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	10	Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	10	Fe <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	2	Ce <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	11	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	11	Ce <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	3	Co <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
1	12	Fe <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	12	Co <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	4	Cu <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	5	Ce <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	13	Cu <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	5	La <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	6	Co <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	14	La <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	6	Cu <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	7	Cu <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	15	Cu <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	7	Co <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	8	La <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	16	Co <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	8	Fe <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	9	Cu <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	1	Fe <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	9	Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	10	Co <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	2	Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	10	Fe <sub>98</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	11	Fe <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	3	Fe <sub>98</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	11	Co <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	12	Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	4	Co <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	12	Ce <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	4	Fe <sub>98</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	5	Ce <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	13	Ce <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	5	Co <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	6	Ce <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	14	Cr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	6	Ce <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	7	Cr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	15	NiO
3	7	Ce <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	8	NiO	13	3	Ni <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
3	8	Cr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	9	Ni <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	13	4	Cr <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	9	NiO	8	10	Cr <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	5	Ce <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	10	Ni <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	8	11	Ce <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	6	Ce <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
3	11	Cr <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	12	Ce <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	7	Fe <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	12	Ce <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	13	Fe <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	8	Co <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	13	Ce <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	8	14	Co <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	9	La <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
3	14	Fe <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	15	La <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	10	Co <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	3	Co <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	16	Co <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	13	11	Co <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	4	La <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	2	Co <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	12	Ce <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	5	Co <sub>90</sub> La <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	3	Ce <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	13	Co <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	6	Co <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	4	Co <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	13	14	Cu <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	7	Ce <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	5	Cu <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	15	Fe <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	8	Co <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	9	6	Fe <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	3	Fe <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	9	Cu <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	7	Fe <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	4	Co <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	10	Fe <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	8	Co <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	5	Cr <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	11	Fe <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	9	Auslass	14	6	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	12	Co <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	10	Cr <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	7	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	13	Cr <sub>98</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	11	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	8	Fe <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
4	14	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	12	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	9	Mn <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	3	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	13	Fe <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	10	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	4	Fe <sub>10</sub> La <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	14	Mn <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	11	CeO <sub>2</sub>
5	5	Mn <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	15	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	12	Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	6	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	16	CeO <sub>2</sub>	14	13	Fe <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	7	CeO <sub>2</sub>	10	1	Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	14	Ce <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	8	Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	2	Fe <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	4	Cr <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	9	Fe <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	3	Ce <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	5	La <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	10	Ce <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	4	Cr <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	6	Ce <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	11	Cr <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	5	La <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	7	Cr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	12	La <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	6	Ce <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	15	8	Cr <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	13	Ce <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	7	Cr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	9	Cr <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	14	Cr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	8	Cr <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	10	Cu <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	15	Cr <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	9	Cr <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	15	11	Co <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
6	2	Cr <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	10	Cu <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	12	Cu <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	3	Cu <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	11	Co <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	13	CuO
6	4	Co <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	12	Cu <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	15	14	Cr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	5	Cu <sub>2</sub> La <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	13	CuO	16	5	Ce <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
6	6	CuO	10	14	Cr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	16	6	Fe <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	7	Cr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	15	Ce <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	16	7	Ce <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	8	Ce <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	16	Fe <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	16	8	Ce <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	9	Fe <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	2	Ce <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	16	9	Fe <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	10	Ce <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	3	Ce <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	16	10	Ce <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	11	Ce <sub>50</sub> La <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	4	Fe <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	16	11	Co <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	12	Fe <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	5	Ce <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	16	12	Fe <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
6	13	Ce <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	6	Co <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	6	Mn <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	14	Co <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	7	Fe <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	17	7	frei
6	15	Fe <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	8	Mn <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	8	frei
7	2	Mn <sub>10</sub> Zn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	9	frei	17	9	frei
7	3	frei	11	10	Fe <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	17	10	frei
7	4	Fe <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	11	La <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	11	frei
7	5	La <sub>2</sub> Zn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	12	Fe <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	17	12	frei

Tabelle 6-10. Benson B

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Ce <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	6	Ce <sub>30</sub> Cr <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	11	13	Ce <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
