

Entwicklung neuer Katalysatoren für die selektive Propan-Oxidation in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Simon Swislocki

Saarbrücken

2015

Tag des Kolloquiums:	13.05.2015
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr. Wilhelm F. Maier Prof. Dr. David Scheschkewitz
Vorsitz:	Prof. Dr. Johann Jauch
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Februar 2012 bis Oktober 2014 an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken am Lehrstuhl für Technische Chemie von Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier.

Zu Beginn möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier für die interessante und lehrreiche Themenstellung, die ausgezeichnete Betreuung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen bedanken. Sein reges Interesse an neuen Erkenntnissen und seine große Hilfsbereitschaft ermöglichten den schnellen Fortschritt dieser Arbeit.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann, der sich als Zweitprüfer mit dieser Arbeit befasst hat.

Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe danke ich ebenfalls für die zusätzliche Betreuung und Hilfestellung, besonders in Bezug auf die PXRD-Messungen und ihre Auswertung.

Des Weiteren möchte ich folgenden Personen ganz besonders danken:

Herrn Dipl.-Ing. Rudolf Richter für die Planung und Umsetzung der erforderlichen Arbeitsmittel. Seine Hilfsbereitschaft und seine wertvollen Ratschläge ermöglichten die Lösung vieler technischer Problemstellungen.

Frau Heike Hölzen für die Auslegung und Betreuung der Analytik, besonders des FT-IR-Spektrometers und der Gaschromatographie.

Herrn Joachim Kriesamer und Herrn Günther Berlin für die Arbeiten in der Werkstatt der Chemie und der Glasbläserei, die einen großen Beitrag zum Aufbau der Messapparaturen geleistet haben.

Herrn Dipl.-Chem. Maximilian Weber für die besonders große Unterstützung bei den PXRD-Messungen, deren Auswertung und der Rietveld-Verfeinerung.

Diesbezüglich möchte ich mich auch bei Frau Dipl.-Chem. Marion Roth bedanken, die mich ebenfalls bei den PXRD-Messungen unterstützt hat.

Herrn Dipl.-Chem. Viktor Wolf für die Unterstützung bei den TGA-Messungen.

Herrn Dipl.-Chem. Jure Malenica danke ich für Hilfestellung am FT-IR. Seine Ratschläge waren eine große Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

Herrn Dipl.-Chem. Fränk Wagener für die Durchführung und die Unterstützung bei den BET-Messungen, die einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Herrn Dipl.-Chem. Eric Kavelius, Frau Dr. Cennet Dogan und Herrn Dipl.-Chem. Adrian Gärtner danke ich vielmals für die Diskussionsbereitschaft und die Hilfe bei theoretischen sowie praktischen Problemstellungen. Ihre Anregungen und Ideen haben mir stets weiter geholfen.

Herrn Bernd Spliethoff vom Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim danke ich für die HRTEM- und EDX-Messungen.

Herrn Dr. Enrico Dietzsch von der TU Chemnitz möchte ich für mehrere BET-Messungen danken.

Den Korrekturlesern danke ich für ihre wertvollen sprachlichen wie auch inhaltlichen Ratschläge bei der Erstellung dieser Arbeit.

Des Weiteren bedanke ich mich besonders bei meiner Mutter Danuta, meiner gesamten Familie und meiner Freundin Johanna, die mich während des Studiums und der Promotion unterstützt und motiviert haben.

Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer Katalysatoren für die selektive Propan-Oxidation im Überschuss von Kohlenstoffmonoxid (CO) und der Mechanismus dieser Selektivität standen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Unter den Sol-Gel-basierten Verbindungen erwies sich $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ mit 84 % Propan-Umsatz bei 375 °C und 100 % Selektivität als bester Katalysator. Mithilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie konnten die beiden entscheidenden Phasen TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait identifiziert und die Synthese stark vereinfacht werden. Über nasschemische Imprägnierung von TiO_2 Anatas mit Cr(III) sowie über Festphasenreaktion von TiO_2 Anatas mit Cr_2O_3 Eskolait wurden ebenfalls aktive und selektive Katalysatoren hergestellt. Mit Cr(III) imprägnierter TiO_2 Rutil zeigte eine Umkehr der Selektivität zugunsten des CO. Weiterhin wurden wichtige Erkenntnisse bezüglich der aktiven Phase gewonnen, die durch Dotierung von TiO_2 Anatas mit Cr(III) entstand. Die mechanistischen Aspekte der Selektivität wurden mittels Diffuser Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie untersucht. Propan wie auch CO bildeten unter sauerstofffreien Bedingungen Intermediate auf der Oberfläche der TiCr-Oxide. In Anwesenheit von molekularem Sauerstoff wurden keine Intermediate des CO beobachtet, wohl aber die des Propans. Damit wurden entscheidende Erkenntnisse zur Selektivität und zum Mechanismus der Propan-Oxidation an den TiCr-Oxiden erlangt, wobei der Gittersauerstoff des Katalysators eine wichtige Rolle spielt.

Abstract

The development of new catalysts for the selective propane oxidation in excess of carbon monoxide (CO) and the mechanism of this selectivity were objectives of this work. Among the sol-gel derived compounds, $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ was found to be the best catalyst, which converted 84 % propane at 375 °C with 100 % selectivity. Since powder-diffraction patterns revealed two essential phases TiO_2 anatase and Cr_2O_3 eskolaite the synthesis could be simplified severely. Wet impregnation of TiO_2 with Cr(III) and even a simple solid state reaction between TiO_2 anatase and Cr_2O_3 eskolaite provided active and highly selective catalysts. With Cr(III) impregnated TiO_2 rutile showed an inversion of the selectivity. Furthermore, crucial findings regarding the active phase were obtained, which arises from doping of TiO_2 anatase with Cr(III). Mechanistic aspects of the selectivity were investigated by diffuse reflectance infrared Fourier transformed spectroscopy. In the absence of molecular oxygen, both gases propane and CO formed intermediates at the surface of the TiCr-oxides. In the presence of molecular oxygen no intermediates of CO were observed but still of propane. Thus, essential information was obtained regarding the selectivity and the mechanism of the propane oxidation on TiCr-oxides, in which lattice oxygen of the catalyst plays an important role.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Katalyse	1
1.1.1	Geschichte und Definition	1
1.1.2	Mechanismen der heterogenen Katalyse	2
1.1.3	Abgasnachbehandlung von Verbrennungsmotoren	5
1.1.4	Oxidation von Kohlenstoffmonoxid	9
1.1.5	Oxidation von Kohlenwasserstoffen	10
1.1.6	Katalysatorselektivität	13
1.2	Infrarot-Spektroskopie	16
1.3	Charakterisierung von Katalysatoren	22
1.4	Zielsetzung	26
2	Ergebnisse und Diskussion	28
2.1	Nomenklatur der Verbindungen und Definition des Umsatzes sowie der Selektivität	28
2.2	Optimierung und Charakterisierung des Katalysatorsystems zur selektiven Propan-Oxidation	30
2.2.1	Aktivität und Charakterisierung der Sol-Gel-basierten Verbindungen	30
2.2.1.1	Variation der Sol-Gel-Synthese	31
2.2.1.2	Optimierung des Ti/Cr-Verhältnisses	33
2.2.1.3	Optimierung des Cer-Gehalts	41
2.2.2	Aktivität und Charakterisierung der imprägnierten Verbindungen	47
2.2.3	Aktivität und Charakterisierung von TiO_2 und Cr_2O_3	57
2.2.4	Aktivität und Charakterisierung der mittels Festphasenreaktion hergestellten Verbindungen	61
2.2.5	Charakterisierung der aktiven Phase	64
2.2.5.1	Diffuse Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie (DR-UV-Vis)	64
2.2.5.2	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	68
2.2.6	Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung	74
2.2.7	Langzeitstabilität der Katalysatoren	76
2.3	Aufklärung der Selektivität der Propan-Oxidation mittels Diffuser Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS)	84

2.3.1	Hopkalit (CuMnO_x).....	88
2.3.1.1	Messungen ohne molekularen Sauerstoff.....	88
2.3.1.2	Messungen mit molekularem Sauerstoff.....	93
2.3.2	TiCrO_x	97
2.3.2.1	Messungen ohne molekularen Sauerstoff.....	98
2.3.2.2	Messungen mit molekularem Sauerstoff.....	103
2.3.3	$\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$	108
2.3.3.1	Messungen ohne molekularen Sauerstoff.....	109
2.3.3.2	Messungen mit molekularem Sauerstoff.....	112
2.3.4	$\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$	117
2.3.4.1	Messungen ohne molekularen Sauerstoff.....	117
2.3.4.2	Messungen mit molekularem Sauerstoff.....	121
2.3.5	TiO_2 und Cr_2O_3	124
2.3.5.1	TiO_2 Anatas.....	124
2.3.5.2	Cr_2O_3 Eskolait.....	126
2.4	Aufstellen der Reaktionsmechanismen.....	129
2.4.1	Hopkalit (CuMnO_x).....	129
2.4.2	TiCrO_x und $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$	131
3	Experimenteller Teil	139
3.1	Konventionelle Synthesen.....	139
3.1.1	Sol-Gel Synthese.....	139
3.1.2	Nasschemische Imprägnierung.....	139
3.1.3	Festphasenreaktion.....	140
3.2	Aktivitätsmessungen im Gasphasenreaktor.....	140
3.2.1	Aktivitätsmessungen im einfachen Messaufbau.....	141
3.2.2	Aktivitätsmessungen im verbesserten Messaufbau.....	143
3.3	Diffuse Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS).....	148
3.4	Charakterisierung der Verbindungen.....	151
3.4.1	Diffuse Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie (DR-UV-Vis).....	151
3.4.2	Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD).....	151
3.4.3	N_2 -Physisorption (BET).....	151
3.4.4	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX).....	152
3.4.5	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	152
3.4.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	152

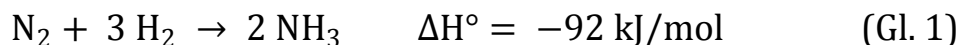
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	153
5	Literaturverzeichnis.....	156
6	Anhang	164
6.1	Abkürzungsverzeichnis	164
6.2	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien und Gase	166
6.3	Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software	167
6.4	Abbildungsverzeichnis	169
6.5	Tabellenverzeichnis	175
6.6	Zusätzliche Daten	176
6.6.1	Physisorptionsmessungen	176
6.6.2	RFA-Messungen.....	178
6.6.3	HRTEM-Aufnahmen	179
6.6.3.1	HRTEM-Aufnahmen von Cr ₁₀ @HOM 500/4	179
6.6.3.2	HRTEM-Aufnahmen von Cr ₁₀ @RUT 500/4	194

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Katalyse

1.1.1 Geschichte und Definition

Erste rationale Schlussfolgerungen zu katalysiert ablaufenden Reaktionen wurden im Jahre 1746 von John Roebuck aufgezeichnet, welcher das Bleikammer-Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure entwickelte ^[1]. Es folgten Arbeiten von Sir Humphry Davy, Wilhelm Ostwald, Johann Wolfgang Döbereiner und weiteren Chemikern des 18. Und 19. Jahrhunderts, die das Phänomen Katalyse nutzten, ohne dieses als solches zu definieren. Die dabei untersuchten Reaktionen reichten von der Oxidation brennbarer Gase am Platindraht bis hin zur Zersetzung von Ammoniak an Übergangsmetallen ^[2;3]. Erst der schwedische Chemiker Berzelius formulierte um 1835 als erster den Begriff der Katalyse. Dabei handele es sich um Reaktionen, die in Anwesenheit eines Stoffes beschleunigt würden, wobei dieser unverändert aus dem Reaktionsgeschehen hervorgehe ^[3]. Zunächst noch heftig umstritten, wurde diese Definition Ende des 19. Jahrhunderts von Wilhelm Ostwald untermauert ^[4;5]. Zu Beginn wurde die Katalyse aus wissenschaftlichen Aspekten erforscht, doch die politischen Gegebenheiten Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts beschleunigten diese Entwicklung im Sinne strategischer Interessen einzelner Länder. Die Abhängigkeit Europas vom chilenischen Salpeter und die instabile politische Lage zur Zeit des Salpeterkriegs (1879-1884) trieben ebenso wie die Nachfrage nach Sprengstoffen im Ersten Weltkrieg (1914-1918) die Entwicklung der Nitrat-Herstellung voran. Und schließlich gelang es Fritz Haber 1909 (Nobelpreis 1919) das allgegenwärtige aber reaktionsträge N₂-Molekül in eine reaktive Form, den Ammoniak umzuwandeln. Kurz danach setzte Carl Bosch (Nobelpreis 1931) von der BASF diese Reaktion in einen technischen Prozess um, der 1913 in Betrieb genommen wurde.



Nun war es möglich, mit Hilfe des Haber-Bosch-Verfahrens Düngemittel im industriellen Maßstab herzustellen. Wie stark sich diese Entwicklung auf die Menschheit auswirkte, ist an dem mit der Ammoniak-Produktion gekoppeltem Anstieg der Weltbevölkerung zu erkennen. Anfänglich noch mit einem Osmium-Katalysator durchgeführt, wurde schnell nach einer erschwinglicheren Alternative gesucht. In Tausenden von konventionellen Versuchen konnte

Alwin Mittasch einen Katalysator auf Eisenbasis finden, der bis heute Grundlage für das Katalysatorsystem zur Ammoniak-Synthese ist ^[6]. Im weiteren Verlauf des 20. Jahrhunderts gewann die Katalyse immer weiter an Bedeutung. Mit dem Einzug der Petrochemie und den neuen Möglichkeiten zur effizienten Herstellung vieler Chemikalien wurden Katalysatoren für die großtechnische Herstellung immer wichtiger und trieben die Entwicklung der heterogenen wie auch der homogenen Katalyse voran. Die Suche nach neuen und effizienten Katalysatoren ist heute weitgehend an die Bedürfnisse der chemischen Industrie gekoppelt. Dabei wurden neue Methoden entwickelt, die die Entdeckung solcher Systeme beschleunigen. Hierzu gehören beispielsweise Hochdurchsatz-Methoden wie die automatisierte Herstellung von Materialbibliotheken mittels Pipettierroboter und die parallelisierte Aktivitätsmessung durch optische Verfahren wie der emissivitätskorrigierten Infrarotthermographie (ecIRT) ^[7-12]. Mit Hilfe kombinatorischer Verfahren können in kurzer Zeit große Parameterräume untersucht werden und so die Wahrscheinlichkeit der Entdeckung neuer Katalysatoren deutlich erhöht werden ^[13]. Dabei gilt es nicht nur neue Katalysatoren zu entdecken, sondern auch bestehende Systeme weiterzuentwickeln. Denn Parameter wie Aktivität, Selektivität und Standzeit können oftmals optimiert werden und sind gerade bei Prozessen im industriellen Maßstab entscheidend.

1.1.2 Mechanismen der heterogenen Katalyse

Kinetische und mechanistische Untersuchungen im frühen 20. Jahrhundert, wie beispielsweise von Langmuir und Hinshelwood ^[14], führten zu einem gewissen Grundverständnis der chemischen Abläufe bei der heterogenen Katalyse. In den 1960er Jahren brachte die IR-Spektroskopie diesbezüglich enorme Fortschritte. Zwar lassen sich heute Katalysatoren durch diese und weitere Methoden wie Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Adsorptionsmessungen (BET), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) etc. gut charakterisieren, aber die mikroskopischen Mechanismen und die atomaren Vorgänge auf der Oberfläche sind bis heute kaum verstanden. Von einem maßgeschneiderten Katalysator, der speziell für eine Reaktion entwickelt wurde, kann bei heutigem Wissensstand noch keine Rede sein. Daher ist die Suche nach neuen heterogenen Katalysatoren eine empirische Suche, für die Hochdurchsatz- und kombinatorische Methoden besonders Anwendung finden. Wie schwierig die Modellierung von oberflächenkatalysierten Reaktionen ist, zeigt G. Ertl am Beispiel der simplen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid oder der Ammoniak-Synthese (Nobelpreis 2007) ^[6]. Die Vielzahl an Parametern, die eine heterogen katalysierte Reaktion beeinflussen, macht die Modellierung

so schwierig. Gerade unter Reaktionsbedingungen, die oftmals hohe Drücke und Temperaturen erfordern, ist dies besonders erschwert. Daher werden in der Regel die Reaktionen vereinfacht modelliert. Ausschlaggebend ist hierbei die Charakterisierung der Oberfläche, speziell der aktiven Zentren. Der Einfachheit halber werden Untersuchungen an Einkristall-Oberflächen durchgeführt. Auf den Wechselwirkungen zwischen dem reagierenden Molekül und der Modell-Oberfläche, also den Chemisorptionsvorgängen, liegt der Fokus der Untersuchungen. Die energetischen und dynamischen Vorgänge müssen erfasst und sinnvoll miteinander verknüpft werden. Erst dann kann ein kinetisches Modell entwickelt und ein Reaktionsmechanismus formuliert werden. Dieser muss mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. Dass dies erst an der Kohlenstoffmonoxid-Oxidation und der Ammoniak-Synthese erfolgreich umgesetzt werden konnte, zeigt wie komplex die Abläufe heterogen katalysierter Reaktionen sind ^[4]. Dennoch sind Forscher bemüht, diesem Ziel mit Hilfe der Theoretischen Chemie und neuer *in situ* Methoden näher zu kommen ^[15]. Grundlegend können die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche nach drei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen: Langmuir-Hinshelwood-, Eley-Rideal- und Mars-van-Krevelen-Mechanismus. Sie beschreiben, auf welche Weise die Reaktanden an der Oberfläche miteinander reagieren und haben unterschiedliche kinetische Ansätze zur Folge ^[6;16-20]. Letztgenannter Mechanismus beschränkt sich auf Metalloxide, wobei die beiden erstgenannten Mechanismen bevorzugt an Edelmetallen ablaufen.

Trotz der unterschiedlichen Mechanismen liegt jeder heterogen katalysierten Reaktion das gleiche Reaktionsschema zu Grunde. Das Edukt wird am aktiven Zentrum chemisorbiert und reagiert dort mit einem weiteren Teilchen. Die Chemisorption verläuft exotherm und die Reaktion unter den Teilchen benötigt eine gewisse Aktivierungsenergie, die jedoch deutlich kleiner ist als bei einer nicht katalysierten Reaktion. Schließlich desorbiert das entstandene Produkt in einem endothermen Schritt. Der Katalysator geht dabei unverändert aus dem Reaktionsgeschehen hervor oder wird wie im Fall des Mars-van-Krevelen-Mechanismus von einer weiteren Spezies regeneriert.

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Hierbei adsorbieren zunächst beide Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche. Durch Diffusionsprozesse auf der Oberfläche kommt es zu Stößen zwischen den Teilchen, wodurch sie miteinander reagieren. Das gebildete Produkt desorbiert und hinterlässt die freien Adsorptionsplätze, an denen erneut Reaktanden adsorbieren. Die Teilchen reagieren folglich im adsorbierten Zustand auf der Oberfläche. Dies ist bei heterogen katalysierten Reaktionen am häufigsten der Fall und läuft beispielsweise im Drei-Wege-Katalysator ab.

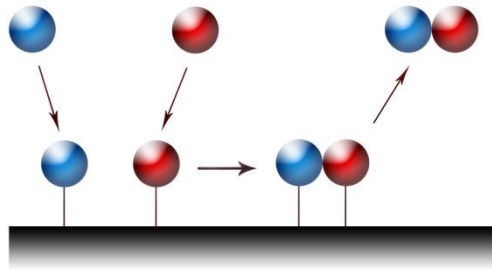


Abb. 1-1: Schematischer Ablauf des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

Eley-Rideal-Mechanismus

Bei diesem Mechanismus wird nur ein Edukt auf der Oberfläche adsorbiert. Der zweite Reaktand stößt aus der Gasphase mit dem adsorbierten Teilchen zusammen und beide reagieren miteinander. Somit findet eine Reaktion zwischen einem nicht adsorbierten Teilchen aus der Gasphase und einem adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche statt. Dieser Vorgang läuft verhältnismäßig selten ab.

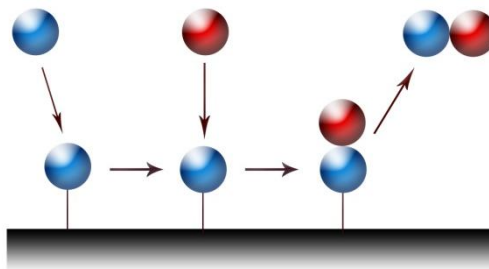


Abb. 1-2: Schematischer Ablauf des Eley-Rideal-Mechanismus.

Mars-van-Krevelen-Mechanismus

Bei Oxidationsreaktionen an Metalloxiden spielt üblicherweise der Gittersauerstoff des Katalysators eine entscheidende Rolle. Der Reaktand adsorbiert an der Oberfläche und reagiert mit dem Sauerstoff des Feststoffgitters. Dabei wird der Katalysator reduziert und der Reaktand oxidiert. Die entstandene freie Stelle im Gitter wird wieder durch molekularen Sauerstoff aus der Gasphase aufgefüllt, was einer Oxidation des Katalysators entspricht. Somit handelt es sich hierbei um einen Redox-Mechanismus, bei dem das Kation im Metalloxid seine Oxidationsstufe ändert. Ein solcher Mechanismus läuft beispielsweise bei der Oxidation von SO_2 zu SO_3 an Divanadiumpentoxid (V_2O_5) für die Herstellung von Schwefelsäure ab.

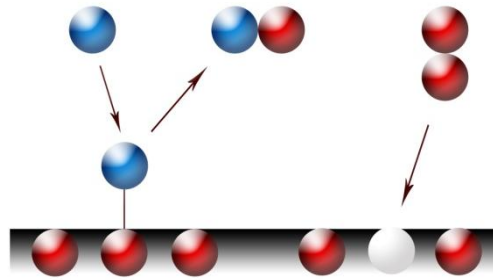


Abb. 1-3: Schematischer Ablauf des Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

1.1.3 Abgasnachbehandlung von Verbrennungsmotoren

Die Erfindung des Verbrennungsmotors im 19. Jahrhundert ermöglichte dem Menschen eine damals noch ungeahnte Mobilität. Doch die rasante Entwicklung des Individualverkehrs im 20. Jahrhundert stellte sich als großes Problem für die Umwelt, besonders in den Ballungsräumen, dar. Erst in den 1960er Jahren wurden die Gefahren erkannt und Lösungsansätze entwickelt, um die schädlichen Bestandteile der Abgase zu entfernen ^[21]. Neben CO_2 und H_2O bestehen diese aus dem besonders giftigen Kohlenstoffmonoxid (CO), unverbrannten und gespaltenen Kohlenwasserstoffen (KW's) aus dem Treibstoff sowie den bei dem Verbrennungsprozess entstehenden Stickoxiden (NO_x) ^[19]. Dabei sind die Zusammensetzungen und die Temperaturen der Abgase bei Otto- und Dieselmotoren sehr unterschiedlich. In Tab. 1-1 sind die Zusammensetzungen und die Temperaturen der jeweiligen Abgase von Otto- und Dieselmotoren aufgetragen ^[22].

Tab. 1-1: Abgaszusammensetzungen und Abgastemperaturen bei Otto- und Dieselmotoren.

	CO [%]	KW's [ppm C]	NO_x [ppm]	Temperatur [°C]
Otto	0,3-1,0	1000-5000	50-2500	150-1000
Diesel	0,01-0,2	100-2000	200-1000	80-700

Um den Ausstoß dieser Schadstoffe zu reduzieren, wurden in den USA, Europa und Japan Gesetze entworfen, die die Automobilhersteller zur Entwicklung von Systemen der Abgasnachbehandlung zwangen ^[19;21]. Tab. 1-2 zeigt die Entwicklung der Grenzwerte für

Schadstoffemissionen bei Fremdzündungsmotoren (Ottomotoren) von 1991 (EURO-1) bis heute (EURO-6) in Europa ^[23;24]. Daran ist zu erkennen, dass gerade der Ausstoß an KW's und NO_x, den Hauptverursachern für Gestank und Smog, besonders stark eingegrenzt wurde.

Tab. 1-2: Grenzwerte der Emission von Schadstoffen bei Kraftfahrzeugen. (*) Die EURO-1 Richtlinie legte für Kohlenwasserstoffe und Stickoxide noch einen gemeinsamen Grenzwert fest.

EU-Norm	Masse der Schadstoffe [mg/km]		
	CO	KW's	NO _x
EURO-1	3160	1130*	
EURO-6	1000	100	60

Mithilfe des Drei-Wege-Katalysators (DWK) konnten diese gesetzlichen Vorgaben eingehalten werden. Die Funktionsweise des Drei-Wege-Katalysators ist ein komplexes Wechselspiel aus unterschiedlichen Katalysatoren, Trägermaterialien und Hilfsstoffen. Moderne Systeme enthalten Platin, Palladium und Rhodium als Katalysatoren sowie Aluminiumoxid und Ceroxid als sogenannten *wash-coat*, die auf einem keramischen Wabenkörper aus Cordierit (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) geträgert sind ^[25;26]. Abb. 1-4 verdeutlicht den Aufbau eines Drei-Wege-Katalysators mit unterschiedlichen Größenordnungen. In Tab. 1-3 sind die drei ablaufenden Reaktionen im Drei-Wege-Katalysator dargestellt, wobei die beiden Oxidationen bevorzugt am Platin und Palladium und die Reduktion bevorzugt am Rhodium ablaufen ^[27].

Tab. 1-3: Reaktionen an den entsprechenden Katalysatoren im Drei-Wege-Katalysator.

Reaktion	Katalysator
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/Pd
$\text{C}_x\text{H}_y + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Pt/Pd
$\text{NO}_x + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	Rh

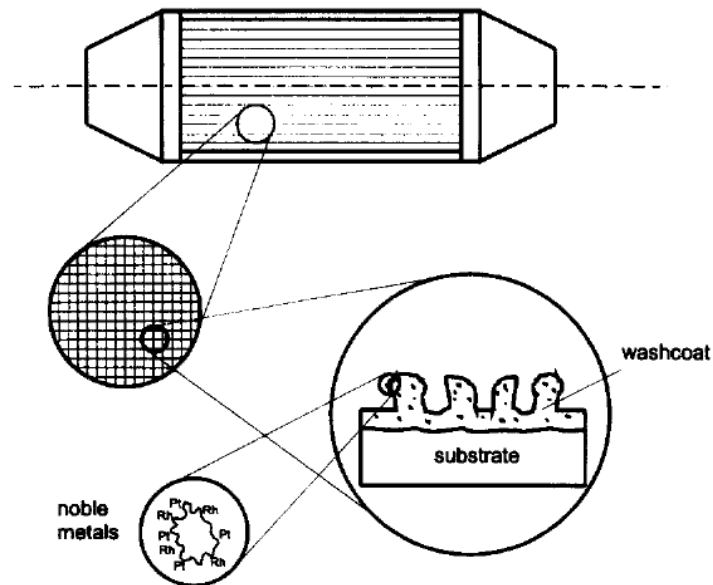


Abb. 1-4: Vom makroskopischen zum mikroskopischen Aufbau eines Drei-Wege-Katalysators: Gesamtaufbau (oben), Wabenkörper (mitte, links), wash-coat (unten, rechts) und Edelmetall-Katalysator (unten, links) ^[22].

Der Drei-Wege-Katalysator verdankt seinen Namen den drei in Tab. 1-3 aufgeführten Reaktionen, die simultan in einem Katalysatorbett ablaufen. Dafür muss aber gewährleistet sein, dass das Verhältniss zwischen Luft und Treibstoff annähernd stöchiometrisch ist. Nur dann liegen genügend reduzierende Gase zur NO_x -Reduktion und genügend O_2 zur Oxidation von KW's und CO vor. In diesem engen Bereich ist der Umsatz aller drei Schadstoffe am höchsten und der Katalysator arbeitet am effizientesten ^[22]. Um dieses Verhältnis einzuhalten, muss der Sauerstoffgehalt im Abgas ständig überwacht und die Zufuhr von Luft und Treibstoff geregelt werden. Dies wurde durch den Einbau der Lambda-Sonde gelöst, einem Sauerstoffionenleiter aus Yttrium-dotiertem ZrO_2 ^[28]. Sie misst elektrochemisch, ob der Motor im mageren oder fetten Bereich betrieben wird. Diese Information wird an das Motormanagement gesendet, welches die Zufuhr von Luft und Treibstoff regelt, um so die Schwankungen im Abgas auszugleichen. Das exakte, stöchiometrische Luft-Treibstoff-Verhältnis liegt im Fall der Ottomotoren bei 14,7 g Luft auf 1 g Treibstoff ^[21]. Abb. 1-5 verdeutlicht die Effizienz des Umsatzes der drei Schadstoffe in Abhängigkeit vom Luft-Treibstoff-Verhältnis. Oberhalb dieser Auftragung ist der zeitliche Ablauf des eingestellten Luft-Treibstoff-Verhältnisses in Fahrzeugen von 1986 und 1990 zu erkennen. Es wird erkenntlich, dass bei früheren Modellen das stöchiometrische Verhältnis größeren Schwankungen ausgesetzt war ^[28].

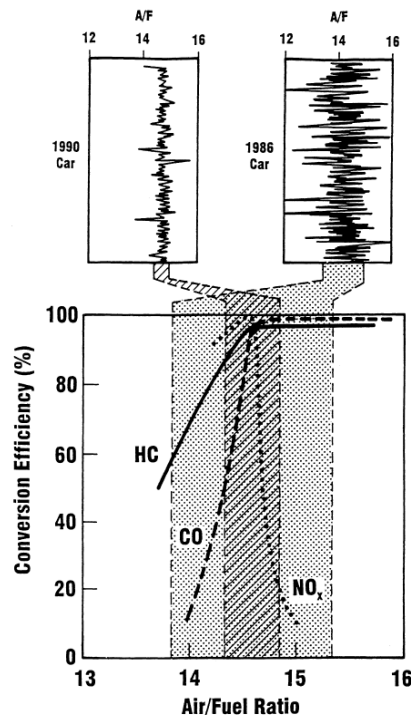
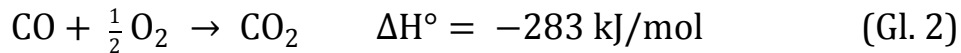


Abb. 1-5: Effizienz des Umsatzes von KW's (HC), CO und NO_x eines Drei-Wege-Katalysators aufgetragen gegen das Luft-Treibstoff-Verhältnis. Oberhalb sind die zeitlichen Schwankungen des eingestellten Verhältnisses bei Fahrzeugen von 1986 und 1990 dargestellt ^[28].

Der oben beschriebene Drei-Wege-Katalysator mit Lambda-Sonde hat sich in den vergangenen 30 Jahren etabliert und wird heute in nahezu allen Kraftfahrzeugen mit Ottomotor verbaut. Jedoch ist dieses System nicht auf alle Motorarten adaptierbar. Allein schon der Dieselmotor muss durch seinen höheren O₂-Anteil im Abgas (Luft-Treibstoff-Verhältnis = 17:1) mit einem speziellen NO_x-Katalysator ausgestattet sein ^[22;25]. Bei modernen Fahrzeugen mit Otto- oder Dieselmotor handelt es sich um Vier-Takt-Motoren, bei denen Brennraum und Kurbelwelle räumlich voneinander getrennt sind. Bei einem Zwei-Takt-Motor, wie er bei Mopeds und motorisierten Haushaltsgeräten verbaut wird, gelangt das Luft-Treibstoff-Gemisch durch den Kurbelwellenraum in den Brennraum. Dies hat zur Folge, dass dem Treibstoff zusätzlich Motoröl zugegeben werden muss, um eine Schmierung der Kurbelwelle zu gewährleisten. Die langkettigen KW's im Schmiermittel verbrennen schwerer als die kürzeren KW's im Treibstoff und gelangen teils unverbrannt in das Abgas. Folglich ist der Gehalt an KW's im Luft-Treibstoff-Gemisch deutlich höher als bei einem Vier-Takt-Ottomotor, was dazu führt, dass der Drei-Wege-Katalysator nicht optimal arbeiten kann ^[29]. Hierzu werden spezielle Katalysatoren benötigt, die den hohen Anteil an KW's selektiv oxidieren.

1.1.4 Oxidation von Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid (CO), welches bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff entsteht, ist metastabil und kann somit leicht mit Sauerstoff zu CO₂ oxidiert werden ^[30].



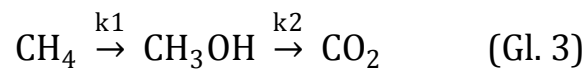
Die Oxidation von CO ist eine relativ einfache Reaktion, die bei niedrigen Temperaturen irreversibel und ohne Neben- oder Folgeprodukte abläuft. Daher dient sie häufig als Modellreaktion für die heterogene Katalyse und für Oberflächenuntersuchungen ^[8]. Die Reaktion ist an Pt besonders gut untersucht und folgt dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ^[31;32]. C. Daniel *et al.* konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass die CO-Oxidation an Pt/Al₂O₃ erst ab etwa 200 °C abläuft ^[33]. Die Erklärung dafür liefert G. Ertl mit seinen Untersuchungen an Rh(111). Bei niedrigeren Temperaturen ist die Oberfläche des Katalysators fast ausschließlich mit CO bedeckt. Dieses adsorbiert linear auf den exponierten Oberflächenatomen und bildet so eine dichte Bedeckung der Katalysatoroberfläche. Das Sauerstoffatom wiederum koordiniert in der Lücke zwischen drei Atomen. Da Sauerstoff dissoziativ adsorbiert, wird mehr Raum benötigt, als dies bei CO der Fall ist. Ist die Oberfläche komplett mit CO belegt, kann Sauerstoff nicht adsorbieren und dissoziieren. Somit kommt es nicht zu einer CO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Erst ab einer Temperatur von ungefähr 170 °C desorbieren CO-Moleküle wieder von der Oberfläche, wodurch Adsorptionsstellen für Sauerstoff frei werden und es zur Reaktion zwischen den Teilchen kommt. Dies ist auch der Grund, warum der Drei-Wege-Katalysator in der Startphase nicht optimal arbeitet ^[6]. Auch vor Einführung des Drei-Wege-Katalysators war die katalytische CO-Oxidation von Interesse. Nachdem das Haber-Bosch-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak industriell genutzt wurde, mussten große Mengen an Wasserstoff hergestellt werden. Da dieser hauptsächlich über die Wassergas-Shift-Reaktion (H₂O + CO → H₂ + CO₂) erzeugt wurde, musste überschüssiges CO aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. W. E. Kuentzel forschte bereits 1929 an Katalysatoren für die Oxidation von CO im Beisein der übrigen Gase und fand Hopkalit, ein Gemisch aus Kupfer- und Manganoxiden, als geeigneten Oxidationskatalysator ^[34]. Dieser Katalysator eignet sich für die Tieftemperaturoxidation von CO und wird bis heute in Gasmasken eingesetzt ^[35]. Inzwischen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher CO-Oxidationskatalysatoren auf Metalloxidbasis. Dazu gehören Fe/Co-, Cu/Ce/Sn-, Ag/Co- oder Co/Ce-Oxide, die bereits bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C vollen Umsatz erreichen ^[36-38]. Auch Perowskite wie LaCoO₃ oder LaFeO₃ eignen sich zur CO-Oxidation ^[39;40]. Wie an Pt läuft die Reaktion auch an Pd und Rh mit großer Reaktionsgeschwindigkeit ab ^[26]. Zwar sind Edelmetalle aktiver als Metalloxide, aber der hohe Preis und die größere Tendenz zur

Katalysatorvergiftung beschränken das Anwendungsgebiet der Edelmetalle. Metalloxide hingegen sind kostengünstiger und vielfältiger, da eine große Vielzahl untereinander kombiniert werden kann. Dabei wird zwischen n-Halbleiter, p-Halbleiter und Isolatoren unterschieden. Zwar bezieht sich diese Unterteilung auf die elektrische Leitfähigkeit der Materialien, aber diese wirkt sich bedeutend auf die katalytischen Eigenschaften bei Oxidationsreaktionen aus. N-Halbleiter weisen einen Überschuss an negativer Ladung, also Elektronen, im Feststoffgitter auf. P-Halbleiter hingegen sind arm an Elektronen und besitzen sogenannte positive Löcher. In der Regel sind n-Halbleiter keine aktiven Oxidationskatalysatoren, wobei Divanadiumpentoxid (V_2O_5) eine Ausnahme bildet. Hingegen sind p-Halbleiter meist aktiv für Oxidationsreaktionen. Isolatoren besitzen aufgrund ihres stöchiometrischen Metall-Oxid-Verhältnisses kaum Elektronenbeweglichkeit im Feststoffgitter und sind damit nicht aktiv. Sie werden meist als Träger für Katalysatoren verwendet. Wie sich diese Unterschiede auf den Reaktionsmechanismus einer Oxidationsreaktion auswirken, sei an der CO-Oxidation gezeigt. NiO als Katalysator, welcher ein p-Halbleiter ist, vermag molekularen Sauerstoff zu chemisorbieren. Das entstandene O^- reagiert auf der Oberfläche des Katalysators mit adsorbiertem CO zu CO_2 . Somit verläuft die Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Bei ZnO hingegen, einem n-Halbleiter, wird CO mit Hilfe des Gittersauerstoffs oxidiert, also nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus^[41]. Diese unterschiedliche Natur der Metalloxide hat unterschiedliche Aktivitäten für die Totaloxidation zur Folge, was im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

1.1.5 Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Die Aktivierung der C-H-Bindungen auf der Katalysatoroberfläche ist der grundlegende Schritt bei der heterogenen Katalyse zur Umwandlung von gesättigten Kohlenwasserstoffen (C-C). Die Spaltung der vergleichsweise starken C-H-Bindung ist dabei der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt. Aus thermodynamischer Sicht sind die bevorzugten Endprodukte einer Alkan-Oxidation immer CO_2 und H_2O . Dass dies oft über Zwischenstufen geschieht, ist gerade für die chemische Industrie von großem Vorteil. Denn genau darauf basiert die Umwandlung der gesättigten KW's (C-C) zu höherwertigen Produkten wie ungesättigten KW's (C=C), Alkoholen (C-OH) oder Carbonylen (C=O) etc. Das Hauptproblem dabei ist, dass diese Zwischenprodukte mindestens eine schwächere C-H-Bindung enthalten als die der gesättigten KW's (C-C) und somit leichter zu oxidieren sind. Also liegt die Schwierigkeit darin, die Reaktion auf der Stufe der Zwischenprodukte anzuhalten und gleichzeitig eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit für die C-H-

Bindungsaktivierung der gesättigten KW's (C-C) zu erreichen. Ein geeigneter Katalysator muss in der Lage sein, selektiv einen alternativen Reaktionspfad einzuleiten, der zu dem gewünschten Zwischenprodukt führt, ohne dieses weiter zu oxidieren. Dabei ist die Temperatur ein limitierender Faktor für die Selektivität, denn eine Erhöhung begünstigt die Totaloxidation zu CO₂ und H₂O. Als Beispiel sei hier die selektive Oxidation von Methan zu Methanol genannt.



Durch Einführung der OH-Gruppe bei Methanol werden die restlichen drei C-H-Bindungen im Vergleich zu Methan signifikant abgeschwächt. Die hohen Temperaturen, die zur Spaltung der C-H-Bindung im Methan benötigt werden, ebnen den Weg zur Totaloxidation. Dies bedeutet, dass die Weiteroxidation zu CO₂ (k₂) deutlich schneller abläuft als die Oxidation zu Methanol (k₁). Je größer das Verhältnis beider Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k₂ zu k₁ ist, desto geringer ist der Gleichgewichtsumsatz an Methanol, bis er schließlich gegen null geht. Damit werden bei der Oxidation von Methan zu Methanol an gängigen heterogenen Katalysatoren Umsätze von maximal 5 % erreicht ^[42]. Folglich steht die Entwicklung eines geeigneten Katalysators für die selektive Oxidation von Methan zu Methanol noch aus. Dieser müsste in der Lage sein k₁ so stark zu erhöhen, dass mehr CH₃OH gebildet wird, als weiter oxidiert werden kann. Eine solche Wunschreaktion hätte enorme Vorteile, denn so könnte das bei der Kohle- oder Erdölförderung anfallende Methan wirtschaftlich genutzt werden.

Ein Großteil der gesättigten KW's wird jedoch nicht zur Herstellung höherwertiger KW's durch die chemische Industrie verwendet, sondern zur Energieerzeugung und zum Transport. Hierbei spielt die oben beschriebene selektive Oxidation keine Rolle, denn die Totaloxidation zu CO₂ und H₂O entwickelt die größte Reaktionswärme. Auch hier muss im Gegensatz zum metastabilen CO, dessen Oxidation zu CO₂ kinetisch gehemmt ist und lediglich der Zufuhr der Aktivierungsenergie bedarf (~ 100 kJ/mol auf Pt ^[6]), zunächst die C-H-Bindungsspaltung erfolgen. Die Bindungsdissoziationsenergie für C-H-Bindungen beträgt etwa 420 kJ/mol ^[42]. Unter den gesättigten KW's besitzen Methan und Ethan eine Sonderstellung. Methan ist tetraedrisch gebaut und hat vier äquivalente C-H-Bindungen. Das C-Atom ist nach außen durch vier H-Atome abgeschirmt und somit am schwierigsten zu aktivieren. Im Fall des Ethans sind zwei Tetraeder über eine C-C-Bindung verknüpft. Der CH₃-Rest schwächt die restlichen C-H-Bindungen und daher ist Ethan etwas leichter zur Reaktion zu bringen. Kommt noch ein weiteres C-Atom hinzu, wie es bei Propan der Fall ist, wird der Kohlenstoff in der Mitte der C-C-C-Kette zu einem sekundären C-Atom. An diesem sind die beiden C-H-Bindungen am schwächsten und damit einfacher zu aktivieren als an

den CH₃-Gruppen ^[43]. Dies wurde durch kinetische Untersuchungen von Y. Xin *et al.* verdeutlicht, die die katalytische Oxidation von Methan, Ethan und Propan an PdO verglichen haben. Zwischen 350 und 470 °C betrug die Aktivierungsenergie im Fall von Methan 62,3, von Ethan 57,6 und von Propan 48,2 kJ/mol. Damit erhöhte sich die Oxidationsrate mit zunehmender Anzahl der C-Atome ^[44]. Durch Einführung von funktionellen Gruppen wie Doppelbindungen, Alkoholen, Carbonylen oder von Verzweigungen wird die Oxidation weiter erleichtert ^[43]. Die längeren aliphatischen C₃₊-Alkane zeigen ähnliche Reaktivitäten wie Propan, da sie nur primäre und sekundäre C-Atome enthalten. Daher wird Propan gerne als Modellverbindung für aliphatische KW's gewählt. Seine Verbrennung setzt das 8-fache der Energie frei, die bei der CO-Oxidation entsteht ^[16].



S. B. Kang *et al.* führten detaillierte Untersuchungen zum Oxidationsverhalten verschiedener KW's an Pd und Rh durch. Auch sie konnten zeigen, dass Methan und Propan vergleichsweise schwierig zu oxidieren sind. Längerkettige KW's wie *n*-Oktan zeigten bereits höhere Aktivität, aber funktionalisierte KW's wie Propen, Toluol oder Ethanol lagen deutlich darüber. Ein höherer Gehalt an O₂ wirkt sich dabei nicht immer positiv auf die katalytische Oxidation von KW's aus. An Pd ist zwar ein positiver Effekt der höheren O₂-Konzentration zu verzeichnen, umgekehrt verhält es sich aber an Rh und Pt. Begründet ist dieses Verhalten durch die unterschiedliche Tendenz der Metalle zur Oxidbildung. Pd und Rh bilden unter den Bedingungen im Drei-Wege-Katalysator Metalloxide, wobei dies bei Pt nicht der Fall ist. Jedoch erschwert die Belegung der Pt-Oberfläche durch chemisorbierten Sauerstoff die Alkan-Oxidation. RhO_x hemmt die Oxidation der KW's, wobei PdO_x diese erleichtert ^[27]. Dies ist dadurch begründet, dass PdO_x reaktiver für die Oxidation von KW's ist als Pd, wobei es sich bei Rh umgekehrt verhält ^[26;45].

Wie im Fall von CO gibt es auch für die Oxidation von Propan zu CO₂ eine Reihe geeigneter Katalysatoren auf Metalloxidbasis. Dabei können die Zwischenstufen der Oxidation von Katalysator zu Katalysator sehr unterschiedlich sein. Der bereits in Kapitel 1.1.4 erwähnte Hopkalit (CuMnO_x) setzt neben CO auch Propan zu CO₂ um. Dabei erhöht die Zugabe von Gold die Aktivität des Katalysators hinsichtlich dieser Oxidation ^[46]. D. L. Stern *et al.* untersuchten die oxidative Dehydrierung von Propan an Nickel-Cobalt-Molybdaten. Als Produkte wurden Propen, Acrolein, Acrylsäure sowie CO und CO₂ beobachtet. Dabei verlaufen die Partialoxidationen von Propan zu Propen sowie von Propen zu Acrolein über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus und die Oxidationen zu CO und CO₂ werden durch chemisorbierten Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufen ^[17]. B. Y. Jibril *et al.* machten am Cs-dotierten Cr-Mo-Al-Oxid Katalysator sehr ähnliche Beobachtungen. Dadurch wird deutlich, dass in dem gesamten Oxidationsprozess verschiedene Sauerstoffspezies

involviert sind, die jeweils zu unterschiedlichen Produkten führen ^[47]. Da Gittersauerstoff weniger reaktiv ist als chemisorbierter Sauerstoff, begünstigt dieser die Partialoxidation. Dies ist in der Regel bei n-Halbleitern der Fall. Die Totaloxidation wird durch den aktiveren, chemisorbierten Sauerstoff begünstigt, also in der Regel bei p-Halbleitern. Somit können p-Halbleiter für die Oxidation von Alkanen (C-C) zu CO oder CO₂ und n-Halbleiter für Oxidationen zu Olefinen (C=C) und Carbonylen (C=O) verwendet werden ^[41]. Ein weiteres für die Propan Oxidation aktives Metalloxid ist CeO₂, welches die Totaloxidation zu CO₂ begünstigt und auch im Drei-Wege-Katalysator oder bei der Rußverbrennung eingesetzt wird. In diversen Arbeiten wurde die Kombination mit Übergangsmetalloxiden untersucht. So erhöhte beispielsweise die Zugabe von CuO die Aktivität des Katalysators ^[48] und die Beladung mit Vanadiumoxid (VO_x) begünstigte die Partialoxidation zu Propen ^[49;50]. Weiteren Arbeiten zufolge sind Vanadium-haltige Katalysatoren besonders gut für die selektive Oxidation von Alkanen (C-C) zu Olefinen (C=C) geeignet. Dabei spielt der Gittersauerstoff des Katalysators eine entscheidende Rolle und somit verläuft die Reaktion nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ^[51-53].

1.1.6 Katalysatorselektivität

Neben der Aktivität, der Standzeit sowie der thermischen, mechanischen und chemischen Belastbarkeit ist die Selektivität eines der fundamentalen Ziele der Katalysatorentwicklung. Bisher wurde die Selektivität bei der KW-Oxidation auf die Produkte bezogen, also beispielweise wie viel Propen oder CO₂ bei der Propan-Oxidation entstehen. Sie ist somit ein Maß dafür, in welchem Verhältnis die gebildeten Produkte aus dem Reaktionsgeschehen hervorgehen. Dies ist für Herstellungsprozesse von enormer Bedeutung. Definitionsgemäß ist die Selektivität S die zum Produkt B umgesetzte Menge eines Stoffes A dividiert durch die insgesamt umgesetzte Menge des Stoffes A.

$$S_B = \frac{\text{zu B umgesetzte Menge an A}}{\text{umgesetzte Menge an A}} = \frac{Y_B}{X_A} \quad (\text{Gl. 5})$$

Sie kann auch als das Verhältnis von Ausbeute (Y) zu Umsatz (X) beschrieben werden ^[54]. Entsteht bei der Propan-Oxidation nur Propen und kein CO₂, so ist die Selektivität für Propen 100 %. Bei einer Totaloxidation zu CO₂ beträgt die Selektivität für Propen 0 %.

Dass die Selektivität auch auf die Edukte bezogen werden kann, spielt dagegen bei der Umweltkatalyse eine entscheidende Rolle. Beispielsweise werden im Drei-Wege-Katalysator KW's wie auch CO zu CO₂ oxidiert und liefern somit das gleiche Endprodukt. Hierbei ist die

Selektivität ein Maß dafür, welches der Edukte (z.B. Propan oder CO) bevorzugt umgewandelt wird. Eine Definition für diese Art der Selektivität ergibt sich aus der Division des Umsatzes eines Eduktes durch die Summe aller Umsätze der Edukte.

$$S_A = \frac{\text{zu C umgesetzte Menge an A}}{\text{Summe der zu C umgesetzten Mengen an A und B}} = \frac{X_A}{X_A + X_B} \quad (\text{Gl. 6})$$

Im Drei-Wege-Katalysator wird CO im Vergleich zu Alkanen bevorzugt oxidiert. Besonders bei Temperaturen unter 400 °C besitzen die Oxidationskatalysatoren Pt und Pd eine hohe Selektivität für CO ^[45;55]. Von Katalysatoren, die eine umgekehrte Selektivität aufweisen, also bevorzugt KW's im Beisein von CO umwandeln, wird in der Literatur kaum berichtet. Y. Yao *et al.* untersuchten in der 1970er Jahren verschiedene Metalloxide auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der CO- und KW-Oxidation und stellten fest, dass α -Cr₂O₃ (Eskolait) bevorzugt Propan in Anwesenheit von CO umwandelt ^[56;57]. J. Beckers *et al.* wiesen ebenso auf eine solche Selektivität hin. Sie untersuchten Perowskite als Katalysatoren für die Abgasreinigung von Dieselfahrzeugen. Dabei erreichte Propan bei niedrigerer Temperatur als CO an La_{0,8}Ca_{0,2}CrO₃ vollen Umsatz. Zwar sind diese Ergebnisse außergewöhnlich, zeigen aber Propan-Selektivitäten von nur 50-70 % bei gleichen Anteilen an CO und KW's und großem Überschuss an Sauerstoff ^[58].