1	7	Ce <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	7	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	14	Ce <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	8	Ce <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	8	Ce <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	15	Ce <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	9	Ce <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	7	9	Ce <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	16	Ce <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	10	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	7	10	Ce <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	2	Ce <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
1	11	Fe <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	11	Ce <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	3	Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
1	12	Ce <sub>30</sub> Cr <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	7	12	Ce <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	12	4	Cr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	5	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	13	Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	12	5	Ce <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
2	6	Ce <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	14	Cr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	6	Ce <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	7	Ce <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	15	Ce <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	7	Ce <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	8	Ce <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	16	Ce <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	8	Ce <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	9	Ce <sub>10</sub> Co <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	1	Ce <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	9	Ni <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
2	10	Ce <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	8	2	Ce <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	10	Co <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	11	Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	8	3	Ni <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	12	11	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
2	12	Cr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	4	Co <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	12	Cr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	4	Ce <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	8	5	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	13	Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	5	Ce <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	6	Cr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	14	Ce <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	6	Ce <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	7	Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	15	Cr <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
3	7	Ce <sub>10</sub> Cr <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	8	Ce <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	3	Co <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
3	8	Ni <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	8	9	Cr <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	13	4	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	9	Co <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	10	Co <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	13	5	Fe <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
3	10	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	11	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	6	Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	11	Cr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	12	Fe <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	13	7	Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	12	Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	13	Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	8	Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	13	Ce <sub>2</sub> Co <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	8	14	Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	9	Ce <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	14	Cr <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	8	15	Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	10	Mn <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub>
4	3	Co <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	8	16	Ce <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	11	Cr <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
4	4	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	2	Mn <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub>	13	12	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	5	Fe <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	9	3	Cr <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	13	13	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	6	Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	4	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	14	Mn <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> O <sub>x</sub>
4	7	Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	5	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	13	15	Ce <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	8	Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	6	Mn <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	14	3	Cr <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	9	Ce <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	7	Ce <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	14	4	Mn <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	10	Mn <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub>	9	8	Cr <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	14	5	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	11	Cr <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	9	9	Ausschluss	14	6	Ce <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	12	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	10	Mn <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	14	7	Fe <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
4	13	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	9	11	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	14	8	Ce <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	14	Mn <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	9	12	Ce <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	14	9	Ce <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	3	Ce <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	13	Fe <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	10	Fe <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	4	Cr <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	14	Ce <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	11	Ce <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	5	Mn <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	15	Ce <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	12	Ce <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
5	6	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	9	16	Fe <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	13	Fe <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	7	Ce <sub>2</sub> Cr <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	1	Ce <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	14	Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	8	Fe <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	2	Ce <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	15	4	Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	9	Ce <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	3	Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	5	Ce <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
5	10	Ce <sub>10</sub> Cu <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	4	Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	15	6	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	11	Fe <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	5	Ce <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	15	7	Cr <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	12	Fe <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	6	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	15	8	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	13	Ce <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	7	Cr <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	15	9	Fe <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	14	Ce <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	10	8	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	15	10	Cr <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	15	Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	9	Fe <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	11	Ce <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
6	2	Fe <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	10	10	Cr <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	12	Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	3	Ce <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	10	11	Ce <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	15	13	Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
6	4	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	12	Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	14	frei
6	5	Cr <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	13	Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	16	5	frei
6	6	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	14	frei	16	6	Fe <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
6	7	Fe <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	15	frei	16	7	frei
6	8	Cr <sub>10</sub> Mn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	16	frei	16	8	frei
6	9	Ce <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	2	frei	16	9	frei
6	10	Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	3	frei	16	10	frei
6	11	Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	11	4	RuO <sub>2</sub>	16	11	frei
6	12	Ce <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	5	Ce <sub>98</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	16	12	frei
6	13	RuO <sub>2</sub>	11	6	Ce <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	17	6	frei
6	14	frei	11	7	Ce <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	7	frei
6	15	Ce <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	8	Ce <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	17	8	frei
7	2	Ce <sub>2</sub> Cu <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	9	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	17	9	frei
7	3	Ce <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	11	10	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	10	frei
7	4	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	11	Ce <sub>30</sub> Cr <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	17	11	frei
7	5	Fe <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	12	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	17	12	frei

Tabelle 6-11. Ti<sub>100</sub>

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	frei	7	6	Rb <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	13	Ru <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
1	7	frei	7	7	Re <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	14	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)
1	8	frei	7	8	Rh <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	15	frei
1	9	frei	7	9	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	16	frei
1	10	frei	7	10	Sb <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	2	frei
1	11	frei	7	11	Sc <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	3	frei
1	12	frei	7	12	Se <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	4	RuO <sub>2</sub> (Alfa)
2	5	frei	7	13	Si <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	5	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
2	6	Ag <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	14	Sm <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	6	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (acac)
2	7	Al <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	15	Sn <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	7	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
2	8	Al <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	16	frei	12	8	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
2	9	Au <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	1	Ti <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	12	9	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (acac)
2	10	Au <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	2	Sr <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	10	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
2	11	Ba <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	3	Ta <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	11	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
2	12	frei	8	4	Tb <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	12	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
3	4	frei	8	5	Te <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	13	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
3	5	frei	8	6	Te <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	14	frei
3	6	Bi <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	7	Ti <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	12	15	frei
3	7	B <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	8	Tm <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	3	frei
3	8	Ca <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	9	V <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	4	frei
3	9	Cd <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	10	W <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	5	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
3	10	frei	8	11	Yb <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	6	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (acac)
3	11	Ce <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	12	Y <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	7	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (acac)
3	12	Co <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	13	Zn <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	8	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
3	13	frei	8	14	Zn <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	9	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
3	14	frei	8	15	Zr <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	10	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
4	3	frei	8	16	frei	13	11	Bayer
4	4	Cr <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	2	RuO <sub>2</sub> (Acros)	13	12	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
4	5	Cs <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	3	frei	13	13	RuO <sub>2</sub> *xH <sub>2</sub> O
4	6	Cu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	4	frei	13	14	frei
4	7	Dy <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	5	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	13	15	frei
4	8	Er <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	6	frei	14	3	frei
4	9	Eu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	7	frei	14	4	frei
4	10	Fe <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	8	RuO <sub>2</sub> (Alfa)	14	5	Ru <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
4	11	Ga <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	9	Gasauslass	14	6	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub>
4	12	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	9	10	RuS	14	7	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (acac)
4	13	Gd <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	11	frei	14	8	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (acac)
4	14	frei	9	12	frei	14	9	Ru <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> O <sub>x</sub> (acac)
5	3	frei	9	13	Bayer	14	10	Ru <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
5	4	Ge <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	14	frei	14	11	Ru <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
5	5	RuO <sub>2</sub> (Alfa)	9	15	frei	14	12	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
5	6	Hf <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	16	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	13	frei
5	7	Ho <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	1	frei	14	14	frei
5	8	In <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	2	frei	15	4	frei
5	9	Ir <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	3	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (acac)	15	5	frei
5	10	K <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	4	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (Cl)	15	6	Ru <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
5	11	La <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	5	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	15	7	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (Cl)
5	12	Li <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	6	Ru <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> O <sub>x</sub> (acac)	15	8	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
5	13	Lu <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	7	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (Cl)	15	9	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
5	14	Mg <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	8	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	15	10	RuS
5	15	frei	10	9	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (acac)	15	11	frei
6	2	frei	10	10	RuO <sub>2</sub> (Acros)	15	12	frei
6	3	Mn <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	11	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (acac)	15	13	frei
6	4	Mn <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	12	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (Cl)	15	14	frei
6	5	Mo <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	13	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (Cl)	16	5	frei
6	6	Na <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	14	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (Cl)	16	6	frei
6	7	Nb <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	15	frei	16	7	frei
6	8	Nb <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	16	frei	16	8	frei
6	9	Nd <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	2	frei	16	9	frei
6	10	Ni <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	3	frei	16	10	frei
6	11	Pb <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	4	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	16	11	frei
6	12	Bayer	11	5	Ru <sub>20</sub> Ti <sub>80</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	16	12	frei
6	13	Pd <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	6	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (acac)	17	6	frei
6	14	Pd <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	7	RuO <sub>2</sub> *xH <sub>2</sub> O	17	7	frei
6	15	frei	11	8	Ru <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub> O <sub>x</sub> (acac)	17	8	frei
7	2	frei	11	9	Ru <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> O <sub>x</sub> (acac)	17	9	frei
7	3	Pr <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	10	Ru <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> O <sub>x</sub> (Cl)	17	10	frei
7	4	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	11	Ru <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	17	11	frei
7	5	Pt <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	12	Ru <sub>10</sub> Ti <sub>90</sub> O <sub>x</sub> (NO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	17	12	frei

Tabelle 6-12. Sn<sub>100</sub>

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Ag <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	6	Ir <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	13	Rh <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	7	Al <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	7	K <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	14	Ru <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	8	Au <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	8	La <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	15	Sb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	9	Ba <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	9	Li <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	16	Sc <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	10	B <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	10	Mg <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	2	Si <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	11	Ca <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	11	Mn <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	3	Sm <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
1	12	Ce <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	12	Mo <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	4	Sr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	5	Co <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	13	Na <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	5	Ta <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	6	Cr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	14	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	6	Tb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	7	Cs <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	15	Nd <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	7	Te <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	8	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	16	Ni <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	8	Ti <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	9	Eu <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	1	Pd <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	9	V <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	10	Fe <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	2	Pr <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	10	W <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	11	Ga <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	3	Pt <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	11	Y <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