P. Rajagopalan *et al.* bedienten sich der Hochdurchsatz-Technologien, um gezielt nach edelmetallfreien Katalysatoren für die selektive Oxidation von KW's im Überschuss von CO zu suchen. Hierzu wurden Bibliotheken angelegt, die eine Vielzahl an Metalloxiden enthielten, welche über Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden. Die Bibliotheken wurden mittels emissivitätskorrigierter Infrarotthermographie (ecIRT) untersucht, die entstehende Reaktionswärme detektiert und so die Aktivität der Verbindungen optisch sichtbar macht. Auf diese Weise ließen sich über 100 Verbindungen parallel vermessen. Für Oxidationsreaktionen wie die Verbrennung von KW's oder CO ist dieses Verfahren besonders geeignet, da sie in der Regel exotherm ablaufen und einen Temperaturanstieg am Katalysator verursachen. Daraus lässt sich schließen, ob eine Umsetzung der Gase an der Verbindung stattfindet und ob diese aktiv für die untersuchte Reaktion ist. Um die Möglichkeit der Entdeckung solcher Katalysatoren zu maximieren, wurde ein breites Feld an unterschiedlichen Metalloxiden untersucht. In den ersten Vorversuchen wurden Oxide unterschiedlicher Zusammensetzung getestet, die folgende Elemente enthielten: Cu, Ce, Cr, Ni, W, Fe, Ti, Mn, Re, Sm, Rh und V. Als KW-Komponente wurde zunächst *i*-Oktan gewählt. Die höchste Aktivität für die *i*-Oktan-Oxidation zeigten Oxide mit den Elementen Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Ni und Ti. Folglich dienten diese als Basis für die Herstellung weiterer poröser Metalloxide, die nun mit Propan als KW-Komponente untersucht wurden. Propan eignete sich besser als Modellverbindung für KW's als *i*-Oktan, da es sowohl primäre als auch ein

sekundäres C-Atom besitzt und gleichzeitig einen hohen Dampfdruck aufweist. Letztgenanntes macht das Oxidationsverhalten vergleichbarer mit dem des CO. Die Reaktionsgasgemische enthielten neben O₂ auch CO₂ und N₂ und entsprachen der typischen Zusammensetzung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren. Die Schwierigkeit bei der Suche lag darin, dass die Verbindungen einerseits aktiv für die Oxidation von Propan sein mussten, andererseits aber inaktiv für die Oxidation von CO sein sollten. Beide Reaktionen wurden separat untersucht, sodass die Bibliotheken zunächst mit Propan und anschließend mit CO vermessen wurden. Sämtliche „Treffer“ aus den Hochdurchsatz-Untersuchungen wurden durch konventionelle Tests im Gasphasenströmungsreaktor validiert. Verbindungen wie beispielsweise Hf₃Co₆₇Cu₂₀Ni₁₀O_x, Cr₉₀Fe₁₀O_x und Ti_{33,3}Cr_{33,3}Ce_{33,3}O_x wiesen eine gute Aktivität für die Propan-Oxidation auf, jedoch auch für die Oxidation von CO. Letztgenannte Verbindung ergab eine Propan-Selektivität von etwa 70 %. Folglich war die Propan-Selektivität nicht sehr hoch und es wurden neue Verbindungen auf Basis der aktiven Metalloxide durch Dotierung und Variation der Zusammensetzung hergestellt. Insgesamt wurden über 1000 Verbindungen mittels ecIRT untersucht. Hierbei resultierten Ce₂₀Ti₅₀Cr₃₀O_x und Ce₁₉Ti₄₉Cr₂₉Sc₃O_x als aktivste und selektivste Katalysatoren, wobei Ce₂₀Ti₅₀Cr₃₀O_x näher charakterisiert wurde. BET-Messungen ergaben eine Oberfläche von etwa 240 m²/g und die Pulver-Röntgendiffraktogramme ließen auf eine amorphe Struktur schließen. Dieser Katalysator besaß zwar eine geringere Aktivität für die Propan-Oxidation als der Referenzkatalysator Pt/Rh/Al₂O₃, jedoch war er frei von Edelmetallen und zeigte eine ungewöhnlich hohe Propan-Selektivität von über 70 %. Untersuchungen der drei reinen Oxide Ce₂O₃, TiO₂ und Cr₂O₃ in Hinblick auf die Oxidation von Propan und CO ergaben, dass eine physikalische Vermengung der Pulver in der Kugelmühle zu keiner Aktivität führte. Jedoch besaßen die reinen Oxide sehr unterschiedliche Aktivitäten bezüglich der Reaktionen. TiO₂ zeigte im Gegensatz zu Ce₂O₃ kaum Aktivität für die Oxidationsreaktionen. Cr₂O₃ hingegen war selektiv für die Propan-Oxidation. Mit diesen Erkenntnissen wurden binäre Oxide der Zusammensetzung Ce_{28,6}Ti_{71,4}O_x, Ce₄₀Cr₆₀O_x und Ti_{62,5}Cr_{37,5}O_x hergestellt, wobei letztgenannte Verbindung 42 % Propan mit 100 % Selektivität bei 350 °C umsetzte. Weitere Dotierungen dieses Katalysators erbrachten keine Aktivitätssteigerung bei gleichbleibender Selektivität. ^[55;59;60] Das beobachtete Oxidationsverhalten dieser Katalysatoren ist sehr außergewöhnlich, jedoch geben die Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* keine Anhaltspunkte über den Ursprung dieser Selektivität. Die in Kapitel 1.1.4 und 1.1.5 beschriebenen Mechanismen der CO- und KW-Oxidation können diese Selektivität nicht erklären, da die Aktivierung des Propans stets mehr Energie bedarf als die des CO. Damit geht einher, dass unter den Bedingungen, unter denen Propan oxidiert wird, die CO-Oxidation bereits ablaufen muss. Die Aufklärung des Mechanismus einer solchen Selektivität wäre nicht nur von

wissenschaftlichem Interesse, sondern könnte auch im industriellen Katalysatordesign eine entscheidende Rolle spielen. Die *in situ* Infrarot-Spektroskopie könnte hierzu wichtige Erkenntnisse liefern.

1.2 Infrarot-Spektroskopie

Chemische Verbindungen führen spezifische Schwingungen aus, die Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen erlauben. Viele dieser Schwingungen lassen sich mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) beobachten und zuordnen. Dies dient als sogenannter Fingerabdruck zur Identifizierung funktioneller Gruppen und ganzer Moleküle und ist damit eine wichtige Analysemethode in der Chemie ^[61;62]. Bei der heterogenen Katalyse reagieren Moleküle auf der Oberfläche des Katalysators, weshalb die Untersuchung der Oberfläche wichtige Kenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Katalysator liefern kann. Die IR-Spektroskopie ist hierfür das Mittel der Wahl und wird seit über 50 Jahren in der Katalysatorforschung eingesetzt. Sie hat zum Verständnis von Reaktionsmechanismen wie auch zur Verbesserung von Reaktionsabläufen beigetragen. Von besonderem Interesse sind dabei Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen, die sogenannte *in situ* IR-Spektroskopie. Damit lassen sich adsorbierte Intermediate auf der Katalysatoroberfläche beobachten, was zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen unabdingbar ist. Hierfür wird ein spezieller Aufbau benötigt, der es ermöglicht IR-Spektren über einen weiten Bereich von Temperatur und Druck aufzunehmen ^[63]. Ein solcher Aufbau wurde erstmals 1956 von R. P. Eischens *et al.* vorgestellt. Damit wurde die Chemisorption von CO an Pt, Pd und Ni untersucht und es konnte gezeigt werden, dass sich der Belegungsgrad von CO auf der Katalysatoroberfläche auf das Aussehen der Banden im Spektrum auswirkte. Die Bildung mehrerer Banden durch zunehmende Belegung deutete darauf hin, dass CO an unterschiedlichen Adsorptionsstellen koordinierte und somit die Katalysatoroberfläche aus verschiedenen Komponenten bestand ^[64]. R. P. Eischens *et al.* erkannten schon damals, wie wichtig diese Technik für die Untersuchung von Adsorptions- und Katalysevorgängen war. In den letzten 60 Jahren gab es eine Vielzahl an Messungen dieser Art, mit verschiedenen Molekülen und Katalysatoren sowie ständig verbesserten Aufbauten und Spektrometern ^[62;63].

Die heutzutage etablierte Methode zur Untersuchung von Katalysatoroberflächen ist die Diffuse Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS). Hierbei wird nicht die Transmission der IR-Strahlung durch eine Probe gemessen, sondern ihre Reflexion

an der Oberfläche des Festkörpers. Somit werden nur die Katalysatoroberfläche und die darauf adsorbierten Moleküle in Betracht gezogen, was für Oberflächenprozesse ausschlaggebend ist. Jedoch hat die reflektierte Strahlung eine gewisse Eindringtiefe (d_p) in das Material, die in Gleichung 7 definiert ist.

$$d_p = \lambda_1 / 2\pi \sqrt{\sin^2(\theta) - (n_2/n_1)^2} \quad (\text{Gl. 7})$$

Hierbei ist λ_1 die Wellenlänge der Strahlung im dichteren Medium ($\lambda_1 = \lambda/n_1$), θ der Einfallswinkel der Strahlung und n_1 , n_2 jeweils die Brechungsindizes des umgebenden Mediums und der Probe. Die ATR-Spektroskopie (*attenuated total reflection*) bietet die einfachste Möglichkeit zur Messung von IR-Spektren in kondensierter Materie und wird daher am häufigsten für die Bestimmung von Eindringtiefen verwendet ^[65;66]. Dabei fällt der IR-Strahl zunächst auf einen Kristall, das sogenannte *internal reflection element* (IRE), welches in der Regel dichter als die Probe ist und im direkten Kontakt zu ihr steht. Durch dieses Medium gelangt die Strahlung auf die Probe und dringt in sie ein. M. Hug *et al.* bestimmten die Eindringtiefe von IR-Strahlung in TiO_2 , um die Bildung von Oxalat-Komplexen aus wässrigen Lösungen am Festkörper zu untersuchen. Dabei ergaben sich bei 1100 cm^{-1} Eindringtiefen um $2 \text{ }\mu\text{m}$, bei 1650 cm^{-1} wurden etwa $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ bestimmt ^[67]. Dies zeigt, dass nicht nur die äußersten Atomlagen analysiert werden, sondern auch ein Teil des Festkörpers bzw. Katalysators. Absorbiert dieser zusätzlich IR-Strahlung, so wird diese durch jeden Reflexionsvorgang geschwächt und es ergibt sich folgende Gleichung für die Reflexion R:

$$R^N = (1 - \alpha d_e)^N \quad (\text{Gl. 8})$$

In dieser Gleichung steht d_e für die effektive Weglänge, α für das Absorptionsvermögen und N für die Anzahl der Reflexionen. Die effektive Weglänge d_e ist definiert als die Länge, die benötigt wird, um die gleiche Absorption durch Transmissionsmessung zu erhalten wie sie durch Reflexionsmessung erhalten wurde ^[68]. In Abb. 1-6 und Abb. 1-7 sind die Unterschiede im Aufbau der Messungen in Transmission und Reflexion zu sehen. Bei der Transmissionsmessung wird der IR-Strahl entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz geschwächt. Bei der Reflexionsmessung, beispielsweise der DRIFT-Spektroskopie, ist der Anteil der detektierten IR-Strahlen wesentlich geringer, da nur ein Bruchteil der Strahlung diffus reflektiert wird und sich diese halbkugelförmig über der Probe ausbreitet. Die diffuse Reflexion von Licht an Festkörpern wird u.a. durch die Kubelka-Munk-Theorie beschrieben. Zunächst für Farbanstriche entwickelt, beschreibt sie die Abhängigkeit der Reflexion des Lichts von dessen Absorption und Streuung. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 9 dargestellt.

$$\frac{A}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Gl. 9})$$

Hierbei ist A das Absorptionsmodul, S das Streumodul und R_{∞} das relative Reflexionsvermögen der Probe. Die Gleichung ist gültig für eine geringe Absorption der Probe sowie unendlich dicke Proben. An matten Oberflächen lässt sich die diffuse Reflexion mit dieser Gleichung gut beschreiben. Weniger gut ist die Gültigkeit an spiegelnden Oberflächen ^[69]. Damit ist die Theorie auch für Pulverproben, wie sie in der DRIFT-Spektroskopie verwendet werden, gültig und findet dort Anwendung. C. Mondelli *et al.* ermittelten bei ihren DRIFTS-Untersuchungen an $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, dass die IR-Strahlung etwa 0,17 mm in die pulverförmige Probenschüttung eindrang ^[70]. Daraus resultiert, dass der IR-Strahl mehrfach an den Feststoffpartikeln reflektiert wird und es laut Gleichung 8 zu einer starken Schwächung kommt. Jedoch bewirkt diese mehrfache Reflexion am Festkörper, dass die Banden der darauf adsorbierten Moleküle im Vergleich zu den Banden der gasförmigen Moleküle verstärkt dargestellt werden. Das ist ein großer Vorteil dieser Methode, da die Oberflächenspezies entscheidend bei solchen Untersuchungen sind. Um die diffus reflektierte IR-Strahlung möglichst effizient zum Detektor zu leiten, ist eine spezielle Spiegelanordnung nötig, was einen komplizierten Aufbau zur Folge hat. Des Weiteren werden besonders leistungsstarke Detektoren benötigt, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Ein weiterer Vorteil der DRIFT-Spektroskopie liegt darin, dass die Proben nicht reflektierend sein müssen und keine spezielle Probenvorbereitung nötig ist. Die Festkörper können als Pulver vermessen werden, ohne diese vorher in einen Pressling o.ä. zu überführen, wie es bei der Transmissionsmessung üblich ist. Als Nachteil der DRIFT-Spektroskopie ist die schlechte Reproduzierbarkeit der Bandenintensitäten zu erwähnen, da der Streukoeffizient von der Geometrie der DRIFTS-Zelle abhängt und die Probenpräparation eine große Rolle spielt ^[71]. Dies macht eine Quantifizierung von Oberflächenspezies nur bedingt möglich.

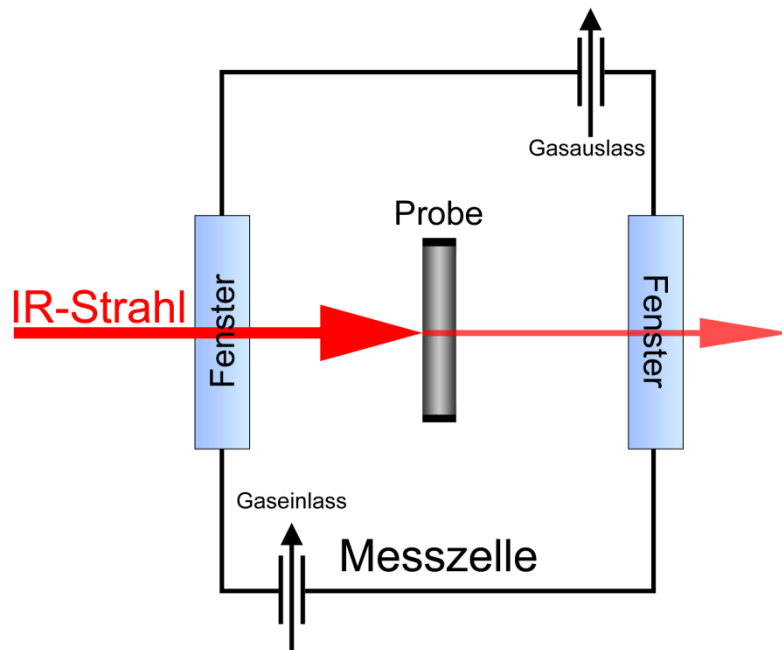


Abb. 1-6: Schematischer Aufbau einer IR-Messung in Transmission. Der IR-Strahl wird frontal auf die Probe geleitet, durchdringt diese und wird hinter der Probe detektiert. Die Messzelle kann von dem Reaktionsgas durchströmt oder mit einem Inertgas gespült werden.

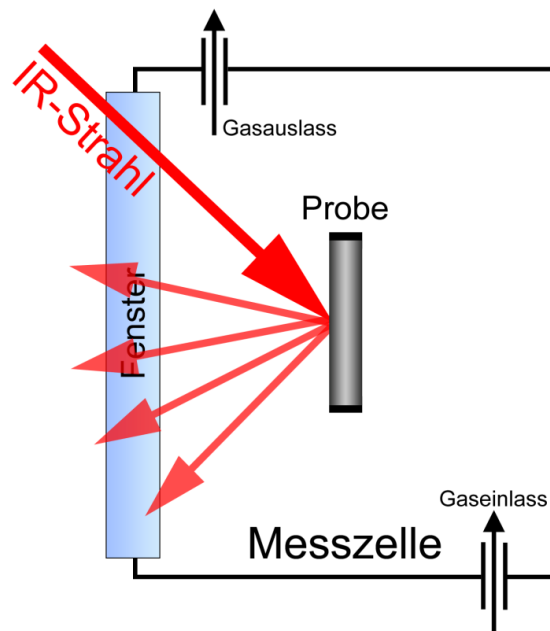


Abb. 1-7: Schematischer Aufbau einer IR-Messung in Reflexion. Der IR-Strahl trifft in einem bestimmten Winkel auf die Probe. Die von der Probe diffus reflektierte IR-Strahlung breitet sich in verschiedene Richtungen aus und wird über eine spezielle Spiegelanordnung gesammelt und zum Detektor geleitet. Auch hier lässt sich die Messzelle mit Reaktionsgas durchströmen oder mit Inertgas spülen.

Wie gut sich die IR-Spektroskopie zur Untersuchung von heterogenen Katalysatorsystemen eignet, wird durch die Vielzahl diverser Arbeiten deutlich. Eine besondere Rolle spielt hierbei das CO-Molekül, dessen Streckschwingung bei etwa 2000 cm^{-1} in einem Bereich liegt, der kaum von Schwingungen anderer Spezies überlagert wird ^[71]. Seine hohe Affinität zu Metallen und Metalloxiden erlaubt Studien über die Bindungsverhältnisse an solchen Systemen, woraus sich wichtige Informationen über den Festkörper selbst folgern lassen. So kann CO an Metallen unterschiedlich adsorbieren. Linear koordinierte CO-Spezies schwingen im Bereich von $2000\text{--}2130\text{ cm}^{-1}$, wohingegen verbrückende CO-Spezies zwischen $1700\text{ und }2000\text{ cm}^{-1}$ schwingen, je nach Anzahl der koordinierenden Metallatome. Durch die exakte Bestimmung der Position der CO-Schwingung lassen sich die unterschiedlichen Kristallflächen, an denen die Adsorption stattfindet, identifizieren und daraus die Morphologie des Festkörpers ableiten. Darüber hinaus können Informationen über den Dispersionsgrad oder die Oxidationszustände der Metalle erhalten werden ^[57]. M. C. J. Bradfort und M. A. Vannice berechneten die Adsorptionswärme der CO-Adsorption an Metalloberflächen. Über die Kraftkonstante, die sich aus der beobachteten Streckschwingung ergibt, konnte ein direkter Zusammenhang zur Bindungsdissoziationsenergie hergestellt werden. Die Adsorptionswärmen ergaben sich schließlich aus der Differenz der Bindungsdissoziationsenergien des gasförmigen CO, des adsorbierten CO und der gebildeten Metall-Kohlenstoff-Bindung ^[72]. A. Zecchina und D. Scarano nutzten die DRIFT-Spektroskopie, um Defekte in KCl-Kristallen zu identifizieren. Dabei schieden sie KCl an einer -196 °C kalten Silika-Oberfläche ab, wodurch Schottky-Defekte im Festkörper entstanden. Mittels CO-Adsorption konnten diese Defekte sichtbar gemacht werden, da die Schwingung des an den elektronenarmen Defekten adsorbierten CO zu höheren Frequenzen verschoben war ^[73]. C.-B. Wang *et al.* untersuchten die CO-Oxidation an geträgerten Co-Katalysatoren in Bezug auf den Oxidationsmechanismus. Abhängig von den drei Trägermaterialien Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 stellten sie unterschiedliche Mechanismen der CO-Oxidation an CoO_x auf und verdeutlichten damit die Rolle der verschiedenen Träger für den Oxidationsvorgang ^[74]. Besonders viele Untersuchungen der CO-Oxidation sind am Edelmetall Pt beschrieben. S. Hong *et al.* konnten mittels unterschiedlicher Banden auf die verschiedenen CO/O-Komplexe an Pt(100) schließen ^[75]. A. Boubnov *et al.* kombinierten *in situ* DRIFT-Spektroskopie und *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*), um Einblicke in die CO-Oxidation an Pt/ Al_2O_3 zu erhalten. Damit wurden die Oxidationszustände des Katalysators während der CO-Adsorption und die oszillierende Oxidation/Reduktion an der Oberfläche des Platins nachgewiesen. Daraus konnte ein Zusammenhang zwischen mikroskopischen Effekten wie den Oxidationszuständen und der CO-Belegung und den makroskopischen Effekten wie der katalytischen Aktivität geknüpft werden ^[76].

Neben der CO-Oxidation lassen sich auch weitere Oxidationsreaktionen mittels DRIFTS nachverfolgen. Besonders sauerstoffhaltige KW's sind anhand der ausgeprägten C-O-Schwingung gut zu identifizieren. J. M. Coronado *et al.* untersuchten auf diese Weise die photokatalytische Oxidation von Ethanol und Aceton an TiO_2 . Sie konnten beobachten, dass Ethanol in molekularer Form wie auch als Ethanolat-Komplex an dem Pulver adsorbierte. Die Bestrahlung mit UV-Licht führte zur Bildung von Acetaten und Formiaten auf der Katalysatoroberfläche. Gleichzeitig konnten in der Gasphase Acetaldehyd und CO_2 beobachtet werden. Aceton hingegen adsorbierte an dem Katalysator lediglich in molekularer Form, wobei die photokatalytische Reaktion ebenfalls Acetat- und Formiat-Komplexe, aber auch adsorbiertes Acetaldehyd und Ameisensäure ergab. Damit konnten J. M. Coronado *et al.* wichtige Intermediate der photokatalytischen Oxidation von Ethanol und Aceton identifizieren und so entscheidende Informationen zum Verständnis des Mechanismus liefern^[77]. Doch auch die Reaktionswege von Alkanen und Alkenen lassen sich mittels DRIFTS nachverfolgen, da auch hier in der Regel C-O-Bindungen entstehen. D. Shee *et al.* untersuchten die Dehydrierung von Ethan und Propan an $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxidkatalysatoren und beobachteten die Bildung ähnlicher Intermediate auf der Katalysatoroberfläche: Acetaldehyd, Aceton, Formiat und Acetat^[78]. Auch Methan als wichtiger Energieträger ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die von mechanistischen Betrachtungen der Methanol-Synthese an $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[79] bis hin zur Methanol-Zersetzung an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Zelle^[80] reichen.

Auch bei der UV-Vis-Spektroskopie kann die diffuse Reflexion (DR-UV-Vis) genutzt und so entscheidende Hinweise zur Oberflächenbeschaffenheit von Katalysatoren erhalten werden. Da das eingestrahlte Licht an dem Festkörper diffus gestreut wird, ist ebenfalls ein spezieller Aufbau erforderlich. Hierzu wird die sogenannte Integrationskugel, auch Ulbrichtkugel genannt, verwendet. So können Proben in Pulverform auf ihr Absorptionsvermögen hin untersucht werden, was beispielsweise bei Farbpigmenten eine große Rolle spielt. Besonders geeignet ist diese Methode auch zur Untersuchung von Halbleitern, da diese in der Regel Licht im UV- und im sichtbaren Bereich absorbieren. Hierzu zählt auch TiO_2 Anatas, welches bekannt ist für seine photokatalytische Aktivität in UV-Bereich^[81]. Die Bandlücke von TiO_2 Anatas beträgt 3,21 eV, was einer Wellenlänge von 385 nm entspricht und von TiO_2 Rutil 3,00 eV, was 413 nm entspricht^[82]. Obwohl TiO_2 Rutil eine kleinere Bandlücke besitzt, ist TiO_2 Anatas aktiver für den photokatalytischen Abbau von organischen Molekülen. T. Luttrell *et al.* erklärten diesen Widerspruch damit, dass die Generierung der Ladungsträger, der sogenannten Elektron-Loch-Paare, im Inneren des TiO_2 Feststoffes entscheidend für die photokatalytische Aktivität ist. So nahm bei ihren Untersuchungen die Aktivität mit der Schichtdicke des TiO_2 Anatas Films zu, während dies bei TiO_2 Rutil nicht zu beobachten war^[83]. Durch Dotierung von TiO_2 Anatas mit Fremdionen kann die

photokatalytische Aktivität in den sichtbaren Bereich ausgedehnt werden und macht so die Reaktionen mit natürlichem Licht effektiver. Dies ist mit einer Änderung der Absorptionseigenschaften des Feststoffes verbunden. Zahlreiche Arbeiten berichten von Cr(III) als geeignetes Fremdion für die Dotierung. Mithilfe der DR-UV-Vis-Spektroskopie konnten die Unterschiede zum reinen TiO₂ Anatas sichtbar gemacht werden ^[84-87].

1.3 Charakterisierung von Katalysatoren

Nicht nur die Untersuchungen der Reaktionsabläufe am Katalysator spielen für das Verständnis der Katalyse eine maßgebende Rolle. Ebenso wichtig ist es, möglichst viel über das Katalysatorsystem selbst zu erfahren. Kenntnisse über die Beschaffenheit eines aktiven Katalysators dienen nicht nur dem Verständnis, sondern auch der Verbesserung und der gezielten Auslegung eines gewünschten Prozesses. Für heterogene Katalysatorsysteme gibt es eine Reihe von Charakterisierungsmethoden, mit denen sich die Zusammensetzung und die Struktur des Katalysators untersuchen lassen. Zu den wichtigsten Methoden zählen spektroskopische, diffraktometrische und mikroskopische Verfahren, wobei erstgenanntes bereits in Kapitel 1.2 beschrieben wurde. Darüber hinaus helfen Physisorptionsmessungen und thermische Analysen, um weitere wichtige Informationen über den Katalysator zu erhalten.

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) erlaubt die Identifizierung von kristallinen Phasen, wodurch auf die atomaren und strukturellen Gegebenheiten im Festkörper geschlossen werden kann. Grundlage dieser Methode ist das Braggsche Gesetz, welches die elastische Streuung von Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenstrahlen am Kristallgitter beschreibt und in Gleichung 10 dargestellt ist:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Gl. 10})$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, d der Netzebenenabstand im Kristallgitter, θ der Einfalls- und Reflexionswinkel und n die Ordnung der Beugung ^[88]. Das gemessene Diffraktogramm ergibt eine statistische Aussage über das gesamte Pulver. Somit ist PXRD keine oberflächensensitive Methode. Hierfür sind spezielle Messungen wie die oberflächensensitive Röntgenbeugung (SXR, *surface X-ray diffraction*) nötig ^[89]. Dennoch sind die Informationen, die einem Diffraktogramm entnommen werden können, von großem Wert. So werden die Reflexlagen durch die Gitterparameter, die Reflexintensitäten durch die Anordnung der Atome und die Reflexbreite durch die Kristallitgröße bestimmt. In einer

Mischung von Verbindungen ergeben alle kristallinen Phasen unabhängig voneinander spezifische Reflexmuster. Über die Phasenanteile lässt sich auf die Zusammensetzung schließen. Neben den Kristallgemischen werden auch Mischkristalle oder Dotierungen ersichtlich. Daraus resultieren fundamentale Kenntnisse über den Aufbau des Festkörpers^[90]. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass amorphe Phasen nicht identifiziert werden können, da sie keine periodische Gitterstruktur bilden, an der die elastische Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt^[19]. In der Regel sind Katalysator, bedingt durch die Herstellung und den Einsatz bei höheren Temperaturen, kristallin oder enthalten kristalline Anteile, sodass die Charakterisierung durch Pulver-Röntgendiffraktometrie einhergehend mit ihrer Entwicklung ist^[91-93].

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren ist die Bestimmung der Oberfläche und der Porosität. Erstgenannte spielt eine zentrale Rolle für die Aktivität, da sie ein Maß für die Anzahl der zugänglichen aktiven Zentren ist. Zweitgenannte beeinflusst die Transportvorgänge und spielt für die Selektivität eine wichtige Rolle. Das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung sind gerade in der formselektiven Katalyse (*shape selectivity*) entscheidend^[94]. Physisorptionsmessungen mit inerten Gasen wie N₂ oder Ar haben sich in der heterogenen Katalyse etabliert und erlauben die Aufnahme von charakteristischen Adsorptions-Desorptions-Isothermen. Diese Methode wird als BET-Messung bezeichnet und ist nach den Entwicklern S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller benannt. S. Brunauer *et al.* definierten fünf unterschiedliche Arten von Isothermen, die eine Unterscheidung von Mikroporen (Durchmesser < 2 nm) und Mesoporen (Durchmesser 2-50 nm) ermöglichen.^[95] Jedoch weisen nicht nur poröse Verbindungen hohe Oberflächen auf. Auch nanokristalline Verbindungen, wie beispielsweise Hombikat UV100, welches aus TiO₂ Anatas besteht, besitzen eine große Oberfläche und sind dennoch unporös. Bedingt ist die vergleichsweise große Oberfläche von etwa 300 m²/g durch die geringe Partikelgröße, die unter 10 nm liegt^[96]. Genügt es, lediglich die Oberfläche einer Probe zu kennen, ist die schnelle Einpunkt-BET-Messung ausreichend. Dabei wird die Oberfläche über das adsorbierte Volumen an Inertgas bei nur einem bestimmten Druck ermittelt. Dies bedeutet, dass ein einzelner Punkt der Isotherme aufgenommen wird. Die Mehrpunkt-BET-Messung hingegen erfordert mehrere Messpunkte zur Bestimmung der Oberfläche und damit eine längere Messdauer. Jedoch werden durch die Aufnahme vollständiger Adsorptions-Desorptions-Isotherme wertvolle Informationen über die Porosität der Probe erhalten.

Um einen direkten Einblick in Größe und Form von Partikeln zu erhalten, ist die Elektronenmikroskopie die Methode der Wahl. Die geringe Wellenlänge der Elektronen von weniger als 1 Å ermöglicht es, atomare Strukturen sichtbar zu machen. Trifft der beschleunigte Elektronenstrahl auf die Probe, so entsteht eine Reihe von messbaren

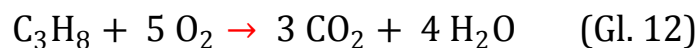
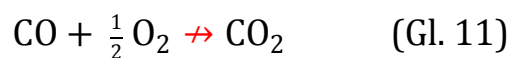
Signalen, die Rückschlüsse auf Morphologie, Zusammensetzung, kristallographische Gegebenheiten sowie Dichte und Dicke der Probe erlauben. Dabei ist zwischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM, bzw. englisch: *SEM, scanning electron microscopy*) zu unterscheiden. Das Transmissionselektronenmikroskop gleicht einem Lichtmikroskop, deren optische Linsen durch elektromagnetische Elemente ersetzt wurden. Damit werden Auflösungen von 0,5 nm und $3 \cdot 10^5$ - bis 10^6 -fache Vergrößerungen erreicht. Der direkte Elektronenstrahl erzeugt bei der Transmission durch die Probe die sogenannte Hellfeldabbildung, eine zweidimensionale Projektion der Probenmasse. Die Dunkelfeldabbildung hingegen kommt durch gebeugte Elektronen zustande. Folglich ist TEM eine Durchdringungs-Spektroskopie und steht im Gegensatz zu REM, die eine Oberflächenprojektion der Probe mit großer Schärfentiefe liefert und damit eine dreidimensionale Anmutung hat. Darüber hinaus wird bei dem Durchdringen der Elektronen durch die Probe Röntgenstrahlung emittiert, die elementspezifisch ist. So lassen sich ausgewählte Stellen der Probe auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersuchen. Diese Methode ist als Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX, *energy-dispersive X-ray analysis*) bekannt ^[19]. Üblicherweise erfolgen TEM-Aufnahmen unter Hochvakuum. Für die Katalyse sind jedoch Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen wichtig, was die Anwesenheit von Gasen erfordert. P. L. Hansen *et al.* gelangt es, mit ihrem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM, *high resolution transmission electron microscopy*) *in situ* Aufnahmen von heterogenen Katalysatorsystemen bei einer Auflösung von 0,14 nm zu erhalten. Auf diese Weise konnten Einblicke in die Rolle des Barium-Promoters für die Ruthenium-katalysierte Ammoniak-Synthese erlangt werden ^[97]. Des Weiteren wurde die Strukturänderung von Kupfer-Einkristallen in einer H_2/H_2O -Atmosphäre bei 220 °C ersichtlich ^[98]. A. T. DeLaRiva *et al.* bedienten sich der *in situ* TEM, um einen weiteren wichtigen Aspekt der heterogenen Katalyse zu untersuchen: Das Sintern von Katalysatoren. Kenntnisse hierzu sind von großem Wert, da Sintervorgänge häufig zu einem Aktivitätsabfall führen. Sie schlossen aus ihren Beobachtungen an $Ni/MgAl_2O_4$, dass die Ostwald-Reifung hierbei eine entscheidende Rolle spielt ^[99]. Zwar wurden die hier aufgeführten Messungen bei vergleichsweise niedrigen Drücken durchgeführt und sind damit weit entfernt von den realen Bedingungen heterogen katalysierter Reaktionen. Dennoch liefern sie wichtige Informationen über das Verhalten der Katalysatoren unter Einfluss der Reaktionsgase und der Temperatur.

Neben Sintervorgängen treten diverse weitere chemische und physikalische Vorgänge bei der thermischen Behandlung von Katalysatoren auf. Dazu zählen die Ausbildung der aktiven Oberfläche durch die Desorption von adsorbierten Gasen, der Abbau energiereicher Störstellen und Defekte, die Veränderung der Oberflächenstruktur durch Rekristallisation sowie die Zersetzung des Feststoffs. Auch diese Vorgänge können zum Abfall oder sogar

zum Verlust der Aktivität führen. Daher sind Kenntnisse über das thermische Verhalten und die thermische Stabilität des Katalysators wichtig für seine Anwendung. Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) bietet die Möglichkeit, die Massenänderung einer Probe abhängig von der Temperatur zu bestimmen. Hierbei kann eine Massenabnahme oder eine Massenzunahme erfolgen. Erstgenannte wird durch chemische Reaktionen wie die Zersetzung und Abspaltung von Kristallwasser, die oxidative Zersetzung oder die Reduzierung von Metalloxiden verursacht. Des Weiteren sind physikalische Umwandlungen wie das Verdampfen, Sublimieren oder Desorbieren für eine Abnahme der Masse verantwortlich. Bei einer Massenzunahme reagiert die Probe mit Bestandteilen des Spülgases, beispielsweise O_2 , H_2S oder CO_2 , unter Bildung nicht-flüchtiger Verbindungen^[100]. Auch kann die Adsorption gasförmiger Stoffe an der Probe erfolgen, was im Fall der Aktivkohle zu beobachten ist. Häufig werden Massenspektrometer (MS) an den Gasausslass der Messzelle gekoppelt, um so flüchtige Adsorbate und entstandene Zersetzungsprodukte zu analysieren. Darüber hinaus lässt sich die Thermogravimetrische Analyse auch für Hochdurchsatz-Messungen^[101] oder zur Bestimmung der Aktivität von Rußabbrand-Katalysatoren für Dieselfahrzeuge^[102] einsetzen.

1.4 Zielsetzung

Die heterogen katalysierte, selektive Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid stellt nach den bekannten Oxidationsmechanismen der heterogenen Katalyse einen Widerspruch dar, da die Spaltung der C-H-Bindung wesentlich mehr Energie erfordert als für die kinetisch gehemmte Oxidation von CO zu CO₂ benötigt wird. Die von P. Rajagopalan *et al.* gefundenen Katalysatoren, über die Sol-Gel-Synthese hergestellten, edelmetallfreien TiCr(Ce)-Mischoxide, setzten bevorzugt Propan im Überschuss an CO um. Dabei zeigte das binäre Mischoxid Ti_{62,5}Cr_{37,5}O_x eine Propan-Selektivität von 100 % [55;59;60]. Ein solches Katalysatorsystem eignet sich damit besonders für die Abgasnachbehandlung von Zwei-Takt-Motoren, da sie einen hohen Anteil an unverbrannten, langkettigen Kohlenwasserstoffen sowie CO emittieren. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe können den für CO selektiven Drei-Wege-Katalysator zusetzen und uneffektiv machen. Daher spielt die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen hier eine entscheidende Rolle und soll bevorzugt vor der CO-Oxidation ablaufen.



Durch den häufigen Einsatz der Zwei-Takt-Motoren in kostengünstigen Kleinfahrzeugen wie Motorrollern und diversen Gartengeräten ist die Verwendung von Katalysatorsystemen auf Edelmetallbasis unwirtschaftlich. Folglich sind edelmetallfreie Katalysatoren für diese Anwendungen besonders geeignet und können gerade in den asiatischen Ballungsräumen, in denen Motorräder mit Zwei-Takt-Motoren eine große Rolle spielen, die Luftqualität enorm verbessern.

Die Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* gehen zwar auf strukturelle Gegebenheiten der aktiven und selektiven Katalysatoren ein, jedoch wurde nicht geklärt, wodurch die Propanaktivität hervorgerufen und die CO-Oxidation unterbunden wurde. Die mechanistischen Aspekte dieser Selektivität sind daher noch offen. Folglich wurde in der vorliegenden Arbeit der Fokus auf die mechanistischen Untersuchungen dieser außergewöhnlichen Selektivität gelegt. Mittels Diffuser Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS) sollten Adsorbate und Zwischenstufen von Propan und CO unter Ausschluss von molekularem Sauerstoff sowie unter Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Ein qualitativer Vergleich der Spektren von CO,

Propan und der Mischung beider Gase sollte Aufschluss über die bevorzugte Adsorbatbildung der Gase auf der Katalysatoroberfläche geben und daraus wichtige Erkenntnisse zur Selektivität liefern. Zum Vergleich wurde Hopkalit, ein CO-selektiver CuMnO_x -Katalysator, in gleicher Weise untersucht.

Die Verbesserung der Katalysatoraktivität bei gleichbleibender Selektivität war ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Wie schon aus den Untersuchungen von P. Rajagopalan *et al.* bekannt, erhöhte die Zugabe von Cer die Aktivität des TiCrO_x -Systems, jedoch einhergehend mit dem Verlust an Selektivität ^[55]. Durch Optimierung des Ce-Gehalts sowie Variation diverser Sol-Gel-Parameter bei der Synthese sollte die Aktivität gesteigert werden, ohne die Selektivität zu verringern. Alternative Herstellungsmethoden zur Sol-Gel-Synthese wie die nass-chemische Imprägnierung und die Festphasenreaktion sollten ebenso in Betracht gezogen werden.

Diverse Charakterisierungsmethoden wie Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD), N_2 -Physisorption (BET), Diffuse Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie (DR-UV-Vis), Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) wurden eingesetzt, um die Verbindungen zu charakterisieren und die aktive Phase des TiCr-Oxid-Systems zu identifizieren.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Nomenklatur der Verbindungen und Definition des Umsatzes sowie der Selektivität

Für die aus der Sol-Gel-Synthese gewonnenen Verbindungen wurde die Nomenklatur „Ti_yCr_{100-y}O_x“ gewählt. Der Gehalt der Metallkationen wird durch die Indizes „y“ bzw. „100-y“ beschrieben und gibt das relative molare Verhältnis der Metallkationen in at.% an. Dabei wurde das Kationenverhältnis durch die in der Synthese verwendeten Stoffmengen festgelegt. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde die Zusammensetzung der Verbindungen stichprobenartig überprüft und bestätigt. Der Sauerstoffgehalt der Mischoxide wird mit „x“ bezeichnet, da dieser von verschiedenen Syntheseparametern wie der Wahl der Vorstufen, Synthese-Routen, Sauerstoffpartialdruck, Kalzinierungstemperatur sowie den Reaktionsbedingungen während der Messung abhängt und somit variiert. Alle Sol-Gel-basierten Verbindungen wurden 5 h bei 400 °C kalzinieren, daher wird hier auf den Zusatz der Kalzinierungsparameter in der Nomenklatur verzichtet.

Die aus der nasschemischen Imprägnierung gewonnen Verbindungen werden mit „@“ bezeichnet. So gibt beispielsweise bei Cr₁₀@HOM das vor dem „@“ stehende Element die Metallkationen der Imprägnierlösung an. Ihr Index bezeichnet das relative molare Verhältnis in Relation zum Kationengehalt des Trägers in at.%. Demnach setzt sich die oben genannte Verbindung aus 10 at.% Cr und 90 at.% Ti zusammen. Der Sauerstoffgehalt des aufimprägnierten Metalloxids und des Trägers wird nicht beschrieben. Das nach dem „@“ stehende Kürzel bezeichnet das imprägnierte Trägermaterial. „HOM“ steht für den kommerziell erhältlichen Hombikat UV100, ein zu 100 % aus Anatas bestehendes TiO₂. „P25“ ist das kommerziell erhältliche 3:1-Gemisch aus den beiden TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil. „RUT“ gibt Rutil als Träger an, welcher durch Tempern von P25 für 10 h bei 800 °C gewonnen wurde. „ESK“ steht für Cr₂O₃ Eskolait, welches durch Tempern von Cr(NO₃)₃·9H₂O für 4 h bei 500 °C hergestellt wurde. Die Verbindungen wurden nach der Imprägnierung üblicherweise bei einer Temperatur von 500 °C für 4 h getempert (500/4). Davon abweichende Temperatur- und Zeiteinstellungen sind an der Zahlenergänzung (z.B. 800/10) zu erkennen.

Verbindungen, die aus der physikalischen Mischung der Metalloxide entstanden sind, werden mit „+“ beschrieben. Für Cr₁₀+HOM RT wurden 5 at.% Cr₂O₃ mit 95 at.% TiO₂ vermengt, was im Kationenverhältnis 10 % Cr ergibt. Dabei steht „RT“ für Raumtemperatur

und bezeichnet nur die physikalische Vermengung der Metalloxide ohne anschließende Kalzinierung. Wird die Nomenklatur durch 500/4 ergänzt, erfolgte anschließend eine Kalzinierung entsprechend der oben beschriebenen Imprägnierung, was zu den über Festphasenreaktion hergestellten Verbindungen führte.

Damit geben die Nomenklaturen der Verbindungen nur die relativen Verhältnisse der eingesetzten Stoffmengen an Metallkationen wieder. Auf den Sauerstoffgehalt wird wie beschrieben nicht eingegangen. Auch werden dadurch keine direkten strukturellen Eigenschaften beschrieben, sondern nur zwischen den Synthesemethoden unterschieden.

Der Umsatz bezieht sich definitionsgemäß auf die Edukte im Reaktionsgas. Diese beschränken sich in dieser Arbeit stets auf Propan (C3) und CO, wobei O₂ der jeweilige Reaktionspartner ist. Damit ist der Umsatz das relative Verhältnis aus der Stoffmenge an verbrauchtem Edukt ($n_{(0)} - n$) und der eingesetzten Stoffmenge an Edukt ($n_{(0)}$). Er wird in % angegeben und ist in Gleichung 13 beschrieben.

$$X_{C3} = \frac{n_{C3(0)} - n_{C3}}{n_{C3(0)}} \quad \text{bzw.} \quad X_{CO} = \frac{n_{CO(0)} - n_{CO}}{n_{CO(0)}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Die Selektivität (Gl. 14 und 15) bezieht sich in diesem Fall ebenfalls auf die Edukte. Sie wird über die Umsätze an Propan (C3) und CO bestimmt, wie es in Kapitel 1.1.6 bereits beschrieben wurde, und in % angegeben. Die Summe beider Selektivitäten ergibt 100% (Gl. 16).

$$S_{C3} = \frac{X_{C3}}{X_{C3} + X_{CO}} \quad (\text{Gl. 14})$$

$$S_{CO} = \frac{X_{CO}}{X_{C3} + X_{CO}} \quad (\text{Gl. 15})$$

$$S_{C3} + S_{CO} = 100 \% \quad (\text{Gl. 16})$$

2.2 Optimierung und Charakterisierung des Katalysatorsystems zur selektiven Propan-Oxidation

In diesem Kapitel wird die Weiterentwicklung der von P. Rajagopalan *et al.* gefundenen TiCr(Ce)-Katalysatoren beschrieben ^[55;59;60]. Neben der Steigerung der Katalysatoraktivität unter Erhalt der Propan-Selektivität spielte auch die Charakterisierung der Verbindungen eine entscheidende Rolle. Mithilfe der N₂-Physisorption (BET), der Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) sowie der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) konnten wichtige Erkenntnisse über die Festkörper erhalten und zur Optimierung der Katalysatoren genutzt werden. Die Diffuse Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie (DR-UV-Vis), die Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) lieferten entscheidende Erkenntnisse bezüglich der aktiven Phase. Daher geht die Charakterisierung der Verbindungen einher mit deren Aktivitätsbestimmung und wird nicht separat behandelt.

2.2.1 Aktivität und Charakterisierung der Sol-Gel-basierten Verbindungen

Die Sol-Gel-Synthese bietet die Möglichkeit zur Herstellung anorganischer Materialien mit gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Gerade für Metalloxide ist diese Methode besonders gut geeignet, da sich auf diese Weise Katalysatoren mit Partikelgrößen im Nanobereich und großer spezifischer Oberfläche herstellen lassen. Eine homogene Elementverteilung lässt sich damit ebenfalls erzielen, was im Fall der Mischoxide besonders wichtig ist ^[103]. Die Sol-Gel-Synthese der Verbindungen erfolgte zunächst analog zu den Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* und wurde im weiteren Verlauf optimiert.

Auch zur Bestimmung der Aktivität und der Selektivität der hergestellten Verbindungen wurden zu den vorangehenden Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* analoge Versuchsbedingungen gewählt. Das Reaktionsgas (C₃H₈/CO/CO₂/O₂/N₂ = 2,0/10,9/15,8/10,0/61,3 vol.%) enthielt einen etwa 5-fachen Überschuss an CO bezogen auf Propan. Der Sauerstoffgehalt war stöchiometrisch zu Propan, wobei CO₂ als Abgaskomponente diente. Die Zusammensetzung der Gase orientierte sich an den typischen Abgasen eines Zwei-Takt-Motors. Die Temperatur-Umsatz-Kurve wurde hier auf 275-375 °C eingegrenzt, da unterhalb 275 °C kaum Propan-Aktivität beobachtet wurde und der Umsatz

bei 350 °C weit vom Maximalumsatz entfernt war. Die teilweise deutlichen Unterschiede in den Umsätzen für Propan und CO zwischen den Messungen kommen durch die beiden unterschiedlichen Messaufbauten zustande (siehe „Einfacher Messaufbau“ und „Verbesserter Messaufbau“, Kapitel 3.2). So war die Optimierung des Messaufbaus sowie der Messbedingungen Teil der Entwicklung einer verlässlichen Aktivitätsbestimmung und ist im Experimentellen Teil beschrieben.

2.2.1.1 Variation der Sol-Gel-Synthese

Die Sol-Gel-Synthese nach der Propionsäure-Route (SG-1) ^[104] wurde hinsichtlich des Lösungsmittels optimiert. Als Vorstufen wurden Titanisopropoxid ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) und Chrom(III)-nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) verwendet, die in Methanol, Ethanol oder Isopropanol gelöst wurden. Das Lösen von $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ in Methanol erforderte die Zugabe von 500 μL 65 %iger Salpetersäure, was im Fall von Ethanol und Isopropanol nicht nötig war. Ebenso wurde eine alternative Sol-Gel-Route nach J. Scheidtmann *et al.* (SG-2) ^[7] unter Variation des Lösungsmittels untersucht. Diese unterschied sich hauptsächlich durch die Konzentration der Vorstufen-Lösungen sowie durch den Verzicht auf die Propionsäure. Auch hier musste dem Methanol Salpetersäure zugegeben werden, um $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ darin zu lösen. Damit ergaben sich sechs unterschiedliche Synthesen, über die die beiden Katalysatoren $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ hergestellt wurden. Diese erwiesen sich unter diversen Zusammensetzungen ($\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{90}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{37,5}\text{Cr}_{62,5}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$) als aktivste Verbindungen. Alle so erhaltenen Gele wurden 5 h bei 400 °C kalziniert. Tab. 2-1 zeigt die Propan-Umsätze von $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ bei 375 °C. Darin sind deutliche Unterschiede in den Aktivitäten der über verschiedene Synthesen erhaltenen Verbindungen zu sehen. Die Propionsäure-Route (SG-1) mit Methanol als Lösungsmittel ergab bei $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ die geringste Propan-Aktivität, wohingegen die Route nach J. Scheidtmann *et al.* (SG-2) in Ethanol die höchste Aktivität aufwies. Bei $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ erwies sich ebenfalls Ethanol als das am besten geeignete Lösungsmittel, wobei hier SG-1 mit Isopropanol die geringste Aktivität lieferte.

Tab. 2-1: Propan-Umsätze von $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ bei 375 °C in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Sol-Gel-Routen (SG-1, SG-2) und Lösungsmitteln.

Katalysator	Lösungsmittel	Propan-Umsatz [%]	
		SG-1	SG-2
$\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$	Methanol	26	39
	Ethanol	35	60
	Isopropanol	28	53
$\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$	Methanol	36	43
	Ethanol	38	57
	Isopropanol	22	51

Demnach wurden alle folgenden Sol-Gel-Synthesen nach der Route von J. Scheidtmann *et al.* in Ethanol (SG-2/EtOH) durchgeführt, da diese Synthesevorschrift die aktivsten Katalysatoren hervorbrachte.

Des Weiteren wurde überprüft, ob die aus dieser Synthese stammenden Verbindungen noch unverbrannte Bestandteile der Prekursor-Lösung oder Ruß enthielten. Diese können auch nach dem Kalzinieren bei 400 °C unter Luft noch in den Verbindungen enthalten sein. Mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) wurde die Verbindung $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ auf ihren Massenverlust hin untersucht. Dies wurde im Temperaturbereich von 30 bis 650 °C und unter synthetischer Luft durchgeführt. Abb. 2-1 zeigt die Masse der Probe in gew.% bei einer Einwaage von 6,369 mg. Es ist zu erkennen, dass im Bereich von 30 bis 300 °C der größte Massenverlust stattfand. Dabei sank die Masse um 7 gew.% und erreichte einen konstanten Wert bis 350 °C. Dieser Verlust kam durch Desorption von Wasser von der Katalysatoroberfläche sowie dem Abbrand von Ethanol-Resten aus der Synthese zustande. Anschließend folgte bis 650 °C ein Massenverlust von 2,5 gew.%. Dieser stammt womöglich aus dem Abbrand von unverbrannten Restbestandteilen aus der Synthese. Zwar sollten durch die Kalzinierungsbedingungen (400 °C, 5 h) keine organischen Bestandteile mehr in der Verbindung enthalten sein, doch der Verlust war vergleichsweise gering, sodass keine weitere Kalzinierung nötig war.

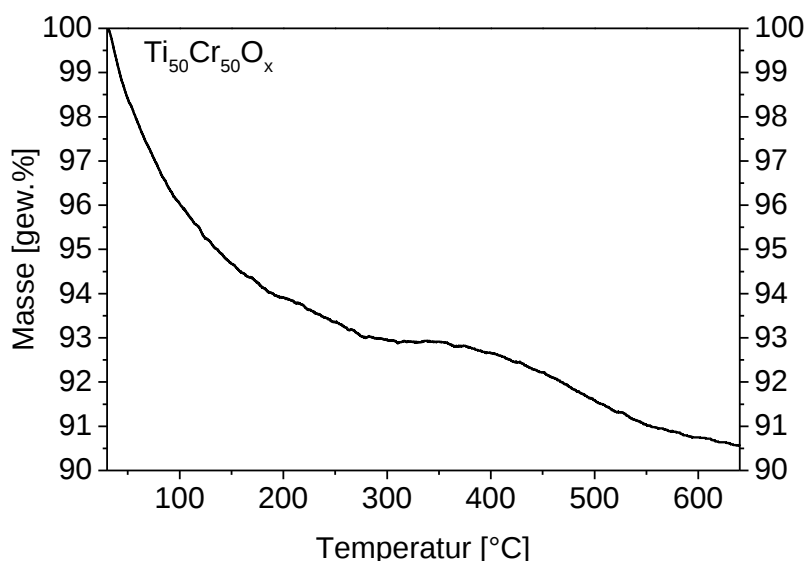


Abb. 2-1: TGA-Messung von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ unter synthetischer Luft mit 6,369 mg Einwaage.

2.2.1.2 Optimierung des Ti/Cr-Verhältnisses

Über die Sol-Gel-Synthese nach J. Scheidtmann *et al.* mit Ethanol als Lösungsmittel (SG-2/EtOH) wurden folgende Verbindungen hergestellt: $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{90}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{37,5}\text{Cr}_{62,5}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$. In Tab. 2-2 sind die dazugehörigen Umsätze an Propan und CO bei 375 °C sowie die spezifische Oberfläche gezeigt. Die Werte für die Umsätze sind hier bis auf zwei Nachkommastellen angegeben, um die geringen CO-Umsätze deutlicher darzustellen. Es ist ersichtlich, dass bis auf $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{90}\text{O}_x$ alle Katalysatoren negative CO-Umsätze laut Definition aus Kapitel 2.1 ergaben. Je höher der Propan-Umsatz, desto höher war der Anteil an entstandenem CO. Dies deutete auf eine unvollständige Propan-Oxidation hin, was auch an den geringeren O_2 -Umsätzen zu erkennen war. Obwohl Propan und O_2 mit jeweils 2,0 und 10,0 vol.% im stöchiometrischen Verhältnis vorlagen (siehe Gleichung 4), waren die Umsätze von O_2 stets geringer als die von Propan. Lediglich $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{90}\text{O}_x$ setzte in geringen Mengen CO um, was am hohen Cr-Gehalt lag, da Cr_2O_3 aktiv für die CO-Oxidation ist [56;57]. Damit wurde deutlich, dass das TiCr-System mit Ausnahme von 10 at.% Ti völlig selektiv Propan umsetzte, wobei zusätzlich CO entstand. Hier stellt sich die Frage, wie sich ein höherer O_2 -Gehalt im Reaktionsgas auf die Umsätze und die Selektivität auswirkt. Die Untersuchungen dazu werden in Kapitel 2.2.7 behandelt. In Abb. 2-2 ist der Propan- und CO-Umsatz gegen den Ti-Gehalt aufgetragen. Der Propan-Umsatz zeigt dabei eine

Vulkankurve mit Maxima bei 50,0 und 62,5 at.% Ti. Damit lag in diesem Bereich die Zusammensetzung mit der höchsten Propan-Aktivität, wobei $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ als aktivster Katalysator für Propan unter den hier untersuchten binären Oxiden hervorging.

Tab. 2-2: Propan-, CO- und O₂-Umsätze bei 375 °C sowie spezifische Oberflächen in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt. Hier sind die genauen Werte der Umsätze angegeben. Negative Umsätze für CO sind durch zusätzlich entstandenes CO während der Reaktion begründet.

Ti-Gehalt [at.%]	X(Propan) [%]	X(CO) [%]	X(O ₂) [%]	SA _{BET} [m ² /g]
10,0	24,00	1,53	19,53	70
37,5	26,68	-3,23	18,86	135
50,0	57,60	-7,08	38,01	212
62,5	60,23	-5,56	49,57	261
90,0	24,14	-1,47	18,03	135

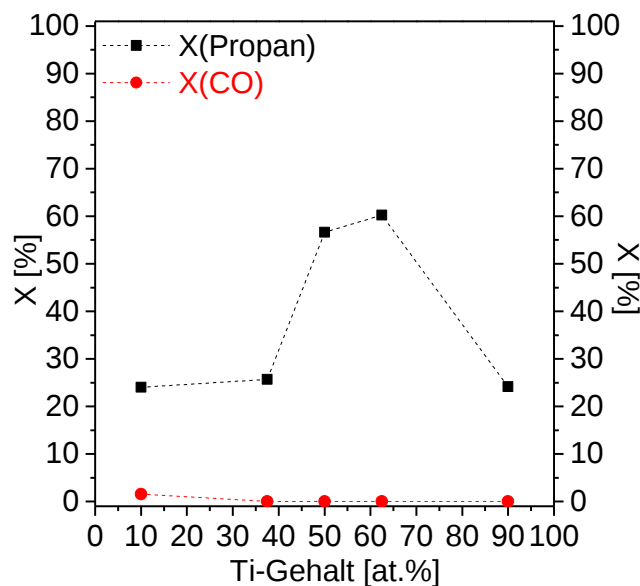


Abb. 2-2: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt im System $\text{Ti}_y\text{Cr}_{100-y}\text{O}_x$.

Ergänzend soll hier noch auf die spezifischen Oberflächen (SA_{BET}) der Verbindungen eingegangen werden, die ebenfalls in Tab. 2-2 aufgelistet sind. $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ wiesen mit 212 und 261 m^2/g die größten Oberflächen auf, wobei die übrigen Verbindungen mit 135 und 70 m^2/g deutlich darunter lagen. Die Auftragung der spezifischen Oberfläche und des Propan-Umsatzes gegen den Ti-Gehalt ergab eine sehr hohe Korrelation zwischen den beiden Parametern, die in Abb. 2-3 dargestellt ist. Es ist allgemein bekannt, dass eine größere spezifische Oberfläche des Katalysators mehr aktive Zentren für die Reaktion zur Verfügung stellt. Dies geht auch mit dem hier beobachteten Zusammenhang einher, wobei der Verdacht nahe liegt, dass die Propan-Aktivität stärker von der spezifischen Oberfläche als von der Zusammensetzung der Verbindungen abhängt. Des Weiteren zeigten die N_2 -Physisorptionsmessungen, dass alle oben untersuchten TiCrO_x -Verbindungen mesoporös waren. $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$ zeigten in der linearen Auftragung der Adsorptions-Desorptions-Isotherme sowohl Mesoporen wie auch Mikroporen. Die logarithmische Auftragung machte aber deutlich, dass es sich nur um Mesoporen handelte (siehe Anhang).

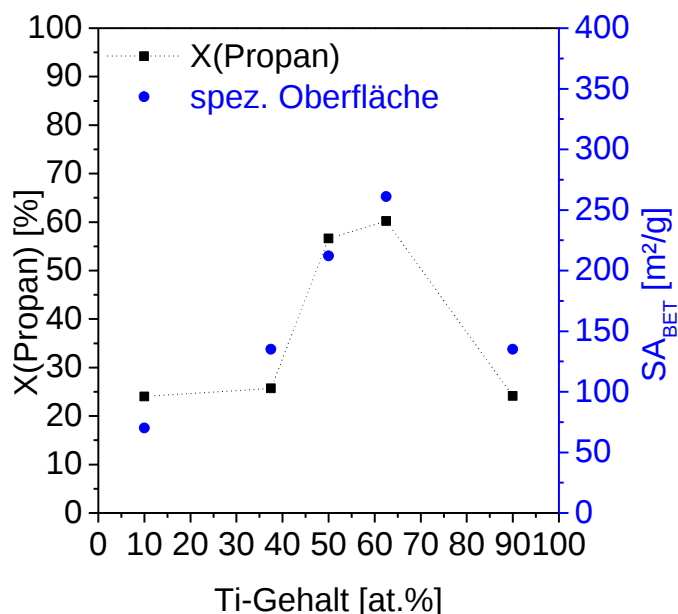


Abb. 2-3: Propan-Umsatz bei 375 °C (links) und spezifische Oberfläche (rechts) in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der Sol-Gel-basierten Verbindungen sind in Abb. 2-4 dargestellt. Dabei waren nur zwei Phasen im TiCrO_x -System erkennbar: TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait. So waren Ti(IV) und Cr(III) die einzigen ersichtlichen Kationenspezies dieses Systems. Es wurden keine Anzeichen für TiO_2 Rutil, CrO_2 oder CrO_3 gefunden. Bei dem Vergleich der Diffraktogramme zeigte sich, dass die scharfen Eskolait-Reflexe bei 10,0, 37,5

und 50,0 at.% Ti sehr gut zu sehen waren, wobei die Anatas-Reflexe erst ab 50,0 at.% Ti erkennbar wurden. Ihre Breite deutete auf nanokristallines TiO_2 hin, was eine große Oberfläche zur Folge hat. Weitere Phasen, die möglicherweise die aktive Phase bildeten, konnten nicht identifiziert werden. Die Diffraktogramme ließen darauf schließen, dass lediglich TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait nebeneinander vorlagen. Damit gab es keine Hinweise auf eine Mischkristallbildung zwischen TiO_2 und Cr_2O_3 . Beide Phasen bildeten ein Oxidgemisch aus Anatas und Eskolait. Dies ist natürlich nur bedingt gültig, da die Diffraktogramme lediglich die kristallinen Anteile des Feststoffs wiedergeben. Liegt die vermutete aktive Phase amorph vor, so kann diese mittels PXRD nicht identifiziert werden. Hierzu müssen andere Methoden in Betracht gezogen werden, die beispielsweise eine Dotierung, eine Mischkristallbildung oder das Vorhandensein anderer Ti- und Cr-Spezies sichtbar machen. Mikrodiffraktion mit Synchrotronstrahlung, Feinbereichsbeugung (*selected area electron diffraction*, SAED) oder Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) könnten hier hilfreich sein, waren aber im Rahmen dieser Arbeit nur teilweise zugänglich. Die Diffuse Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie (DR-UV-Vis) an Festkörpern oder die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) standen als weitere Charakterisierungsmethoden zur Wahl. Erstgenannte fand im weiteren Verlauf der Untersuchungen (siehe Kapitel 2.2.5.1) Anwendung. XPS schien in dieser Hinsicht ungeeignet, da eine Unterscheidung zwischen Cr(III) und Cr(IV) aufgrund der Überlappung von Cr-2p nicht möglich ist ^[105]. Die Entstehung von Cr(II) wurde in diesem System und unter diesen Bedingungen ausgeschlossen. Auch die Sauerstoff-XPS wurde nicht in Betracht gezogen, da Ti wie auch Cr mehrere O(1s) Signale ergeben und das Spektrum sehr komplex machen.

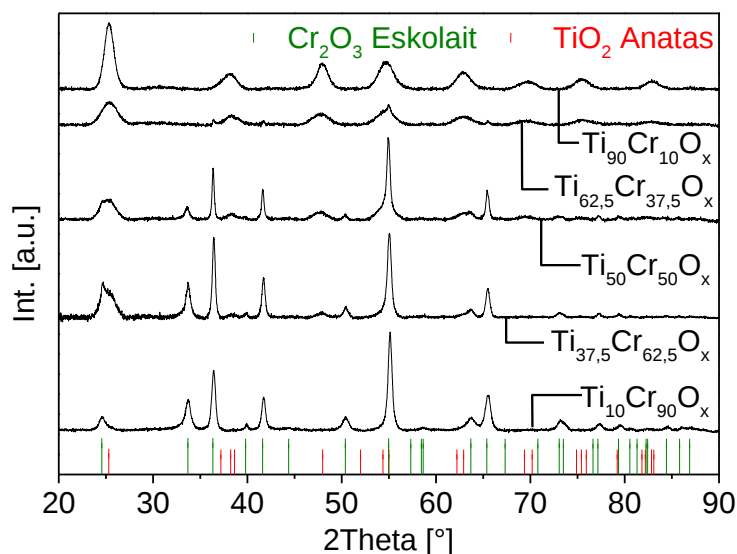


Abb. 2-4: Pulver-Röntgendiffraktogramme verschiedener TiCrO_x -Katalysatoren der ersten Messreihe. TiO_2 Anatas: RG: $\text{I4}_1/\text{amd}$, ICSD: 202242; Cr_2O_3 Eskolait: RG: $\text{R}\bar{3}\text{c}$, ICSD: 26791.

Von Interesse waren nicht nur die Pulver-Röntgendiffraktogramme der Verbindungen nach der Synthese, sondern auch nach der Aktivitätsmessung. Diese könnten wichtige Informationen hinsichtlich einer Phasenveränderung unter den Reaktionsbedingungen liefern. Abb. 2-5 zeigt die Pulver-Röntgendiffraktogramme der beiden Katalysatoren $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ vor und nach der Aktivitätsmessung. Die scharfen Quarz-Reflexe waren bedingt durch die Verdünnung des Katalysators mit Sand für die Aktivitätsmessung und in den Diffraktogrammen nach der Reaktion deutlich erkennbar. Hier betrug die Verdünnung noch 1:5. In den späteren Messungen wurde sie wegen der besseren Temperaturkontrolle auf 1:10 erhöht. Im Übrigen unterschieden sich diese Diffraktogramme kaum von denen vor der Reaktion, was qualitativ eine Phasenveränderung ausschließen ließ. Die reduktiven Reaktionsbedingungen hatten zumindest keine ersichtlichen Auswirkungen auf die Phasendiagramme, was jedoch in Langzeitmessungen noch zu untersuchen wäre.

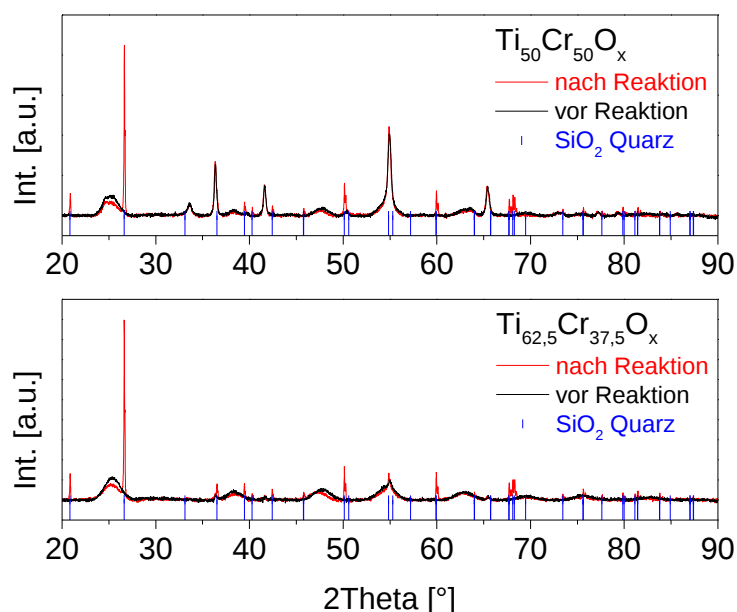


Abb. 2-5: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ (oben) und $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ (unten) jeweils vor (schwarz) und nach (rot) der Reaktion. Die Pulver enthielten nach der Reaktion Quarzsand. SiO_2 Quarz: RG: P3₂₁, ICSD: 39830.

Die fünf binären Oxide waren nur ein kleiner Ausschnitt aus dem $\text{Ti}_y\text{Cr}_{100-y}\text{O}_x$ -System. Um einen repräsentativeren Zusammenhang zwischen Aktivität und Zusammensetzung zu erhalten, wurden folgende TiCrO_x -Verbindungen synthetisiert und untersucht: $\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{80}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{40}\text{Cr}_{60}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{55}\text{Cr}_{45}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{70}\text{Cr}_{30}\text{O}_x$, $\text{Ti}_{80}\text{Cr}_{20}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$. Des Weiteren wurden die reinen Oxide $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ und $\text{Cr}_{100}\text{O}_x$ auf gleiche Weise hergestellt und vermessen. Jedoch zeigte sich nach dem Kalzinieren, dass $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$, welches TiO_2 entspricht

und weiß sein müsste, eine graue Farbe besaß. Dies deutete auf Rußrückstände in den Verbindungen hin, die aus unvollständig verbrannten, organischen Bestandteilen aus der Synthese stammten. Auch zeigten die Pulver-Röntgendiffraktogramme kaum kristalline Anteile. Aus diesen Gründen wurden alle Verbindungen dieser Synthese für 10 h bei 500 °C nachgetempert. $Ti_{100}O_x$ besaß anschließend eine weiß-gräuliche Färbung. In Tab. 2-3 sind die Umsätze der beiden Reaktionsgase sowie von Sauerstoff abhängig vom Ti-Gehalt zusammengefasst. Negative CO-Umsätze deuteten auf eine geringe CO-Bildung und damit auf unvollständige Propan-Oxidation hin. Auffällig war auch, dass die O_2 -Umsätze stets geringer waren als die des Propans, obwohl beide Gase im stöchiometrischen Verhältnis zueinander vorlagen. Selbst bei $Cr_{100}O_x$ und $Ti_{10}Cr_{90}O_x$, die geringe Mengen CO oxidierten, wurde weniger O_2 verbraucht als Propan. Folglich könnte auch der Sauerstoff des Feststoffgitters an der Reaktion beteiligt sein. Diese Hypothese muss durch weitere Messungen bestätigt werden.

Tab. 2-3: Propan-, CO- und O_2 -Umsätze bei 375 °C in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt. Hier sind die genauen Werte der Umsätze angegeben. Negative Umsätze für CO sind durch zusätzlich entstandenes CO während der Reaktion begründet.

Ti-Gehalt	X(Propan)	X(CO)	X(O_2)	Ti-Gehalt	X(Propan)	X(CO)	X(O_2)
[at.%]	[%]	[%]	[%]	[at.%]	[%]	[%]	[%]
0	21,00	5,48	21,68	62,5	47,11	0,20	42,99
20	39,88	4,32	39,15	70	46,73	-1,15	41,59
40	35,38	0,41	30,49	80	47,43	-0,69	42,83
50	40,47	-0,49	36,39	90	53,31	0,49	49,29
55	40,00	-0,84	34,65	100	-0,38	-0,22	-0,10

Abb. 2-6 zeigt die Propan- und CO-Umsätze der Verbindungen abhängig vom Titan-Gehalt. Hier wird deutlich, dass sich der Verlauf wesentlich von jenem aus Abb. 2-2 unterscheidet. Eine Vulkankurve, wie sie vorher erhalten wurden, war hier nicht mehr gegeben. Alle binären Verbindungen zeigten Propan-Umsätze zwischen 35 und 55 %. Damit fielen die Unterschiede zwischen den Verbindungen deutlich kleiner aus als es in der ersten Messreihe der Fall war. $Ti_{50}Cr_{50}O_x$ und $Ti_{62,5}Cr_{37,5}O_x$ stellten sich nicht mehr als aktivste Katalysatoren heraus, sondern $Ti_{90}Cr_{10}O_x$. Des Weiteren zeigte $Ti_{20}Cr_{80}O_x$ einen CO-Umsatz von 4 % bei 40 % Propan-Umsatz. Daraus resultierte eine Propan-Selektivität von 90 %. Unter den reinen Oxiden wies $Cr_{100}O_x$ 20 % Propan- und 5 % CO-Umsatz auf, was eine Selektivität von 80 % ergab. Dies entsprach den Angaben aus der Literatur, die Cr_2O_3 als leicht aktiv für die

CO- wie auch für die Propan-Oxidation beschreibt. Hohe Chrom-Gehalte führten somit zur Absenkung der Propan-Selektivität. $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ hingegen besaß keine Aktivität, weder für Propan noch für CO. Diese Ergebnisse zeigten, dass Chrom zwar aktiv für beide Reaktionen war, jedoch ein höherer Titan-Gehalt zu höherer Aktivität und Selektivität für die Propan-Oxidation führte, obwohl Titandioxid völlig inaktiv für beide Reaktionen war. Bereits kleine Mengen an Chrom steigerten die Aktivität von 0 auf 53 % und deuteten auf die Entstehung einer aktiven Phase hin. Dies wurde in der Messung von $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$ ersichtlich, der den aktivsten Katalysator dieser Messreihe darstellte.

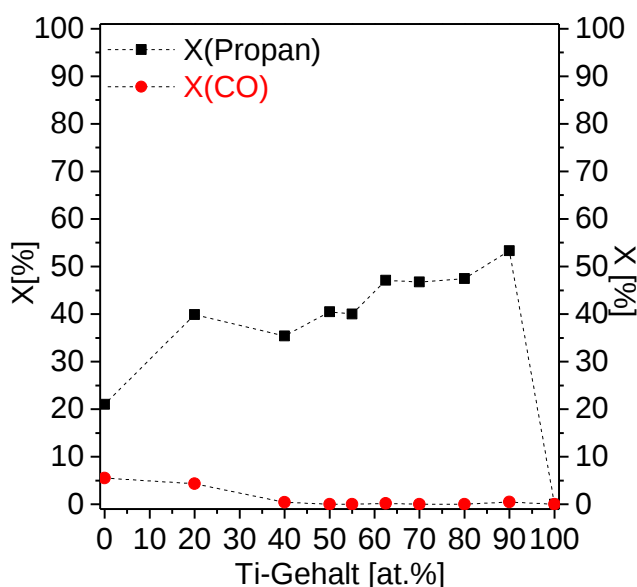


Abb. 2-6: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt im erweiterten System $\text{Ti}_y\text{Cr}_{100-y}\text{O}_x$.

Der Widerspruch zur ersten TiCrO_x -Messreihe (Abb. 2-2) konnte nur durch die Unterschiede in der Synthese erklärt werden. Das Nachtempern für 10 h bei 500 °C hat vermutlich dazu geführt, dass strukturelle Veränderungen wie auch atomare Diffusionsvorgänge der Chrom- und Titankationen zu einer Änderung der katalytischen Aktivität geführt haben. Interessant wäre an dieser Stelle die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, die jedoch aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchzuführen war. Wie bereits bei der ersten TiCrO_x -Messreihe im oberen Teil dieses Kapitels vermutet könnte die Propan-Aktivität stärker von der spezifischen Oberfläche als von der Zusammensetzung der Verbindungen abhängen. Dafür sprachen die geringen Aktivitätsunterschiede unter den TiCr -Oxiden. Würde die Zusammensetzung die entscheidende Rolle bei der katalytischen Aktivität spielen, so müsste das TiCrO_x -System ein deutliches Maximum aufweisen, wie es in Abb. 2-2 der Fall war. Hier jedoch war lediglich zu

beobachten, dass mit zunehmendem Ti-Gehalt die Propan-Aktivität zunahm. Die deutliche Steigerung der Aktivität der TiCr-Mischungen im Vergleich zu den reinen Metalloxiden $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ und $\text{Cr}_{100}\text{O}_x$ sprach für die Bildung einer aktiven Phase, die im Pulver-Röntgendiffraktogramm nicht ersichtlich war. Diese muss die beobachtete Propan-Aktivität und -Selektivität hervorgerufen haben, da $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ keine Aktivität zeigte und $\text{Cr}_{100}\text{O}_x$ nur in geringem Ausmaß aktiv war. Auffallend dabei war, dass bereits geringe Chrom-Gehalte von 10 at.% eine hohe, in diesem Fall sogar die höchste Aktivität aufwiesen. Eine Erklärung hierfür könnte die Dotierung des TiO_2 Anatas mit Chromionen sein, die die entscheidende aktive Phase bildete.

Um weitere Einblicke zu erlangen, wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme der TiCrO_x -Verbindungen aufgenommen. Einige ausgewählte Diffraktogramme sind in Abb. 2-7 dargestellt. Darin sind auch die beiden reinen Oxide $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ und $\text{Cr}_{100}\text{O}_x$ abgebildet, wobei die Reflexe denen von TiO_2 Anatas bzw. Cr_2O_3 Eskolait entsprachen. $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{90}\text{O}_x$ zeigte nur Eskolait-Reflexe, wohingegen $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ bereits Anzeichen für eine kristalline Anatas-Phase lieferte. $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ ließ ebenso beide Phasen erkennen und $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$ wies nur noch Reflexe von Anatas auf. So waren bei $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$ wie auch bei $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{90}\text{O}_x$ keine kristallinen Anteile des unterschüssigen Metalloxids zu sehen. Damit lag diese Phase amorph vor oder sie wurde in das jeweilige Wirtsgitter eingebaut. A. M. Venezia *et al.* untersuchten die Dotierung von TiO_2 Anatas mit Cr(III) und berichteten über eine Löslichkeit von ca. 1,4 at.% Cr(III) ^[106]. Da sie jedoch die TiCr-Verbindungen über gemeinsame Fällung herstellten, können diese Befunde nicht ohne Weiteres auf die hier über die Sol-Gel-Synthese erhaltenen Verbindungen übertragen werden. Die Elementverteilung in beiden Synthesen dürfte unterschiedlich sein, was sich auf die Löslichkeit von Cr(III) im TiO_2 -Gitter auswirken könnte.

An dieser Stelle wurden keine eindeutigen Hinweise auf eine Cr-Dotierung des TiO_2 Anatas gefunden. Jedoch sprach das Fehlen einer Cr_2O_3 -Phase bei $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$ für einen möglichen Einbau des Cr in das TiO_2 -Gitter. Die Tatsache, dass dieses im Gegensatz zu $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ aktiv für die Propan-Oxidation war, muss durch die Entstehung einer aktiven Phase herrühren. Eine Mischkristallbildung wäre in den Diffraktogrammen durch die Bildung einer zusätzlichen Phase ersichtlich geworden und daher ist eine Dotierung wahrscheinlicher. Die geringen Unterschiede in der Propan-Aktivität unter den TiCr-Oxiden können ein Hinweis auf eine erreichte Löslichkeitsgrenze des Cr(III) im TiO_2 Anatas-Gitter sein. In der ersten TiCrO_x -Messreihe (Abb. 2-2) wurden die Verbindungen bei 400 °C kalziniert und ergaben noch deutliche Unterschiede in den Aktivitäten. Diese waren stark von der spezifischen Oberfläche abhängig. Vermutlich fand die Dotierung in einem geringeren Maße statt als das bei höheren Temperaturen der Fall ist. Das zusätzliche Tempern bei 500 °C, welches die

Diffusionsprozesse von Cr(III) und Ti(IV) im Feststoffgitter begünstigt, kann einerseits zu einer stärkeren Ausbildung der aktiven Phase geführt haben, andererseits zur Verringerung der spezifischen Oberfläche und damit der Anzahl aktiver Zentren.

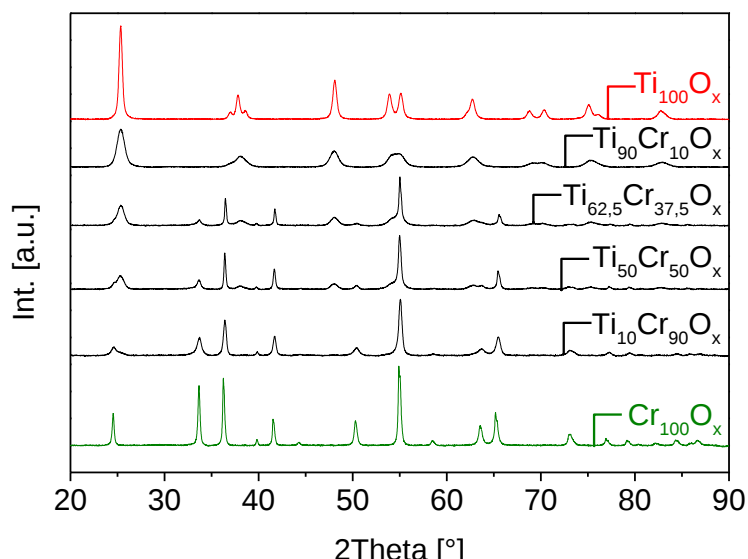


Abb. 2-7: Pulver-Röntgendiffraktogramme ausgewählter TiCrO_x -Katalysatoren der zweiten Messreihe. $\text{Cr}_{100}\text{O}_x$ entspricht Cr_2O_3 Eskolait und $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ entspricht TiO_2 Anatas.

2.2.1.3 Optimierung des Cer-Gehalts

Die Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* wiesen auf, dass die Hinzunahme von Cer in das TiCrO_x -System die Aktivität der Katalysatoren deutlich steigerte. $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ setzte bei 350 °C völlig selektiv 42 % Propan um, wohingegen $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ einen Propan-Umsatz von etwa 66 % zeigte. Jedoch setzte dieses auch 26 % CO um, was einer Selektivität von 72 % entsprach^[55;60]. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde in dieser Arbeit der Cer-Gehalt variiert, um die Katalysatoraktivität bei möglichst hoher Propan-Selektivität zu steigern. Dazu wurden Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50-y}\text{Ce}_y\text{O}_x$ ($y = 10, 15, 20, 25$ at.%) hergestellt. Abb. 2-8 legt die Temperatur-Umsatz-Kurve von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ nach der Sol-Gel-Synthese SG-2/EtOH dar. Verglichen mit den Werten aus den Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* wichen die hier gemessenen Umsätze relativ stark ab. So wurden bei 350 °C nur 46 % Propan und 7 % CO umgesetzt. Dies entsprach einer Propan-Selektivität von 87 %. Mit steigender Temperatur nahm neben dem Propan-Umsatz auch der CO-Umsatz zu. Die Propan-Selektivität sank bei 375 °C auf 80%. Die N_2 -Physisorptionsmessung zeigte eine

spezifische Oberfläche von 276 m²/g und die Auftragung der Adsorptions-Desorptions-Isotherme wies auf eine mesoporöse Verbindung hin.

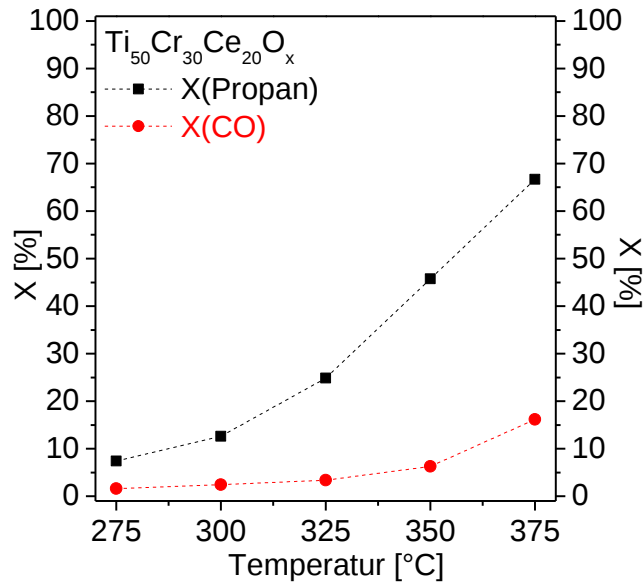


Abb. 2-8: Temperatur-Umsatz-Kurve von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ für die Oxidation von Propan und CO.

Der Cer-Gehalt im ternären System $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50-y}\text{Ce}_y\text{O}_x$ machte sich deutlich in der Aktivität für Propan wie auch für CO bemerkbar. Aus der Katalyse ist bekannt, dass Ceroxid für Oxidationsreaktionen besonders gut geeignet ist. Hier jedoch bewirkte ein höherer Cer-Gehalt von 25 at.% eine Erniedrigung der Propan-Aktivität bei gleichzeitiger Erhöhung der CO-Aktivität. Dies sprach für eine konkurrierende Oxidationsreaktion zwischen Propan und CO. Die Reduktion des Cer-Gehalts bewirkte eine Steigerung der Propan-Aktivität, wohingegen die CO-Aktivität verringert wurde. Somit wurde die Propan-Selektivität deutlich verbessert. Abb. 2-9 stellt die Abhängigkeit des Propan- wie auch des CO-Umsatzes bei 375 °C vom Cer-Gehalt dar. Damit konnte durch Reduktion des Cer-Gehalts auf 10 at.% ein Propan-Umsatz von 80 % mit einer Selektivität von 92 % erreicht werden. Die Einpunkt-BET-Messung ergab eine spezifische Oberfläche von 299 m²/g.

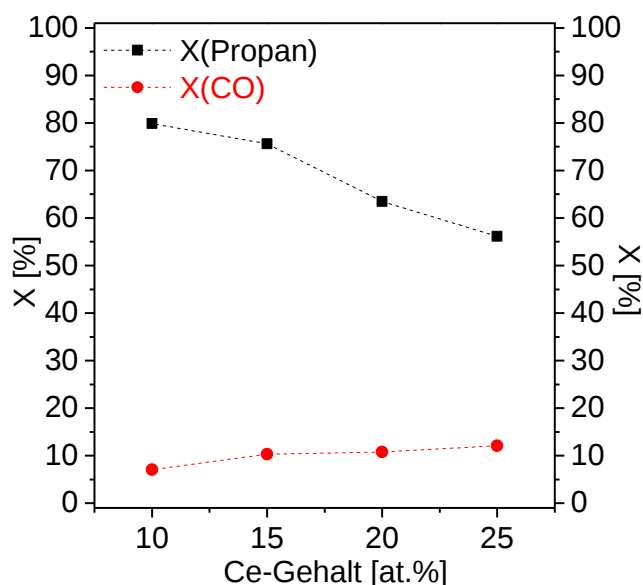


Abb. 2-9: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Cer-Gehalt im System $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50-y}\text{Ce}_y\text{O}_x$ mit $y \geq 10$ at.%.

Das Pulver-Röntgendiffraktogramm von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ zeigte keine Reflexe und ließ somit eine amorphe Struktur des Festkörpers vermuten. Gleichmaßen verhielt es sich mit $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{40}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$ (siehe Abb. 2-10). Somit konnte nicht festgestellt werden, ob es sich bei der Ceroxid-Phase um Ce_2O_3 oder CeO_2 handelte. Vermutlich entstand durch die Synthese- und Kalzinierungsbedingungen CeO_2 , was mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) nachgewiesen werden müsste. Das Tempern von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{40}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$ für 10 h bei 800 °C erbrachte nur bedingt Informationen. Zwar konnte im Pulver-Röntgendiffraktogramm CeO_2 Cerianit identifiziert werden, doch daraus ließ sich nicht auf die Phasen des bei 400 °C getemperten Oxids schließen. Auch fand, wie vermutet, eine Phasenumwandlung des TiO_2 statt. So waren neben den scharfen Reflexen von CeO_2 Cerianit und Cr_2O_3 Eskolait nur noch Reflexe von TiO_2 Rutil zu sehen. TiO_2 Anatas war nicht mehr vorhanden und die Verbindung verlor völlig an Aktivität und Selektivität. Der Propan- wie auch der CO-Umsatz lag bei 375 °C bei jeweils 3 %. Es konnte davon ausgegangen werden, dass das Tempern bei solchen Temperaturen eine Erniedrigung der spezifischen Oberfläche der Sol-Gel-basierten Verbindungen durch Sintervorgänge verursachte. Doch der völlige Verlust der Aktivität und der Selektivität ließ darauf schließen, dass die einzelnen Phasen eine übergeordnete Rolle spielten. Eskolait blieb unverändert im Festkörper erhalten, wobei über Ceroxid keine eindeutige Aussage getroffen werden konnte. Anatas als TiO_2 -Komponente scheint jedoch essentiell für diese katalytische Reaktion zu sein und bedarf weiterer Untersuchungen.

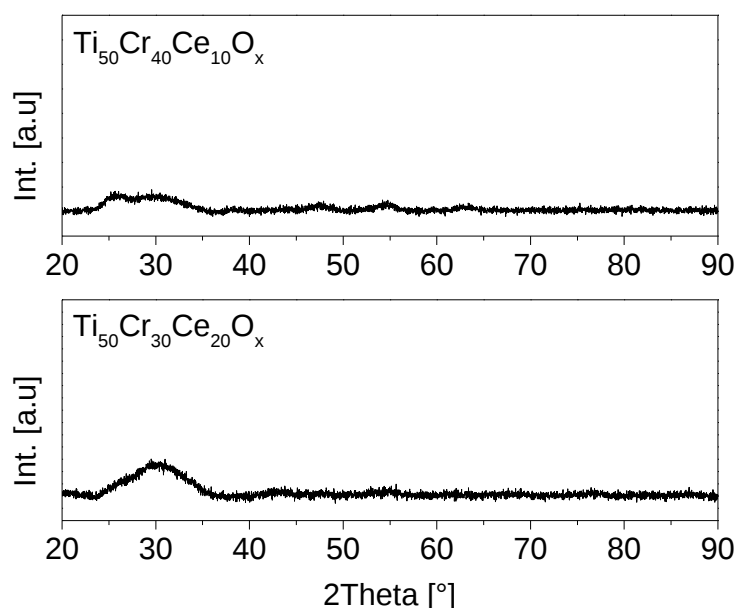


Abb. 2-10: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{40}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$ (oben) und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ (unten).

In diesem Rahmen wurden weitere TiCrCeO_x -Verbindungen hergestellt und auf ihre Aktivität hin untersucht. Dazu wurde der Cer-Gehalt auf 1,0, 2,5, 5,0 und 7,5 at.% Ce verringert. Diese Verbindungen zeigten alle höhere Propan-Umsätze als das binäre $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$, jedoch keine Steigerung zu $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{40}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$. Abb. 2-11 zeigt den Aktivitätsverlauf abhängig vom Cer-Gehalt. Darin ist zu erkennen, dass im Bereich unter 10 at.% Ce kaum CO umgesetzt wurde und der Propan-Umsatz bei 2,5 at.% Cer ein Maximum von 78 % erreichte. Der CO-Umsatz lag bei 2 % und somit ergab sich eine Selektivität von 98 %. Folglich wurde mit der Verbindung $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ ein Katalysator mit hoher Aktivität und Selektivität für die Propan-Oxidation erhalten.

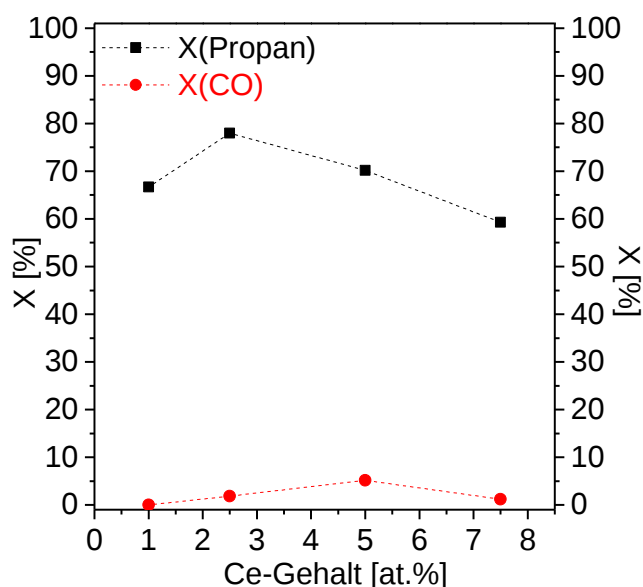


Abb. 2-11: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Cer-Gehalt im System $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50-y}\text{Ce}_y\text{O}_x$ mit $y < 10$ at.%.

Die Verbindung $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ wurde erneut synthetisiert und die Umsätze wurden im gleichen Messaufbau wie zuvor (einfacher Messaufbau) sowie im verbesserten Messaufbau (siehe Kapitel 3.2) verifiziert. Es zeigte sich, dass die Umsätze im geringen Maße voneinander abwichen. So wurde, wie in Abb. 2-11 ersichtlich, zunächst ein Propan-Umsatz von 78 % bei 375 °C gemessen. Die neu synthetisierte Verbindung ergab im gleichen Messaufbau einen Propan-Umsatz von nun 93 %. Im verbesserten Messaufbau erbrachte diese Verbindung einen Umsatz von 84 % (siehe Abb. 2-12). Auch wurde kein CO-Umsatz mehr beobachtet, was eine Propan-Selektivität von 100 % ergab. Es stellte sich im Laufe der Messungen heraus, dass sich die Umsätze je nach Charge der Verbindungen und zwischen den beiden Messaufbauten unterschieden. Um verlässliche Daten über die Aktivität zu erhalten, wurde der verbesserte Messaufbau mit optimierten Messparametern entwickelt. Dadurch ergab sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung der Lösch- und Zündkurven in den Temperatur-Umsatz-Auftragungen als bei dem einfachen Messaufbau. Auch wurde die Vorbehandlungszeit von 60 auf 90 min verlängert und die erste Probenahme erfolgte nach 45 min unter Reaktionsgas statt wie zuvor bereits nach 15 min.

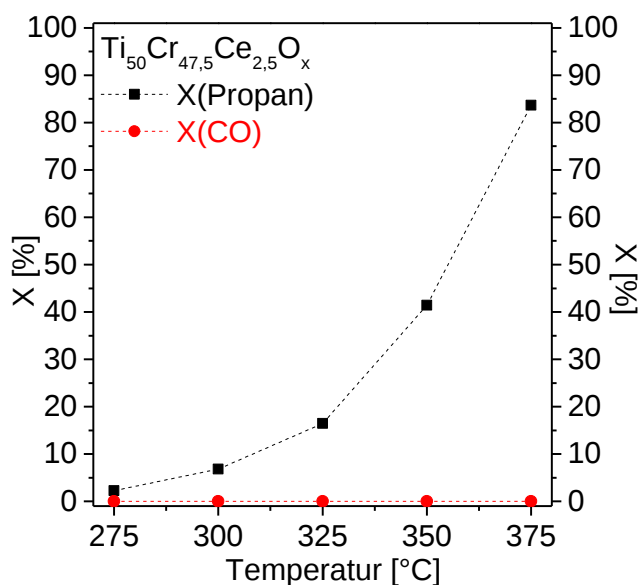


Abb. 2-12: Temperatur-Umsatz-Kurve von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ für die Oxidation von Propan und CO.

Zusätzlich wurden ternäre Oxide der Zusammensetzung $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5-y}\text{Ce}_y\text{O}_x$ mit $y = 1, 2,5, 5$ und 10 at.% Ce synthetisiert und untersucht. Ausgehend von $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ wurde Cr durch Ce ersetzt. Dabei zeigte $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{27,5}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$ mit einem Propan-Umsatz von 70 % bei 375 °C die höchste Aktivität, wobei die übrigen Verbindungen deutlich darunter lagen. Auch diese Cer-haltigen Verbindungen waren völlig amorph. So führte eine Erhöhung des Ti/Cr-Verhältnisses bei den Cer-haltigen Verbindungen zu einer geringeren Aktivität, weshalb diese Verbindungen nicht weiter untersucht wurden.

Folglich stellte sich das ternäre Oxid $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ als hoch aktiver und völlig selektiver Katalysator heraus. Durch die Reduktion des Cer-Gehalts von 20 auf 2,5 at.% konnte die Aktivität wie auch die Selektivität für Propan gesteigert werden. Mit 289 m^2/g hatte dieser Katalysator eine große spezifische Oberfläche. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm zeigte keine Reflexe. Somit förderte der geringe Cer-Gehalt von 2,5 at.% die Entstehung einer amorphen Struktur des Festkörpers. Dies war bei allen Cer-haltigen Oxiden der Fall. Der Grund hierfür könnte der größere Ionenradius von Ce im Vergleich zu Ti und Cr sein ^[107].

2.2.2 Aktivität und Charakterisierung der imprägnierten Verbindungen

Die Sol-Gel-Synthese ergab aktive und selektive TiCr(Ce)-Katalysatoren, die aus den beiden Phasen TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait bestanden. Hier stellte sich die Frage, ob eine gute Elementverteilung, wie sie bei Sol-Gel-basierten Verbindungen üblich ist, entscheidend für die Herstellung dieser Katalysatoren ist. Daher wurde eine alternative Synthesemethode, bei der die homogene Elementverteilung keine große Rolle spielt, in Betracht gezogen. Die nasschemische Imprägnierung von gängigen TiO_2 -Trägern mit Cr(III)-Lösung wurde hierfür gewählt. So wurden analog zu dem aktivsten binären, mittels Sol-Gel-Synthese erhaltenen Oxid $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ die Verbindungen $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ und $\text{Cr}_{37,5}\text{@P25 500/4}$ synthetisiert. Diese unterschieden sich lediglich durch das Trägermaterial, wobei HOM zu 100 % aus der TiO_2 -Modifikation Anatas und P25 aus einem 3:1-Gemisch beider TiO_2 -Modifikationen Anatas und Rutil bestanden. In Abb. 2-13 sind die Propan- und CO-Umsätze der jeweiligen Verbindungen aufgetragen. So zeigte $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ mit 61 % den doppelten Propan-Umsatz von $\text{Cr}_{37,5}\text{@P25 500/4}$ bei 375 °C. Hingegen war am CO-Umsatz zu beobachten, dass $\text{Cr}_{37,5}\text{@P25 500/4}$ bei 375 °C 7 % CO oxidierte. Damit ergab sich eine Propan-Selektivität von 81 %, wohingegen $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ 100 % Propan-Selektivität aufwies.

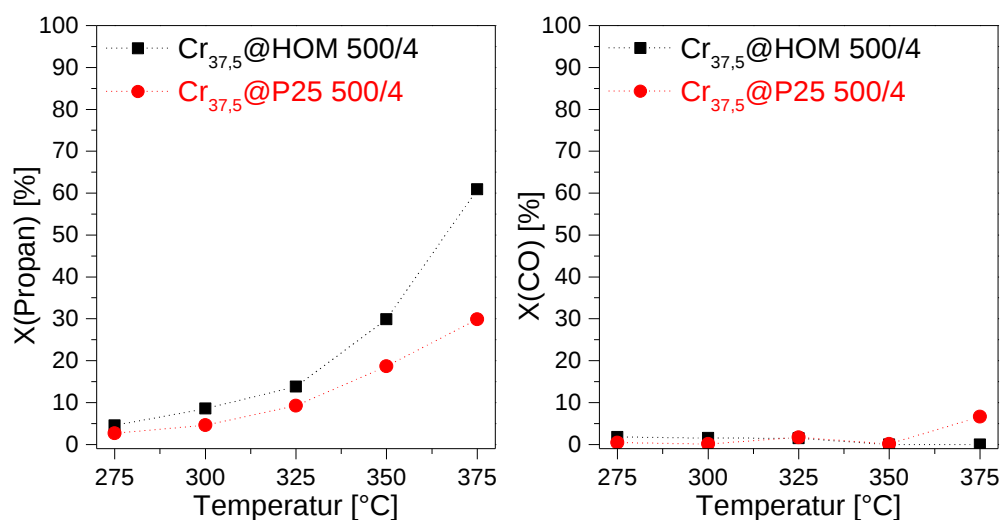


Abb. 2-13: Temperatur-Umsatz-Kurven von $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ und $\text{Cr}_{37,5}\text{@P25 500/4}$ für die Propan- und CO-Oxidation. Links: Propan-Umsatz; Rechts CO-Umsatz.

Dies deutete auf eine Abhängigkeit der Aktivität wie auch der Selektivität von der Art des Trägermaterials hin. Der Anteil an Rutil im P25-Träger verursachte, verglichen mit HOM, eine

geringere Propan-Aktivität einhergehend mit einer höheren CO-Aktivität. In den Pulver-Röntgendiffraktogrammen in Abb. 2-14 sind die unterschiedlichen Phasen der Träger wie auch des umhüllenden Cr_2O_3 Eskolait zu erkennen. Bei $\text{Cr}_{37,5}\text{@P25 500/4}$ waren signifikante Reflexe von Anatas und Rutil sichtbar, wobei Eskolait nur schwache Reflexe lieferte. Bei $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ waren diese deutlicher ausgeprägt und der TiO_2 -Träger enthielt nur die Anatas-Phase. Hier war zu beobachten, dass die Reflexe von Eskolait deutlich schärfer waren als diejenigen von Anatas. Dies deutete auf eine Kristallitgröße des Anatas im Nanobereich hin, während die Kristallite von Cr_2O_3 deutlich größer zu sein schienen.

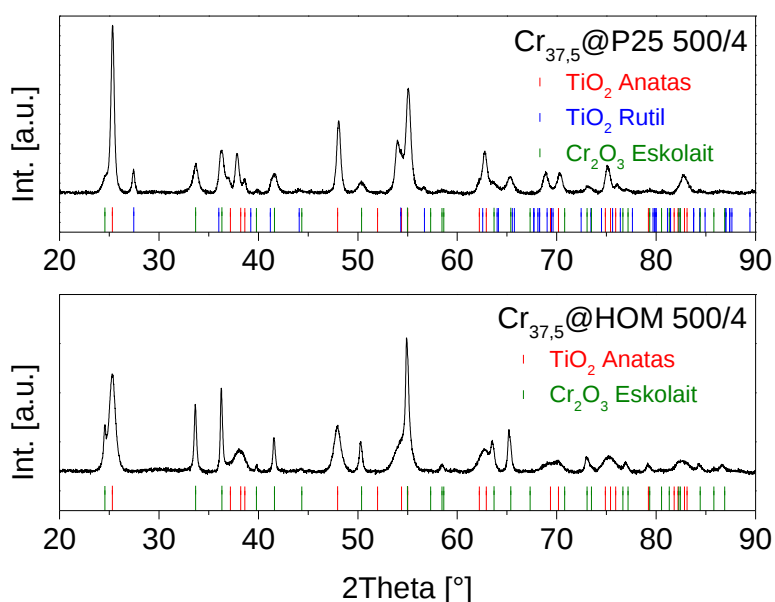


Abb. 2-14: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Cr}_{37,5}\text{@P25 500/4}$ (oben) und $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ (unten). TiO_2 Anatas: RG: $\text{I4}_1/\text{amd}$, ICSD: 202242; TiO_2 Rutil: RG: $\text{P4}_2/\text{mmn}$, ICSD: 82085; Cr_2O_3 Eskolait: RG: $\text{R}\bar{3}\text{c}$, ICSD: 26791.

Ein Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der imprägnierten Verbindung $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ mit der Sol-Gel-basierten Verbindung $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ ist in Abb. 2-15 aufgezeigt. $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ wies breite Reflexe von TiO_2 Anatas und sehr schwache Reflexe von Cr_2O_3 Eskolait bei 36° , 42° und 66° auf. Hingegen waren bei dem imprägnierten $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ sehr scharfe Reflexe von Eskolait und vergleichsweise breite Reflexe von Anatas zu sehen. Diese Unterschiede in den Phasen sind offensichtlich mit der Synthesemethode verknüpft. Die Sol-Gel-basierten Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Verteilung der Elemente im gesamten Feststoff aus. Damit ist Cr(III) an der Oberfläche wie auch im Feststoffinneren (*Bulk*) gleichmäßig verteilt und weist als unterschüssige Phase keine großflächigen Domänen auf. Anders verhält es sich bei den imprägnierten Verbindungen, bei denen sich Cr(III) hauptsächlich auf der Oberfläche des TiO_2 -Trägers

befindet und dort einen lokalen Überschuss erzeugt. Dies führt dazu, dass größere Cr_2O_3 -Domänen entstehen und sich stärker kristalline Anteile ausbilden können. Die höhere Kalzinierungstemperatur von 500 °C bei den imprägnierten Verbindungen begünstigt die Bildung der kristallinen Phasen zusätzlich. Stärkere Reflexe von TiO_2 Anatas bei der imprägnierten Verbindung sind dadurch zu begründen, dass dieses bereits kristallin bei der Synthese eingesetzt wurde und im Gegensatz zu Cr_2O_3 segregiert im Feststoffinneren vorlag. Daraufhin wurde Hombikat UV100 mit geringeren Mengen an Cr(III) imprägniert. Gehalte von 5, 10, 20 und 30 at.% Cr(III) wurden auf den TiO_2 -Träger aus Anatas aufgebracht. Der Aktivitätsverlauf der $\text{Cr}_y\text{@HOM 500/4}$ Verbindungen ist in Abb. 2-16 zu sehen. Der hohe Chrom-Gehalt von 30 at.% führte dazu, dass dieser Katalysator geringe Mengen an CO (2 %) umsetzte, da Cr_2O_3 leicht aktiv für die CO-Oxidation ist. Die Propan-Aktivität war mit 36 % vergleichsweise gering, was auch bei 20 at.% Cr beobachtet wurde. $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ hingegen zeigte eine weitaus höhere Propan-Aktivität mit einem Umsatz von 83 % und 100 % Selektivität. Die weitere Reduktion des Chrom-Gehalts führte zur Abnahme des Propan-Umsatzes auf 61 %.