2	12	Gd <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	4	Rb <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	12	Zn <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	4	Ge <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	5	Re <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	13	Zr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	5	In <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	6	Rh <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	14	Se <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	6	Ir <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	7	Ru <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	12	15	Ag <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	7	K <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	8	Sb <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	3	Al <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	8	La <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	9	Sc <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	4	Au <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	9	Li <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	10	Se <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	5	Ba <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	10	Mg <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	11	Si <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	6	B <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	11	Mn <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	12	Sm <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	13	7	Ca <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	12	Mo <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	13	Sn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	13	8	Ce <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	13	Na <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	14	Sr <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	9	Co <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
3	14	Nb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	15	Ta <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	10	Cr <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	3	Nd <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	8	16	Tb <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	11	Cs <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	4	Ni <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	2	Te <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	12	Cu <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	5	Pd <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	3	Ti <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	13	Eu <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	6	Pr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	4	V <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	14	Fe <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	7	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	9	5	W <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	13	15	Ga <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	8	Pt <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	6	Y <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	3	Gd <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	9	Rb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	7	Zn <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	4	Sn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	10	Re <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	8	Zr <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	5	Ge <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	11	Rh <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	9	Gasauslass	14	6	In <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	12	Ru <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	10	Ag <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	7	Ir <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	13	Sb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	11	Al <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	8	K <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	14	Sc <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	12	Au <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	9	La <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	3	Si <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	13	Ba <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	10	Li <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	4	Sm <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	14	B <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	11	Mg <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	5	Sr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	15	Ca <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	12	Mn <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	6	Ta <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	16	Ce <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	13	Mo <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	7	Tb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	1	Co <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	14	Na <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	8	Te <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	2	Cr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	4	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	9	Ti <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	3	Cs <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	5	Nd <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	10	V <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	4	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	6	Ni <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	11	W <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	5	Eu <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	7	Pd <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	12	Y <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	6	Fe <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	8	Pr <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	13	Zn <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	7	Ga <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	9	Pt <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	14	Zr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	8	Gd <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	10	Rb <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
5	15	Se <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	9	Ge <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	11	Re <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	2	Ag <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	10	In <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	12	Rh <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	3	Al <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	11	Ir <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	13	Ru <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	4	Au <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	12	K <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	15	14	Sb <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	5	Ba <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	13	La <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	5	Sc <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	6	B <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	14	Li <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	6	Se <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	7	Ca <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	15	Mg <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	7	Si <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	8	Ce <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	16	Mn <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	8	Sm <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	9	Co <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	2	Mo <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	9	Sn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
6	10	Cr <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	3	Na <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	10	Sr <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	11	Cs <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	4	Nb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	11	Ta <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	12	Cu <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	5	Nd <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	16	12	Tb <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	13	Eu <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	6	Ni <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	6	Te <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	14	Fe <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	7	Pd <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	7	Ti <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	15	Ga <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	8	Pr <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	8	V <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
7	2	Gd <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	9	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	17	9	W <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
7	3	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	11	10	Pt <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	10	Y <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
7	4	Ge <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	11	Rb <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	11	Zn <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
7	5	In <sub>2</sub> Sn <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	12	Re <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	17	12	Zr <sub>2</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>

Tabelle 6-13. Ru<sub>10</sub>Sn<sub>90</sub>

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Ag <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	6	Ho <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	13	Se <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
1	7	Al <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	7	In <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	14	Si <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
1	8	Ba <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	8	K <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	15	Sm <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
1	9	Bi <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	9	La <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	16	Sr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
1	10	B <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	10	Li <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	2	Ta <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
1	11	Ca <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	11	Mg <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	3	Tb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