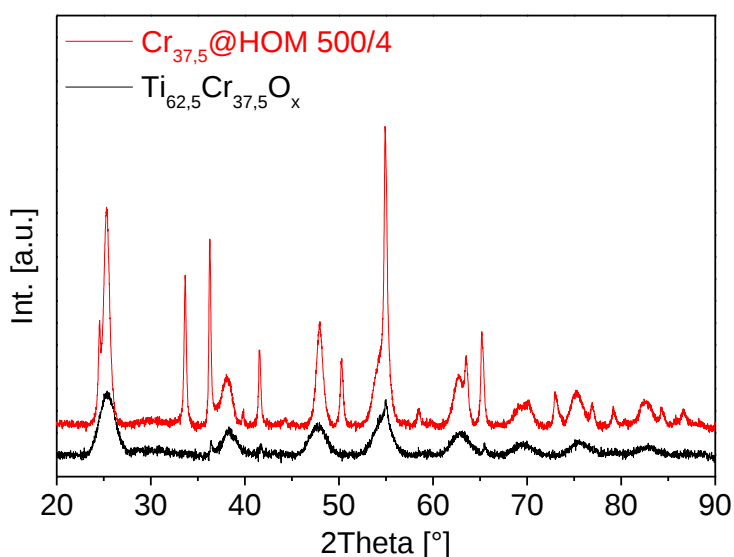


Abb. 2-15: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Cr}_{37,5}\text{@HOM 500/4}$ (rot) und $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ (schwarz).

Damit wurde mit $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ ein Katalysator entwickelt, der eine gleich hohe Propan-Aktivität und -Selektivität zeigte wie $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$. Abb. 2-17 stellt die Temperatur-Umsatz-Kurve von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ dar. Auch hier wurde über den gesamten Temperaturbereich kein CO umgesetzt, wobei ein Propan-Umsatz von 82 % bei 375 °C

gemessen wurde. N₂-Physisorptionsmessungen zeigten für Cr₁₀@HOM 500/4 eine Oberfläche von 84 m²/g und eine unporöse Struktur.

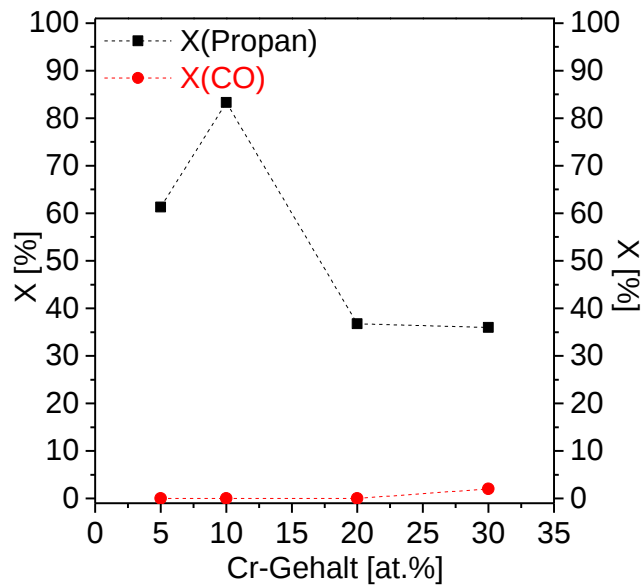


Abb. 2-16: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Chrom-Gehalt im System Cr_y@HOM 500/4.

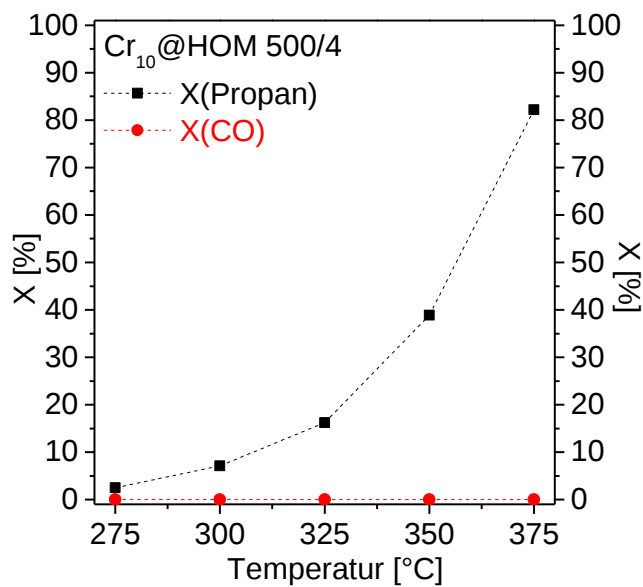


Abb. 2-17: Temperatur-Umsatz-Kurve von Cr₁₀@HOM 500/4 für die Oxidation von Propan und CO.

Das Pulver-Röntgendiffraktogramm von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ (siehe Abb. 2-18) weist breite Reflexe von Anatas und kleine, scharfe Reflexe von Cr_2O_3 Eskolait auf. Anders als bei $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$ in Abb. 2-7 sind hier Reflexe von Cr_2O_3 sichtbar. Dies spricht wieder für die unterschiedlichen Elementverteilungen von Cr(III) und Ti(IV) bei beiden Synthesarten. Im Fall der imprägnierten Verbindungen befindet sich Cr(III) verstärkt an der Oberfläche des Trägers und bildet kristallines Cr_2O_3 , wohingegen bei den Sol-Gel-basierten Verbindungen dieses über den ganzen Festkörper verteilt ist und schlechter kristallisiert. Offensichtlich hat sich bei den imprägnierten Katalysatoren der gleiche Chrom-Gehalt als am geeignetsten erwiesen wie bei den Sol-Gel-basierten Katalysatoren der zweiten Messreihe. 10 at.% Chrom bildete die aktivsten Katalysatoren. Ein genauer Zusammenhang ist schwer auszumachen, da beide Synthesarten unterschiedliche Verteilungen der Elemente mit sich bringen. Aber es scheint, als sei diese Menge an Chrom für die Bildung einer aktiven Phase ausreichend und dass überschüssiges Cr_2O_3 die Aktivität absenke. Dies spricht für den Einbau der Cr-Spezies in das TiO_2 -Gitter und die dadurch bedingte Bildung der aktiven Phase. Da dies bei den imprägnierten Katalysatoren nur an der Oberfläche geschah, zeigten diese eine hohe Aktivität. Bei den Sol-Gel-basierten Katalysatoren hingegen erfolgte dies ebenso im Feststoffinneren, was aber für die Reaktionsgase unerreichbar ist und zur Aktivität nicht beitragen kann. Daher zeigten diese Katalysatoren eine geringere Aktivität bei gleicher Selektivität.

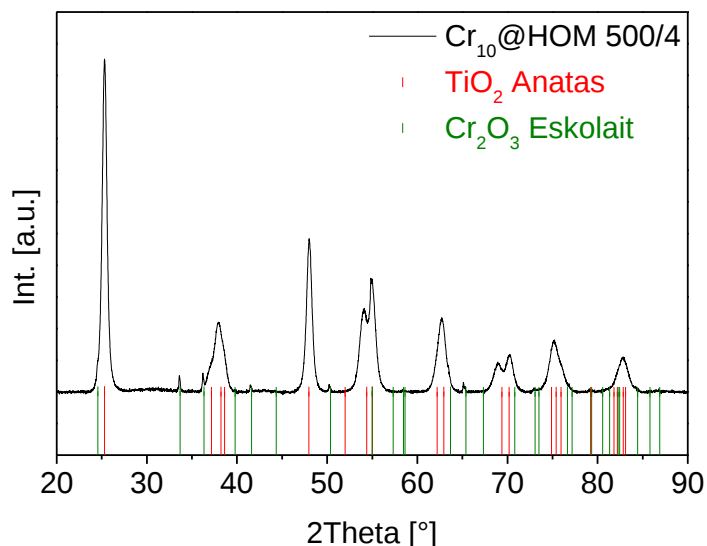


Abb. 2-18: Pulver-Röntgendiffraktogramm von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$. TiO_2 Anatas: RG: $\text{I4}_1/\text{amd}$, ICSD: 202242; Cr_2O_3 Eskolait: RG: $\text{R}\bar{3}\text{c}$, ICSD: 26791.

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ ist in Abb. 2-19 dargestellt. Die Verbindung sollte ebenfalls auf Restbestandteile aus der Synthese hin untersucht werden. Wie bei $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ (siehe Abb. 2-1) war im Bereich von 30 bis 300 °C der größte Massenverlust zu verzeichnen. Dieser betrug hier jedoch nur 3,2 gew.%. Auch hier war die Desorption von Wasser von der Katalysatoroberfläche die Ursache. Anders als bei dem Sol-Gel-basierten Katalysator folgte bis 500 °C kein Massenverlust. Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, dass der imprägnierte Katalysator über eine wässrige Synthese ohne Zusatz von organischen Lösemitteln oder Hilfsstoffen hergestellt wurde. Folglich können keine organischen Restbestandteile darin enthalten sein. Des Weiteren wurden diese Verbindungen bei 500 °C statt bei 400 °C getempert, wodurch der Katalysator in diesem Bereich stabil sein sollte. Ein weiterer Massenverlust war erst ab etwa 520 °C zu sehen und wurde bei 600 °C deutlich stärker. Vermutlich stammt dieser aus dem Abbrand von Bestandteilen, die aus der Luft adsorbiert wurden. Eine Erweiterung der TGA-Kurve zu höheren Temperaturen hin ist in Kapitel 2.2.7 gezeigt und wird dort diskutiert.

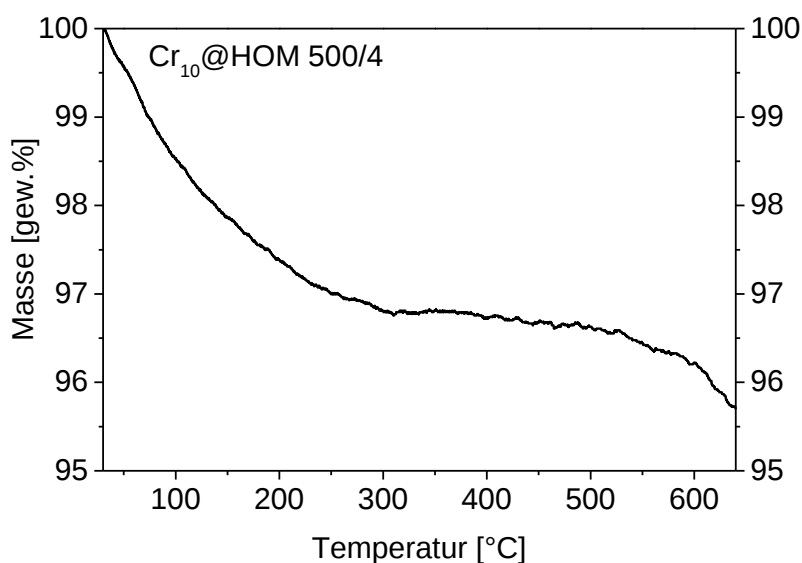


Abb. 2-19: TGA-Messung von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ unter synthetischer Luft mit 5,409 mg Einwaage.

Die Optimierung der TiCrO_x -Katalysatoren durch den Zusatz von Cer sollte auf die imprägnierten Verbindungen übertragen werden. Als Basis diente $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$, wobei Cr(III) teilweise durch Ce(III) bei gleichbleibendem Titan-Gehalt ersetzt wurde. Die über nasschemische Imprägnierung hergestellte Verbindung $(\text{Cr}_8\text{Ce}_2)\text{@HOM 500/4}$ zeigte einen Propan-Umsatz von 81 % Propan bei 2 % CO-Umsatz, was einer Selektivität von 98 % entsprach (siehe Abb. 2-20). So war dieser Katalysator trotz einer größeren spezifischen

Oberfläche von 104 m²/g etwa gleich aktiv wie Cr₁₀@HOM 500/4, jedoch unselektiver. Dies unterstrich die Rolle von Ceroxid, welches die CO-Oxidation fördert. Im Pulver-Röntgendiffraktogramm in Abb. 2-21 sind nur Reflexe von TiO₂ Anatas ersichtlich, was für eine Beladung des Trägers mit einer amorphen CrCe-Hülle spricht. Die Zugabe von Ce(III) zur Imprägnierlösung verbesserte nicht die Aktivität der imprägnierten Katalysatoren. Daher wurden die Untersuchungen zu dieser Messreihe nicht weiter vertieft. Anzumerken sei, dass dies nicht für die Sol-Gel-basierten Katalysatoren gilt, bei denen die Zugabe von Cer eine deutliche Aktivitätssteigerung hervorbrachte.

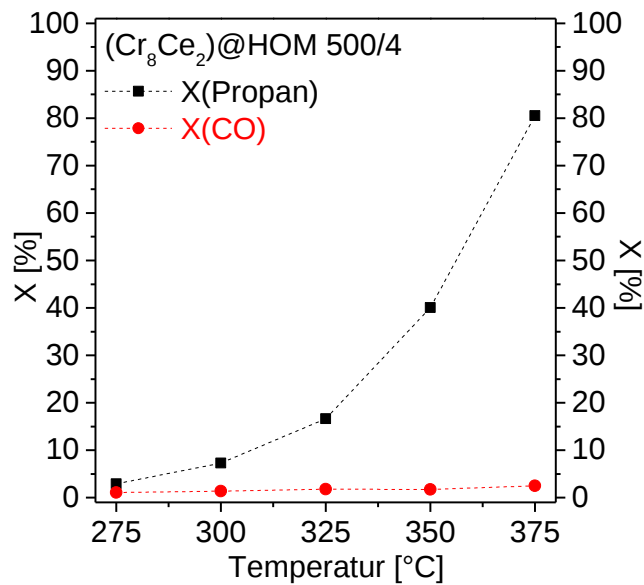


Abb. 2-20: Temperatur-Umsatz-Kurve von (Cr₈Ce₂)@HOM 500/4 für die Oxidation von Propan und CO.

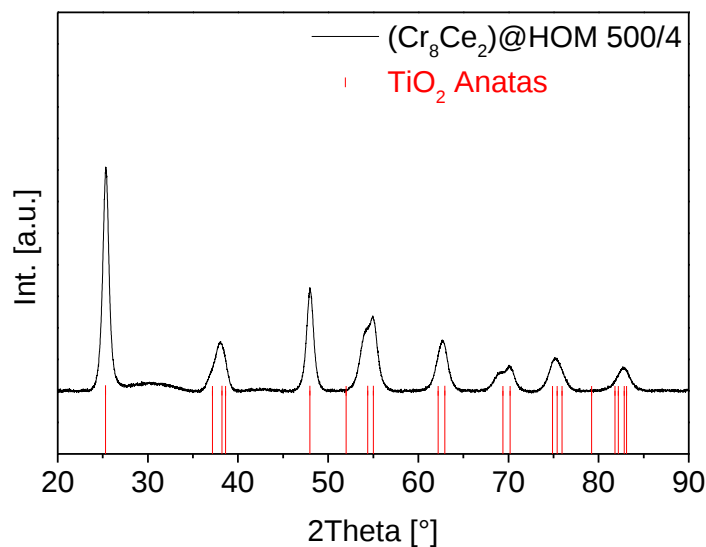


Abb. 2-21: Pulver-Röntgendiffraktogramm von (Cr₈Ce₂)@HOM 500/4. TiO₂ Anatas: RG: I4₁/amd, ICSD: 202242.

Um die Rolle der beiden Phasen TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait weiter zu untersuchen, wurde die Imprägnierung invertiert. Dies bedeutet, dass nun Cr_2O_3 als Träger diente, welcher mit Ti(IV) -Lösung imprägniert wurde. Die Verbindung $\text{Ti}_{10}\text{@ESK 500/4}$ zeigte mit einem Propan-Umsatz von 8 % und einem CO-Umsatz von 3 % kaum Aktivität und eine niedrige Selektivität. Dadurch wurde klar, dass eine Oberflächenmodifikation von TiO_2 Anatas mit Cr(III) entscheidend für die Aktivität war und dass TiO_2 Anatas als Träger eine wichtige Rolle spielte.

Aus Abb. 2-13 wird ersichtlich, dass mit Cr(III) imprägniertes P25 TiO_2 eine geringere Propan-Aktivität bei höherer CO-Aktivität im Vergleich zum imprägnierten Hombikat UV100 TiO_2 zeigte. TiO_2 Rutil als Träger schien die Aktivitäten wie auch die Selektivität maßgeblich zu beeinflussen. So wurde Rutil aus P25 TiO_2 durch Tempern für 10 h bei 800 °C hergestellt (RUT 800/10), welches anschließend mit Cr(III) imprägniert wurde. Die Aktivität von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$ ist in Abb. 2-22 links gezeigt. Die Verbindung setzte, wie auch P25, beide Reaktionsgase Propan und CO um. Erstaunlicherweise geschah dies mit einer Umkehr der Selektivität, die bislang bei allen untersuchten TiCr -Katalysatoren auf Seiten des Propan lag. So wurde bei 375 °C ein Propan-Umsatz von 14 % und ein CO-Umsatz von 25 % beobachtet. Dies ergab eine Propan-Selektivität von 36 % bzw. eine CO-Selektivität von 64 %. Am Temperatur-Selektivitäts-Verlauf ist zu erkennen, dass die Selektivität für CO stets größer ist, aber mit steigender Temperatur abnimmt. Dies bedeutet, dass zu höheren Temperaturen hin die Oxidation von Propan stärker begünstigt wird, als die Oxidation von CO. So wäre zu erwarten, dass sich die beiden Selektivitäts-Kurven bei einer bestimmten Temperatur > 400 °C schneiden und dass bevorzugt Propan oxidiert wird.

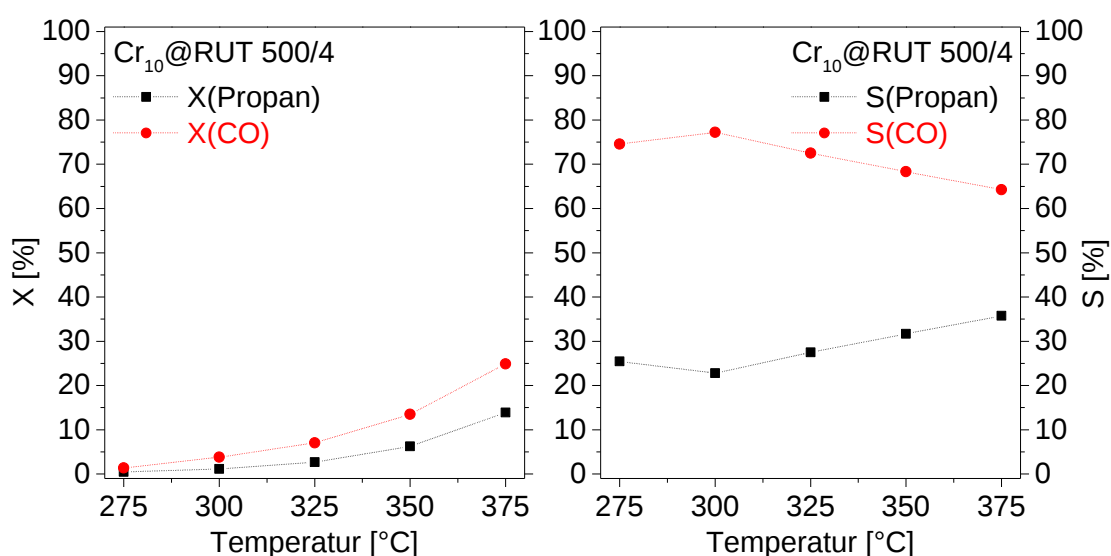


Abb. 2-22: Temperatur-Umsatz- und Temperatur-Selektivitäts-Kurve von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$ für die Oxidation von Propan und CO.

Damit lag eine Inversion der Selektivität abhängig von dem Trägermaterial vor. Zwar handelte es sich bei Cr₁₀@HOM 500/4 und Cr₁₀@RUT 500/4 jeweils um TiO₂, jedoch lag dieses in verschiedenen Modifikationen vor. Cr₁₀@RUT 500/4 mit TiO₂ Rutil als Träger zeigte keine außergewöhnliche Selektivität und war leicht aktiv für beide Oxidationsreaktionen. Cr₁₀@HOM 500/4 mit TiO₂ Anatas als Träger hingegen beeinflusste in hohem Maße die Selektivität der Oxidationsreaktionen und diente damit nicht nur als Trägermaterial für Cr₂O₃. Die Aktivität für die Propan-Verbrennung wurde, verglichen mit Cr₁₀@RUT 500/4, stark erhöht, während die CO-Oxidation völlig unterbunden wurde. Es liegt aktuell keine Literatur vor, die über eine solche Selektivitätsumkehr durch die Änderung der Modifikation des Feststoffs berichtet. Damit sind diese Ergebnisse besonders interessant, da die Modifikation des Trägers ein Parameter ist, mit dem sich Aktivität und Selektivität der beiden Oxidationsreaktionen beeinflussen lassen. Bislang war es bei den Sol-Gel-basierten Verbindungen der hohe Cr₂O₃-Gehalt, der die Propan-Selektivität erniedrigte. Folglich spielt TiO₂ Anatas neben der gebildeten aktiven Phase aus Cr₂O₃ und TiO₂ eine entscheidende Rolle bei dem Mechanismus der Selektivität. Für die Herstellung der hoch aktiven und völlig selektiven TiCr-Katalysatoren ist dies essentiell. Die Hypothese, dass die Oberfläche des TiO₂ mit Cr-Spezies modifiziert wird, wird dadurch erweitert, dass die Modifikation des Trägers zu unterschiedlichen Modifizierungen führte. Es scheint, als haben die unterschiedlichen Kristallstrukturen von TiO₂ Anatas und Rutil einen strukturbedingten Effekt auf die Modifizierung der Oberfläche, was sich in völlig verschiedenen katalytischen Aktivitäten für die Oxidationsreaktionen widerspiegelte.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme von RUT 800/10 und Cr₁₀@RUT 500/4 sind in Abb. 2-23 dargestellt. So zeigte der hergestellte Träger RUT 800/10 sehr scharfe Reflexe von TiO₂ Rutil, wobei kein Anatas identifiziert werden konnte. Damit fand bei dem Tempern bei 800 °C eine vollständige Umwandlung des 3:1 Gemisches aus Anatas und Rutil in das thermodynamisch stabile TiO₂ Rutil statt. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm des mit Cr(III) imprägnierten Rutils wies Reflexe der Rutil-Trägers und kaum sichtbare Reflexe bei 24 und 33° auf, die eine Eskolait-Phase vermuten ließen. Bei Cr₁₀@HOM 500/4 war die Eskolait-Phase noch deutlich zu erkennen. Daraus konnten zwei Folgerungen getroffen werden. Entweder war die Dispergierbarkeit von Cr₂O₃ Eskolait auf HOM deutlich schlechter als auf RUT oder das Ausmaß der Diffusion der Cr(III)- und Ti(IV)-Ionen an den Grenzflächen war im Fall von HOM sehr niedrig. Dies müsste durch TEM-Messungen geklärt werden. Die N₂-Physorptionsmessung von RUT 800/10 zeigte eine spezifische Oberfläche von 8 m²/g. Bei dem imprägnierten Cr₁₀@RUT 500/4 war die spezifische Oberfläche so gering, dass sie mittels Einpunkt-BET-Messung nicht bestimmt werden konnte.

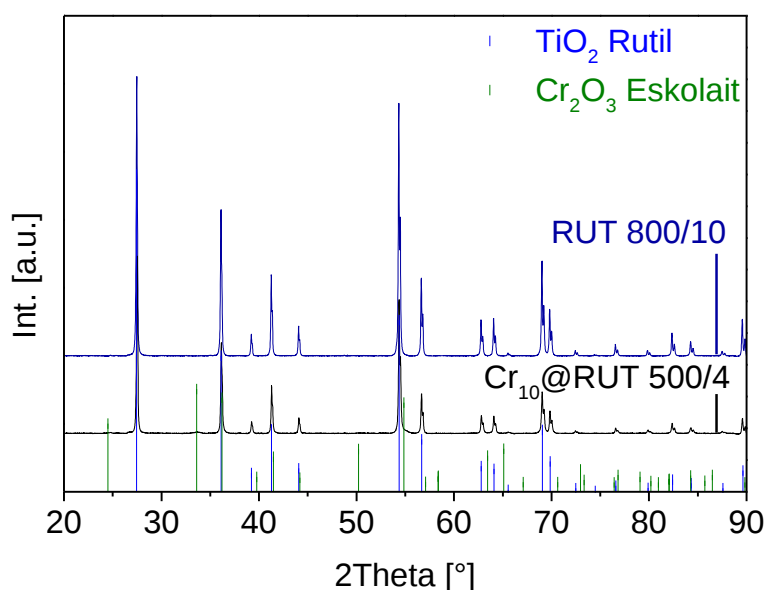


Abb. 2-23: Pulver-Röntgendiffraktogramme von RUT 800/10, hergestellt aus P25 TiO₂, und Cr₁₀@RUT 500/4. TiO₂ Rutil: RG: P4₂/mmn, ICSD: 82085; Cr₂O₃ Eskolait: RG: R $\bar{3}$ c, ICSD: 26791.

Diese Funde zeigten, dass für die Bildung der aktiven Phase nur geringe Mengen an Cr(III) benötigt wurden, da nur die Oberfläche des Katalysators modifiziert werden muss. Bei der nasschemischen Imprägnierung wird die äußere Schicht des Trägers chemisch verändert. Und genau dort spielen sich die katalytischen Vorgänge ab. So schien eine Oberflächenmodifikation des TiO₂ mit Cr(III) eine aktive Phase zu bilden. Aus dieser Phase zwischen Cr₂O₃ und TiO₂ könnte die Aktivität und Selektivität hervorgehen. Dabei ist die Modifikation des TiO₂-Trägers von entscheidender Bedeutung. Über sie lässt sich die Aktivität und Selektivität steuern. Auch schienen die beiden Modifikationen unterschiedlich mit Cr₂O₃ Eskolait zu reagieren, denn auf RUT und HOM zeigten sie eine unterschiedliche Ausbildung der kristallinen Phase. Die über Sol-Gel hergestellten Verbindungen zeichnen sich durch eine homogene Elementverteilung aus. Die aktive Phase, die an den Phasengrenzen zwischen Cr₂O₃ und TiO₂ entstehen muss, ist somit über die gesamte Verbindung verteilt. Sie liegt nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Feststoffinneren des Katalysators und ist dort unerreichbar für die Reaktionsgase. Durch die nasschemische Imprägnierung wird nur die Oberfläche des Katalysators chemisch verändert. Eine Beladung des HOM-Trägers mit 10 at.% Cr(III) schien die optimale Ausbildung der aktiven Phase zu gewährleisten, ohne diese durch überschüssiges Cr₂O₃ zu verdecken und für die Reaktionsgase unzugänglich zu machen. Daher wiesen die imprägnierten Katalysatoren

trotz kleiner spezifischer Oberfläche eine hohe Propan-Aktivität auf. Bei den Sol-Gel-basierten Katalysatoren machte vermutlich die große spezifische Oberfläche einen Teil der aktiven Phase für die Reaktionsgase zugänglich. Da aber hier zusätzlich zur Diffusion durch die laminare Grenzschicht Diffusionsprozesse durch die Pore den Transport der Edukte und Produkte erschwerten, wiesen die TiCrO_x -Katalysatoren womöglich geringere Propan-Umsätze auf. Um diesen Sachverhalt aufzuklären, müssten ausgiebige Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung und Porendiffusion gemacht werden.

2.2.3 Aktivität und Charakterisierung von TiO_2 und Cr_2O_3

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der bislang untersuchten, für die Propan-Oxidation aktiven Verbindungen zeigten stets TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait als separate Phasen. Das Imprägnieren von TiO_2 Anatas mit Cr(III) führte dazu, dass ein hoch aktiver und selektiver Katalysator entstand, obwohl beide Phasen im PXRD nebeneinander vorlagen. Es wurden bislang keine Indizien für die Entstehung einer weiteren, aktiven Phase gefunden. Mit Cr(III) imprägnierter TiO_2 Rutil wies diese Aktivität und Selektivität nicht auf. Welche Rollen die einzelnen Phasen in dem Katalysatorsystem spielen, konnte bislang nicht geklärt werden. Abb. 2-6 in Kapitel 2.2.1.2 zeigt bereits die Aktivität von $\text{Cr}_{100}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ für die Oxidation von Propan und CO. Diese Verbindungen entsprachen Cr_2O_3 Eskolait und TiO_2 Anatas, jedoch wurden sie analog zu den TiCrO_x -Verbindungen über die aufwendige Sol-Gel-Synthese hergestellt. Es zeigte sich, dass Cr_2O_3 Eskolait aktiv für die Propan- und die CO-Oxidation war, wohingegen TiO_2 Anatas keine Aktivität gegenüber diesen Reaktionen aufwies. Trotzdem war dieses essentiell für das Katalysatorsystem, da nur diese Modifikation die hoch aktiven und selektiven Katalysatoren hervorbrachte. Folglich wurden Hombikat UV100 (HOM), Rutil (RUT 800/10) und Eskolait (Cr_2O_3 500/4), aus denen sich die imprägnierten Katalysatoren zusammensetzten, näher untersucht. Da die übrigen Metalloxide bereits getempert waren, wurde für eine bessere Vergleichbarkeit HOM entsprechend dem üblichen Temperaturprogramm ebenfalls 4 h bei 500 °C getempert (HOM 500/4). Die Temperatur-Umsatz-Kurve von HOM 500/4 ist in Abb. 2-24 dargestellt und zeigt keine Aktivität für Propan und CO. Dies entspricht den Messergebnissen von $\text{Ti}_{100}\text{O}_x$ (siehe Abb. 2-6), welches ebenfalls keine Aktivität für beide Reaktionsgase besaß.

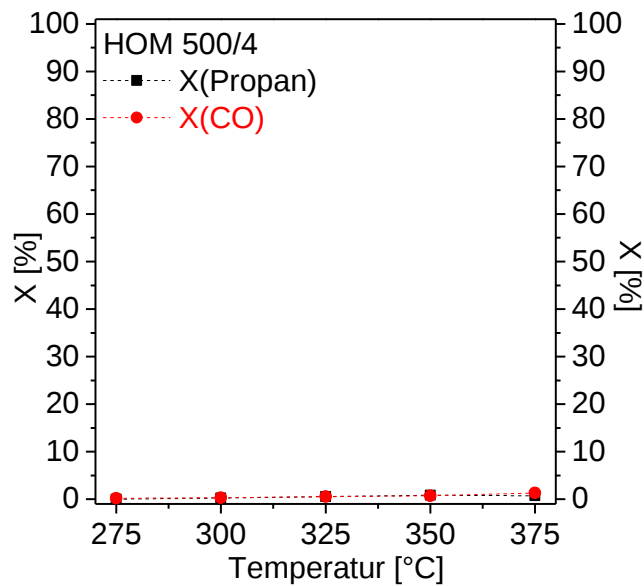


Abb. 2-24: Temperatur-Umsatz-Kurve von HOM 500/4 für die Oxidation von Propan und CO.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme ungetemperter und getemperter TiO_2 Pulver sind in Abb. 2-25 dargestellt. HOM steht für den nicht getemperten Hombikat UV100 und zeigte breite Anatas-Reflexe. Zusammen mit einer spezifischen Oberfläche von $312 \text{ m}^2/\text{g}$ sprach dies für sehr kleine Kristallitgrößen des Anatas und unterstrich die Nanobeschaffenheit des Pulvers. Das Tempern für 4 h bei 500°C brachte eine deutliche Veränderung der Reflexbreiten mit sich (HOM 500/4). So wurde der breite Reflex im Bereich um 55° in zwei Reflexe aufgespalten. Ebenso verhielt es sich bei 38 und 70° . Durch die Sintervorgänge bei 500°C vergrößerten sich die Kristallite, was zu schärferen Reflexen nach der Scherrer-Gleichung führte (Gl. 17).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta_0)} \quad (\text{Gl. 17})$$

Dabei ist $\Delta(2\theta)$ die volle Halbwertsbreite des Reflexes (FWHM), K der Scherrer-Formfaktor, λ die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung, θ_0 der Beugungswinkel und D die Kristallitgröße ^[108]. Dies wird bei dem zusätzlich für 100 h bei 500°C getemperten HOM 500/100 noch deutlicher. Hier sind die eng benachbarten Reflexe noch besser aufgelöst, was auf noch größere Kristallite schließen lässt und die Sintervorgänge weiter unterstreicht.

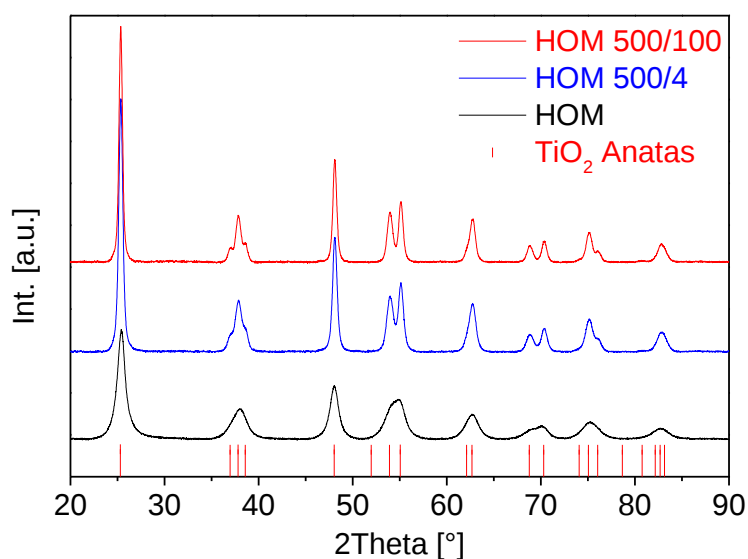


Abb. 2-25: Pulver-Röntgendiffraktogramme von unterschiedlichen TiO_2 Pulvern: Nicht getempertes HOM und die beiden getemperten HOM 500/4 und HOM 500/100. TiO_2 Anatas: RG: I4₁/amd, ICSD: 202242.

Der aus P25 hergestellte Rutil (RUT 800/10) zeigte ebenfalls keine Propan- und CO-Aktivität (siehe Abb. 2-26). Die Messung der spezifischen Oberfläche ergab $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm ist bereits in Abb. 2-23 dargestellt und weist sehr schmale Reflexe der Rutil-Phase auf. Daraus ließ sich ableiten, dass die Kristallitgröße vergleichsweise groß war und durch Sintern die Oberfläche stark verkleinert wurde.

Das aus Cr(III)-Nitrat hergestellte Cr_2O_3 Eskolait, hier als ESK 500/4 bezeichnet, zeigte leichte Aktivität für Propan und CO. So wurden bei 375°C ein Propan-Umsatz von 15 % und ein CO-Umsatz von 4 % gemessen. Der Umsatz und die Selektivität sind in Abb. 2-27 gegen die Temperatur aufgetragen. Lag die Selektivität bei 275°C noch zugunsten der CO-Oxidation, so wurden bei 300°C bereits beide Reaktionsgase gleichermaßen umgesetzt. Zu höheren Temperaturen hin stieg die Selektivität für Propan an und erreichte bei 375°C 79 %. Des Weiteren wies ESK 500/4 eine spezifische Oberfläche von $11 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die fehlenden bzw. geringen Aktivitäten der reinen Metalloxide TiO_2 und Cr_2O_3 sprechen für die Ausbildung einer aktiven Phase aus den beiden Systemen. Diese muss an der Grenzfläche zwischen beiden Metalloxiden durch Interdiffusion entstehen und für die Oxidation von Propan die entscheidende Rolle spielen. Damit müsste es möglich sein, Ti(IV) und Cr(III) auf noch einfacherem Wege als der nasschemischen Imprägnierung in Kontakt zu bringen und daraus aktive und selektive Katalysatoren zu erzeugen. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Festphasenreaktion, die im Weiteren näher behandelt wird.

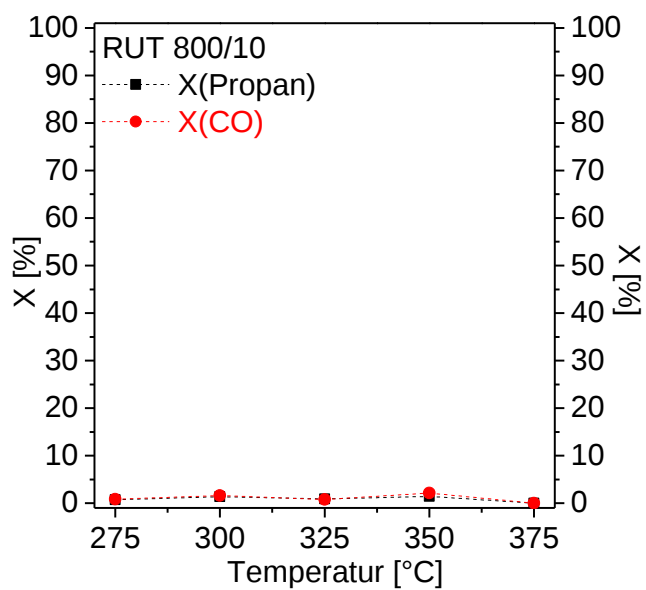


Abb. 2-26: Temperatur-Umsatz-Kurve von RUT 800/10 für die Oxidation von Propan und CO.

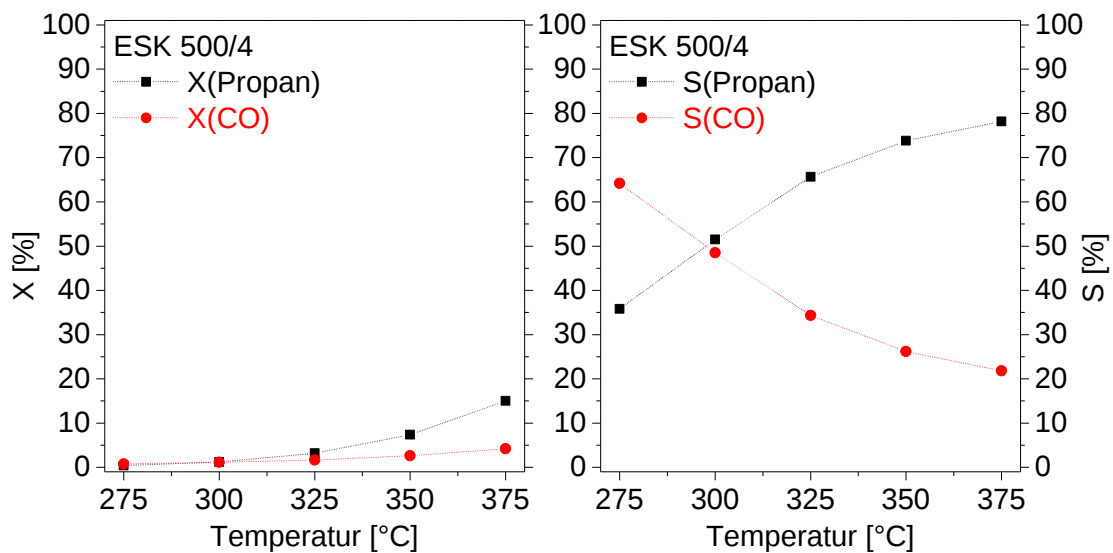


Abb. 2-27: Temperatur-Umsatz- und Temperatur-Selektivitäts-Kurve von ESK 500/4 für die Oxidation von Propan und CO.

2.2.4 Aktivität und Charakterisierung der mittels Festphasenreaktion hergestellten Verbindungen

Die Optimierung eines Katalysators verläuft in der Regel über mehrere Stufen. Wird für eine bestimmte Reaktion ein aktiver Katalysator gefunden, so wird dieser durch Modifizierungen hinsichtlich der Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität optimiert. Bei Metalloxiden wird dies beispielsweise durch Dotierung mit einem anderen Metall vollzogen. Erhöht sich dadurch einer der Parameter merklich, wird dieser Katalysator als Basis für weitere Optimierungsschritte genommen. Durch die Hinzunahme weiterer Elemente in das System wird dieses von Generation zu Generation komplexer, bis die Optimierung keine Verbesserung mehr erzielt. Die bislang durchgeführten Untersuchungen der TiCrO_x - und der $\text{Cr}_y\text{@HOM}$ -Katalysatoren ließen erkennen, dass sich das Katalysatorsystem von der aufwendigen Sol-Gel-Synthese zur einfacheren nasschemischen Imprägnierung vereinfachen ließ und zusätzlich eine Erhöhung der Propan-Aktivität mit sich brachte. Mit diesen Erkenntnissen sollte die Synthese weiter vereinfacht werden, wodurch die Festphasenreaktion in Betracht gezogen wurde. Bevor die mittels Festphasenreaktion erhaltenen Katalysatoren behandelt werden, soll auf das bloße Vermengen der beiden Metalloxide TiO_2 und Cr_2O_3 eingegangen werden. Dazu wurde die Verbindung $\text{Cr}_{10}\text{+HOM RT}$ durch Mörsern von 10,0 at.% Cr(III) aus ESK 500/4 mit 90,0 at.% Ti(IV) aus HOM hergestellt. Ein Tempern des Pulvers erfolgte an dieser Stelle nicht. Die Verbindung zeigte bei 375 °C einen Propan- und CO-Umsatz von jeweils 2 %. Auch das Vermahlen der Verbindung in der Kugelmühle brachte keine Verbesserung der Aktivität. Erst durch das Tempern für 4 h bei 500 °C erfolgte eine deutliche Steigerung der Aktivität. Die Temperatur-Umsatz-Kurven der nicht getemperten (RT) und der getemperten Verbindung (500/4) sind in Abb. 2-28 dargestellt. Zeigte das nicht getemperte $\text{Cr}_{10}\text{+HOM RT}$ noch eine messbare CO-Aktivität von 2 %, so wurde bei $\text{Cr}_{10}\text{+HOM 500/4}$ kein CO-Umsatz mehr verzeichnet. Im Gegensatz dazu stieg der Propan-Umsatz von 2 % auf 37 %, wodurch auch die Selektivität von 50 % auf 100 % anstieg. Dabei sank die spezifische Oberfläche von 278 auf 78 m^2/g . Die Festphasenreaktion, die Diffusionsprozesse der Ti(IV)- und Cr(III)-Ionen verursacht, ermöglichte somit die Synthese von aktiven und hoch selektiven Katalysatoren über die einfache Vermengung und anschließendes Tempern von TiO_2 - und Cr_2O_3 -Pulvern. Zwar ist der Katalysator $\text{Cr}_{10}\text{+HOM 500/4}$ nicht vergleichbar aktiv wie der imprägnierte Katalysator $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$, doch die Vereinfachung der Synthese ermöglicht eine große Zeitersparnis und ist ökonomisch von Vorteil.

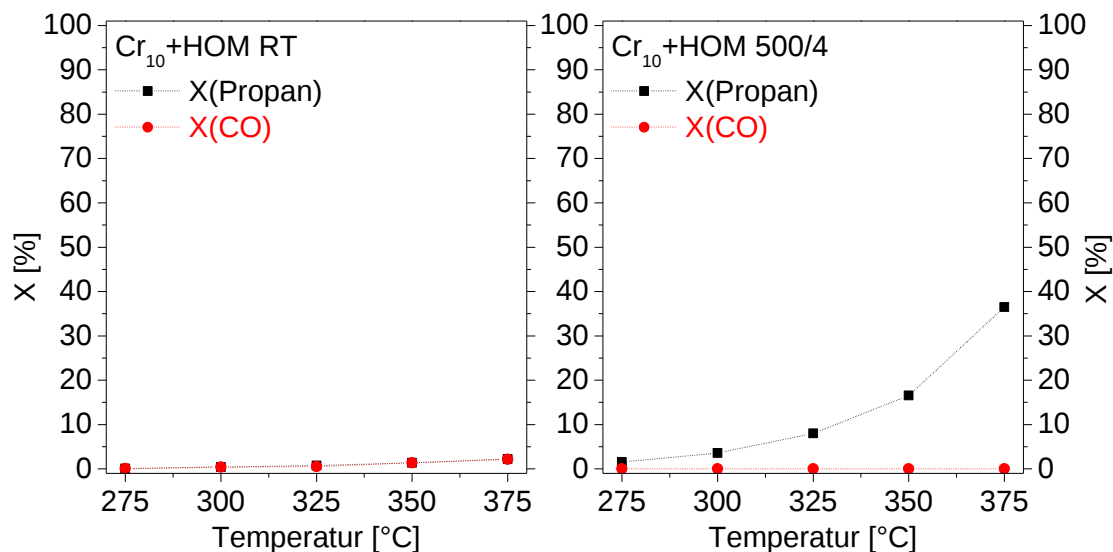


Abb. 2-28: Temperatur-Umsatz-Kurven von $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$ für die Oxidation von Propan und CO. Links: nicht getempert, rechts: 4 h bei 500 °C getempert.

Die entsprechenden Pulver-Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 2-29 zu sehen. $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$ RT zeigte die üblichen TiO_2 Anatase Reflexe sowie schwache Cr_2O_3 Eskolait Reflexe. Das Tempern führte zu schärferen TiO_2 Anatase Reflexen, was auf die Sintervorgänge während des Temperns schließen ließ. Dies war mit dem Verlust von spezifischer Oberfläche im Einklang. Die Cr_2O_3 Eskolait Reflexe bei 33, 36, 41, 50 und 65° wurden durch das Tempern kleiner, was möglicherweise für den Einbau von Cr(III) in das TiO_2 -Gitter spricht. Insgesamt zeigten die Diffraktogramme kaum Unterschiede, wobei die getemperten Verbindungen $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$ 500/4 und $\text{Cr}_{10}@\text{HOM}$ 500/4 sehr ähnlich Reflexe aufwiesen. $\text{Cr}_{10}+\text{RUT}$ 500/4 wurde ebenfalls über Festphasenreaktion hergestellt und anschließend vermessen. Bei 375 °C wurden ein Propan-Umsatz von 5 % und ein CO-Umsatz von 2 % gemessen. Anders als bei $\text{Cr}_{10}@\text{RUT}$ 500/4 war das Pulvergemisch kaum aktiv und die Selektivität lag auf Seiten des Propan. Somit wurde durch die Festphasenreaktion zwischen Cr_2O_3 Eskolait und TiO_2 Rutil keine Aktivitätssteigerung erreicht.

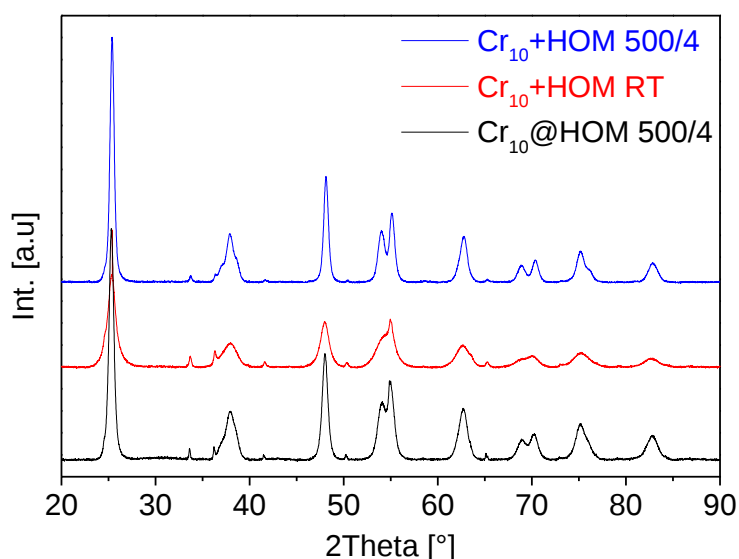


Abb. 2-29: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Cr₁₀+HOM 500/4, Cr₁₀+HOM RT und Cr₁₀@HOM 500/4.

Insgesamt zeigte sich, dass die Synthese der aktiven und hoch selektiven TiCr-Katalysatoren über mehrere Stufen stark vereinfacht werden konnte. Angefangen mit dem Sol-Gel-basierten Katalysator $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ konnte die Propan-Aktivität mit dem imprägnierten Katalysator Cr₁₀@HOM 500/4 stark verbessert und gleichzeitig die Synthese enorm vereinfacht werden. Basierend darauf wurde Cr₁₀+HOM 500/4 über Festphasenreaktion hergestellt. Zwar war die Propan-Aktivität geringer als bei dem imprägnierten Katalysator, aber die Festphasensynthese bot die denkbar einfachste Synthesemöglichkeit und lieferte hoch selektive Katalysatoren. Tab. 2-4 fasst die Propan- und CO-Aktivitäten, die Propan-Selektivitäten und die spezifischen Oberflächen der wichtigsten Verbindungen zusammen. Dazu gehören neben den Katalysatoren auch die reinen Phasen von Cr₂O₃ Eskolait und TiO₂ Anatas und Rutil, aus denen sich die Katalysatoren zusammen setzen. Die Oberfläche der mit Rutil hergestellten Verbindungen konnte nicht bestimmt werden, da sie zu gering ausfiel.

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, verläuft in der Regel die Katalysatorentwicklung ausgehend von einfachen Systemen zu immer komplexeren Multikomponenten-Katalysatoren. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies ebenso in die entgegengesetzte Richtung möglich ist und sich solche Systeme auch stark vereinfachen lassen. Besonders bei einem *Upscaling* vom Labor- zum Industriemaßstab ist solch eine Vereinfachung und die damit verbundene Zeit- und Geldersparnis von großem Wert.

Tab. 2-4: Aktivität, Selektivität und spezifische Oberfläche der wichtigsten Verbindungen und der reinen Phasen. Die mit (*) markierten Oberflächen waren zu gering um bestimmt zu werden.

	Umsatz bei 375 °C [%]		Propan- Selektivität bei 375 °C [%]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
	Propan	CO		
ESK 500/4 (Cr ₂ O ₃)	15	4	79	11
HOM (TiO ₂)	0	0	-	312
RUT (TiO ₂)	1	1	50	8
Cr ₁₀ +HOM RT	2	2	50	278
Cr ₁₀ +HOM 500/4	35	0	100	78
Cr ₁₀ +RUT 500/4	5	2	71	-(*)
Cr ₁₀ @HOM 500/4	80	0	100	84
Cr ₁₀ @RUT 500/4	14	25	36	-(*)
(Cr ₈ Ce ₂)@HOM 500/4	78	2	98	110
Ti _{62,5} Cr _{37,5} O _x	60	0	100	261
Ti ₅₀ Cr _{47,5} Ce _{2,5} O _x	84	0	100	289

2.2.5 Charakterisierung der aktiven Phase

2.2.5.1 Diffuse Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie (DR-UV-Vis)

In Kap. 1.2 wurde die Charakterisierung von Cr-dotiertem TiO₂ mittels DR-UV-Vis beschrieben. Da es sich auch in dieser Arbeit um ein System aus Cr und TiO₂ handelte, erfolgte ebenfalls die Charakterisierung der Festkörper mittels DR-UV-Vis-Spektroskopie. Interessant war hierbei, ob sich die inaktiven Verbindungen im Spektrum qualitativ von den aktiven Katalysatoren unterscheiden. So wurden DR-UV-Vis-Spektren der reinen Phasen von TiO₂ Anatas (Hombikat UV100) und Cr₂O₃ Eskolait (ESK 500/4) sowie der imprägnierten (Cr₁₀@HOM 500/4), vermengten (Cr₁₀+HOM RT) und getemperten (Cr₁₀+HOM 500/4) Proben aufgezeichnet (siehe Abb. 2-30). Hombikat UV100 ergab das typische Spektrum von TiO₂ Anatas ^[84]. Die Absorption begann bei 400 nm und erreichte ihr Maximum bei 325 nm.

ESK 500/4 absorbierte über den kompletten Messbereich fast vollständig das gesamte Licht. Bei 470 und 600 nm ließen sich zwei Maxima erkennen, die typisch für oktaedrisch koordiniertes Cr(III) waren ^[84;85]. Damit gab es neben den Pulver-Röntgendiffraktogrammen einen weiteren Hinweis auf Cr₂O₃. Cr₁₀+HOM RT zeigte die Charakteristika beider vorangegangener Spektren. Es sind sowohl TiO₂ Anatas wie auch Cr₂O₃ Eskolait zu erkennen, die durch die bloße Vermengung als separate Phasen nebeneinander vorlagen. Der Bereich um die Bandlücke zeigte keine Veränderungen. Das Tempern dieser Probe führte zu einer aktiven Verbindung (Cr₁₀+HOM 500/4) und so zeigte auch das DR-UV-Vis-Spektrum deutliche Unterschiede zu dem nicht-getemperten Cr₁₀+HOM RT. Im Bereich von 360-600 nm war eine zusätzliche Absorptionsbande zu erkennen. Auch Cr₁₀@HOM 500/4 zeigte diese Absorptionsbande, jedoch über einen größeren Bereich von 360-620 nm ausgedehnt. Diverse Arbeiten sprechen von einer Dotierung des TiO₂ Anatas-Gitters mit Cr(III) ^[84-87]. Da sich die zusätzliche Absorptionsbande über einen weiten Bereich erstreckte, war dies ein Hinweis auf eine graduelle Dotierung. Durch die Oberflächenmodifizierung des TiO₂ Anatas mit Cr(III) muss der Dotiergrad mit zunehmender Eindringtiefe in das Trägermaterial abnehmen und so ein Dotiergradient entstehen.

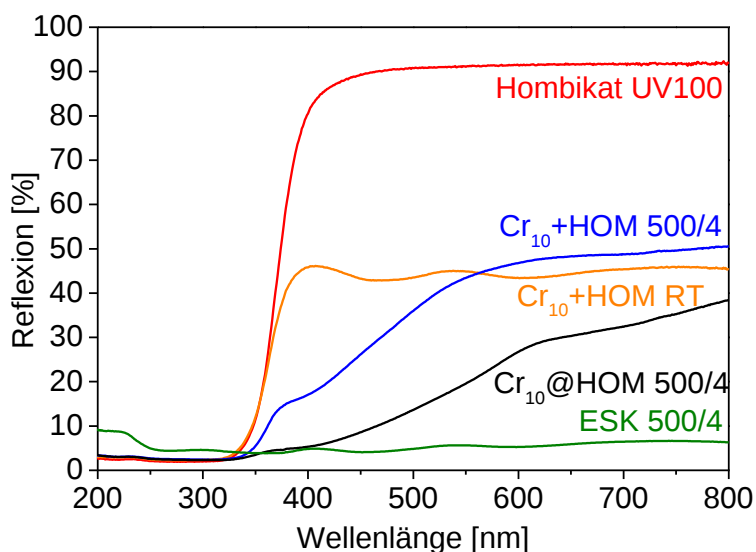


Abb. 2-30: DR-UV-Vis-Spektren von Hombikat UV100, Cr₁₀+HOM 500/4, Cr₁₀+HOM RT, Cr₁₀@HOM 500/4 und ESK 500/4.

Den Ergebnissen konnte entnommen werden, dass Cr(III) in das TiO₂ Anatas-Gitter diffundiert und so die Bandlücke verkleinerte. Hier kam die Frage auf, ob ein längeres Tempern der Verbindung und die damit verbundenen Diffusionsprozesse die Propan-Aktivität und gleichzeitig die Absorptionsbande vergrößern. Eine Erhöhung der Temperatur kam nicht

in Betracht, da ab 600 °C mit der Phasenumwandlung von TiO_2 Anatas in Rutil zu rechnen war. So wurden $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$ 500/4 und $\text{Cr}_{10}@\text{HOM}$ 500/4 zusätzlich 100 h bei 500 °C getempert. Die erhaltenen Verbindungen wurden als $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$ 500/100 und $\text{Cr}_{10}@\text{HOM}$ 500/100 bezeichnet und zeigten keine Verbesserung der Aktivität bei gleichbleibender Selektivität. So setzte beispielsweise $\text{Cr}_{10}@\text{HOM}$ 500/100 bei 375 °C 72 % Propan um, während $\text{Cr}_{10}@\text{HOM}$ 500/4 82 % Propan umsetzte. Die leichte Abnahme der Propan-Aktivität sprach für den Verlust von spezifischer Oberfläche durch Sintervorgänge. Abb. 2-31 liefert den direkten Vergleich der beiden Verbindungen im DR-UV-Vis-Spektrum bei einer Dauer von 4 h sowie zusätzlich 100 h Tempern. Eine Grundlinienverschiebung ist bei beiden Verbindungen zu erkennen, die durch das zusätzliche Tempern bedingt ist. $\text{Cr}_{10}@\text{HOM}$ zeigte keine Verschiebung oder Ausdehnung des Wellenlängenbereichs der Absorptionsbande. Dies ließ darauf schließen, dass das Tempern für 4 h bei 500 °C für die Diffusion des Cr(III) in das Wirtsgitter ausreichend war. Eine Erhöhung der Dauer war damit nicht nötig. Bei $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$ hingegen besaß die Absorptionsbande bei 500/100 einen flacheren Anstieg und eine etwas weitere Ausdehnung zu höheren Wellenlängen. Dies ließ eine bessere Diffusion und damit eine stärkere Verteilung des Cr(III) vermuten. Bei den vermengten Festphasenverbindungen sind die Diffusionsprozesse im Vergleich zu den imprägnierten Verbindungen erschwert, weshalb sich das zusätzliche Tempern positiv auf die Dotierung auswirkte. Da dies aber zu keiner Verbesserung der Propan-Aktivität führte, wurde das zusätzliche Tempern der Verbindungen nicht weiter verfolgt.

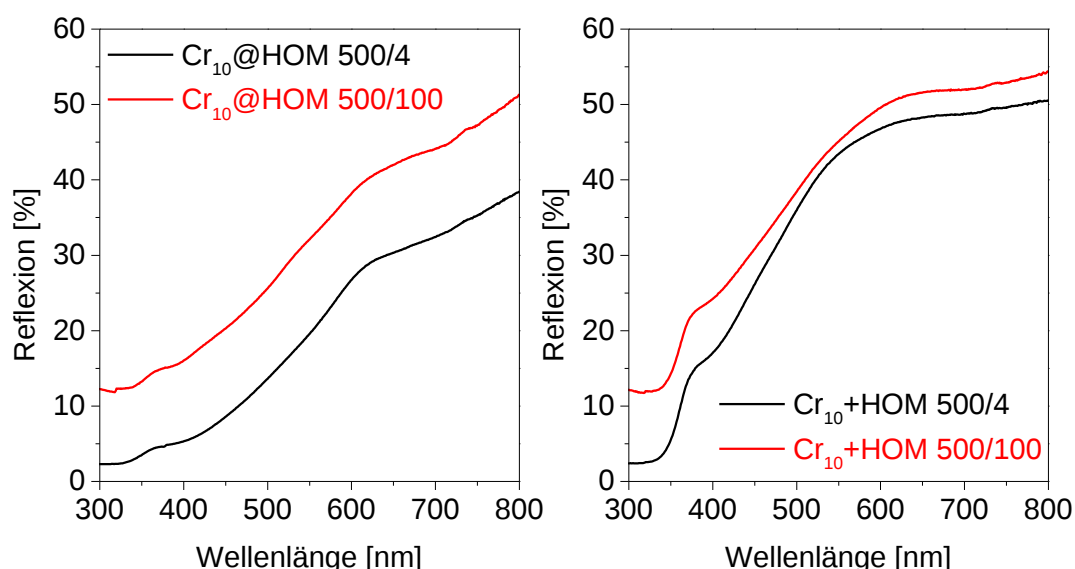


Abb. 2-31: DR-UV-Vis-Spektren von $\text{Cr}_{10}@\text{HOM}$ und $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$, getempert für jeweils 4 h und 100 h bei 500 °C.

$\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$, welches eine umgekehrte katalytische Selektivität aufwies, wurde auf die gleiche Weise untersucht. In Abb. 2-32 sind die Spektren von RUT 800/10, $\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$ und ESK 500/4 dargestellt. RUT 800/10 zeigte eine starke Absorption im Bereich von 430 bis 370 nm, was der Bandlücke von TiO_2 Rutil entsprach. Zum Vergleich ist hier wieder das Spektrum von ESK 500/4 mit den beiden Maxima bei 470 und 600 nm aufgetragen. $\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$ zeigte drei charakteristische Absorptionsbanden. Die Bandlücke analog zu RUT 800/10 war bei etwa 400 nm ersichtlich. Des Weiteren ließ die Absorption zwischen 400 und 550 nm auf eine Dotierung des TiO_2 Rutil-Gitters mit Cr(III) schließen. Damit war die Absorptionsbande um 110 nm schmaler als bei $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ (360-620 nm), was auf einen wesentlich geringeren Dotiergrad hindeutete. Neben der Absorptionsbande durch die Dotierung wurde auch die Absorption des Cr_2O_3 bei 470 und 600 nm ersichtlich. Daher schien eine Dotierung stattgefunden zu haben, die jedoch deutlich geringer ausgeprägt war als bei $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$. So scheint TiO_2 Anatas ein günstigeres Wirtsgitter für Cr(III) als TiO_2 Rutil sein. Trotz der Dotierung ergab sich mit TiO_2 Rutil als Träger keine signifikante Propan-Aktivität, sondern ein CO-selektiver Katalysator. Dies unterstrich die Rolle des TiO_2 Anatas als wichtige Komponente im TiCr-System. Die Dotierung des TiO_2 Anatas-Gitters mit Cr(III) schien die aktive Phase zu bilden, die bisher mit der Pulver-Röntgendiffraktometrie nicht ersichtlich wurde. Sie ging einher mit der beobachteten Propan-Aktivität und Selektivität. Ob es sich tatsächlich um den Einbau von Cr(III) in das TiO_2 Anatas-Gitter handelte, muss durch weitere Methoden wie Transmissionselektronenmikroskopie oder Rietveld-Verfeinerung der Pulver-Röntgendiffraktogramme verifiziert werden.

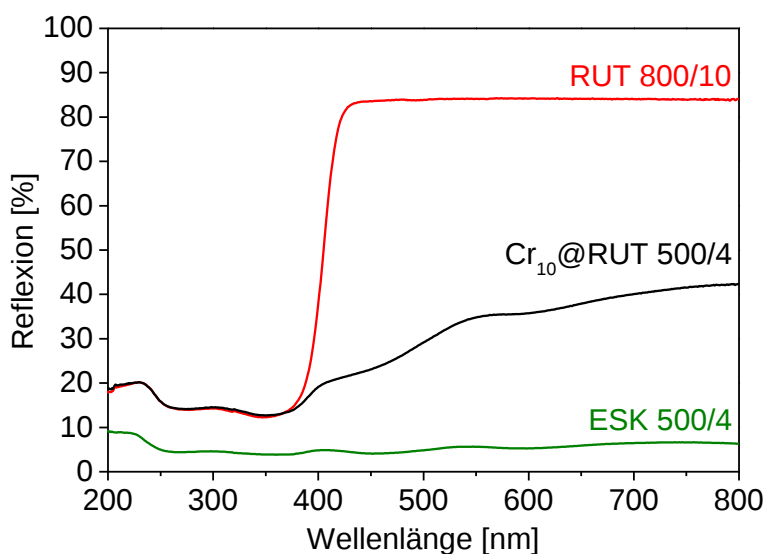


Abb. 2-32: DR-UV-Vis-Spektren von RUT 800/10, $\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$ und ESK 500/4.

2.2.5.2 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Bei Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen ist darauf zu achten, dass die Aufnahmen statistisch repräsentativ sind. Dies bedeutet, dass möglichst viele unterschiedliche Bereiche in die Analyse einbezogen werden, um nicht nur lokale Erscheinungen in den Vordergrund treten zu lassen. Die hier gezeigten Abbildungen sind nur ein kleiner Ausschnitt aus dem gesamten Pulver. Weitere Abbildungen sind im Anhang dieser Arbeit zu finden und zeigen, dass die beschriebenen Ausschnitte repräsentativ für den gesamten Festkörper sind.

Cr₁₀@HOM 500/4 und Cr₁₀@RUT 500/4 wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Damit sollten nähere Erkenntnisse zur aktiven Phase gewonnen werden. Abb. 2-33 beinhaltet drei ausgewählte HRTEM-Aufnahmen von Cr₁₀@HOM 500/4. Dabei sind von oben nach unten Vergrößerungen der jeweiligen Aufnahme dargestellt. Oben ist ein Katalysatorkorn im µm-Bereich zu sehen. Dabei sind die Bereiche weiß umrandet, an denen eine EDX-Analyse durchgeführt wurde. Im mittleren Bild sind bereits die Kristallite zu erkennen, die eine Größe von etwa 10-20 nm aufwiesen. Dies deckte sich mit den breiten Reflexen im Pulverdiffraktogramm der Probe (siehe Abb. 2-18), die für nano-kristallines TiO₂ sprachen. Durch weitere Vergrößerung konnten im unteren Bild die Netzebenen des Feststoffgitters sichtbar gemacht werden. Die übrigen untersuchten Bereiche der Partikel von Cr₁₀@HOM 500/4 ergaben sehr ähnliche Aufnahmen, die im Anhang zu finden sind. Lediglich an einer Stelle war eine völlig andere Morphologie zu erkennen. Diese ist in Abb. 2-34 dargestellt und fiel durch eine lange, glatte Kantenfläche auf. Dieser separierte Kristall konnte mittels EDX als Cr-reicher Partikel identifiziert werden, was auf nicht in das TiO₂-Gitter eingebautes Cr₂O₃ hindeutete. Hier wurden 34 at.% Cr, 58 at.% O und nur 0,7 at.% Ti ermittelt, was ungefähr der Zusammensetzung von Cr₂O₃ entsprach. Die EDX-Analysen der übrigen vermessenen Bereiche (Abb. 2-33 oben, a0-a5, sowie 11 weitere Bereiche) zeigten jeweils ein Ti/Cr-Verhältnis von etwa 10:1, was der Zusammensetzung von 10 at.% Cr entsprach. In Tab. 2-5 sind die Ti- und Cr-Gehalte der EDX Analyse an den markierten Bereichen sowie das jeweilige Ti/Cr-Verhältnis aufgelistet. Auch die Bereiche, die in den HRTEM-Bildern dunkel erschienen und damit auf einen Cr-reichen Bereich hindeuteten, zeigten ein Ti/Cr-Verhältnis von mindestens 8,00 %. Abgesehen von dem Cr₂O₃-Partikel wurde Cr nur als solches in dem TiO₂ Anatas-Gitter detektiert. Dies sprach dafür, dass Cr fast ausschließlich in das TiO₂ Anatas-Gitter diffundierte und eine Dotierung erfolgte, die die aktive Phase für die Propan-Oxidation bildete.

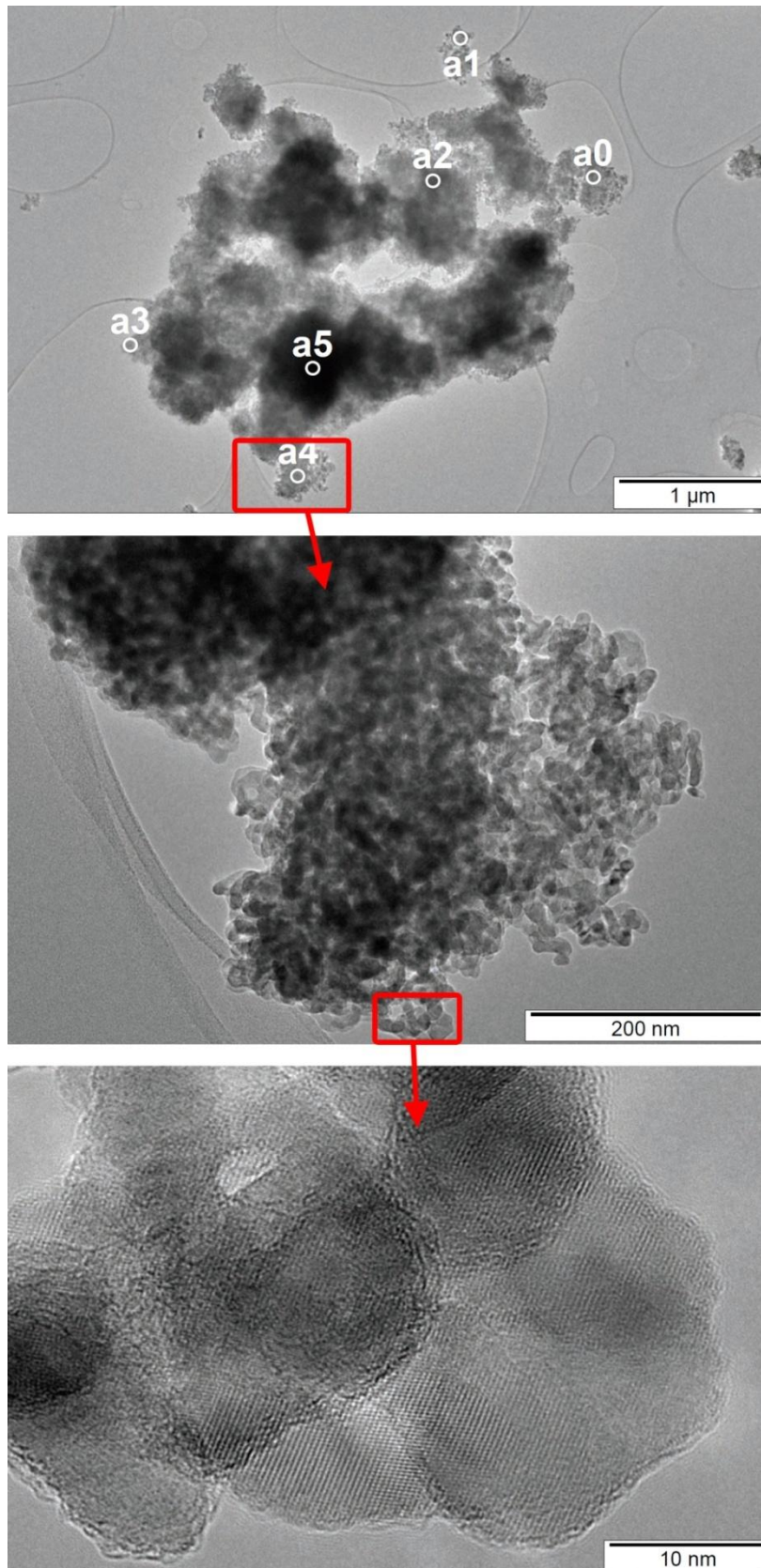


Abb. 2-33: HRTEM-Aufnahmen von $\text{Cr}_{10}@\text{HOM 500/4}$. Oben: 5000-fache Vergrößerung; Mitte: 40000-fache Vergrößerung; Unten: 300000-fache Vergrößerung. Die rote Umrandung markiert jeweils den Ausschnitt, der darunter vergrößert dargestellt ist. An den weiß markierten Bereichen (a0-a5) wurde eine EDX-Analyse durchgeführt.

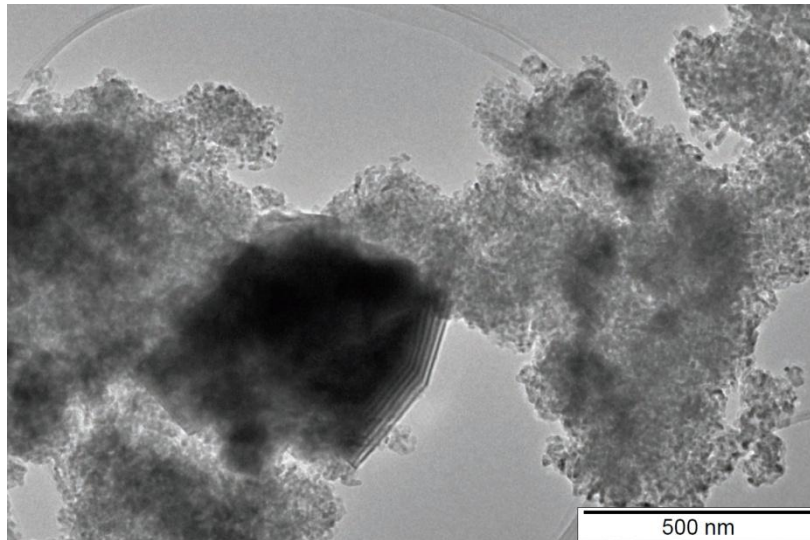


Abb. 2-34: HRTEM-Aufnahme von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ bei 50000-facher Vergrößerung. Die dunkle Stelle im Bild zeigt einen separierten Cr_2O_3 -Kristall.

Tab. 2-5: EDX-Analyse der markierten Bereiche von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$. Dargestellt sind hier nur die Stoffmengenanteile von Ti und Cr. Die übrigen Anteile ergaben sich durch den Sauerstoffgehalt der Probe sowie den Kupfergehalt des Trägers. Die Messdauer betrug jeweils etwa 60 s.

Bereich	Ti-Gehalt [at.%]	Cr-Gehalt [at.%]	Ti/Cr-Verhältnis [%]
a0	29,01	2,73	10,63
a1	38,77	4,27	9,08
a2	42,31	4,42	9,57
a3	30,97	3,73	8,30
a4	38,49	3,77	10,21
a5	35,77	4,47	8,00

$\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$ besaß eine völlig andere Morphologie als $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$, was in Abb. 2-35 ersichtlich wird. Die obere Abbildung hebt die großen Kristallite besonders hervor. Darunter ist der Ausschnitt mit den Bereichen dargestellt, die mittels EDX untersucht wurden (a0-a6). Im unteren Bild sind die Netzebenen des Feststoffgitters gut zu erkennen. Die Kristallite erstreckten sich über einen Größenbereich von 100-150 nm und waren damit nicht nanokristallin. Dies wurde durch die scharfen TiO_2 Rutil-Reflexe im Pulver-Röntgendiffraktogramm (siehe Abb. 2-23) und der sehr geringen Oberfläche, die nicht messbar war, untermauert. Die Größe der Partikel kam durch Sintervorgänge bei 800 °C

zustande, da P25 TiO₂ üblicherweise Partikelgrößen von etwa 20 nm aufweist. Die EDX-Messung zeigte sehr unterschiedliche Ti/Cr-Verhältnisse, die in Tab. 2-6 aufgelistet sind. Im Bereich von a0 wurde kein Cr-Signal gemessen, die übrigen Bereiche zeigten Ti/Cr-Verhältnisse von etwa 0 bis 50 % und damit große Schwankungen in der Elementverteilung. So enthielt der Bereich bei a2 1,93 at.% Ti und 27,34 at.% Cr, wohingegen im Bereich von a3 39,07 at.% Ti und 0,79 at.% Cr analysiert wurden. Damit war Cr nur in den äußeren Bereichen der Partikel zu finden, während das Innere der Partikel aus TiO₂ bestand. Dies verdeutlichte, dass sich Cr₂O₃ auf der TiO₂ Rutil-Oberfläche als eigene Phase abgelagert hat. Von einer Cr-Dotierung, wie sie bei Cr₁₀@HOM 500/4 stattgefunden hat, kann nicht ausgegangen werden, da aus dieser eine einheitliche Elementverteilung resultieren würde. Das DR-UV-Vis-Spektrum in Abb. 2-32 wies zwar auf eine leichte Dotierung des TiO₂ Rutil-Gitters hin, die aber scheinbar nur vereinzelt stattfand und keine großflächige aktive Phase ergab.

Tab. 2-6: EDX-Analyse der markierten Bereiche von Cr₁₀@RUT 500/4. Dargestellt sind hier nur die Stoffmengenanteile von Ti und Cr. Die übrigen Anteile ergaben sich durch den Sauerstoffgehalt der Probe sowie den Kupfergehalt des Trägers. Die Messdauer betrug jeweils etwa 60 s.

Bereich	Ti-Gehalt [at.%]	Cr-Gehalt [at.%]	Ti/Cr- Verhältnis
a0	41,04	0,00	-
a1	8,45	26,89	0,31
a2	1,93	27,34	0,07
a3	39,07	0,79	49,46
a4	37,15	4,71	7,88
a5	33,91	23,04	1,47
a6	35,68	10,67	3,34

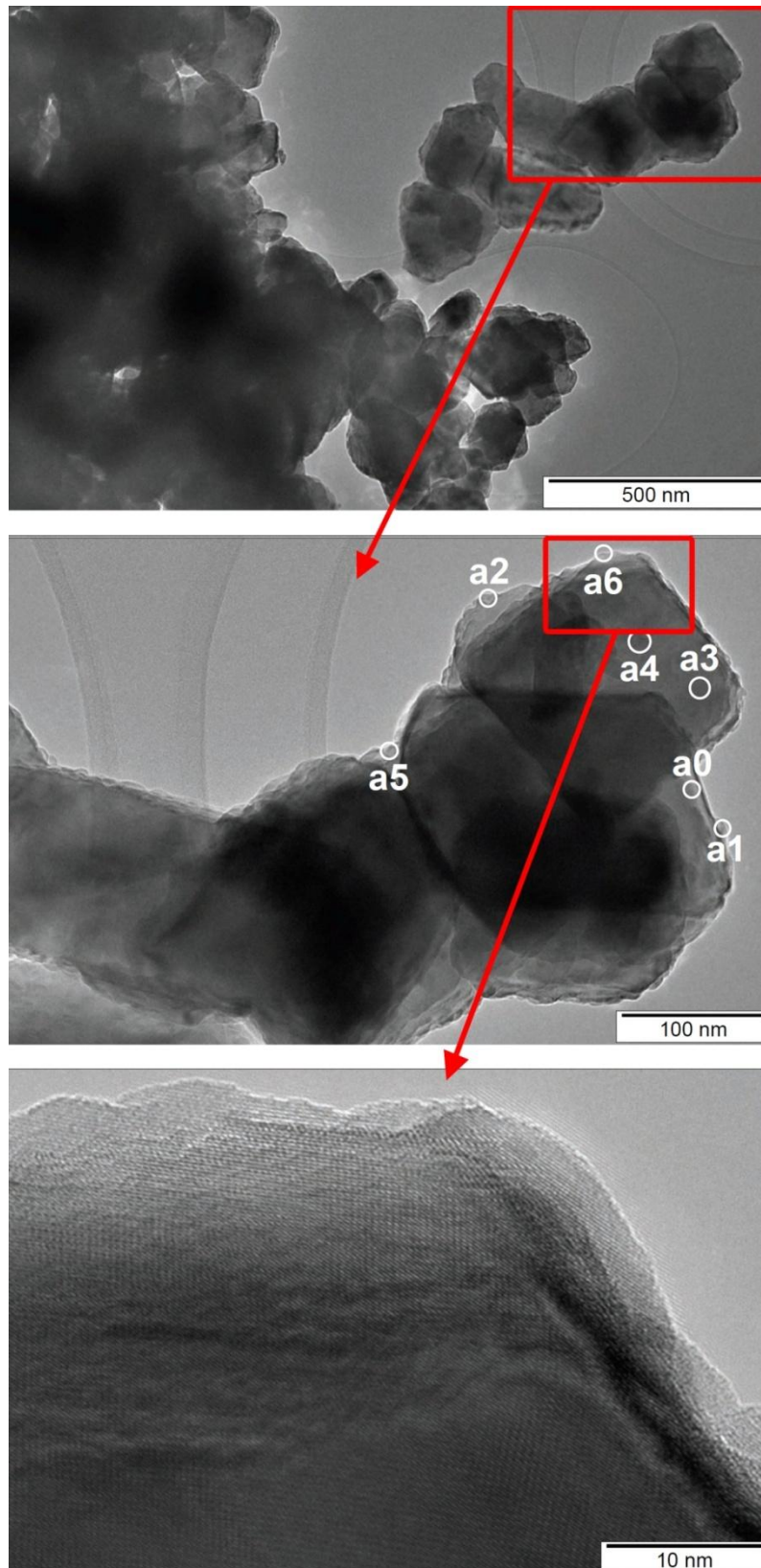


Abb. 2-35: HRTEM-Aufnahmen von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT 500/4}$. Oben: 15000-fache Vergrößerung; Mitte: 50000-fache Vergrößerung; Unten: 500000-fache Vergrößerung. Die rote Umrandung markiert jeweils den Ausschnitt, der darunter vergrößert dargestellt ist. An den weiß markierten Bereichen (a0-a6) wurde eine EDX-Analyse durchgeführt.

Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnten wichtige Erkenntnisse zur aktiven Phase des Katalysators Cr₁₀@HOM 500/4 gewonnen werden. Die Aktivität und Selektivität für die Oxidation von Propan muss von der Dotierung des TiO₂ Anatas-Gitters mit Cr herrühren. Untermauert wird dies durch die Rietveld-Verfeinerung der Pulver-Röntgendiffraktogramme von Cr₁₀@HOM 500/4 sowie Cr₁₀@RUT 500/4. Diese zeigten eine signifikante Änderung der Gitterparameter von TiO₂ Anatas durch die Imprägnierung mit Cr(III). Betrugten diese bei Hombikat UV100 noch 3,7996 Å für a und 9,5105 Å für c, so wurden bei Cr₁₀@HOM 500/4 für a 3,7913 Å und für c 9,4958 Å berechnet. Somit wurde a um 0,0083 Å und c um 0,0147 Å verkleinert, was eine merkliche Veränderung der Gitterparameter bedeutete. Im Gegensatz dazu betrug die Änderung bei Cr₁₀@RUT 500/4 (a = 4,59502 Å; c = 2,95903 Å) im Vergleich zu RUT 800/10 (a = 4,59426 Å; c = 2,95915 Å) nur 0,00076 Å und 0,00012 Å und fiel somit deutlich geringer aus. Cr ist hier, wenn überhaupt, nur in geringem Maße in das TiO₂ Rutil-Gitter diffundiert. Dafür sprachen auch die Unterschiede in der Phasenzusammensetzung der angepassten Diffraktogramme. Cr₁₀@HOM 500/4 zeigte einen Anteil von 98,5 % TiO₂ Anatas und 1,5 % Cr₂O₃ Eskolait, während Cr₁₀@RUT 500/4 92,3 % TiO₂ Rutil und 7,7 % Cr₂O₃ Eskolait aufwies. Damit waren bei Cr₁₀@HOM 500/4 bis zu 85 % der in der Synthese eingesetzten Cr-Ionen in das Wirtsgitter diffundiert. Bei Cr₁₀@RUT 500/4 waren es demnach nur 23 %. Da sich die Ionenradien von Ti(IV) und Cr(III) mit 74,5 pm und 75,5 pm^[107] kaum unterscheiden, wird klar, dass die Cr(III)-Ionen leicht in das TiO₂-Wirtsgitter wandern können. Warum dies bei TiO₂ Anatas im größeren Maße ablief als bei TiO₂ Rutil, bleibt an dieser Stelle offen. A. M. Ruiz *et al.* untersuchten Sol-Gel-basierte Cr-TiO₂-Verbindungen als Gassensoren. Mit ihren Messungen zeigten sie, dass 5 bis 10 at.% Cr die Phasenumwandlung von TiO₂ Anatas zu TiO₂ Rutil von 600 °C nach 700 °C verschob. Darüber hinaus zeigte sich, dass das eingebaute Cr bei hohen Temperaturen, bei denen auch die TiO₂ Rutil-Phase dominierte, als separate Cr₂O₃ Eskolait-Phase abgeschieden wurde^[109]. Diese Ergebnisse sprechen eindeutig dafür, dass TiO₂ Anatas ein besseres Wirtsgitter für die Einlagerung von Cr(III) war als TiO₂ Rutil.

Folglich wurde durch drei grundlegend unterschiedliche Methoden die Einlagerung von Cr(III) in das TiO₂ Anatas-Wirtsgitter nachgewiesen. Die DR-UV-Vis-Spektroskopie wies eine deutliche Veränderung der Absorptionsbande bei Cr₁₀@HOM 500/4 und in geringerem Maße auch bei Cr₁₀@RUT 500/4 auf. Dies war zwar ein Hinweis für eine Einlagerung von Cr(III), konnte aber die unterschiedliche Propan-Aktivität der beiden Verbindungen nicht erklären. Die entscheidenden Hinweise lieferten die HRTEM- und EDX-Messungen, die eindeutige Unterschiede zwischen den beiden Systemen aufzeigten. Cr₁₀@HOM 500/4 wies über den gesamten Bereich eine einheitliche Elementverteilung von Ti und Cr (10:1) und eine starke Homogenität der Kristallite auf, was auf eine Dotierung hindeutete. Die Elementverteilung von Cr₁₀@RUT 500/4 hingegen war sehr inhomogen und zeigte lokale Abscheidungen von

Cr_2O_3 auf den großen TiO_2 Rutil-Partikeln. Dies sprach gegen eine Einlagerung von Cr(III) in das Gitter bzw. dafür, dass diese nur in kleinen Mengen stattfand. Durch die Rietveld-Verfeinerung der Pulver-Röntgendiffraktogramme konnten die Veränderungen der Gitterparameter von TiO_2 Anatas und TiO_2 Rutil die Befunde untermauern. TiO_2 Anatas zeigte starke Änderungen der Gitterparameter a und c, während sich diese bei TiO_2 Rutil nur wenig veränderten. Diese Phase aus Cr und TiO_2 Anatas muss damit die aktive Phase für die selektive Propan-Oxidation sein, die über Sol-Gel-Synthese, nasschemische Imprägnierung oder Festphasenreaktion zwischen TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait gebildet wurde.

In der Literatur wird von TiCr-Oxiden als Gassensoren berichtet, die für den Nachweis von reduzierenden Gasen wie CO, Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in Luft Einsatz finden. Die Sensoreigenschaften dieser Ti-dotierten Chromoxide (CTO) beruhen auf der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstandes durch Adsorption dieser Gase und ihrer Reaktion mit adsorbiertem Sauerstoff ^[110-113]. Daraus lässt sich folgern, dass die Dotierung des Cr_2O_3 mit Ti eine gewisse Aktivität für die Oxidation dieser Gase hervorruft. In wie weit sich das hier untersuchte System aus Cr-dotiertem TiO_2 Anatas mit dem Ti-dotierten Cr_2O_3 vergleichen lässt, bleibt offen, da letztgenannte bei Temperaturen von 1000-1400 °C kalziniert wurden. Dementsprechend kann die Anwesenheit von TiO_2 Anatas ausgeschlossen werden, da sich dieses gewöhnlich bei Temperaturen von etwa 600 °C in TiO_2 Rutil umwandelt ^[114]. Tatsächlich wurden in den Pulver-Röntgendiffraktogrammen der in der Literatur beschriebenen CTO keine Reflexe von TiO_2 gefunden, was die Anwesenheit von Anatas und Rutil ausschließen lässt. Folglich handelt es sich bei beiden TiCr-Oxiden um unterschiedliche Systeme, die nicht in einen direkten Zusammenhang bezüglich der Propan- und CO-Aktivität gebracht werden können. Die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Verbindung $\text{Ti}_{10}\text{@ESK 500/4}$ zeigte mit einem Propan-Umsatz von 8 % und einem CO-Umsatz von 3 % kaum Aktivität für beide Gase, glich jedoch den beschriebenen CTO's am ehesten. Bei den CTO's müsste die aktive Phase näher untersucht werden, um Zusammenhänge in der Aktivität und Selektivität zu finden.

2.2.6 Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung

Ist ein Katalysator hochaktiv, kann die Aktivitätsmessung durch Stofftransportlimitierung verfälscht werden. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion an den aktiven Zentren schneller abläuft als die Diffusion der Edukte und Produkte. Dabei ist zwischen zwei Arten der Diffusion zu unterscheiden. Die Diffusion durch die laminare Grenzschicht um den

Katalysatorpartikel und die Diffusion durch die Poren des Katalysators. In der Regel ist die Diffusion der Teilchen durch die Pore der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der sieben Teilschritte der heterogenen Katalyse. Dies kommt aber nur bei porösen Katalysatoren zum Tragen. Bei unporösen Katalysatoren, die eine hohe Aktivität aufweisen, ist die Diffusion durch die laminare Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend ^[19]. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchung der Stofftransportlimitierung ein unporöser Katalysator mit einer hohen Aktivität gewählt. Unter den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren erfüllte Cr₁₀@HOM 500/4 beide dieser Bedingungen. Die Untersuchungen fanden im üblichen Gasphasenströmungsreaktor statt. Die Masse des Katalysators (Cr₁₀@HOM 500/4) und des Inertmaterials (SiO₂) wurde proportional dem Volumenstrom angeglichen, um eine konstante Verweilzeit zu gewährleisten. Abb. 2-36 zeigt den Propan-Umsatz bei 375 °C abhängig vom eingestellten Fluss der Gasmischung. 50 mL/min betrug der Fluss bei allen übrigen Aktivitätsmessungen und ergab in dieser Messreihe einen Propan-Umsatz von 84 % bei 375 °C. Zu höheren Gasflüssen hin stieg der Umsatz bis auf 90 %, zu niedrigeren Gasflüssen sank er auf 66 %. Damit war der Umsatz ab 50 mL/min annähernd konstant und eine Stofftransportlimitierung wurde ausgeschlossen. Auch die vorangehenden Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* mit den Sol-Gel-basierten Katalysatoren schlossen eine Stofftransportlimitierung aus ^[60].

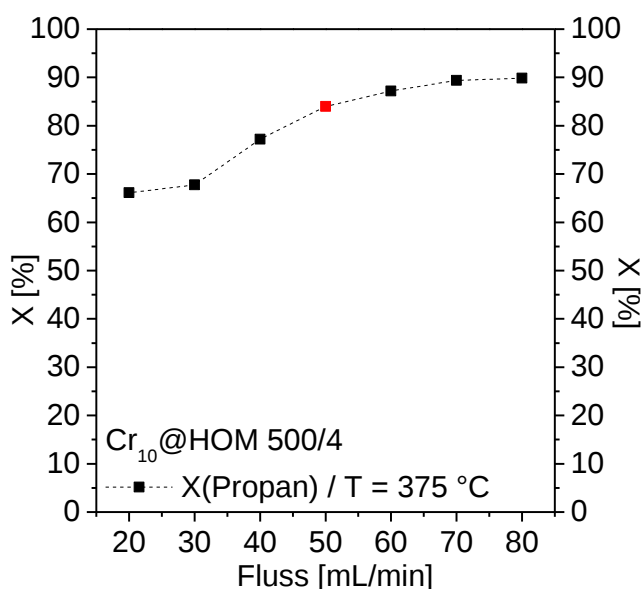


Abb. 2-36: Propan-Umsatz bei 375 °C aufgetragen gegen den eingestellten Fluss der Reaktionsgasmischung. Proportional zum Gasfluss wurde die Masse an Katalysator (Cr₁₀@HOM 500/4) und Inertmaterial (SiO₂) erhöht. Der rote Punkt markiert den Standardfluss der übrigen Aktivitätsmessungen (50 mL/min).

2.2.7 Langzeitstabilität der Katalysatoren

Neben der Aktivität und der Selektivität ist die Langzeitstabilität eines Katalysators von ebenso großer Bedeutung. Sie beeinflusst die Standzeit, also die Betriebsdauer des Katalysators, maßgeblich. Sinkt die Aktivität und Selektivität im Laufe des Prozesses so stark, dass der Prozess nicht mehr wirtschaftlich ist, so muss das Katalysatorsystem erneuert werden. Daher ist die Langzeitstabilität ein wichtiger Faktor beim Katalysatordesign. Die bisherigen Bestimmungen des Propan- und CO-Umsatzes der TiCr-Katalysatoren waren allein temperaturabhängig und sagten nichts über die Stabilität des Katalysators aus. Nun sollte untersucht werden, ob die Aktivität und Selektivität über einen Zeitraum von mehreren Tagen aufrecht erhalten bleibt. Dazu wurde wie bei den üblichen Aktivitätsmessungen vorgegangen, wobei die Temperatur konstant bei 375 °C gehalten wurde und über einen Zeitraum von drei Tagen in Abständen von 1, 2 und 4 h die Umsätze bestimmt wurden. Abb. 2-37 stellt die Langzeitmessung der Aktivität für Propan und CO der beiden Sol-Gel-basierten Katalysatoren $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ dar. Der Ce-haltige Katalysator zeigte nach einer Stunde Betriebsdauer einen Propan-Umsatz von 85 %, wobei kein CO umgesetzt wurde. In den ersten sechs Stunden fiel der Umsatz stark ab und erreichte 57 %. Im weiteren Verlauf sank dieser weiter und nach 72 h wurden nur noch 33 % Propan umgesetzt. Einen ähnlichen Verlauf zeigte $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$. Hier lag die Aktivität nach einer Stunde bei 72 % Propan-Umsatz und sank in den ersten drei Stunden auf 52 %. Nach 72 h wurde ein Propan-Umsatz von 30 % gemessen. Die Untersuchungen veranschaulichen, dass die Sol-Gel-basierten Katalysatoren einen starken Aktivitätsverlust aufwiesen. Dieser könnte durch unterschiedliche Faktoren auftreten. Am wahrscheinlichsten waren der Verlust von Oberfläche und damit an aktiven Zentren durch Sintervorgänge, Rußablagerungen, strukturelle Veränderung des Katalysators während der Reaktion oder die Verarmung des Feststoffgitters an Sauerstoff. Anzumerken sei, dass die Selektivität von 100 % dennoch erhalten blieb.

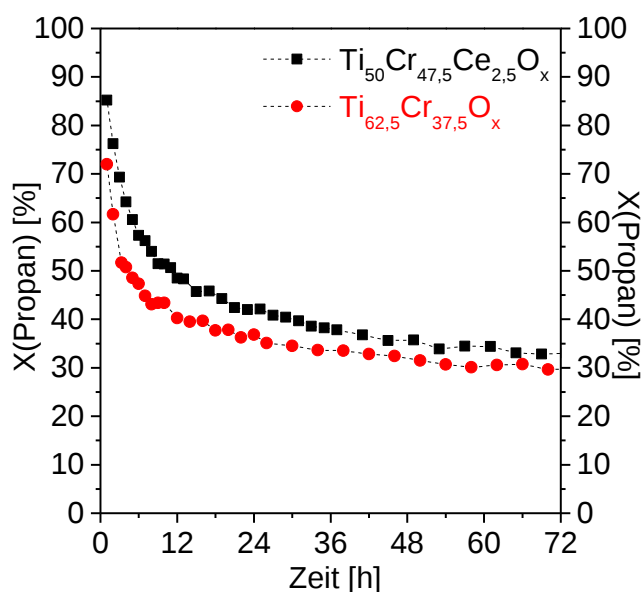


Abb. 2-37: Langzeitmessung der Aktivität der Sol-Gel-basierten Katalysatoren $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ für die Propan-Oxidation bei 375 °C.

Um den Verlust von Oberfläche während der Reaktion zu untersuchen, wurde die spezifische Oberfläche von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ nach der Aktivitätsmessung über 72 h bestimmt. Diese sank von 289 auf 234 m^2/g , was einem Verlust von 19 % entsprach. Der Aktivitätsverlust von 85 auf 33 % Propan-Umsatz betrug jedoch 61 %. Dies konnte folglich nicht der alleinige Grund für den Aktivitätsverlust sein. Um dies zu untermauern, wurden $\text{Cr}_{10}@HOM\ 500/4$ und $\text{Cr}_{10}@HOM\ 500/100$ ebenfalls der Langzeitmessung unterzogen. Mit 78 m^2/g spezifischer Oberfläche, einer unporösen Struktur sowie einer höheren Kalzinierungstemperatur von 500 °C konnten bei $\text{Cr}_{10}@HOM\ 500/4$ die Sintervorgänge unter Reaktionsbedingungen keine große Rolle spielen. Trotzdem wurde ein deutlicher Aktivitätsabfall innerhalb der ersten 24 h beobachtet (siehe Abb. 2-38). Zwar fiel dieser geringer aus (47 % nach 72 h) als bei den Sol-Gel-basierten Katalysatoren, zeigte aber einen ähnlichen Verlauf. Auch das zusätzliche Tempern für 100 h bei 500 °C bewirkte zwar insgesamt eine geringere Aktivität, aber keine Veränderung der Aktivitätsabnahme.

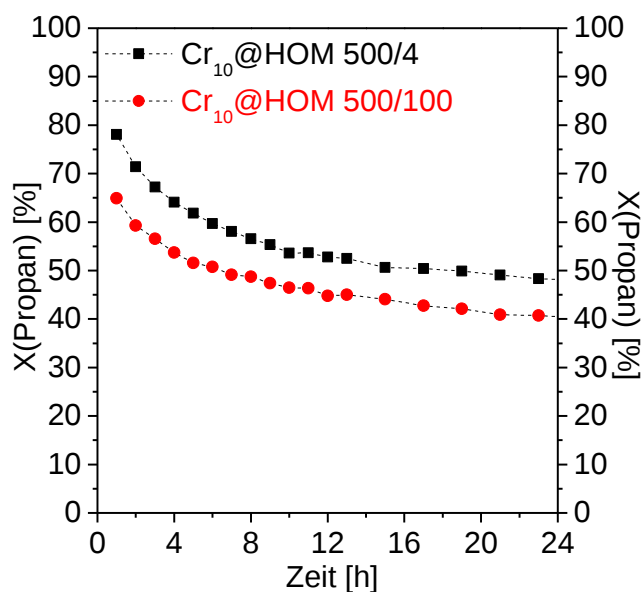


Abb. 2-38: Langzeitmessung der Aktivität der imprägnierten Katalysatoren Cr₁₀@HOM 500/4 und Cr₁₀@HOM 500/100 für die Propan-Oxidation bei 375 °C.

Damit wurde der Aktivitätsverlust durch Abnahme an Katalysatoroberfläche ausgeschlossen. Im weiteren Verlauf wurde untersucht, ob eine Verarmung des Feststoffgitters an Sauerstoff der Grund für die Aktivitätsabnahme war. Dies schien aus zweierlei Gründen plausibel: Erstens könnte die Oxidation von Propan an Metalloxiden nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ablaufen, was den Sauerstoff des Feststoffgitters in die Oxidationsreaktion involvieren würde. Zweitens fand die Reaktion unter reduzierenden Bedingungen statt, da für 2,0 vol.% Propan und 10,9 vol.% CO nur 10,0 vol.% O₂ zur Verfügung standen. Die stöchiometrische Verbrennung beider Gase würde 15,45 vol.% O₂ erfordern. Dadurch dürfte die Wiederaufnahme des Sauerstoffs aus der Gasphase in das Feststoffgitter erschwert sein. Folglich müsste die Behandlung des Katalysators nach der Aktivitätsabnahme mit Sauerstoff einen positiven Effekt auf die Aktivität haben. Hierzu wurde zunächst eine Langzeitmessung, wie bereits oben beschrieben, durchgeführt. Nach 24 h wurde die Zufuhr der Reaktionsgas Mischung unterbrochen und reiner Sauerstoff bei 375 °C für eine Stunde durch den Reaktor geleitet. Dieser Vorgang wurde als Rekonditionierung bezeichnet. Abb. 2-39 zeigt den Verlust an Aktivität von Cr₁₀@HOM 500/4 nach 72 h unter Reaktionsbedingungen sowie den Verlauf mit Rekonditionierung des Katalysators durch reinen Sauerstoff. Nach dem starken Abfall in den ersten 24 h führte die einstündige Sauerstoffbehandlung des Katalysators zu einem Anstieg des Propan-Umsatzes von 48 auf 69 %. Damit konnte gezeigt werden, dass sich die Aktivität des Katalysators durch Behandlung mit reinem Sauerstoff

wieder verbessern ließ. Im weiteren Verlauf der Messung sank der Umsatz wieder auf 44 %, konnte aber durch erneutes Einleiten von reinem Sauerstoff auf 64 % erhöht werden. In gleicher Weise wurde $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ untersucht und zeigte den selben Effekt wie der imprägnierte Katalysator (siehe Abb. 2-40). Hier fiel der Propan-Umsatz von 89 auf 42 % im ersten Zyklus. Die Rekonditionierung ließ den Umsatz auf 70 % steigen, der wieder unter Reaktionsbedingungen auf 33 % fiel. Die zweite Rekonditionierung führte zu einem Anstieg des Propan-Umsatzes auf 60 %. Im dritten Zyklus erreichte der Umsatz nach insgesamt 72 h den gleichen Wert wie bei der Messung ohne Rekonditionierung. So konnte die Aktivität der Katalysatoren über mehrere Zyklen wieder größtenteils hergestellt werden. Warum eine vollständige Rekonditionierung nicht erreicht wurde, kann damit zusammenhängen, dass die Dauer der Rekonditionierung nicht ausreichend war und die Sauerstofffehlstellen nicht vollständig aufgefüllt werden konnten. Hier müssten weitere Messungen mit unterschiedlicher Dauer der Rekonditionierung durchgeführt werden. Ergänzend wurden N_2 -Physisorptionsmessungen von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ vor der Reaktion, nach 72 h Reaktion und nach 24 h Reaktion und anschließender einstündiger Rekonditionierung mit O_2 durchgeführt. Für die Behandlung des Katalysators im Strömungsreaktor musste dieser mit SiO_2 verdünnt werden, um die Temperaturverteilung zu gewährleisten. Anstatt der üblicherweise verwendeten 20 mg wurden hier 100 mg Katalysator mit 200 mg SiO_2 gemischt, um genügend Probe für die N_2 -Physisorptionsmessungen zur Verfügung zu haben. Folglich bestanden die drei Proben aus jeweils 100 mg $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ und 200 mg SiO_2 . Die Oberfläche des SiO_2 wurde separat vermessen und ergab $3 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde jeweils aus dem Gemisch herausgerechnet. Damit ergab sich für den Katalysator vor der Reaktion eine spezifische Oberfläche von $87 \text{ m}^2/\text{g}$, was der zuvor gemessenen Oberfläche von $84 \text{ m}^2/\text{g}$ gut entsprach. Anzumerken sei, dass die Reproduzierbarkeit von Physisorptionsmessungen oft schwierig ist, sodass diese Werte innerhalb des üblichen Fehlerbereichs lagen. Nach 24 h Reaktion und einer Stunde Rekonditionierung mit O_2 wies der Katalysator eine Oberfläche von $81 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Nach 72 h Reaktion wurde eine Oberfläche von $75 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt. Obwohl die Abnahme der Oberfläche dem Trend des Aktivitätsverlustes folgte, konnte der starke Abfall nicht alleine durch Sintern zustande kommen. Der Aktivitätsabfall war wesentlich größer als der Verlust an Oberfläche. Des Weiteren war die Deaktivierung reversibel und die Aktivität konnte durch Rekonditionierung mit O_2 wieder größtenteils hergestellt werden, was im Fall des Sinterns nicht möglich wäre. Jedoch kann die nicht vollständig rückgewonnene Aktivität auf leichtes Sintern während der Reaktion zurückgeführt werden.