1	12	Ce <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	12	Mn <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	4	Te <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	5	Co <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	13	Mo <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	5	Ti <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	6	Cr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	14	Na <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	6	Tm <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	7	Cs <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	15	Nb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	7	V <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	8	Cu <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	16	Nd <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	8	W <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	9	Dy <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	1	Ni <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	9	Yb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	10	Er <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	2	Pr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	10	Y <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	11	Eu <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	3	Rb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	11	Zn <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
2	12	Fe <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	4	Sb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	12	Zr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
3	4	Ga <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	5	Sc <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	13	Ru <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
3	5	Gd <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	6	Se <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	14	Ag <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	6	Ge <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	7	Si <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	12	15	Al <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	7	Ho <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	8	Sm <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	3	Ba <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	8	In <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	9	Sr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	4	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	9	K <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	10	Ta <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	5	B <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	10	La <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	11	Tb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	6	Ca <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	11	Li <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	12	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	13	7	Ce <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	12	Mg <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	13	Te <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	8	Co <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	13	Mn <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	14	Ti <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	9	Cr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
3	14	Mo <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	15	Tm <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	10	Cs <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	3	Na <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	8	16	V <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	11	Cu <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	4	Nb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	2	W <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	12	Dy <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	5	Nd <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	3	Yb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	13	Er <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	6	Ni <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	4	Y <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	14	Eu <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	7	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	9	5	Zn <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	13	15	Fe <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	8	Pr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	6	Zr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	14	3	Ga <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	9	Rb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	7	Ru <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	14	4	Gd <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	10	Sb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	8	Ag <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	5	Ge <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	11	Sc <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	9	Auslass	14	6	Ho <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	12	Se <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	10	Al <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	7	In <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	13	Si <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	11	Ba <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	8	K <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
4	14	Sm <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	12	Bi <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	9	La <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	3	Sr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	13	B <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	10	Li <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	4	Ta <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	14	Ca <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	11	Mg <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	5	Tb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	15	Ce <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	12	Mn <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	6	Te <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	16	Co <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	13	Mo <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	7	Ti <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	1	Cr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	14	14	Na <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	8	Tm <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	2	Cs <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	4	Nb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	9	V <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	3	Cu <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	5	Nd <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	10	W <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	4	Dy <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	6	Ni <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	11	Yb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	5	Er <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	7	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)
5	12	Y <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	6	Eu <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	8	Pr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	13	Zn <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	7	Fe <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	9	Rb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	14	Zr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	8	Ga <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	10	Sb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
5	15	Ru <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	9	Gd <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	11	Sc <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	2	Ag <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	10	10	Ge <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	12	Se <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	3	Al <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	10	11	Ho <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	13	Si <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	4	Ba <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	10	12	In <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	15	14	Sm <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	5	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	10	13	K <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	5	Sr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	6	B <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	10	14	La <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	6	Ta <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	7	Ca <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	10	15	Li <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	7	Tb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	8	Ce <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	10	16	Mg <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	8	Te <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	9	Co <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	2	Mn <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	9	Tm <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	10	Cr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	3	Mo <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	10	V <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	11	Cs <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	4	Na <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	11	W <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	12	Cu <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	5	Nb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	16	12	Yb <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	13	Dy <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	6	Nd <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	17	6	Y <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	14	Er <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	7	Ni <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	17	7	Zn <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
6	15	Eu <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	8	Pr <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	17	8	Zr <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>
7	2	Fe <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	9	RuO <sub>2</sub> (Aldrich)	17	9	Ru <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
7	3	Ga <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	10	Rb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	17	10	frei
7	4	Gd <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	11	Sb <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	17	11	frei
7	5	Ge <sub>2</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>88</sub> O <sub>x</sub>	11	12	Sc <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub> Sn <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	17	12	frei