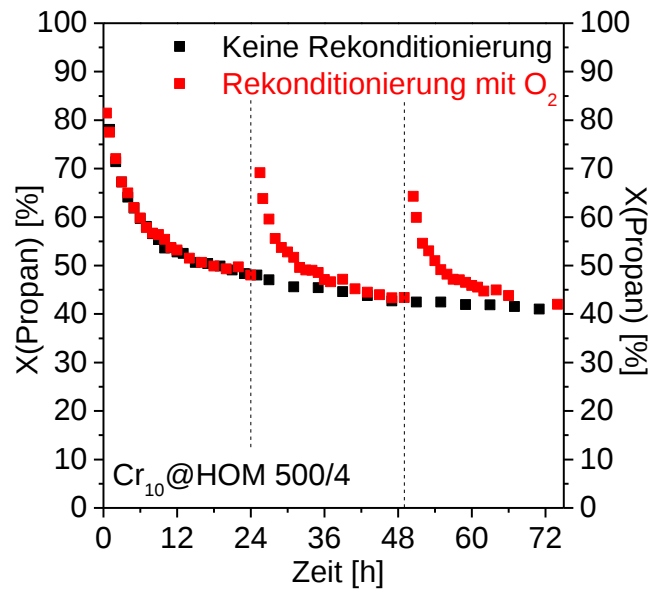


Abb. 2-39: Langzeitmessung der Aktivität von Cr₁₀@HOM 500/4 bei 375 °C. Die schwarzen Punkte zeigen die Deaktivierung des Katalysators über 72 h. Die roten Punkte zeigen die Deaktivierung, wobei nach 24 h jeweils mit reinem Sauerstoff eine Stunde lang rekonditioniert wurde.

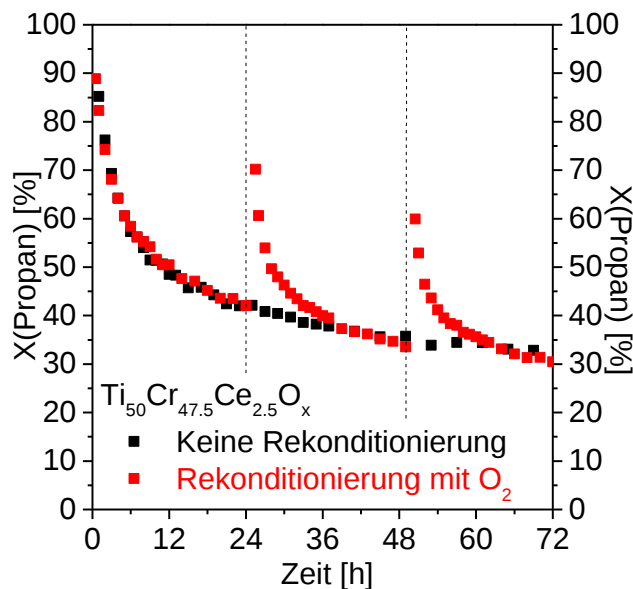


Abb. 2-40: Langzeitmessung der Aktivität von Ti₅₀Cr_{47.5}Ce_{2.5}O_x bei 375 °C. Die schwarzen Punkte zeigen die Deaktivierung des Katalysators über 72 h. Die roten Punkte zeigen die Deaktivierung, wobei nach 24 h jeweils mit reinem Sauerstoff eine Stunde lang rekonditioniert wurde.

Es konnte nachgewiesen werden, dass das TiCr(Ce)-Katalysatorsystem, obgleich über Sol-Gel-Synthese oder Imprägnierung hergestellt, durch Behandlung mit Sauerstoff wieder an Aktivität für die Propan-Oxidation gewann. Diese Ergebnisse deuteten stark darauf hin, dass die Reaktion nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ablief. Durch die Oxidation des Propans an dem Katalysator wird dieser selbst reduziert. Es entstehen Sauerstofffehlstellen, die durch den molekularen Sauerstoff aus der Gasphase wieder aufgefüllt werden müssen. Wird dieser Prozess unterbunden oder eingeschränkt, steht immer weniger Gittersauerstoff für die Oxidation zur Verfügung. Es kommt zur Verarmung und damit zu einem Abfall der Aktivität. Offensichtlich sind unter diesen Bedingungen die Oxidation des Propans und damit die Reduktion des Katalysators schneller als seine Reoxidation mit dem Sauerstoff des Gasgemisches. An dem Punkt, an dem die Aktivität konstant bleibt, stehen beide Prozesse im Gleichgewicht. Dies war nach etwa 72 h der Fall. B. Delmon berichtete ebenfalls davon, dass an MoO_3 die Reduktion des Feststoffs mit Kohlenwasserstoffen schneller abläuft als dessen Reoxidation. Es konnte eine Strukturveränderung festgestellt werden, die durch die Bildung von Suboxiden, beispielsweise Mo_4O_{11} , verursacht wurde ^[115]. Strukturelle Veränderungen des Katalysators durch die Reaktion wurden an den hier untersuchten TiCr-Oxiden nicht beobachtet. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zeigte keine Unterschiede des Ti/Cr-Verhältnisses vor und nach der Reaktion und damit auch keinen Austrag an Kationen. Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie ließen sich ebenso keine Veränderungen der Phasen von TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait oder die Bildung neuer Phasen feststellen. Durch das Anbieten von reinem Sauerstoff bei 375 °C konnten die Gitterfehlstellen an der Oberfläche wieder aufgefüllt werden und der Feststoff gewann wieder an Aktivität. Ein höherer Sauerstoffgehalt im Reaktionsgas sollte diese Hypothese untermauern. Das Verdoppeln der Sauerstoffkonzentration führte zu einem höheren Anfangsumsatz von 97 %, wobei erstaunlicherweise kein CO-Umsatz beobachtet wurde. Folglich wurde die Selektivität erhalten und damit gezeigt, dass diese unabhängig von Sauerstoffgehalt war. Der Abfall der Aktivität erfolgte langsamer und in einem geringeren Maße. Nach 72 h wurde ein Propan-Umsatz von 56 % gemessen, der deutlich über dem bei halber Sauerstoffkonzentration lag. Die weitere Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wäre interessant zu untersuchen, wurde aber aus sicherheitstechnischen Gründen nicht nachverfolgt. Das Explosionsrisiko steigt bei höheren Sauerstoffgehalten, weshalb der Einsatz von Mikroreaktoren nötig wäre.

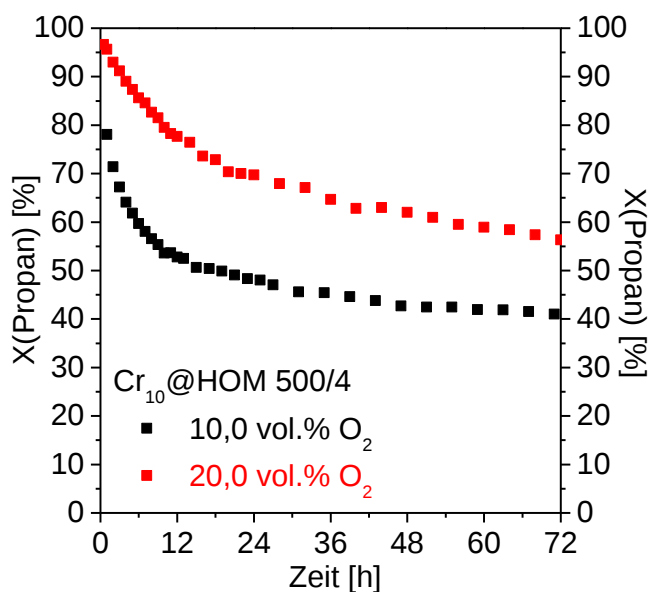


Abb. 2-41: Langzeitmessung der Aktivität von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ bei 375 °C. Die schwarzen Punkte zeigen die Aktivität bei dem Sauerstoffgehalt von 10,0 vol.%, wie er bei den üblichen Messung verwendet wurde. Die roten Punkte zeigen die Aktivität des gleichen Katalysators bei der doppelten Sauerstoffkonzentration von 20,0 vol.%.

Die bisherigen Daten deuteten darauf hin, dass die Reaktion über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus verläuft. Um dies weiter zu untermauern, wurde eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) des Katalysators $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ nach 48 h Reaktion durchgeführt und mit der des Katalysators vor der Reaktion verglichen. In Abb. 2-42 sind die Verläufe beider Massenänderungen im Bereich von 30 bis 900 °C aufgetragen. Der Verlauf des Massenverlustes des Katalysators vor der Reaktion entsprach dem in Abb. 2-19, wobei statt bis 650 °C, bis 900 °C gemessen wurde. Auch hier war im Bereich bis 200 °C der größte Massenverlust zu sehen, verursacht durch die Desorption von Wasser. Bis etwa 550 °C blieb die Masse konstant bei 97,7 gew.% und fiel anschließend auf 96,2 gew.% ab. Diese geringe Abnahme resultierte womöglich aus dem Abbrand von absorbierten, kohlenstoffhaltigen Bestandteilen aus der Luft. Ab etwa 700 °C blieb die Masse konstant. $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ nach 48 stündiger Behandlung unter Reaktionsbedingungen hingegen zeigte einen wesentlichen Unterschied in der TGA-Kurve. Nach dem anfänglichen Massenverlust bis 250 °C durch die Desorption von Wasser folgte eine Massenzunahme ab 315 °C. Diese fand bis 425 °C statt und lag in dem Temperaturfenster, in dem der Katalysator für die Propan-Oxidation aktiv wurde. Somit fand der Einbau von Sauerstoff aus der synthetischen Luft in das Feststoffgitter statt und führte zu einer Massenzunahme des Katalysators. Die geringe

Zunahme von 0,47 gew.% war dadurch zu begründen, dass nur die Oberfläche des Katalysators reduziert und reoxidiert wurde. Des Weiteren ist die molare Masse von Sauerstoff verglichen mit der von Titan und Chrom wesentlich geringer. Dadurch fällt die Massenzunahme im Vergleich zur Stoffmengen Zunahme kleiner aus. Eine quantitative Aussage über die aufgenommene Menge an Sauerstoff kann aufgrund des unbestimmten Sauerstoffgehalts der Probe nicht getroffen werden. Jedoch festigt die qualitative Interpretation der TGA-Kurve die Hypothese, dass die Propan-Oxidation an den TiCr(Ce)-Katalysatoren nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus verläuft. Weiterhin wurde aus der Messung ersichtlich, dass kein Rußabbbrand erfolgte. Der geringe Massenverlust von 1,0 gew.% ab 600 °C war in beiden Kurven ersichtlich, weshalb sich die Ablagerung von Ruß unter Reaktionsbedingungen ausschließen ließ.

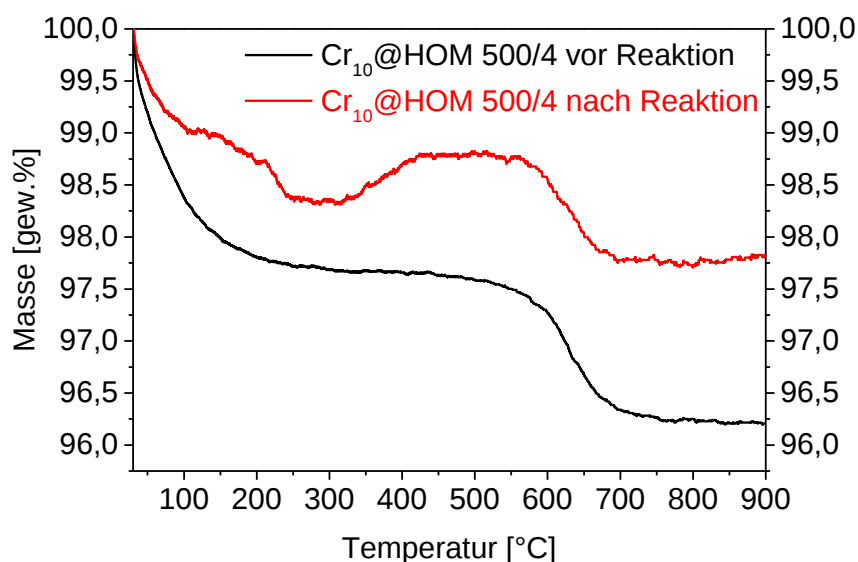


Abb. 2-42: TGA-Messungen von Cr₁₀@HOM 500/4 unter synthetischer Luft vor der Reaktion und nach 48 h Reaktion. Die Einwaagen betrugen 8,948 mg (vor Reaktion) und 4,116 mg (nach Reaktion).

Damit war der Aktivitätsverlust allein auf die Verarmung des Katalysators an Gittersauerstoff zurückzuführen, die reversibel ablief. Dieser Aspekt bewies, dass die Reaktion nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ablief und war ein wichtiger Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Propan-Oxidation am TiCr-System ^[116].

2.3 Aufklärung der Selektivität der Propan-Oxidation mittels Diffuser Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS)

Bisher wurde der Zusammenhang zwischen Aktivität und Mikrostruktur der Katalysatoren untersucht sowie ihre Zusammensetzung optimiert. Nun soll auf die Selektivität der Oxidation von Propan und CO eingegangen und geklärt werden, warum die TiCr-Katalysatoren völlig selektiv Propan umsetzten, wohingegen CO nicht oxidiert wurde. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Entweder ist die Adsorption von CO inhibiert oder die Adsorption von Propan ist stark bevorzugt. Auch können die gebildeten Zwischenstufen der beiden Gase unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. An dieser Stelle muss noch geklärt werden, ob es sich dabei um eine kompetitive Oxidation zwischen Propan und CO handelt. Dazu wurde der Propan-Umsatz in Abwesenheit von CO und der CO-Umsatz in Abwesenheit von Propan untersucht. Die beiden Temperatur-Umsatz-Kurven sind in Abb. 2-43 dargestellt. Demnach wurden an Cr₁₀@HOM 500/4 ohne CO im Gasstrom 86 % Propan bei 375 °C umgesetzt, mit CO waren es 82 % (siehe Abb. 2-17). Der CO-Umsatz ohne Propan in der Gasmischung stieg hingegen von 0 auf 16 %. Folglich handelte es sich um eine kompetitive Oxidation zwischen Propan und CO, wobei die Propan-Oxidation stark bevorzugt war.

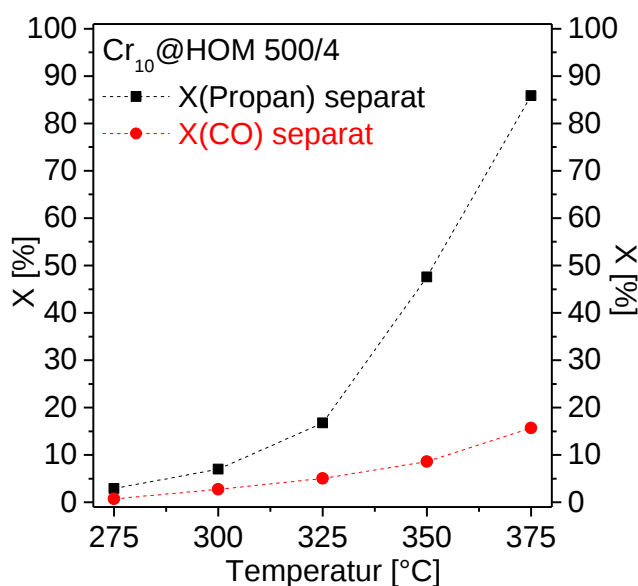


Abb. 2-43: Temperatur-Umsatz-Kurve von Cr₁₀@HOM 500/4 für die Oxidation von Propan und CO. Der Propan-Umsatz wurde in Abwesenheit von CO, der CO-Umsatz in Abwesenheit von Propan bestimmt.

Dieser Sachverhalt sollte nun mittels oberflächensensitiver Methoden untersucht und so der Mechanismus der Selektivität aufgeklärt werden. Die Methode der Wahl war die Diffuse Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS), mit der sich Adsorbate an der Oberfläche von Festkörpern sowie wichtige Intermediate und Produkte identifizieren lassen. Aus dem beobachteten Reaktionsnetzwerk können im weiteren Verlauf Reaktionsmechanismen abgeleitet werden, mit denen sich Schlüsse über die gebildeten Produkte und deren Ablauf ziehen lassen. Folglich wurde die Bildung von Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche mit drei unterschiedlichen Gasmischungen untersucht: 2,0 vol.% Propan in N_2 , 10,9 vol.% CO in N_2 sowie das Gemisch beider Gase (Propan+CO) in N_2 . Ebenso erfolgte die Aufnahme der drei Spektren in Anwesenheit von O_2 (10,0 vol.%), was den Reaktionsbedingungen im Gasphasenreaktor näher kommt. Die Messungen wurden bei diskreten Temperaturen im Bereich von 35-375 °C aufgenommen. Der qualitative Vergleich der Spektren bot eine schnelle Methode zur Auffindung der Unterschiede wie auch der Gemeinsamkeiten zwischen den Wechselwirkungen der verschiedenen Gase mit der Katalysatoroberfläche. Hopkalit, ein kommerzieller, aus Mangan- und Kupferoxiden ($CuMnO_x$) bestehender CO-Oxidationskatalysator wurde als Referenz verwendet. Typisch für DRIFT-Spektren sind $-\log R$ Auftragungen, wobei „R“ für Reflexion steht. Diese setzt sich aus den reflektierten Anteilen der IR-Strahlung mehrerer Spektren, hier als „r“ bezeichnet, zusammen. Um nicht relevante Informationen, wie die Reflexion der Katalysatoroberfläche sowie Bestandteile der Luft zu eliminieren, werden die Spektren so dividiert, dass nur die Banden, die durch die Wechselwirkung der Gase mit dem Katalysator zustande kommen, sichtbar bleiben. Um den Hintergrund des Katalysators („Hop“ = Hopkalit) im Spektrum zu eliminieren, wurde das Propan- und CO-Spektrum durch ein reines N_2 -Spektrum dividiert. Es blieben nur die Adsorbate und die Gase innerhalb der Messzelle im Spektrum übrig. Die Gase, die außerhalb der Messzelle detektiert wurden, in diesem Fall hauptsächlich CO_2 und H_2O , werden damit ebenso eliminiert. Um nun die Gasbestandteile innerhalb der Zelle zu eliminieren, wurden die gleichen Spektren wie gerade beschrieben mit dem Inertmaterial KBr vermessen, welches mit Propan und CO nicht reagiert. Folglich blieben nur die Banden der Adsorbate auf Hopkalit und die entstandenen Intermediate bzw. Produkte im Spektrum erhalten. Analog wurde mit Propan und Propan+CO verfahren. Da immer die Spektren miteinander verrechnet wurden, die bei gleicher Temperatur aufgenommen wurden, werden auch Störfaktoren wie die Änderung der Emissivität der Festkörper eliminiert. Gleichung 18 und Abb. 2-44 verdeutlichen die mathematische Ausführung der Berechnung der Reflexion R. Durch die negativ logarithmische Auftragung von R zeigen die entstandenen Banden der Adsorbate und Produkte nach oben, wobei diejenigen fehlender oder verbrauchter Spezies nach unten zeigen.

$$-\log R = -\log \left(\frac{r(\text{Hop} - \text{CO} \cdot \text{N}_2) / r(\text{Hop} - \text{N}_2)}{r(\text{KBr} - \text{CO} \cdot \text{N}_2) / r(\text{KBr} - \text{N}_2)} \right) \quad (\text{Gl. 18})$$

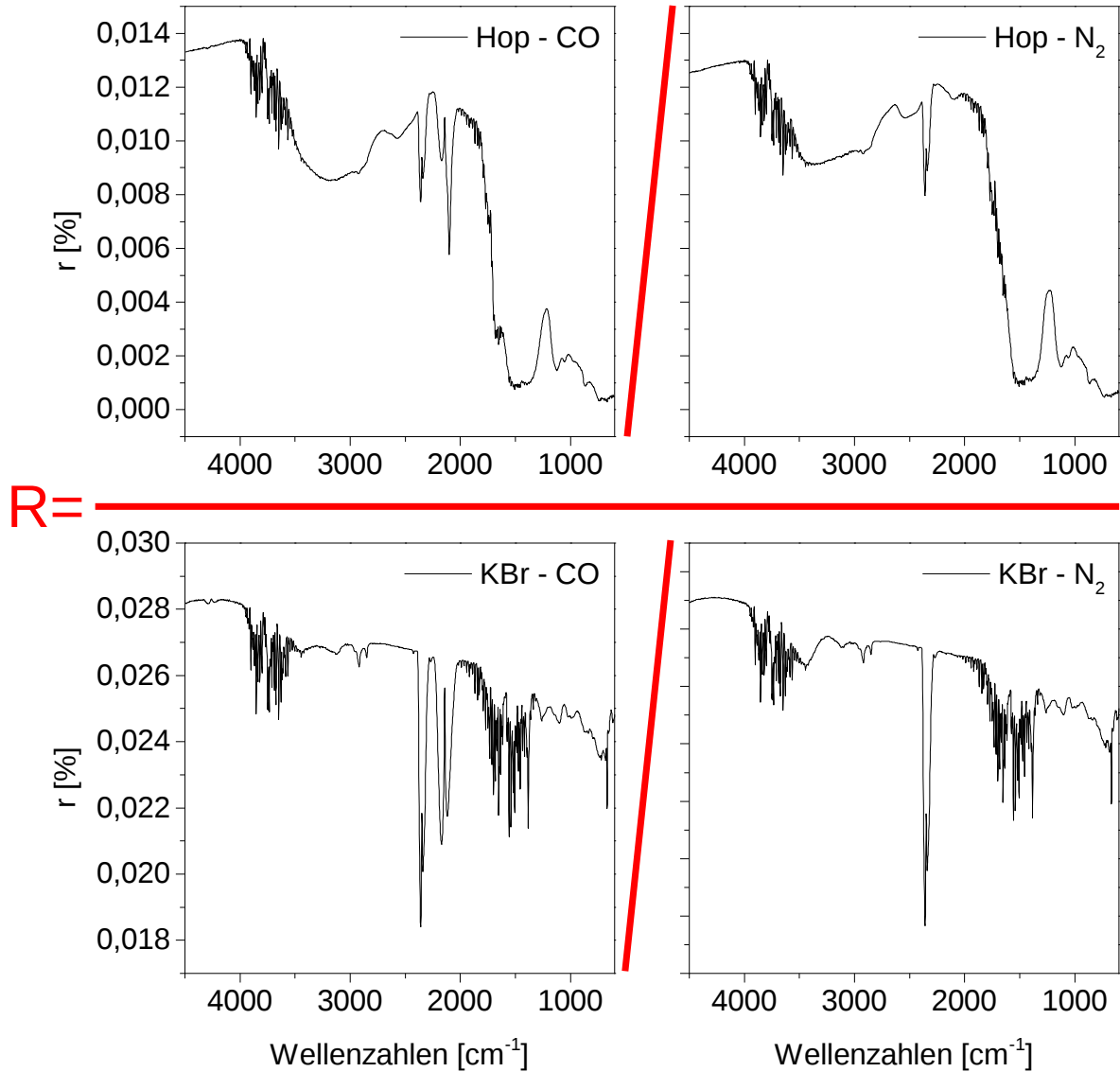


Abb. 2-44: Graphische Veranschaulichung der Berechnung der Reflexion R. Die roten Striche (/ und -) stehen für die Division der Spektren. Es wird der Quotient der beiden Spektren von Hopkalit (Hop) gebildet (/) und auf gleiche Weise der der beiden Spektren von KBr (/). Anschließend werden die Ergebnisse dieser Divisionen nochmals dividiert (-). Die Messungen fanden jeweils bei 35 °C statt.

In Abb. 2-45 sind die unterschiedlichen Oberflächenspezies dargestellt, die durch die Reaktion von Propan oder CO mit der Oberfläche von Metalloxiden entstehen können. Diese reichen von Carbonaten über Formiate bis zu den Carboxylaten. Auch die Koordination spielt eine wichtige Rolle, die sich in Monodentat, Bidentat oder verbrückende Spezies unterscheiden lässt. Die unterschiedlichen Intermediate können anhand der IR-Spektroskopie unterschieden werden und liefern wichtige Informationen bezüglich des Reaktionsverlaufs.

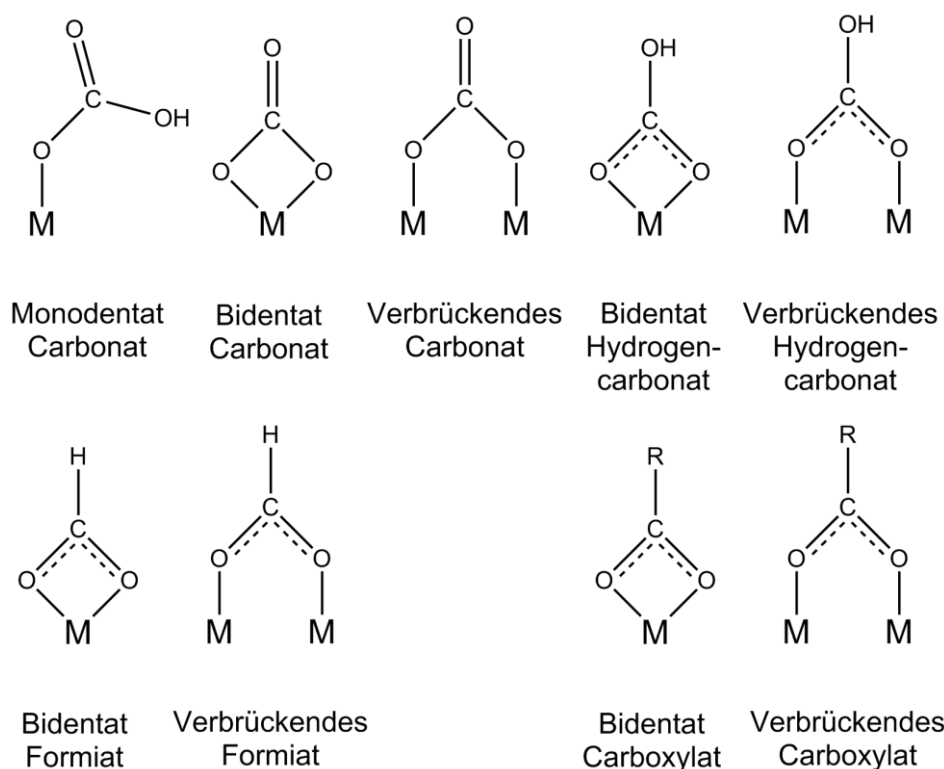


Abb. 2-45: Spezies, die durch die Adsorption von Propan oder CO an einer Metalloxid-Oberfläche entstehen können ^[117-120].

2.3.1 Hopkalit (CuMnO_x)

Der CO-Oxidationskatalysator Hopkalit wurde als Referenz verwendet, um die Unterschiede zu den TiCr-Katalysatoren zu verdeutlichen. Dieser besaß die umgekehrte Selektivität in Bezug auf Propan und CO wie die TiCr-Oxide. Abb. 2-46 verdeutlicht die temperaturabhängige Aktivität und Selektivität für die Oxidation von Propan und CO. Darin ist zu sehen, dass Hopkalit CO bereits ab 100 °C unter den hier verwendeten Bedingungen umsetzte. Bei 225 °C war bereits voller CO-Umsatz erreicht, wohingegen Propan erst ab 300 °C umgesetzt wurde. Bei 375 °C fand ein Propan-Umsatz von 40 % statt, was einer Selektivität von 28 % entsprach. Damit oxidierte Hopkalit bis 300 °C völlig selektiv CO und eignete sich gut als Referenz zu den TiCr-Katalysatoren.

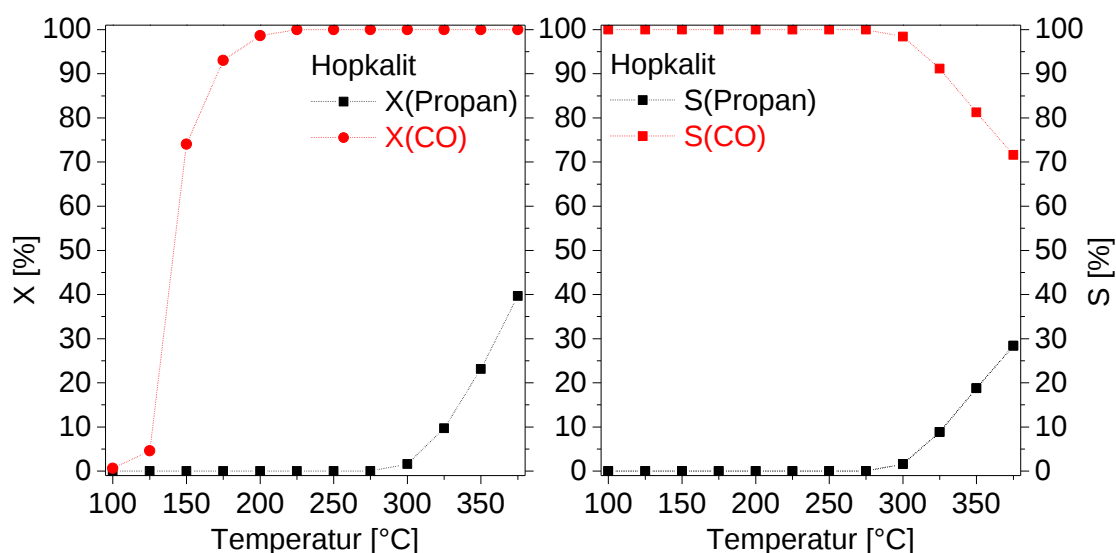


Abb. 2-46: Temperatur-Umsatz und Temperatur-Selektivitäts-Kurve von Hopkalit für die Oxidation von Propan und CO.

2.3.1.1 Messungen ohne molekularen Sauerstoff

Zur besseren Übersicht wurden die aufgenommenen $-\log R$ Spektren auf den Wellenzahlenbereich von $3500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ eingegrenzt, da hier die relevanten Unterschiede zu sehen waren. Die Banden um 3600 cm^{-1} sind den Schwingungen der OH-Gruppen des Festkörpers zuzuordnen und wurden aufgrund ihrer Komplexität und ihrer geringen Relevanz für diese Untersuchungen nicht näher behandelt. Zahlreiche Arbeiten beschreiben diese Banden bereits ausführlich in ihren FT-IR-Untersuchungen ^[121-124], sodass hier nur der für

Propan und CO relevante Bereich von 3500-1000 cm^{-1} dargestellt wird. Die aufgenommenen Spektren zeigten bei 2350 cm^{-1} stets Banden von gasförmigem CO_2 ^[33], die durch Schwankungen der Konzentration außerhalb der Zelle zustande kamen.

Die sauerstofffreien Bedingungen ermöglichten die Aufnahme von Spektren, bei denen auch oxidationsempfindliche Adsorbate sichtbar wurden. Zwar waren dies andere Bedingungen als während der Reaktion im Gasphasenströmungsreaktor herrschten, aber die Erkenntnisse über Intermediate und Zwischenprodukte, die nicht direkt weiteroxidiert werden, lieferten einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktionen. Somit wurden zunächst alle Messungen unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt.

Abb. 2-47 zeigt die DRIFT-Spektren von Hopkalit mit CO bei diskreten Temperaturen im Bereich von 35-375 °C. Darin ist zu erkennen, dass sich bereits bei 35 °C bei 2100 cm^{-1} eine schmale Bande bildete, die bis 200 °C erhalten blieb. Auch war bis 200 °C eine breite Bande bei 1678 cm^{-1} zu erkennen. Ab 200 °C entstanden zwei neue Banden bei 1281 und 1585 cm^{-1} . Auf die Spezies, die diesen Banden zugeordnet werden können, wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels eingegangen. An dieser Stelle soll zunächst die temperaturabhängige Veränderung der Spektren behandelt werden. Damit war zu erkennen, dass bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmte CO-Spezies entstanden, die durch Temperaturerhöhung weiter reagierten.

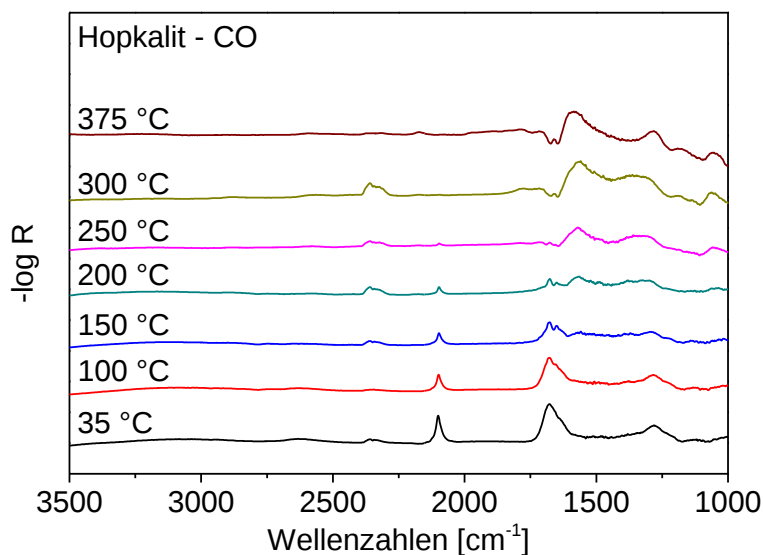


Abb. 2-47: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Analog dazu sind in Abb. 2-48 die DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan dargestellt. Hier ließen sich keine Banden der Intermediate von Propan erkennen. Lediglich bei 35 °C war

eine kleine Bande bei 1709 cm^{-1} zu beobachten. Obwohl Propan ab 300 °C an Hopkalit umgesetzt wurde (siehe Abb. 2-46), entstanden unter diesen Bedingungen keine nachweisbaren Adsorbate dieses Gases an der Katalysatoroberfläche. Folglich bildete Propan unter diesen Bedingungen keine ersichtlichen Intermediate an Hopkalit, wie es bei CO der Fall war. Hopkalit mit Propan+CO (siehe Abb. 2-49) zeigte dementsprechend sehr ähnliche Banden wie die Spektren mit CO.

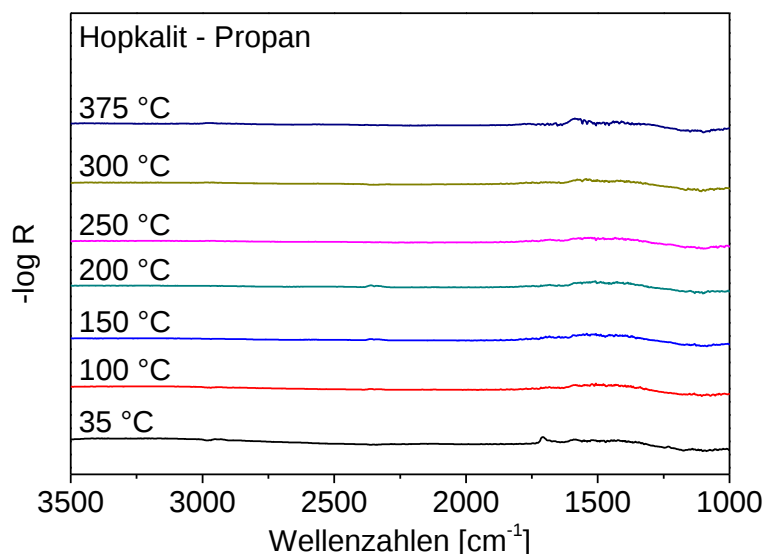


Abb. 2-48: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.

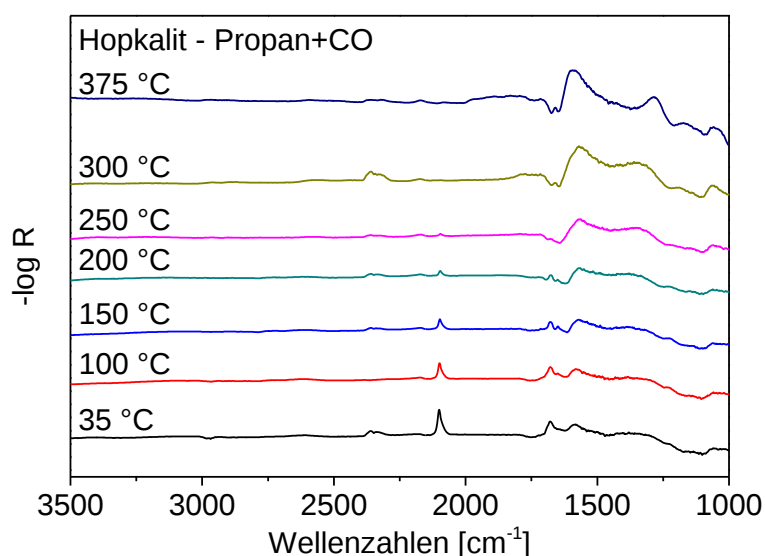


Abb. 2-49: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Spektren in Abb. 2-47 bis Abb. 2-49 zeigen zwar temperaturabhängige Veränderungen der Banden innerhalb einer Gaszusammensetzung, aber die direkten Unterschiede zwischen den Gasmischungen sind auf diese Weise nur schwer erkennbar. Aus diesem Grund wurden die drei Spektren der verschiedenen Gasmischungen Propan, CO und Propan+CO zusammen aufgetragen, wobei nur die zwei wichtigsten Temperaturstufen berücksichtigt wurden. Abb. 2-50 zeigt den direkten qualitativen Vergleich der Spektren bei 35 und 375 °C. Damit wurden zwei Temperaturen gewählt, die einerseits Adsorbate bei milden Bedingungen, andererseits bei Reaktionsbedingungen zeigen.

In Abb. 2-50 (a) wird ersichtlich, dass bei 35 °C im CO- wie auch im Propan+CO-Spektrum eine schmale Bande bei 2100 cm^{-1} zu sehen war. Diese ist typisch für linear adsorbiertes CO (CO_{ads}) ^[122;124-127]. Da es sich bei Hopkalit um ein Gemisch aus unterschiedlichen Cu- und Mn-Oxiden handelt, kann CO an verschiedenen Spezies adsorbieren. Dazu gehören Cu(I), Cu(II) sowie diverse Mn-Spezies. Die Bande bei 2100 cm^{-1} entsprach der Adsorption des CO-Moleküls an Cu(I) ^[123;128]. Die Banden bei 1282 und 1678 cm^{-1} im CO-Spektrum bei 35 °C deuteten auf chemisorbiertes CO hin. Ausführliche Untersuchungen zu Intermediaten von chemisorbiertem CO und CO₂ wurden von G. Busca und V. Lorenzelli durchgeführt ^[128]. Demnach entsprachen diese Banden der Bildung von unterschiedlichen Carbonat-Spezies ^[33;129-133]. Propan schien bei 35 °C kaum mit der Katalysatoroberfläche in Wechselwirkung zu treten. Lediglich eine kleine Bande war bei 1709 cm^{-1} zu erkennen. In der Literatur werden Banden in diesem Bereich der $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingung zugeordnet, was Spezies wie Aceton oder Propionaldehyd entspricht ^[63;134-136]. Eine weitere Bande wurde bei 1585 cm^{-1} beobachtet und konnte der asymmetrischen Schwingung $\nu(\text{C-O})$ von Carboxylat-Spezies zugeordnet werden ^[134;137]. Die Intensitäten dieser beiden Banden waren sehr gering und darüber hinaus waren keine weiteren Banden zu erkennen. Somit konnte gefolgert werden, dass die Adsorption von Propan an Hopkalit unter diesen Bedingungen keine wesentliche Rolle spielte. Das Spektrum von Propan+CO glich weitgehend dem des CO. Besonders die Bande bei 2100 cm^{-1} war in beiden Spektren identisch. Die Bande bei 1678 cm^{-1} wurde auch hier beobachtet, jedoch mit deutlich geringerer Intensität. Hinzu kam eine Schwingung bei 1585 cm^{-1} , die bereits im Propan-Spektrum zu sehen war. Allerdings war die Bande bei 1709 cm^{-1} hier nicht mehr sichtbar, was darauf schließen ließ, dass diese zu unterschiedlichen Propan-Spezies gehörten. Des Weiteren zeigten die Carbonat-Banden bei 1282 und 1678 cm^{-1} deutlich weniger Intensität, was im Fall des linear adsorbierten CO bei 2100 cm^{-1} nicht zutraf.

Bei 375 °C (siehe Abb. 2-50 (b)) wiesen alle drei Spektren eine Bande bei 1585 cm^{-1} und somit Spezies von chemisorbiertem CO oder Carboxylat auf. Im Propan-Spektrum war diese kaum sichtbar, dafür sehr deutlich in den beiden übrigen Spektren. Die Spektren von CO und

Propan+CO glichen sich stark und zeigten Banden bei 1281 und 1585 cm^{-1} , die Carbonaten zuzuordnen waren [33;128;138]. Darüber hinaus war eine schwache Bande bei 2173 cm^{-1} zu erkennen, die linear adsorbiertem CO an Mn(II)-Ionen zugeordnet werden konnte [124;139]. Scheinbar änderte sich das Adsorptionsverhalten des CO mit der Temperatur. Die zuerst an Cu(I) adsorbierten CO-Moleküle koordinierten bei Temperaturen ab 200 °C an Mn(II) (siehe Abb. 2-50). Zwar war diese Bande sehr klein und damit der Effekt gering, aber diese Beobachtung lieferte den Beweis, dass Hopkalit zwei unterschiedliche Adsorptionsstellen für CO bot. H. Wan *et al.* machten sehr ähnliche Beobachtungen mit ihren Untersuchungen zu NO und CO an CuO, welches auf Mn_2O_3 -modifiziertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgert war [127]. Insgesamt traten die gleichen CO-Spezies in den Spektren von CO und Propan+CO auf, unabhängig davon, ob Propan anwesend war oder nicht. Damit wurde veranschaulicht, dass Propan die Adsorptionsvorgänge von CO nicht beeinflusste und auch selbst kaum mit der Katalysatoroberfläche interagierte.

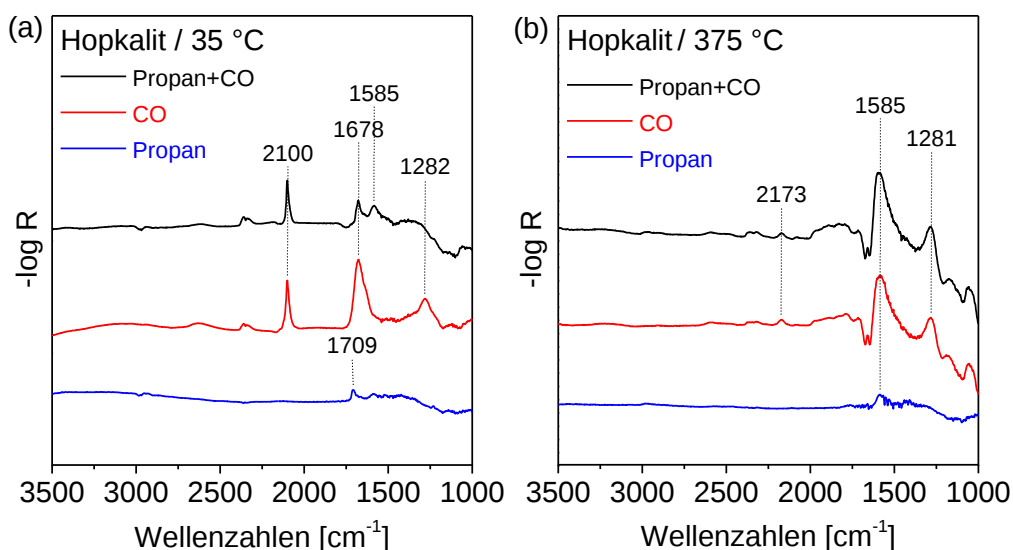


Abb. 2-50: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N_2 bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

Folglich konnte die Selektivität von Hopkalit für CO damit erklärt werden, dass dieses bei milden Bedingungen linear adsorbierte und bei höheren Temperaturen zu Carbonaten umgewandelt wurde. Da dies in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff geschah, müssen die Carbonate mit dem Sauerstoff des Festkörpers reagiert haben. Propan hingegen zeigte über den gesamten Temperaturbereich kaum Wechselwirkungen mit dem Katalysator, obwohl die Aktivitätsmessung die Umsetzung ab 300 °C verdeutlichte. Dies konnte daran liegen, dass diese Messungen ohne molekularen Sauerstoff statt fanden und Intermediate

von Propan erst in Anwesenheit von O_2 sichtbar werden. Somit sei noch zu untersuchen, wie CO und Propan in Anwesenheit von O_2 adsorbieren.

2.3.1.2 Messungen mit molekularem Sauerstoff

Um den Bedingungen der Aktivitätsmessung näher zu kommen, wurden DRIFT-Spektren mit O_2 im Gasstrom aufgenommen. Damit glich die Zusammensetzung des Gasgemisches bis auf CO_2 der in den Aktivitätsmessungen. CO_2 wurde zur Vereinfachung der Spektren nicht in Betracht gezogen. Zunächst sollte die Temperaturabhängigkeit der Spektren betrachtet werden. In Abb. 2-51 sind die Spektren von Hopkalit mit $CO+O_2$ aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass alle Spektren Carbonat-Banden im Bereich um 1400 cm^{-1} und Banden von gasförmigem CO_2 bei 2350 cm^{-1} zeigten. Bei 35 °C war CO_{ads} (2100 cm^{-1}) zu erkennen, welches bei 100 °C keine Bande mehr aufwies. Somit ließ sich die Oxidation von CO bereits bei 35 °C beobachten, wobei die Banden bis 375 °C weitgehend unverändert blieben.

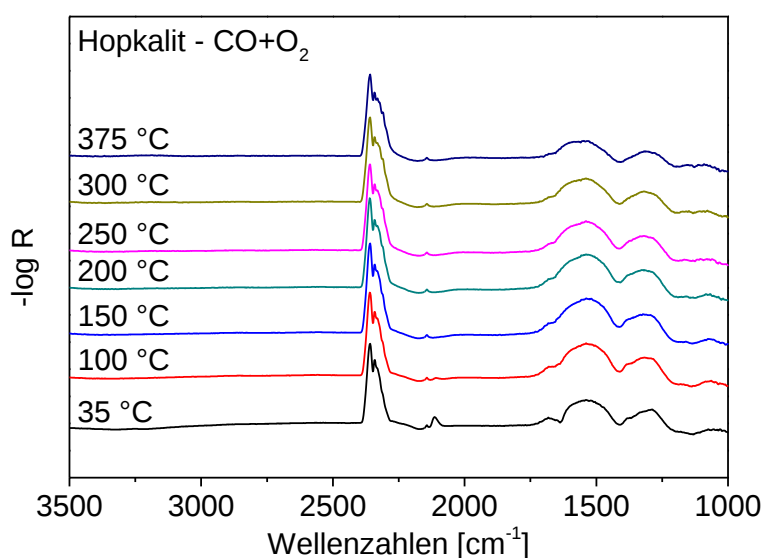


Abb. 2-51: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit $CO+O_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Propan+ O_2 zeigte unterhalb von 250 °C keine signifikanten Banden (siehe Abb. 2-52). Lediglich bei 1585 cm^{-1} war ein schwaches Signal zu beobachten, welches den Carbonat- oder Carboxylat-Spezies zuzuordnen war. Ab 250 °C wurde gasförmiges CO_2 sichtbar, was für die Totaloxidation von Propan sprach und die Beobachtungen bei der Aktivitätsmessung

untermauerte. Adsorbate und Zwischenstufen des Propanes konnten hierbei nicht beobachtet werden.

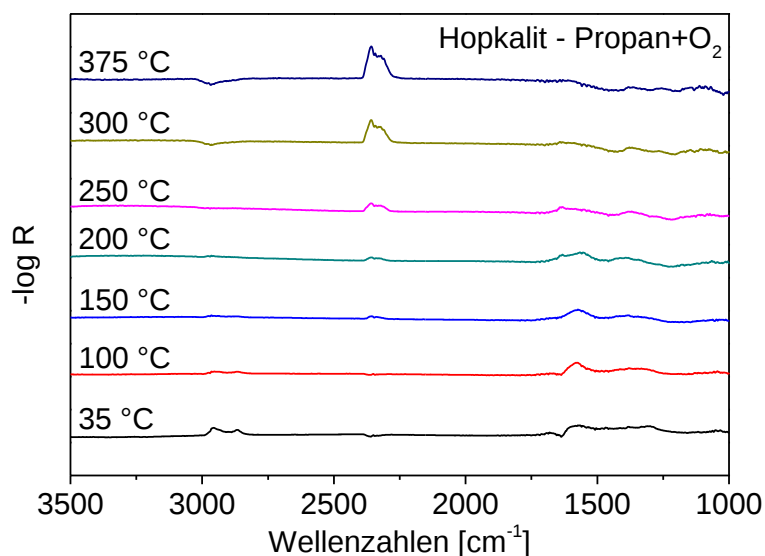


Abb. 2-52: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Spektren von Propan+CO+O₂ sind in Abb. 2-53 dargestellt und zeigten weitgehend die Banden der CO+O₂-Spektren. Dabei nahm die Intensität der Carbonat-Banden bei 1290 und 1540 cm⁻¹ zu höheren Temperaturen hin ab. Die CO₂-Banden sind auch hier bereits ab 35 °C zu sehen, die die Oxidation von CO ersichtlich machten.

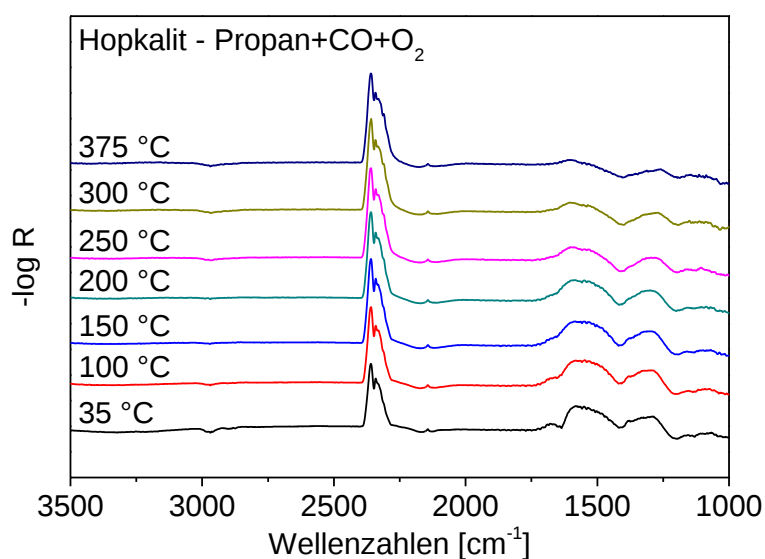


Abb. 2-53: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan+CO+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

In Abb. 2-54 (a) sind die DRIFT-Spektren von Hopkalit mit den drei verschiedenen Gaszusammensetzungen $\text{CO}+\text{O}_2$, $\text{Propan}+\text{O}_2$ und $\text{Propan}+\text{CO}+\text{O}_2$ bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen. Im Fall des CO bildete sich eine Bande bei 2114 cm^{-1} , die bereits ohne O_2 zu sehen war. Sie ist dem linear adsorbierten CO_{ads} zuzuordnen. Ebenso sind Banden von Carbonaten bei 1290 und 1539 cm^{-1} zu erkennen. Somit fand bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ unter O_2 die Bildung beider Spezies, CO_{ads} wie auch Carbonaten statt. Des Weiteren wurden bei 2350 cm^{-1} Banden von gasförmigem CO_2 beobachtet, was die Umwandlung von CO zu CO_2 dokumentierte. Folgernd konnte gesagt werden, dass unter sauerstoffhaltigen Bedingungen bereits bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ CO_{ads} in Carbonate und schließlich zu CO_2 umgewandelt wurde. Propan bildete unter diesen Bedingungen sehr schwache Banden um 1500 und 2900 cm^{-1} , wobei letztgenannte typisch für $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen sind ^[134;140;141]. Die Banden um 1500 cm^{-1} waren sehr schwach, glichen aber denen der Carbonate. Darunter können sich die $\delta(\text{C-H})$ -Deformationsschwingungen befinden, die typischerweise zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} liegen ^[134;141;142]. Banden von gasförmigem CO_2 wurden bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet, folglich fand auch hier keine Totaloxidation von Propan statt. Dies deutete darauf hin, dass Propan an Hopkalit koordinierte, jedoch ohne daran umgewandelt zu werden. Das Spektrum von $\text{Propan}+\text{CO}+\text{O}_2$ glich weitestgehend dem des von $\text{CO}+\text{O}_2$, wobei kein CO_{ads} sichtbar war. Neben den Banden der Carbonate (1290 und 1539 cm^{-1}) wurden negative Signale um 2150 cm^{-1} gemessen, die das verbrauchte CO widerspiegeln. Zusammen mit den CO_2 -Banden bei 2350 cm^{-1} wurde so die Oxidation des CO veranschaulicht.

Bei $375\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 2-54 (b)) waren im $\text{CO}+\text{O}_2$ -Spektrum wieder negative Banden von CO bei 2150 cm^{-1} zu erkennen. Des Weiteren wurden Carbonate sowie gasförmiges CO_2 detektiert, was auf die ablaufende CO -Oxidation schließen ließ. $\text{Propan}+\text{O}_2$ wies negative Banden im Bereich um 2900 cm^{-1} auf, was ein Beweis für verbrauchtes Propan war. Hier konnten die Banden von CO_2 erfasst und so die Oxidation von Propan zu CO_2 nachgewiesen werden. Wie in Abb. 2-52 ersichtlich, konnten signifikante CO_2 -Banden erst ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden, was sich mit der Aktivitätsmessung in Abb. 2-46 deckte. Das Spektrum von $\text{Propan}+\text{CO}+\text{O}_2$ entsprach weitestgehend dem des $\text{CO}+\text{O}_2$, wobei die Carbonat-Banden weniger Intensität zeigten und auch hier negative Banden von Propan beobachtet wurden.

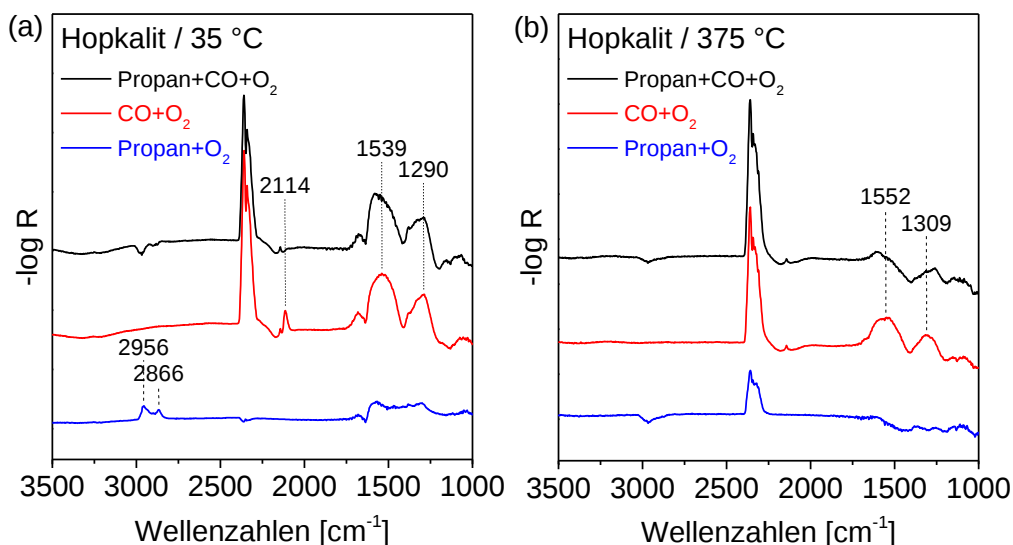


Abb. 2-54: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan+O₂, CO+O₂ und Propan+CO+O₂ in N₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

Auf diese Weise konnte der Reaktionsverlauf der CO-Oxidation an Hopkalit spektroskopisch nachverfolgt werden. Bei 35 °C bildeten sich CO_{ads} sowie bereits Carbonate dieser Spezies. Die Temperaturerhöhung auf 100 °C veränderte das Spektrum in der Hinsicht, dass kein CO_{ads} mehr sichtbar war. Da auch in diesem Temperaturbereich die Umsetzung des CO zu CO₂ bei den Aktivitätsmessungen beobachtet wurde, konnte gefolgert werden, dass CO direkt zu den Carbonaten reagierte. Da die Carbonate auch ohne O₂ an Hopkalit entstanden (siehe Abb. 2-50), spielte der Sauerstoff hauptsächlich bei der Weiteroxidation zu CO₂ eine entscheidende Rolle. Propan hingegen zeigte keine Zwischenstufen bei der Oxidation sondern nur das Endprodukt CO₂. Der Vergleich der drei Spektren ließ auf die bereits beobachtete CO-Selektivität schließen, die ab 300 °C abnahm. Auf diese Weise konnten die Beobachtungen der Aktivitäts- und der DRIFTS-Messungen in einen direkten Zusammenhang gebracht werden. Auch die Zündtemperaturen der Oxidationen konnten mit dieser Methode beobachtet werden. Des Weiteren ließ sich der Reaktionsweg des CO nachverfolgen und die Selektivität der CO-Oxidation am Referenzkatalysator erklären. Die einfache Bildung von CO_{ads} und Carbonaten war hauptsächlich für die hohe CO-Selektivität des Hopkalits verantwortlich.

2.3.2 TiCrO_x

Wie bereits am Referenzkatalysator Hopkalit demonstriert, sollte nun die Selektivität des TiCr-Systems geklärt und in diesem Fall der Reaktionsweg von Propan nachverfolgt werden. Hierzu wurde der Katalysator $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$, der in diesem Kapitel zur Vereinfachung mit TiCrO_x bezeichnet wird, auf gleiche Weise wie Hopkalit vermessen. Da TiCrO_x 100 % selektiv Propan umsetzte, eignete er sich besonders für die Untersuchungen zur Selektivität. Zu dem Hintergrundspektrum von TiCrO_x ist zu sagen, dass sich die Grundlinie und somit die Reflexion durch Einleiten der Reaktionsgase Propan und CO änderte, was in Abb. 2-55 verdeutlicht ist. Gerade bei 375 °C zeigte sich eine signifikante Erhöhung der Reflexion bei Anwesenheit der Reaktionsgase. Dieser Effekt kann diverse Gründe haben, wobei die temperaturabhängige Emissivität sicherlich eine größere Rolle spielt. Da nur Spektren gleicher Temperatur für die $-\log R$ -Auftragung miteinander verrechnet wurden, hob sich dieser Effekt jedoch auf. Das Einleiten von synthetischer Luft bei 375 °C nach der Adsorption von Propan und CO führte dazu, dass die Spektren den N_2 -Spektren glichen und somit wieder in den Ursprungszustand versetzt wurden.

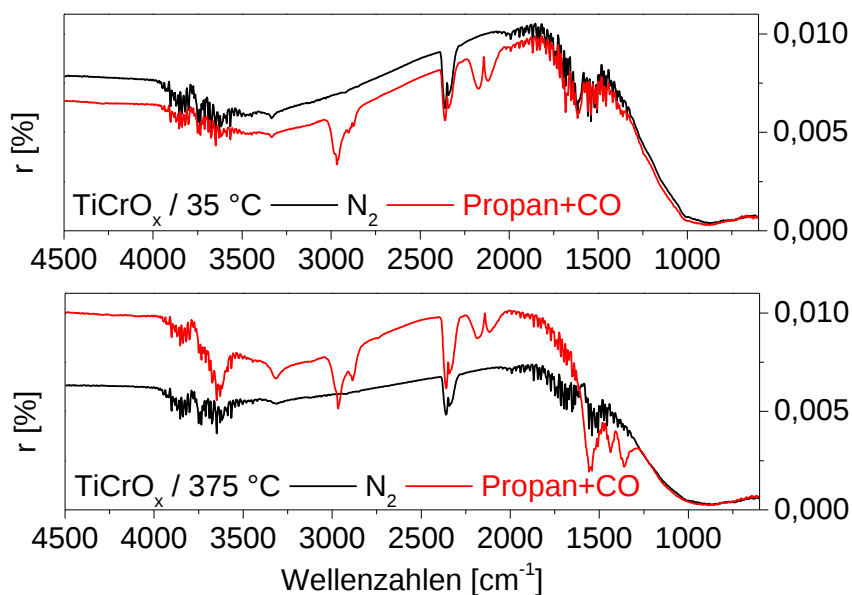


Abb. 2-55: Hintergrundspektren von TiCrO_x bei 35 °C (oben) und 375 °C (unten), jeweils mit und ohne Reaktionsgase.

2.3.2.1 Messungen ohne molekularen Sauerstoff

Zunächst wurden die Spektren in Abwesenheit von O_2 aufgezeichnet, um oxidationsempfindliche Adsorbate beobachten zu können. In Abb. 2-56 sind die Spektren von $TiCrO_x$ mit CO dargestellt. Darin zeigten sich bis 200 °C keine Adsorbate von CO auf der Katalysatoroberfläche. Erst ab 250 °C wurden drei schmale Banden bei 1220, 1420 und 2190 cm^{-1} detektiert, die zu höheren Temperaturen hin wieder verschwanden. Darüber hinaus wurden breite Banden bei 1350 und 1560 cm^{-1} beobachtet, die bei 300 und 375 °C schmaler wurden. Zusätzlich entstanden bei diesen Temperaturen zwei signifikante Banden bei 2880 und 2960 cm^{-1} .

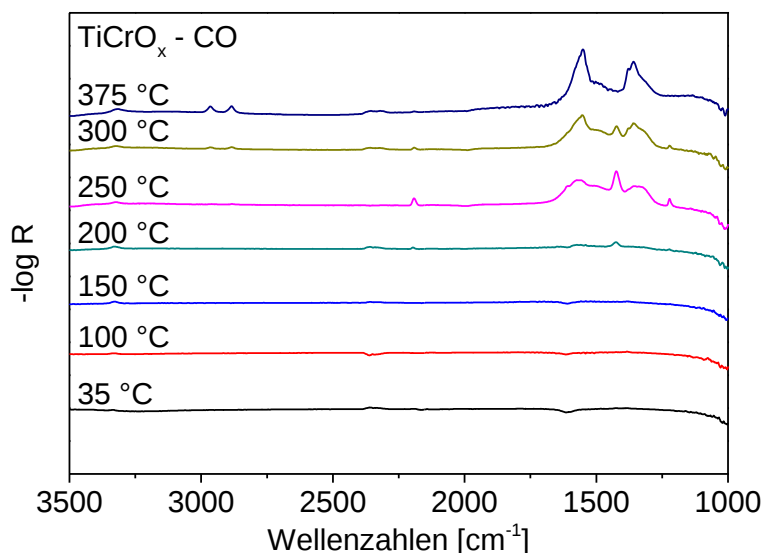


Abb. 2-56: DRIFT-Spektren von $TiCrO_x$ mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Bande um 2190 cm^{-1} bei 250 °C lag im Bereich von gasförmigem CO, war jedoch zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Diese Blauverschiebung bedeutet, dass die CO-Bindung verkürzt und damit gestärkt wurde. Im Vergleich zu Hopkalit, an dem die CO_{ads} -Bande bei 2100 cm^{-1} detektiert wurde, zeigte dies einen gegenläufigen Trend. Dieser kann auf die Coulombschen Wechselwirkungen zwischen CO und unvollständig koordinierten Kationen zurückgeführt werden ^[143;144]. Durch die positive Ladung der Kationen wird ein Coulombsches Feld induziert, welches sich auf das CO-Molekül auswirkt. Dies kann anhand der mesomeren Grenzformeln von CO erklärt werden, die in Abb. 2-57 dargestellt sind ^[57]. CO ist nicht völlig unpolar und besitzt ein sehr kleines Dipolmoment von 0,12 D ^[16]. Kommt das gasförmige CO-Molekül in die Nähe des positiv geladenen Kations, so wird von den drei mesomeren Grenzformeln die linke bevorzugt. Bei dieser liegt die negative Ladung am C-

Atom, über welches das Molekül üblicherweise koordiniert, und die positive Ladung am O-Atom ^[145]. Mit dieser Ladungsverteilung geht eine Dreifachbindung einher, die kürzer ist als die Bindungen der beiden anderen Grenzformeln. Somit muss bei der Koordination des CO-Moleküls an ein positiv geladenes, koordinativ ungesättigtes Kation eine Verstärkung der C-O-Bindung induziert und damit eine Verkürzung der Bindungslänge hervorgerufen werden. Zu klären sei noch, ob CO in diesem Fall an Ti(IV) oder Cr(III) koordinierte. C. L. Angell *et al.* untersuchten verschiedene kationenausgetauschte X- und Y-Zeolithe mit dem Ergebnis, dass schwere Übergangsmetalle CO_{ads}-Frequenzen von 2200 cm⁻¹ zeigen, wobei leichtere Alkali- und Erdalkalimetalle Frequenzen unterhalb 2200 cm⁻¹ aufweisen. Ein guter Zusammenhang konnte zwischen der Feldstärke der zweiwertigen Kationen und der Blauverschiebung ermittelt werden. Mit steigender Feldstärke, die von den Goldschmidt-Radien abhängig war, nahm die Blauverschiebung zu ^[146]. So ist zu erwarten, dass eine höhere Wertigkeit der Kationen eine stärkere Verschiebung zu höheren Wellenzahlen bewirkt. D. Scarano *et al.* ermittelten für die Adsorption von CO an Cr(III)-Zentren Wellenzahlen von 2179-2185 cm⁻¹, abhängig vom Belegungsgrad ^[147]. E. Garrone *et al.* beobachteten die CO-Adsorption an TiO₂ Anatas bei etwa 2190 cm⁻¹, wobei die Frequenz von der Vorbehandlung des Festkörpers abhing ^[148]. Die Vergleiche mit der Literatur sprechen für die Koordination des CO-Moleküls bei 250 °C an Ti(IV)-Zentren. Um dies eindeutig zu klären, müssen weitere Messungen, speziell an Cr₂O₃ und TiO₂ durchgeführt werden. Dies wurde im weiteren Verlauf angegangen und ist in Kapitel 2.3.5 beschrieben. Dass die Bande erst bei 250 °C erschien, könnte damit zusammenhängen, dass erst bei diesen Temperaturen die Koordinationsstellen frei wurden. Dies würde die Abspaltung von Oberflächenspezies wie O_{ads} implizieren, was in weiteren Versuchen geklärt werden müsste.

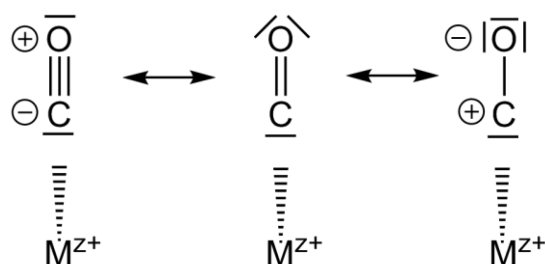


Abb. 2-57: Mesomere Grenzformeln von CO und unvollständig koordiniertes Metallkation (M^{Z+}).

Die weiteren Banden im CO-Spektrum bei 250 °C lagen bei 1220 und 1420 cm⁻¹ und konnten weiteren Carbonat-Spezies zugeordnet werden ^[74]. C. Laberty *et al.* sprachen dabei speziell

von Hydrogencarbonaten (HCO_3^-)^[143]. Die Banden bei 1350 und 1560 cm^{-1} wurden verbrückenden Carbonat zugeordnet^[128;133]. Auf die Banden bei 1350 und 1560 sowie 2880 und 2960 cm^{-1} soll im späteren Verlauf dieses Kapitels ausführlich eingegangen werden.

Die Propan-Spektren von TiCrO_x sind in Abb. 2-58 dargestellt und wiesen zwei signifikante Banden bei 1440 und 1550 cm^{-1} auf. Diese waren bereits durchgängig ab 35 °C zu erkennen. Die Spektren gleichen sich über den gesamten Temperaturbereich von 35-375 °C. Dies schien sehr ungewöhnlich zu sein und würde bedeuten, dass Propan bereits bei 35 °C Adsorbate bildet, die in gleicher Form bei höheren Temperaturen erhalten bleiben. Da dieses Verhalten bei Propan+CO (siehe Abb. 2-59) nicht auftrat, könnte hier ein Messfehler vorliegen, der beispielsweise durch zu frühes Einleiten von Propan bei dem Abkühlen nach der Vorbehandlung herrühren könnte. Dies muss durch weitere Messung verifiziert werden. Propan+CO zeigte bei 35 und 100 °C eine kleine Bande bei 1680 cm^{-1} , die ab 150 °C verschwand (siehe Abb. 2-59). Ab dieser Temperatur bildeten sich neue Banden bei 1360, 1440 und 1550 cm^{-1} , die denen in den Propan-Spektren entsprachen. Die Banden nahmen mit der Temperatur an Intensität zu, was für die vermehrte Bildung dieser Spezies sprach. Auch wurden ab 200 °C Banden bei 2880 und 2960 cm^{-1} sichtbar, analog denen im CO-Spektrum.

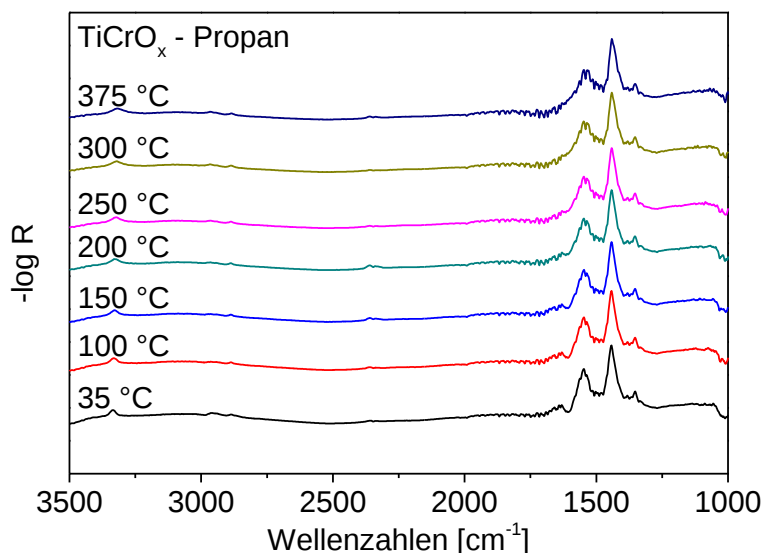


Abb. 2-58: DRIFT-Spektren von TiCrO_x mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.

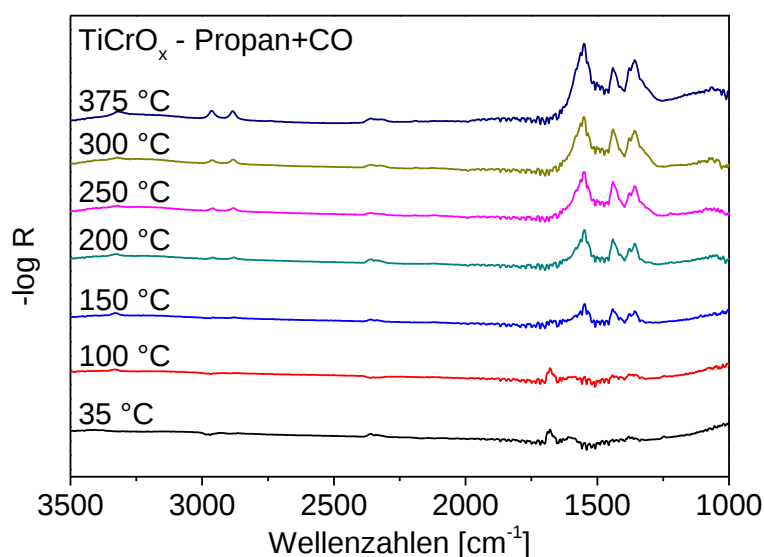


Abb. 2-59: DRIFT-Spektren von TiCrO_x mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Der Vergleich der Spektren von Propan, CO und Propan+CO bei 35 und 375 °C ist in Abb. 2-60 veranschaulicht. CO zeigte bei 35 °C keine Banden und damit auch keine ersichtlichen Adsorbate. Daraus konnte gefolgert werden, dass CO mit der TiCrO_x -Oberfläche bei dieser Temperatur kaum Wechselwirkungen einging, was im Gegensatz zum Referenzkatalysator Hopkalit stand. Propan hingegen zeigte intensive Banden bei 1444 und 1549 cm^{-1} , sowie kleinere Banden bei 1352, 1632 und 3336 cm^{-1} . Wie bereits erwähnt, ist hier fraglich, ob diese Banden bereits bei diesen Bedingungen entstanden sind und nicht durch einen Messfehler herrührten. Die ausgeprägten Banden bei 1444 und 1549 cm^{-1} wurden den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylat-Gruppe (R-COO^-) zugeordnet ^[134;149;150]. Bei 2900 cm^{-1} sind schwache Signale von $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen zu erkennen. Die Banden bei 1632 und 3336 cm^{-1} sind laut Literatur jeweils den $\delta(\text{H-O-H})$ - und $\nu(\text{O-H})$ -Schwingungen von physisorbiertem Wasser zuzuordnen ^[134;151;152]. Jedoch sind $\nu(\text{O-H})$ -Streckschwingungen üblicherweise bei 3700 cm^{-1} zu beobachten. Somit kam es zu einer Rotverschiebung dieser Bande, was für die Beeinflussung der OH-Gruppen an der Oberfläche und damit die Schwächung der O-H-Bindung durch die gebildeten Adsorbate sprach. Tatsächlich wurde diese Verschiebung immer beobachtet, wenn sichtbare Adsorbate entstanden. Propan+CO bildete bei 35 °C nur eine kleine Bande bei 1680 cm^{-1} , die der $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingung entsprach. Damit waren geringe Mengen an Aceton auf der Oberfläche entstanden, die laut Literatur an sauren Lewis-Zentren von Ti(IV) koordinierten

[134;151;153]. Folglich lag neben der bereits vermuteten Koordination von CO_{ads} an Ti(IV) bei 250 °C im CO-Spektrum auch hier ein Hinweis auf Ti(IV) als Koordinationsstelle vor.

Bei 375 °C zeigte CO signifikante Banden bei 1358 und 1551 cm^{-1} sowie bei 2885 und 2964 cm^{-1} . Beide letztgenannten Banden entsprachen jeweils den asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO}_2^-)+\delta(\text{CH})$ -Schwingungen von Formiaten (H-COO^-) und stimmten mit den beiden erstgenannten Banden dieser Spezies überein [152;154-157]. Somit waren Bidentat-Formiate durch die Reaktion von CO mit OH-Gruppen des Katalysators entstanden. Es konnte somit gezeigt werden, dass CO_{ads} mit den OH-Gruppen Hydrogencarbonate und verbrückende Carbonate sowie Bidentat-Formiate bildete. Auch zeigte sich wieder bei 3315 cm^{-1} die Rotverschiebung der OH-Gruppen. Damit war eindeutig belegt, dass CO bei Temperaturen ab 200 °C mit dem TiCrO_x -Katalysator reagierte und Oberflächenspezies bildete. Die entstandenen Formiate waren bis 375 °C stabil, konnten jedoch durch das Einleiten von synthetischer Luft bei dieser Temperatur innerhalb weniger Minuten entfernt werden. Propan wies bei 375 °C signifikante Banden bei 1441 und 1533 cm^{-1} auf. Diese konnten, wie bereits beschrieben, den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen von Carboxylat-Gruppen zugeordnet werden. Die kleine Bande bei 1352 cm^{-1} kam durch die symmetrische Streckschwingung der COO^- -Gruppe zustande und verwies zusammen mit der überlagerten Bande bei 1551 cm^{-1} auf vorhandenes Formiat hin [152]. Damit lagen auch im Spektrum von Propan Formiat-Spezies vor, die aus der Oxidation des Propans entstanden sein müssen. P. Concepción *et al.* beobachteten bei ihren FT-IR-Untersuchungen zur Adsorption von Propen an $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren sehr ähnliche Banden, die sie einem Gemisch aus Acetaten und Formiaten zuordneten [149]. Auch das Spektrum von Propan+CO bei 375 °C wies Banden von Propan- wie auch von CO-Spezies auf. Darüber hinaus sah dieses wie die Überlagerung der Spektren von Propan und CO aus. Scharfe Banden bei 2885 und 2964 cm^{-1} waren ebenso präsent wie Banden bei 1358 und 1551 cm^{-1} . Damit wurden im Gasgemisch aus Propan und CO ebenfalls Formiate gebildet, die bislang nur im CO-Spektrum ersichtlich waren. Zusätzlich entstanden aus Propan Carboxylate. Beide Spezies lagen nebeneinander vor, Formiate und Carboxylate, wobei die Carboxylate bereits ab 150 °C entstanden und die Formiate erst ab 250 °C deutlich zu erkennen waren. Folglich war die Adsorption von Propan bei niedrigeren Temperaturen der von CO bevorzugt, was sich bei höheren Temperaturen nicht erwies.

Auf diese Weise konnten bislang keine Schlussfolgerungen zur Selektivität getroffen werden. Was an Hopkalit in einfacher Weise gezeigt wurde, funktionierte im Fall des TiCrO_x -Systems nicht. Sowohl Propan als auch CO reagierten unter Ausschluss von O_2 mit dem Katalysator und bildeten entsprechende Zwischenstufen. Zwar erklärten diese Funde noch nicht die Selektivität des Katalysators, dennoch spielten sie eine wichtige Rolle für den Mechanismus

der Reaktion. In Kapitel 2.2.7 wurden Hinweise dafür gefunden, dass die Oxidation von Propan an den TiCr-Oxiden über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus ablief. Die Deaktivierung des Katalysators unter den reduzierenden Versuchsbedingungen brachte die erste Vermutung hinsichtlich dieses Mechanismus. Dies konnte durch die TGA-Messung verifiziert werden, die eine Massenzunahme der deaktivierten Probe und damit die Aufnahme von Sauerstoff aus der synthetischen Luft aufzeigte. Nun ergänzt dieses Kapitel die Hypothese dadurch, dass die Carboxylate des Propanes in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff zu beobachten waren. Folglich musste Propan mit dem Gittersauerstoff des Katalysators reagieren, um diese zu bilden. Dies untermauert nochmals den Mars-van-Krevelen-Mechanismus und liefert einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Oxidationsprozesse von Propan an den TiCrO_x -Katalysatoren. Nun muss noch geklärt werden, wie die Bildung der Adsorbate in Anwesenheit von O_2 verläuft und ob daraus die Selektivität abgeleitet werden kann.

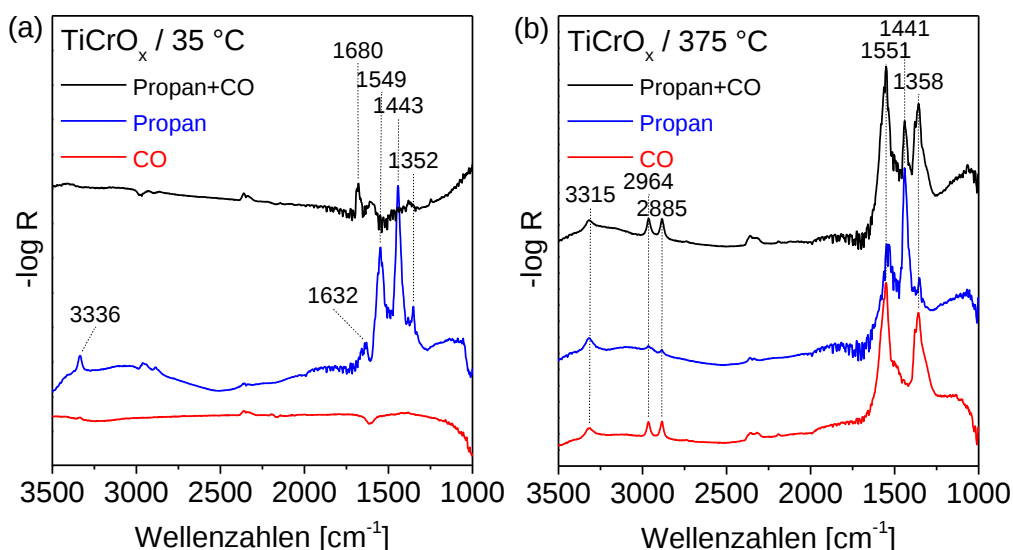


Abb. 2-60: DRIFT-Spektren von TiCrO_x mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N_2 bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

2.3.2.2 Messungen mit molekularem Sauerstoff

Die Anwesenheit von O_2 bei der Aufnahme der Spektren gibt die tatsächlichen Abläufe während der Oxidation von Propan und CO am TiCrO_x -Katalysator wieder. So waren mit $\text{CO} + \text{O}_2$ keine Adsorbate bei den unterschiedlichen Temperaturen zu erkennen, wie Abb. 2-61 ersichtlich werden lässt. Erst ab 250 °C wurden Banden von gasförmigem CO_2 sichtbar,

die mit steigender Temperatur zunahmen. Die Zwischenstufen, die bei 250 °C ohne die Zufuhr von O₂ entstanden (siehe Abb. 2-56), konnten hier nicht beobachtet werden. Damit setzte bei dieser Temperatur die CO-Oxidation ein und war ein Beleg für die Zündtemperatur dieser Reaktion. Ohne O₂ koordinierte CO vermutlich an Ti(IV)-Zentren um anschließend mit den Hydroxylgruppen des Feststoffs Hydrogencarbonate zu bilden. Mit Erhöhung der Temperatur wandelten sich diese zu Formiaten um. In Anwesenheit von O₂ waren keine dieser genannten Spezies eindeutig sichtbar. Es konnte nur die Totaloxidation zu CO₂ nachverfolgt werden. Das Zusammenspiel dieser beiden Messungen, ohne und mit molekularem Sauerstoff, ermöglichte das Nachverfolgen des Reaktionsweges bei der Oxidation von CO zu CO₂. Diese lief über völlig unterschiedliche Zwischenstufen ab als dies bei Hopkalit der Fall war. Dort spielten Carbonate eine wichtige Rolle, die auch in Anwesenheit von O₂ präsent waren. Der durch DRIFT-Spektroskopie ermittelte Reaktionsverlauf an TiCrO_x deckte sich mit den Beobachtungen der Aktivitätsmessungen, die ohne Propan eine geringe CO-Aktivität aufwiesen (siehe Abb. 2-43). Dort wurden bereits ab 275 °C kleine Mengen an CO umgesetzt, was die CO₂-Banden erklärt.

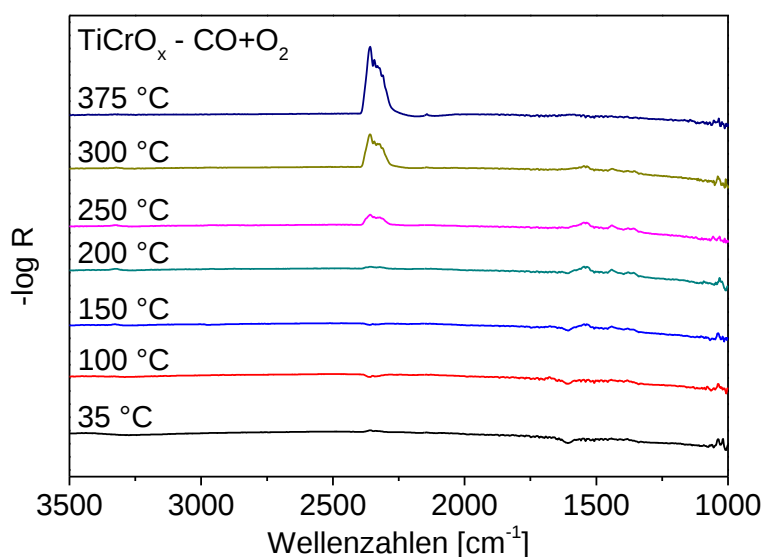


Abb. 2-61: DRIFT-Spektren von TiCrO_x mit CO+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

In Abb. 2-62 hingegen zeigte Propan+O₂ bereits bei 35 °C Banden von Adsorbaten. Diese waren unterschiedlich zu denen ohne O₂, die in Abb. 2-58 dargestellt sind. Dort wurde bereits vermutet, dass ein Messfehler vorlag, der dazu führte, dass bereits bei 35 °C die gleichen Banden vorlagen wie bei 375 °C. Hier können solche Banden bei 35 °C nur im Ansatz erkannt werden. Signifikanter ist jedoch die schmale Bande bei 1680 cm⁻¹, die bereits im Spektrum von Propan+CO bei 35 °C zu erkennen war und an dieser Stelle diskutiert

wurde. Sie konnte der $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingung zugeordnet werden und verwies somit auf oxidierte Propan-Spezies. Zusammen mit der kleinen Bande bei 1250 cm^{-1} wurde so die Anwesenheit von Aceton nachgewiesen. Die Bildung von Propionsäure wurde ausgeschlossen, da diese Schwingungen um 1240 und 1720 cm^{-1} aufweist^[150]. In Anwesenheit von O_2 wurden die Banden des Acetons mit zunehmender Temperatur kleiner und verschwanden bei 200 °C gänzlich. Im Gegensatz dazu entstanden in diesem Temperaturbereich Banden bei 1360 , 1440 und 1550 cm^{-1} , wobei beide letztgenannten den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylate und diejenigen bei 1360 und 1550 cm^{-1} denen der Formiate zugeordnet werden können^[149]. Diese Banden nahmen bei Temperaturerhöhung bis 300 °C an Intensität zu. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ließ diese wieder kleiner werden, wobei gleichzeitig die Entstehung von CO_2 zu beobachten war. Folglich waren die Carboxylate auf der Oberfläche des TiCrO_x -Katalysators auch in O_2 bis 300 °C stabil und wurden oberhalb dieser Temperatur zu CO_2 weiteroxidiert. Die gebildeten Propan-Spezies waren ein Beweis dafür, dass TiCrO_x bereits bei milden Bedingungen Intermediate mit Propan bildete.

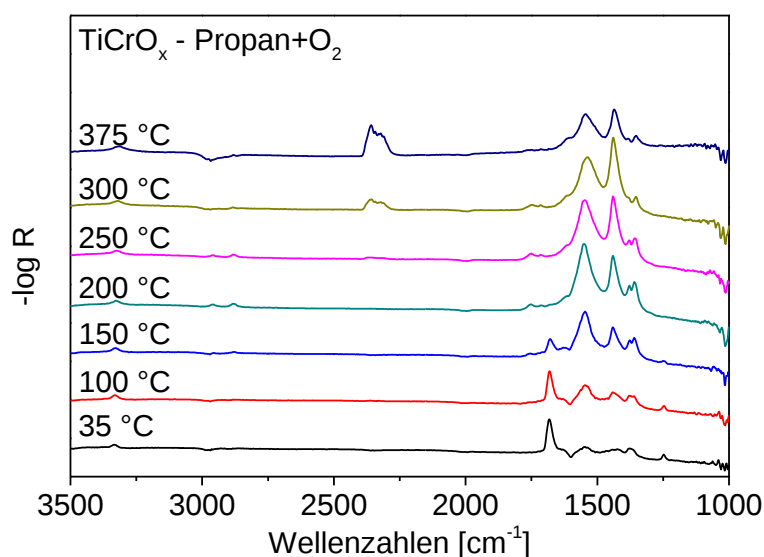


Abb. 2-62: DRIFT-Spektren von TiCrO_x mit $\text{Propan}+\text{O}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Spektren von $\text{Propan}+\text{CO}+\text{O}_2$ wiesen bereits bei 35 °C schwache Banden im Bereich um 1500 cm^{-1} auf, die sich durch Temperaturerhöhung verstärkten (siehe Abb. 2-63). Es zeigte sich eine sehr ähnliche Entwicklung der Banden wie bei $\text{Propan}+\text{O}_2$. Ab 250 °C konnte gasförmiges CO_2 (2350 cm^{-1}) identifiziert werden, wobei dessen Banden ab 300 °C merklich zunahmen. Dies spiegelte die einsetzende Verbrennung von Propan wieder und damit die

Zündtemperatur der Oxidation. Bei 375 °C waren im Bereich um 2900 cm⁻¹ leicht nach unten gerichtete Banden erkennbar, die verbrauchtem Propan zugeordnet werden konnten. Spezies von CO wurden hier nicht beobachtet.

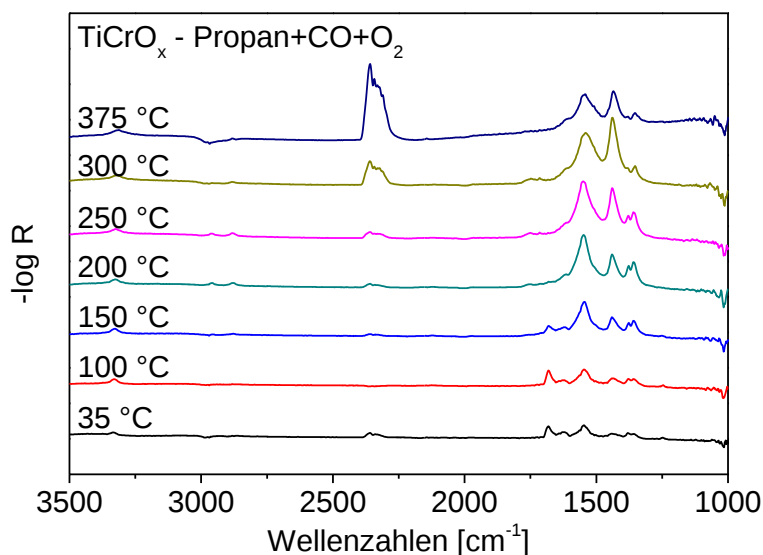


Abb. 2-63: DRIFT-Spektren von TiCrO_x mit Propan+CO+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Der direkte Vergleich der drei Spektren von CO+O₂, Propan+O₂ und Propan+CO+O₂ bei 35 °C ist in Abb. 2-64 (a) dargestellt. CO bildete bei dieser Temperatur mit O₂ keine Banden und folglich keine erkennbaren Adsorbate, was auch ohne O₂ der Fall war. Propan hingegen zeigte hier bereits oxidierte Spezies, die sich an den Banden bei 1248 und 1682 cm⁻¹ identifizieren ließen. Wie bereits beschrieben, handelte es sich hierbei um die Schwingungen des Acetons, die sich aus der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Streckschwingung bei 1682 cm⁻¹ und der $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ -Schwingung bei 1248 cm⁻¹ zusammensetzen ^[150]. Die übrigen Banden bei 1379 und 1549 cm⁻¹ ließen bereits entstandene Carboxylate vermuten. Bei 3336 cm⁻¹ war auch hier eine rotverschobene OH-Bande sichtbar, die als Indiz für die Bildung von Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche fungierte. Diese Erkenntnisse waren von großer Bedeutung für das Nachvollziehen des Reaktionsweges von Propan. Sie zeigten, dass dieses bereits bei milden Bedingungen mit dem TiCrO_x-Katalysator wechselwirkte und so die Totaloxidation zu CO₂ bei höheren Temperaturen eingeleitet wurde. Bei der Messung mit Propan ohne O₂ (siehe Abb. 2-58) wurde vermutet, dass ein Messfehler vorlag, da die Banden bei allen Temperaturen gleich aussahen. Zwar zeigten die Messungen mit Propan und O₂ die temperaturabhängige Entwicklung dieser Banden und deuteten damit tatsächlich auf einen Messfehler in der vorangehenden Messung hin, dennoch konnten bereits bei 35 °C

Wechselwirkungen des Propans mit dem TiCrO_x -System nachgewiesen werden. Da solche Wechselwirkungen mit CO nicht beobachtet wurden, war damit der Grundstein zur Erklärung der Selektivität gelegt. Dies wurde weiterhin damit untermauert, dass das Spektrum von Propan+CO+O₂ bei 35 °C ähnliche Banden wie das Spektrum von Propan+O₂ aufwies. Obwohl die Schwingungen des Acetons wesentlich kleinere Intensitäten zeigten, konnten sie dennoch identifiziert werden. Auch die der Carboxylate waren gut erkennbar. Zwar beeinflusste CO die Adsorptionsprozesse von Propan bei milden, sauerstoffhaltigen Bedingungen, doch die Bildung von Propan-Spezies konnte trotzdem eindeutig nachgewiesen werden.

Völlig anders sahen die Spektren bei 375 °C aus (siehe Abb. 2-64 (b)). CO+O₂ wies keine Banden außer denen des gasförmigen CO₂ bei 2350 cm⁻¹ auf. Formiate, die ohne O₂ entstanden (siehe Abb. 2-60), konnten hier nicht identifiziert werden. Obwohl bei 375 °C die CO-Oxidation ablief, waren keine Adsorbate sichtbar. Daraus wurde gefolgert, dass die Umsetzung von CO zu CO₂ sehr schnell erfolgte. Der Reaktionsweg unter sauerstofffreien Bedingungen, der über die Koordination des CO an Cr(III)- bzw. Ti(IV)-Zentren zu Hydrogencarbonaten, verbrückenden Carbonaten und Bidentat-Formiaten führte, wurde in Anwesenheit von O₂ unterbunden. Eine Erklärung hierfür könnte die vorangehende Adsorption von O₂ an der aktiven Phase des TiCrO_x -Katalysators sein. So wurde in der Literatur bereits mehrfach davon berichtet, dass reduziertes Cr₂O₃ mit CO Formiate bildet. An oxidiertem Cr₂O₃ hingegen adsorbiert CO bei Raumtemperatur nicht, da die Cr-Ionen als Cr=O-Spezies vorliegen und damit keine freien Adsorptionsstellen für CO zur Verfügung stellen. Damit unterbindet vorab adsorbierter Sauerstoff die Adsorption von CO an Cr₂O₃, für die freie Cr(III)-Koordinationsstellen benötigt werden ^[152;158;159]. Dies wirft wiederum die Frage auf, ob CO tatsächlich an Ti(IV)- oder an Cr(III)-Zentren adsorbierte. Hierfür sind zusätzliche spektroskopische Untersuchungen der reinen Phasen von TiO₂ und Cr₂O₃ nötig, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit durchgeführt wurden. Weiterhin glich das Spektrum von Propan+O₂ weitestgehend dem von Propan+CO+O₂. Analoge Banden bei 1352, 1435 und 1545 cm⁻¹ ließen in beiden Fällen auf die Existenz von Carboxylaten und Formiaten schließen, trotz der Anwesenheit von O₂ und der ablaufenden Propan-Oxidation. Banden von gasförmigem CO₂ bei 2350 cm⁻¹ waren ebenso ein Beweis für die Oxidationsreaktion wie negative Banden von Propan bei 2968 cm⁻¹.

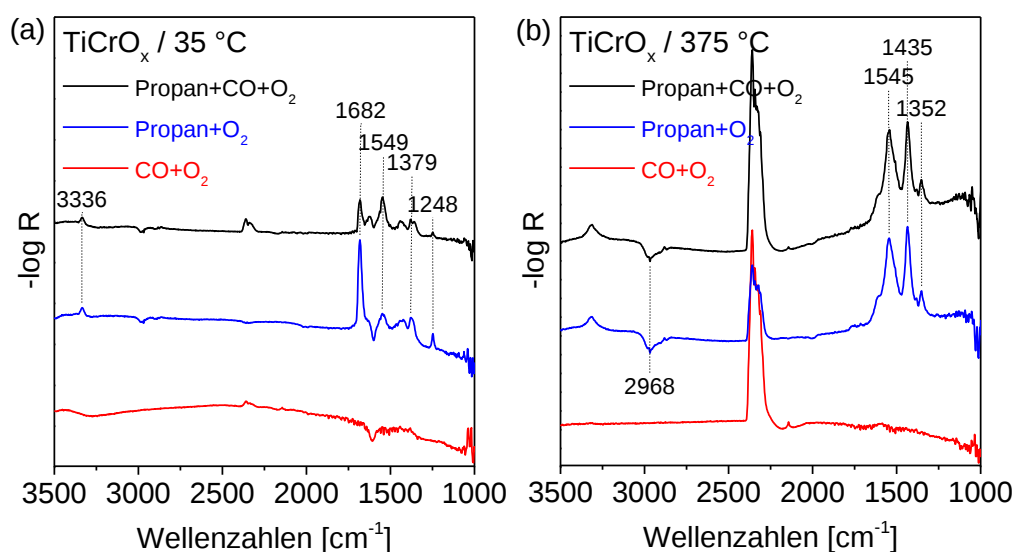


Abb. 2-64: DRIFT-Spektren von TiCrO_x mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan+O₂, CO+O₂ und Propan+CO+O₂ in N₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

Auf diese Weise konnte die Propan-Selektivität nachvollzogen werden. Die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff verhinderte die Bildung der Formiate aus CO, jedoch nicht die Bildung der Carboxylate und Formiate aus Propan. Diese entstanden bereits bei milden Bedingungen, wobei adsorbiertes Aceton als Vorstufe zu beobachten war. Die stabilen Carboxylate wurden ab 300 °C zu CO₂ oxidiert, was auch in der Aktivitätsmessung beobachtet wurde. Dadurch konnte der Reaktionspfad von Propan wie auch von CO an dem Sol-Gel-basierten Katalysator nachverfolgt werden. Im weiteren Verlauf soll dies an dem imprägnierten Katalysator verifiziert werden.

2.3.3 Cr₁₀@HOM 500/4

Der nasschemisch imprägnierte Katalysator Cr₁₀@HOM 500/4 wies die gleiche Selektivität wie der TiCrO_x-Katalysator aus der vorangehenden Messung auf, jedoch war die Propan-Aktivität deutlich höher. Um einen Vergleich zwischen beiden Verbindungen zu ziehen und etwaige Unterschiede wie auch Gemeinsamkeiten zu erkennen, wurde Cr₁₀@HOM 500/4 auf gleiche Weise IR-spektroskopisch untersucht. Zur besseren Übersicht wurde in diesem Kapitel auf das Zahlenkürzel „500/4“ in der Nomenklatur verzichtet.

2.3.3.1 Messungen ohne molekularen Sauerstoff

Die Messungen mit CO ohne molekularen Sauerstoff sind in Abb. 2-65 dargestellt und ergaben bis 200 °C keine signifikanten Banden. Erst ab dieser Temperatur wurde die Entstehung von Banden bei 1550 und 2200 cm^{-1} ersichtlich, die bei 250 °C stark an Intensität zunahmen. Bei 1320 cm^{-1} wurde eine Bande beobachtet, die von einer breiteren Bande bei 1570 cm^{-1} begleitet war. Gemeinsam wurden diese Banden durch verbrückendes Carbonat hervorgerufen, wie auch im Fall von TiCrO_x . Bei 1430 cm^{-1} bildete sich eine schmale Bande, die Hydrogencarbonat entsprach, wobei die zwei üblicherweise dazugehörigen Schwingungen bei 1220 und 1610 cm^{-1} unter den anderen Banden nicht zu erkennen waren. Besonders auffallend war die Schwingung bei 2200 cm^{-1} , die bereits bei TiCrO_x ausführlich diskutiert wurde. Auch hier lag eine Blauverschiebung der der CO-Schwingung vor, was auf eine $\text{CO}\cdots\text{Ti(IV)}$ - bzw. $\text{CO}\cdots\text{Cr(III)}$ -Koordination hinwies. Jedoch war diese von wesentlich größerer Intensität als im Fall des Sol-Gel-basierten Katalysators (siehe Abb. 2-56). Dies sprach für eine stärkere Ausbildung dieser Spezies. Durch Temperaturerhöhung verkleinerte sich diese Bande, wohingegen die Banden der Carbonate größer wurden. Bei 375 °C ließen Schwingungen bei 1360, 1550 und 2900 cm^{-1} auf die Entstehung der Formiate schließen. Auch ließ sich ab etwa 150 °C die Rotverschiebung der Oberflächen-OH-Gruppen erkennen, was auf Wechselwirkungen mit den Adsorbaten hindeutete.

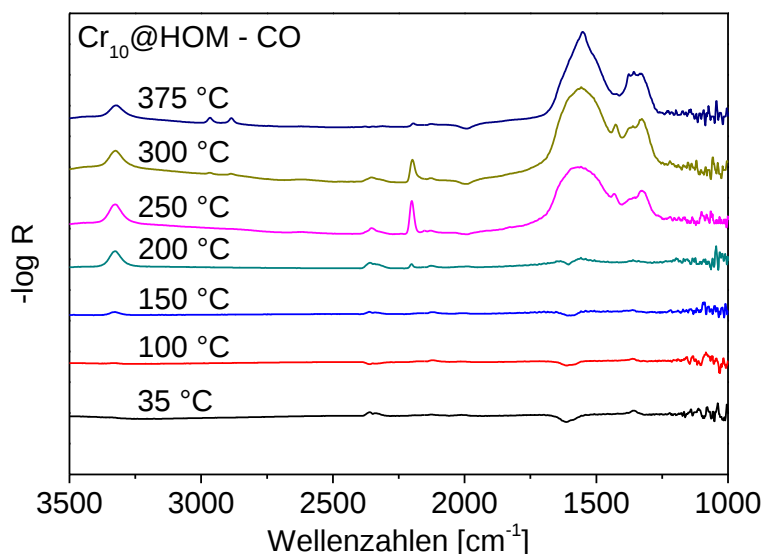


Abb. 2-65: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Propan bildete bei 35 °C unter Ausschluss von O₂ Banden bei 2872, 2899, 2939 und 2964 cm⁻¹, die den C-H-Schwingungen von adsorbiertem Propan zugeordnet werden konnten [160]. Darüber hinaus war eine Bande bei 1680 cm⁻¹ sichtbar, die zusammen mit einer kleinen Bande bei 1250 cm⁻¹ durch Aceton hervorgerufen wurde (siehe Abb. 2-66). Letztgenannte wurde erst bei 100 °C sichtbar. Im Übrigen waren in diesem Bereich keine weiteren Schwingungen zu erkennen, was entgegen zu den Beobachtungen an TiCrO_x stand (siehe Abb. 2-58). Dort wurde bereits auf einen Messfehler hingewiesen, der durch das verfrühte Einleiten von Propan während des Abkühlens des Katalysators nach der Vorbehandlung bei 400 °C verursacht wurde. Dadurch entstanden bei höheren Temperaturen Banden der Carboxylate, die damit auch nach dem Abkühlen auf 35 °C erhalten geblieben sind. Folglich glichen sich alle Spektren, unabhängig von der Temperatur. Durch die analoge Messung an Cr₁₀@HOM konnte dieser Fehler eindeutig bestätigt werden. Dennoch gab es bereits bei 35 °C Wechselwirkungen zwischen Propan und dem Katalysator, wie die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Streckschwingung des Acetons bei 1680 cm⁻¹ bestätigte. Diese wurden zu höheren Temperaturen größer, was besonders an der Bande bei 1550 cm⁻¹ ersichtlich wurde. Es erfolgte bereits bei 100 °C die Entstehung der Carboxylate und Formiate, die durch weitere Temperaturerhöhung zunahm. Das anfänglich aus Propan entstandene Aceton wurde durch den Einfluss der Temperatur in Carboxylate und Formiate umgewandelt. Da dies ohne molekularen Sauerstoff erfolgte, müssen sie mit Sauerstoff-Spezies des Feststoffes reagiert haben. Dies untermauert nochmals den Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

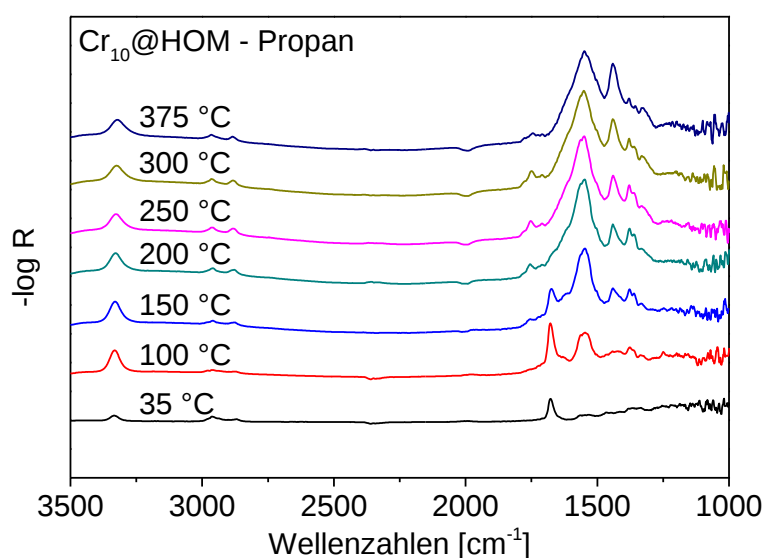


Abb. 2-66: DRIFT-Spektren von Cr₁₀@HOM mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Spektren von Propan+CO in Abb. 2-67 glichen bei niedrigen Temperaturen weitestgehend denen von Propan. Erst bei einer Erhöhung der Temperatur erfolgte die Bildung von Spezies, die auch in den CO-Spektren erkennbar waren. Beispielsweise waren die Schwingungen von Formiaten bei 2900 cm^{-1} deutlich ausgeprägter als im Propan-Spektrum. Damit waren diese auch hier neben den Carboxylaten präsent.

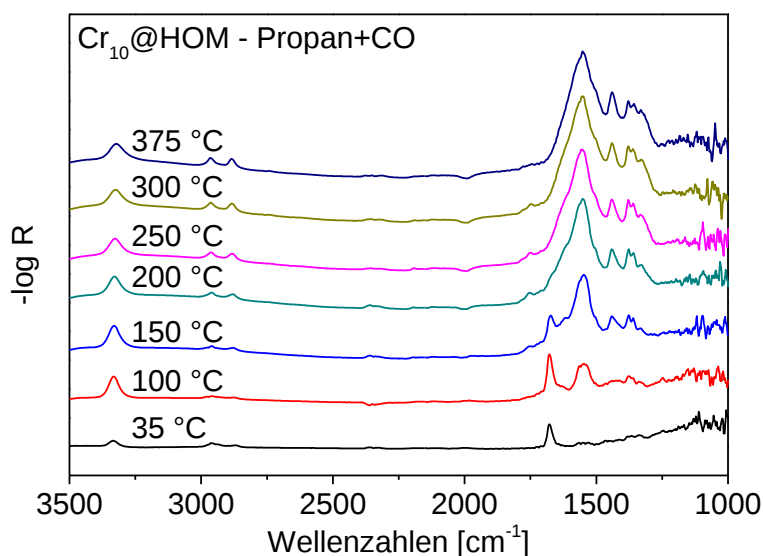


Abb. 2-67: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Grundlegend konnte gefolgert werden, dass sich die Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ und TiCrO_x bis auf diejenigen von Propan qualitativ stark glichen. Die Lage der Banden war identisch und somit auch die Entstehung der Adsorbate. Einen großen Unterschied machten die Intensitäten der Schwingungen aus, die im Fall von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ wesentlich höher ausfielen. Damit konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkungen des Propans mit dem Katalysator und die Bildung der Intermediate größer waren, was sich an der höheren Aktivität des mit Cr(III) imprägnierten Hombikats widerspiegelte.

Der Vergleich der Spektren von Propan, CO und Propan+CO bei 35 °C ist in Abb. 2-68 (a) aufgetragen. Darin wird ersichtlich, dass die Spektren von Propan und Propan+CO fast identisch sind. Die Bande bei 1678 cm^{-1} ließ auf Aceton schließen, wohingegen die Banden bei 2872 und 2964 cm^{-1} durch $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen dieser Spezies hervorgerufen wurden. CO bildete keine Adsorbate unter diesen Bedingungen.

Bei 375 °C wurden starke Wechselwirkungen aller Reaktionsgase mit $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ beobachtet. CO bildete intensive Banden bei 1329 , 1358 , 1377 und 1551 cm^{-1} , die

zusammen mit den Banden bei 2885 und 2966 cm^{-1} Formiaten zugeordnet werden konnten. Propan bildete signifikante Banden bei 1441 und 1551 cm^{-1} , welche typisch für die Schwingungen von Carboxylaten waren. Auch bei 2900 cm^{-1} wurden Banden identifiziert, die jedoch breiter waren als diejenigen der Formiate. Diese müssen durch die CH-Gruppen der oxidierten Propan-Spezies herrühren. Das Gemisch beider Gase ergab eine Überlagerung der Spektren von CO und Propan. Es wurden jeweils gleiche Banden sichtbar, die in den Spektren der einzelnen Gase zum Vorschein kamen. Es wurden auf der Katalysatoroberfläche Formiate wie auch Carboxylate gebildet, was auch im Fall von TiCrO_x beobachtet wurde. So konnte in Abwesenheit von O_2 wieder keine direkt Aussage über die Selektivität getroffen werden. Dennoch zeigte sich, dass die beiden Katalysatoren $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ und TiCrO_x gleichermaßen mit CO und Propan reagierten, wobei die höheren Intensitäten der Banden bei erstgenanntem die höhere Aktivität widerspiegeln.

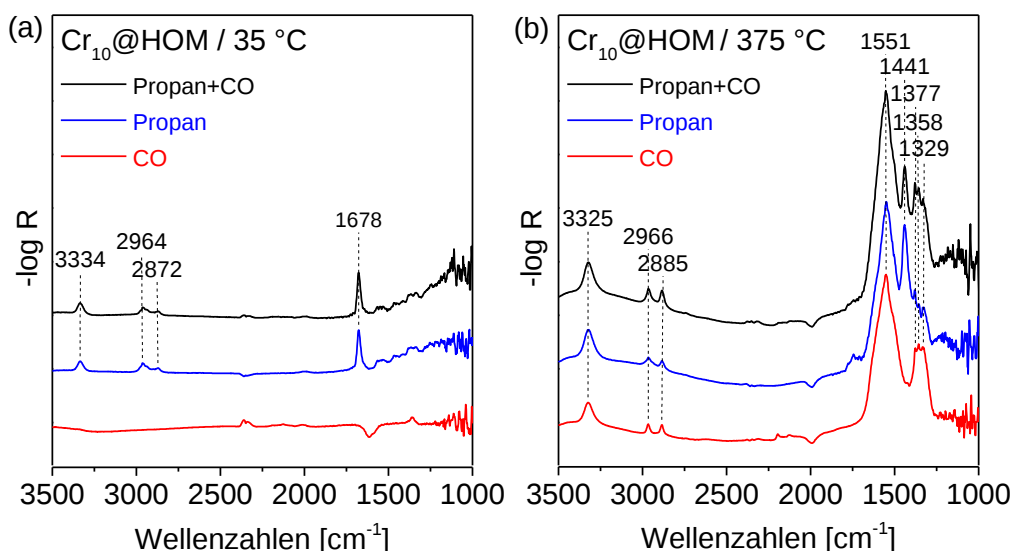


Abb. 2-68: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N_2 bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

2.3.3.2 Messungen mit molekularem Sauerstoff

Die Anwesenheit von O_2 änderte die CO-Spektren maßgeblich, die in Abb. 2-69 dargestellt sind. So wurde bereits bei 35 °C eine Bande bei 1690 cm^{-1} ersichtlich. Eine Temperaturerhöhung erzeugte signifikante Banden bei 1440 und 1550 cm^{-1} . Diese wurden bereits den Carboxylaten zugeordnet, die aus Propan entstanden sind. Ab 300 °C verschwanden diese Banden und gasförmiges CO_2 (2350 cm^{-1}) wurde erkennbar. Nun stellte sich die Frage,

warum bei der CO+O₂-Messung analoge Spezies zu der Propan-Messung auftauchten (siehe Abb. 2-62 und Abb. 2-66). In Kapitel 2.3.2.2 wurde bereits an TiCrO_x nachgewiesen, dass CO an diesem Katalysator keine erkennbaren Adsorbate in Anwesenheit von O₂ bildete. Die CO₂-Banden wurden in beiden Messungen ab 250 °C sichtbar, sodass hier die Zündtemperatur der CO-Oxidation lag. Für das Auftauchen der übrigen Banden gibt es mehrere mögliche Erklärungen, wobei ein Messfehler durch das Einleiten von Propan ausgeschlossen werden kann. Es wird vermutet, dass sich bereits zu Beginn der Messung organische Verbindungen auf der Oberfläche des Cr₁₀@HOM-Katalysators befanden. Diese können aus der Luft adsorbiert und durch den Sauerstoff im Gasgemisch oxidiert worden sein. Auch kann durch das Reinigen der Messzelle mit Aceton vor der Messung dieses am Katalysator adsorbiert worden sein, was auch die Bande der ν(C=O)-Schwingung bei 1690 cm⁻¹ erklären würde. Da jeder hier vermessene Feststoff vor Beginn der DRIFTS-Messung 90 min bei 400 °C in der Zelle ausgeheizt wurde, konnte es sich nicht um gasförmige Verbindungen handeln. Entweder wurden bereits oxidierte Spezies am Katalysator adsorbiert oder diese wurden durch adsorbierte Kohlenwasserstoffe aus der Luft erzeugt. In Abb. 2-70 sind die Hintergrundspektren von Cr₁₀@HOM bei 35 °C aufgetragen, wobei oben das Spektrum von O₂ in N₂ und unten das von CO+O₂ in N₂ zu sehen ist. Darin wird deutlich, dass in dem Spektrum von O₂ bereits diese Adsorbate zu sehen waren, obwohl kein gasförmiges Propan oder CO vorlag. Auch war bei 3330 cm⁻¹ die Bande der OH-Gruppen eindeutig erkennbar, die als Indiz für gebildete Adsorbate diente. Folglich müssen bei dem Abkühlen nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft oxidierte Spezies von Kohlenwasserstoffen entstanden sein, die erst ab 250 °C wieder verschwanden. Auch das Hintergrundspektrum von CO+O₂ wies diese adsorbierten Spezies auf. Da die Spektren nach Gleichung 18 miteinander verrechnet wurden, sollten sich die Banden eliminieren. Dies gilt aber nur für den Fall, dass die Spektren gleiche Intensitäten der Banden aufweisen. Kommt es jedoch zu größeren Unterschieden, werden positive oder negative Signale in den -log R-Auftragungen erhalten, was hier der Fall war. Bis auf diese zusätzlichen Banden durch Verunreinigungen gab es keine Anzeichen für die Bildung von CO_{ads}, Hydrogencarbonat oder Monodentat-Carbonat, wie es in den Spektren von CO ohne O₂ beobachtet wurde (siehe Abb. 2-65). Die Auswertung dieser Spektren ist schwierig, da die zusätzlichen Banden der Verunreinigungen mögliche Spezies überlagern können. Daher sei hier auf die analogen Messungen mit TiCrO_x in Kapitel 2.3.2.2 verwiesen, die diese Verunreinigungen nicht zeigten. Dass diese an den Sol-Gel-basierten Katalysatoren nicht zu sehen waren, könnte an der geringeren Anzahl an zugänglichen aktiven Zentren liegen, die auch Grund für die geringere Propan-Aktivität waren.

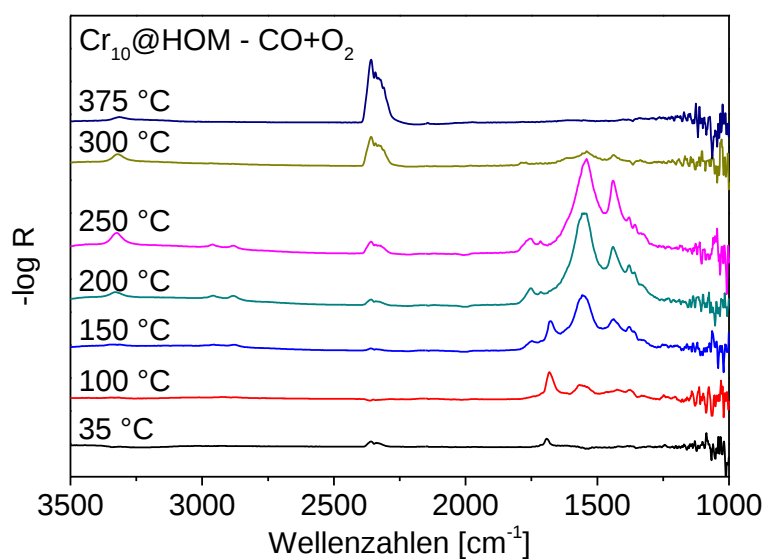


Abb. 2-69: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ mit $\text{CO} + \text{O}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

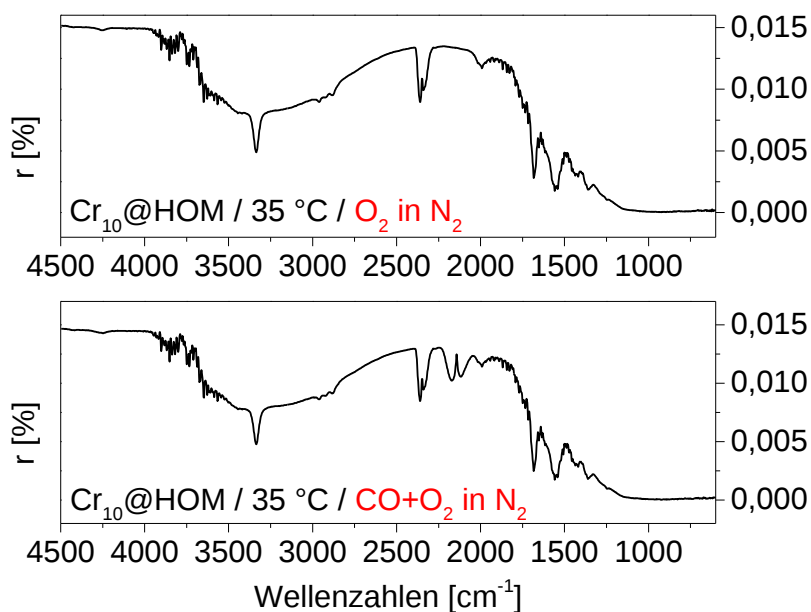


Abb. 2-70: Hintergrundspektren von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ bei 35 °C unter O_2 (oben) und unter $\text{CO} + \text{O}_2$ (unten).

In Abb. 2-71 sind die Spektren von Propan+ O_2 aufgetragen und ließen ebenso jene Spezies erkennen, die bereits in den Spektren von $\text{CO} + \text{O}_2$ zu sehen waren. Bei 35 und 100 °C zeigten die Banden bei 1350, 1440 und 1550 cm^{-1} negative Intensitäten. Dies kam daher

zustande, dass diese Banden im O_2 -Spektrum höhere Intensitäten aufwiesen als im Spektrum von Propan+ O_2 . Durch die Division der Spektren wurden wie im Fall zuvor negative Banden für die $-\log R$ -Auftragung errechnet. Ab 150 °C wurden die Banden in den Propan+ O_2 -Spektren wesentlich größer und zeigten wieder positive Intensitäten in den $-\log R$ Spektren. Da gleiche Banden bis einschließlich 375 °C erhalten blieben, deutete dies auf oxidierte Kohlenwasserstoff-Spezies hin. Ab 300 °C setzte auch hier die Verbrennung des Propans ein, was durch entstehendes CO_2 (2350 cm^{-1}) und geringere Intensitäten der Carboxylate (1440 und 1550 cm^{-1}) verdeutlicht wurde.

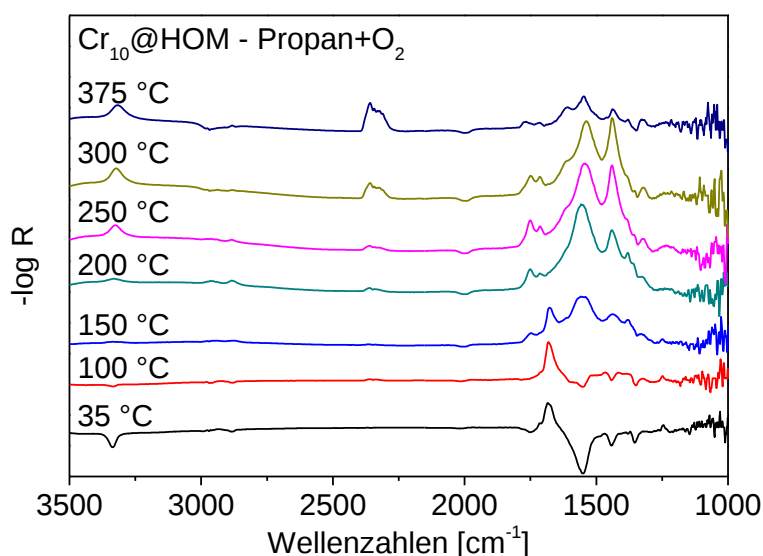


Abb. 2-71: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ mit Propan+ O_2 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Das gleiche Problem tauchte ebenfalls in den Spektren in Abb. 2-72 auf, die mit Propan+ $\text{CO}+\text{O}_2$ aufgenommen wurden. Bei 35 und 100 °C waren die beobachteten Banden nach unten gerichtet und zeigten erst ab 150 °C wieder positive Signale. Somit konnte gefolgert werden, dass sich die entstandenen Banden im Spektrum von O_2 in N_2 , mit dem die Spektren von $\text{CO}+\text{O}_2$, Propan+ O_2 und Propan+ $\text{CO}+\text{O}_2$ verrechnet wurden, auf all diese Messungen auswirkten und diese verfälschten. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit war es nicht mehr möglich, die Spektren erneut aufzunehmen und den genauen Ursprung dieser Verunreinigungen aufzusuchen. Dies könnte jedoch ein Beleg dafür sein, dass $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ eine hohe Affinität zu Kohlenwasserstoffen besitzt, die dazu führte, dass bereits bei milden Bedingungen Adsorbate an der Katalysatoroberfläche entstanden, die durch das Einleiten von O_2 oxidiert wurden. Diese waren stabil bis zu einer Temperatur von etwa 250 °C, was auch die Spektren von Propan+ O_2 an TiCrO_x (siehe Abb. 2-62) sowie von $\text{CO}+\text{O}_2$ an

Cr₁₀@HOM (siehe Abb. 2-69) zeigten. Damit lag in diesem Bereich die Zündtemperatur der Propan-Oxidation. Die Bildung der Carboxylate erfolgte bereits bei Temperaturen um 100 °C, was bedeutet, dass der Katalysator unter diesen Bedingungen Kohlenwasserstoffe zu oxidieren vermag. Jedoch sind die entstandenen Carboxylate sehr stabil und blockieren die Adsorptionsplätze für Propan. Erst ab Temperaturen von über 250 °C beginnt die weitere Oxidation dieser Spezies zu CO₂ und damit ihre Desorption von der Katalysatoroberfläche. Auf diese Weise werden die Adsorptionsplätze für Propan wieder zugänglich und die Verbrennung tritt in Kraft. Auch in den Aktivitätsmessungen begann die Propan-Oxidation stets bei 275 °C, unabhängig von der Aktivität des Katalysators.

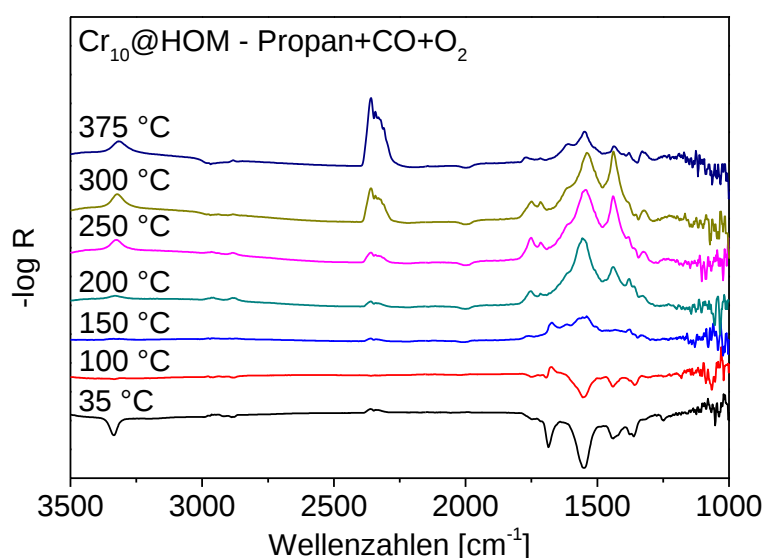


Abb. 2-72: DRIFT-Spektren von Cr₁₀@HOM mit Propan+CO+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

In Abb. 2-73 sind die Spektren von CO+O₂, Propan+O₂ und Propan+CO+O₂ bei 35 und 375 °C zum Vergleich aufgetragen. Die Spektren bei 35 °C wurden in diesem Kapitel bereits diskutiert, sodass an dieser Stelle nicht näher drauf eingegangen wird. Zu den Spektren bei 375 °C ist zu sagen, dass sich jene von Propan+O₂ und Propan+CO+O₂ stark glichen, wobei das von CO+O₂ keine Adsorbate zeigte. Hier kann auf die Selektivität durch den qualitativen Vergleich der Spektren geschlossen werden, da beide gleiche oxidierte Propan-Spezies aufwiesen.

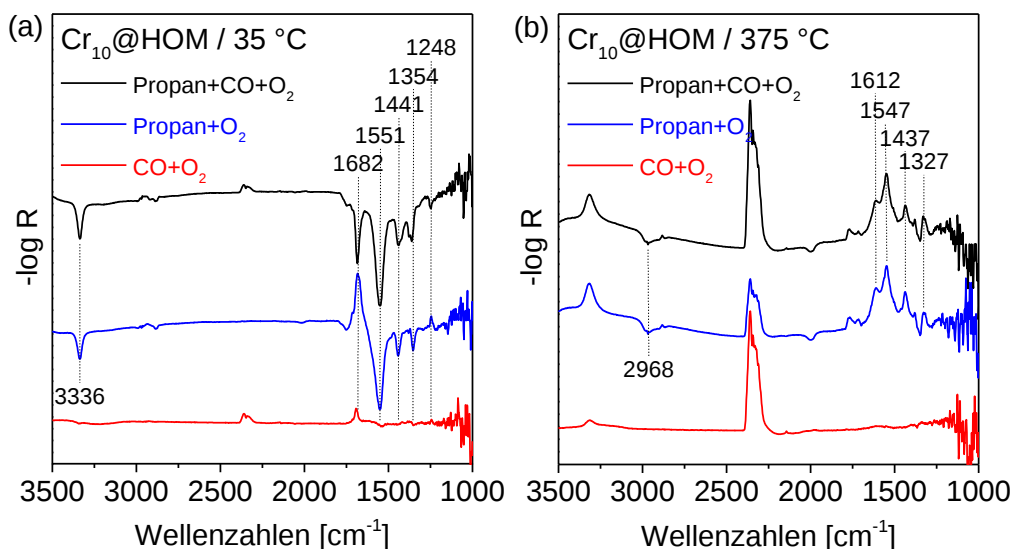


Abb. 2-73: DRIFT-Spektren von Cr₁₀@HOM mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan+O₂, CO+O₂ und Propan+CO+O₂ in N₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

2.3.4 Cr₁₀@RUT 500/4

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden ebenfalls mit Cr₁₀@RUT 500/4 durchgeführt, welcher in diesem Kapitel mit Cr₁₀@RUT abgekürzt wird. Abb. 2-22 legte bereits nahe, dass dieser Katalysator beide Gase CO und Propan umsetzte, jedoch mit einer größeren Selektivität für CO. Anhand der DRIFT-Spektren sollte sich zeigen, welches Gas bevorzugt Adsorbate auf der Oberfläche bildete und daraus die Selektivität gefolgert werden.

2.3.4.1 Messungen ohne molekularen Sauerstoff

Die Messungen mit CO ohne O₂ ergaben bis 200 °C keine sichtbaren Banden von Adsorbaten (siehe Abb. 2-74). Erst ab 250 °C wurden schwache Banden bei 1360 und 1580 cm⁻¹ erkennbar, die bereits in Kapitel 2.3.2.1 den Schwingungen der Formiate zugeordnet wurden. Diese gingen einher mit Schwingungen im Bereich um 2900 cm⁻¹, die auch hier im Ansatz zu erkennen waren. Folglich wurden, wie auch im Fall von Cr₁₀@HOM und TiCrO_x, ab 300 °C Formiate aus CO und den OH-Gruppen des Katalysators gebildet, jedoch in

einem deutlich geringeren Ausmaß. Bei 375 °C kam eine schwache Bande bei 1430 cm^{-1} hinzu, die durch Carbonat-Spezies erzeugt wurde.

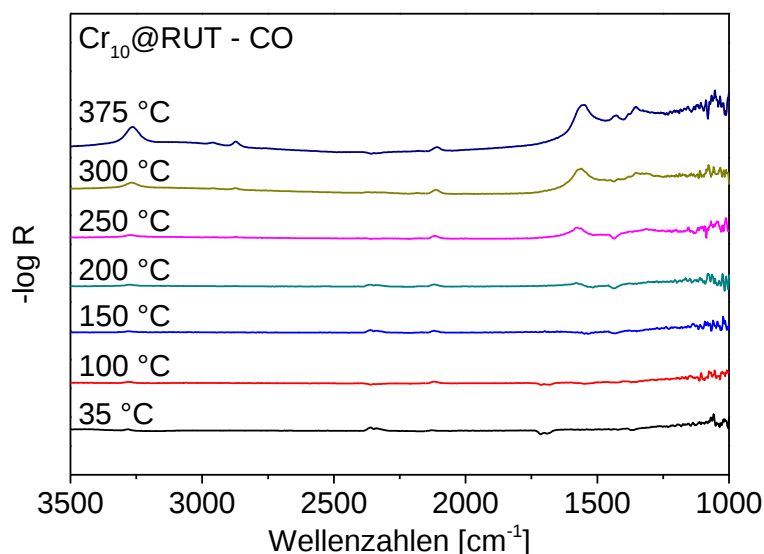


Abb. 2-74: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Propan bildete in Abwesenheit von O_2 keine sichtbaren Adsorbate bis 250 °C, wie in Abb. 2-75 ersichtlich wird. Lediglich bei 300 und 375 °C waren Banden bei 1430 und 1540 cm^{-1} zu erkennen. Diese nur sehr schwachen Signale deuteten auf Carboxylate hin, jedoch im wesentlich geringeren Maße als dies an $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ und TiCrO_x der Fall war. Damit fanden nur sehr schwache Wechselwirkungen des Cr(III) -imprägnierten Rutil mit Propan statt. Dies stand im Gegensatz zu $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$, an welchem Carboxylate ab 150 °C erkennbar waren und unterstrich dessen hohe Affinität zu Propan.

In Abb. 2-76 sind die Spektren von Propan+ CO aufgetragen, die schwache Banden bei 1350, 1430 und 1550 cm^{-1} aufwiesen. Diese bildeten sich erst ab 250 °C, deuteten aber auf Wechselwirkungen der Gase mit $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ hin. Verglichen mit den gebildeten Adsorbaten der Gase an $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ wurde hier deutlich, dass die Wechselwirkungen wesentlich geringer waren. Dies betont nochmals die Wichtigkeit der TiO_2 -Modifikation für die Bildung der aktiven Phase und folglich für die kompetitive Oxidation von Propan und CO . Die geringe Aktivität des imprägnierten Rutil für beide Oxidationen spiegelte sich an der geringen Tendenz zur Bildung von Adsorbaten wieder.

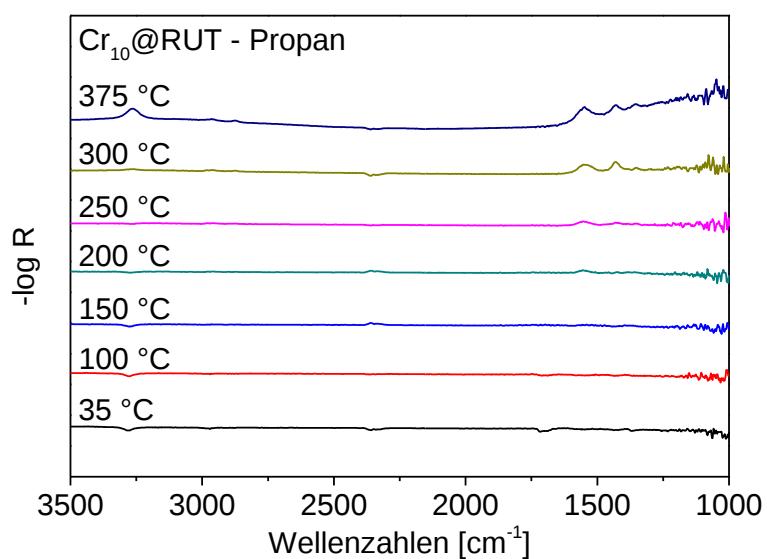


Abb. 2-75: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.

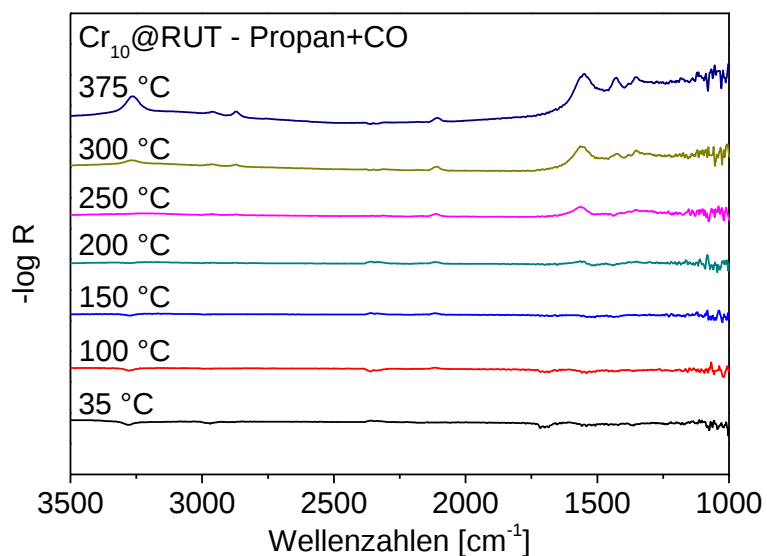


Abb. 2-76: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Der Vergleich der Spektren bei 35 und 375 °C ist in Abb. 2-77 dargestellt. So konnten über die DRIFT-Spektren bei 35 °C keine Wechselwirkungen zwischen den Reaktionsgasen und dem Katalysator nachgewiesen werden. Bei 375 °C waren jedoch signifikante Banden von Adsorbaten auf der Oberfläche des Festkörpers zu beobachten. Wie bereits erwähnt, bildete CO in diesem Temperaturbereich Formiate, die an den Schwingungen bei 1356, 1554, 2873

und 2960 cm^{-1} erkennbar waren. Auffällig war hier die Bande bei 2110 cm^{-1} im CO- und Propan+CO-Spektrum, die im Bereich von gasförmigem CO lag. An $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ und TiCrO_x wurden bei 2200 bzw. 2190 cm^{-1} ähnliche Signale beobachtet, welche allerdings im Vergleich zu gasförmigem CO blauverschoben waren. In diesem Fall war die Bande rotverschoben und deutete damit auf eine Schwächung der C-O-Bindung hin. Laut Abb. 2-57 geht eine solche Bindungsschwächung mit einer Ladungsverschiebung einher, die dazu führt, dass CO nicht an Cr(III)- oder Ti(IV)-Zentren koordinieren kann. In der Literatur werden Banden in diesem Bereich linear adsorbiertem CO auf Metallen wie Au(0) oder Cu(0) zugewiesen [57;161;162]. In diesem Fall war das Signal sehr schwach und konnte nur mit der Adsorption von CO an der oxidischen Oberfläche des Katalysators erklärt werden. Da bei $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ keine aktive Phase nachweisbar war, musste die Adsorption an Cr_2O_3 oder TiO_2 erfolgen. Sowohl diese Bande als auch die Banden der Formiate wurden bei Propan+CO ebenfalls beobachtet. Das Spektrum von Propan wies nur Banden bei 1356 , 1427 und 1554 cm^{-1} auf, die im Bereich der Schwingungen von Carboxylaten lagen. Da sich die Spektren von CO und Propan+CO stark glichen, konnte die Selektivität auf die bevorzugte Bildung der Formiate aus CO zurück geführt werden. Dass auch Propan Adsorbate bildete, passte zu den Beobachtungen in der Aktivitätsmessung. Dort konnte bei 375 °C ein Propan-Umsatz von 14% und ein CO-Umsatz von 25% gemessen werden (siehe Abb. 2-22), was eine Selektivität zugunsten des CO ergab. Die gebildeten Formiate erwiesen sich auch hier als Intermediate im Oxidations-prozess von CO. Dass diese an $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ zu CO_2 oxidiert wurden und an $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ nicht, muss an der Besonderheit der aktiven Phase im Cr(III)-imprägnierten Hombikat liegen.

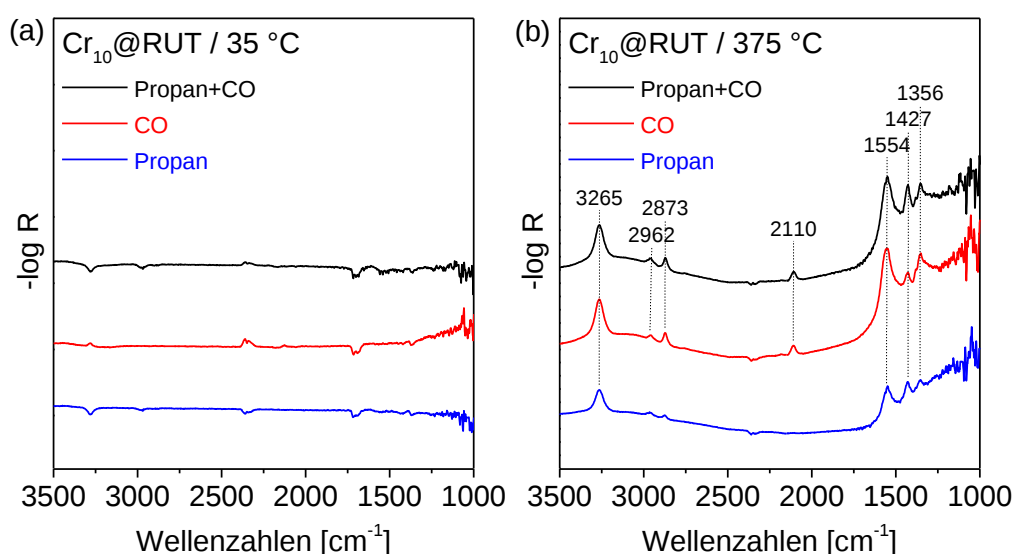


Abb. 2-77: DRIFT-Spektren von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N_2 bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

2.3.4.2 Messungen mit molekularem Sauerstoff

Unter Reaktionsbedingungen erfolgte bis 150 °C keine Bildung von sichtbaren Adsorbaten aus CO und O₂ (siehe Abb. 2-78). Leicht negative Intensitäten im Bereich um 1500 cm⁻¹ deuteten auf das Vorhandensein von Verunreinigungen auf der Katalysatoroberfläche hin. Ab 200 °C erfolgte die Bildung von gasförmigem CO₂ (2350 cm⁻¹), die mit Temperaturerhöhung zunahm, jedoch keine erkennbaren Adsorbate mit sich brachte. Die Spektren von Propan+O₂ in Abb. 2-79 ließen die Bildung von CO₂ erst bei 375 °C erkennen, wobei ab 300 °C zwei sehr schwache Signale bei 1430 und 1530 cm⁻¹ beobachtet wurden. In Abb. 2-80 sind die Spektren von Propan+CO+O₂ aufgetragen, die stark denen von CO+O₂ gleichen. Auch hier wurden die Entstehung von CO₂ ab 200 °C beobachtet und keine signifikanten Banden von Adsorbaten erkannt.

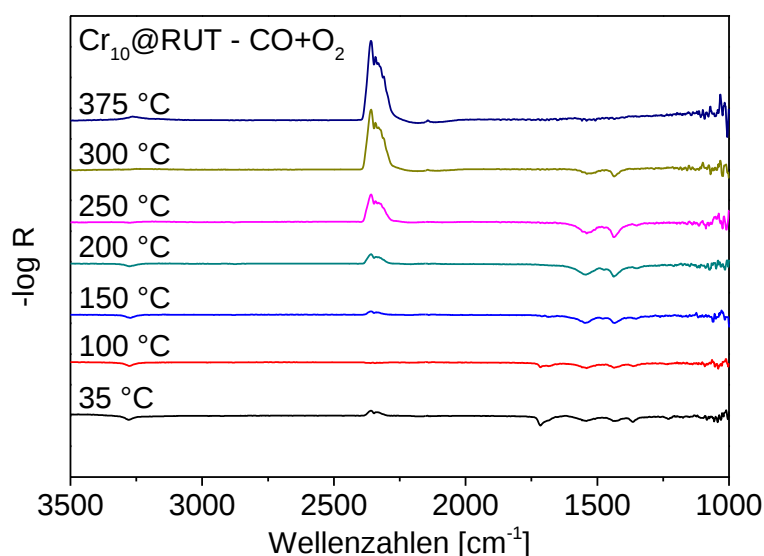


Abb. 2-78: DRIFT-Spektren von Cr₁₀@RUT mit CO+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

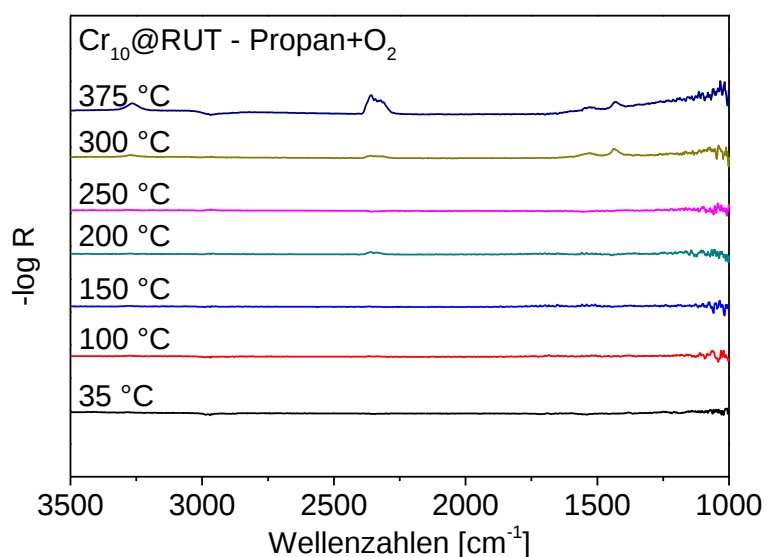


Abb. 2-79: DRIFT-Spektren von Cr₁₀@RUT mit Propan+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

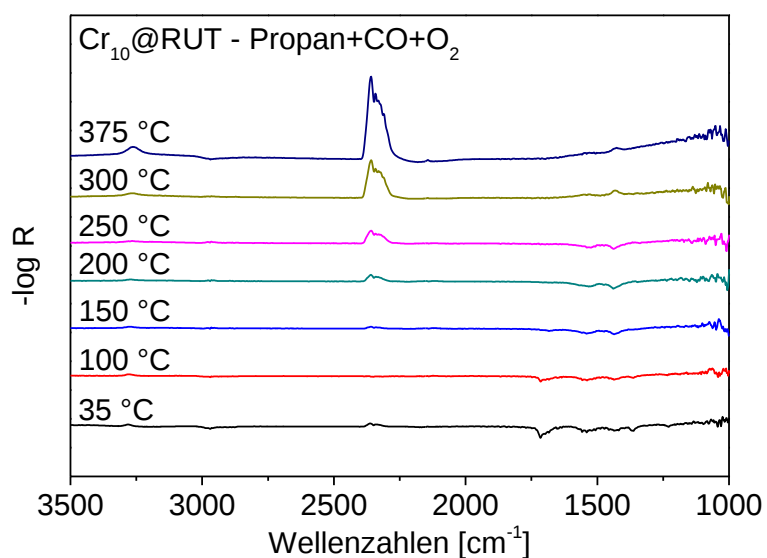


Abb. 2-80: DRIFT-Spektren von Cr₁₀@RUT mit Propan+CO+O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Der direkte Vergleich der unterschiedlichen Gasgemische in Abb. 2-81 legte nahe, dass sich die Spektren von CO+O₂ und Propan+CO+O₂ trotz der fehlenden Banden wenig unterschieden. Bei 35 °C waren keine Wechselwirkungen zwischen den Gasen erkennbar, was im Fall von Propan+O₂ besonders zur Geltung kam. Die Anwesenheit von CO führte jedoch in beiden Fällen zu Schwankungen im Bereich um 1500 cm⁻¹ mit leicht negativen

Signalen, die auf Verunreinigungen auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt wurden. Diese können wie bei Cr₁₀@HOM durch im Voraus adsorbierte Kohlenwasserstoffe herrühren, die bei der Messung von O₂ in N₂ oxidiert wurden. Durch die Anwesenheit von CO wird die Oxidation dieser Verunreinigungen unterbunden, sodass in der –log R-Auftragung negative Banden dieser Spezies entstehen. Tatsächlich wurden in dem Hintergrundspektrum von O₂ in N₂ schwache Banden bei 1540 und 1715 cm⁻¹ identifiziert, die sich bei der Division mit dem Spektrum von CO+O₂ in N₂ nicht völlig eliminieren ließen. Propan+O₂ hingegen zeigte diese Schwankungen nicht.

Bei 375 °C konnte die CO-Oxidation anhand der CO₂-Banden nachverfolgt werden, die ohne erkennbare Bildung von Adsorbaten ablief. Das Spektrum von Propan+O₂ wies schwache Banden bei 1430 und 1530 cm⁻¹ auf, die charakteristisch für die Schwingungen der Carboxylate waren. Diese wurden von CO₂-Banden bei 2350 cm⁻¹ begleitet, welche die Oxidation von Propan widerspiegeln. Das Spektrum von Propan+CO+O₂ glich qualitativ den beiden übrigen Spektren. Da an Cr₁₀@RUT beide Gase simultan umgesetzt wurden und somit die Selektivität nicht vollkommen zugunsten eines Reaktionsgases lag, waren im Spektrum des Gasgemisches die Charakteristika der Spektren von CO+O₂ wie auch von Propan+O₂ zu erkennen. Die niedrigen Intensitäten der Signale deuteten auf schwache Wechselwirkungen hin, die auch anhand der geringen Aktivität des Katalysators für beide Gase erkennbar waren. Ein Vergleich zu dem Referenzkatalysator Hopkalit legt jedoch nahe, warum dieser deutlich aktiver war als Cr₁₀@RUT. Dort war die Bildung von CO_{ads} und Carbonaten bei bereits milden Bedingungen verantwortlich für die hohe Aktivität und die Selektivität gegenüber Propan. Die geringe Aktivität von Cr₁₀@RUT ließ sich damit erklären, dass kaum nennenswerte Adsorbate und Intermediate entstanden und die CO- und Propan-Oxidation erst bei hohen Temperaturen ablief. Die spektroskopischen Untersuchungen ohne O₂ ermöglichten die Beobachtung von Formiaten im CO-Spektrum. Diese Intermediate wurden unter sauerstoffhaltigen Bedingungen nicht identifiziert, da auch hier womöglich die Adsorption von Sauerstoff auf Cr₂O₃ ihre Bildung verhinderte.

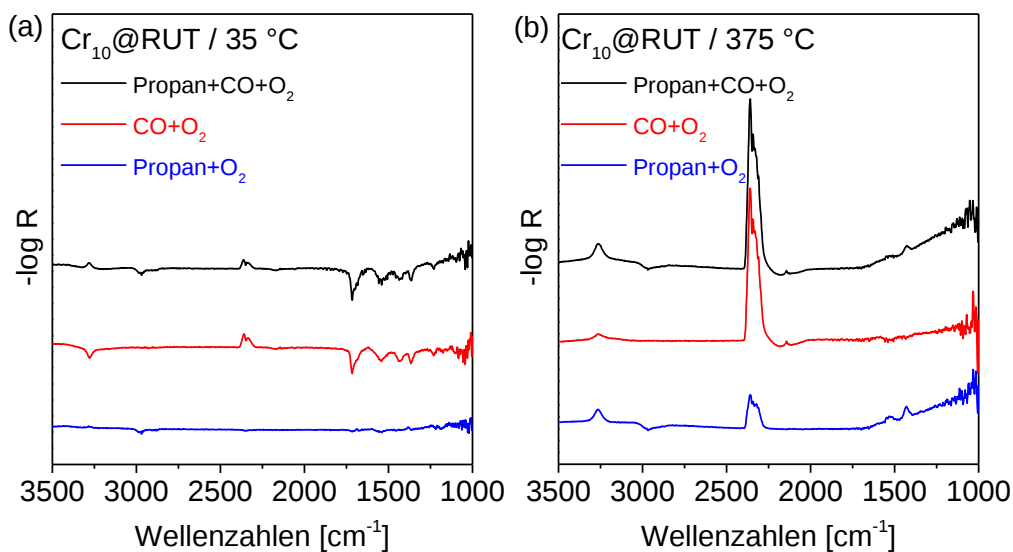


Abb. 2-81: DRIFT-Spektren von Cr₁₀@RUT mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan+O₂, CO+O₂ und Propan+CO+O₂ in N₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).

2.3.5 TiO₂ und Cr₂O₃

Zum Vergleich der bisher aufgenommenen Spektren der TiCr-Systeme wurden die reinen Metalloxide von TiO₂ Anatas und Cr₂O₃ Eskolait spektroskopisch untersucht. Daraus sollte gefolgert werden, an welchem Metalloxid Spezies wie CO_{ads}, Formiate oder Carboxylate gebildet wurden oder diese die Anwesenheit der aktiven Phase benötigten. Da diese Intermediate nur in Abwesenheit von O₂ zu beobachten waren, wurden diese Messungen jeweils ohne O₂ durchgeführt.

2.3.5.1 TiO₂ Anatas

Am reinen TiO₂ Anatas bzw. Hombikat UV100 wurden keine Banden von Adsorbaten beobachtet (siehe Abb. 2-82 bis Abb. 2-84). Weder CO, Propan noch das Gemisch beider Gase bildeten für einen Nachweis ausreichende Konzentrationen von Oberflächenspezies an TiO₂. Bei 35 °C waren im CO-Spektrum Banden von gasförmigem CO₂ bei 2350 cm⁻¹ erkennbar. Diese verschwanden bereits bei 100 °C. Ein schwaches Signal wurde bei 2115 cm⁻¹ in den CO- sowie in den Propan+CO-Spektren identifiziert. L. Yi *et al.* untersuchten die CO-Adsorption an Anatas/SiO₂-Pulvern und beobachteten ein ähnliches Signal bei 2105

cm^{-1} . Sie ordneten diese Bande CO zu, welches an reduzierten Ti(III)-Zentren koordinierte ^[163]. Es wird vermutet, dass diese Ti(III)-Zentren auch hier entstanden sein können, da die Vorbehandlung des Pulvers ohne O_2 ablief und die CO-Atmosphäre zur partiellen Reduktion des Feststoffs führen konnte. Die Spektren von Propan zeigten dieses Signal nicht, sodass es sich eindeutig um eine CO-Spezies handeln musste. Es konnte gefolgert werden, dass TiO_2 Anatas keine sichtbaren Wechselwirkungen mit den Reaktionsgasen einging, die zur Bildung von Intermediaten führten. In der Aktivitätsmessung zeigte TiO_2 Anatas keine Umsetzung von Propan oder CO, was durch diese Ergebnisse untermauert wurde. Des Weiteren unterstrichen sie die Notwendigkeit der aktiven Phase zur Bildung der Carboxylate aus Propan und deren Oxidation zu CO_2 . Da TiO_2 Anatas inaktiv für die Oxidation beider Reaktionsgase war und die DRIFTS-Untersuchungen ohne O_2 keine Adsorbatbildung erkennen ließen, wurde auf die Messungen mit molekularem Sauerstoff verzichtet.

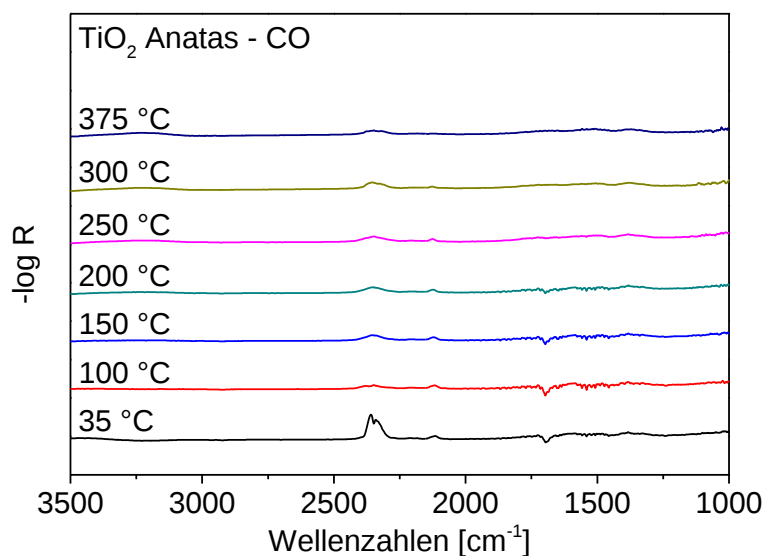


Abb. 2-82: DRIFT-Spektren von TiO_2 Anatas mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

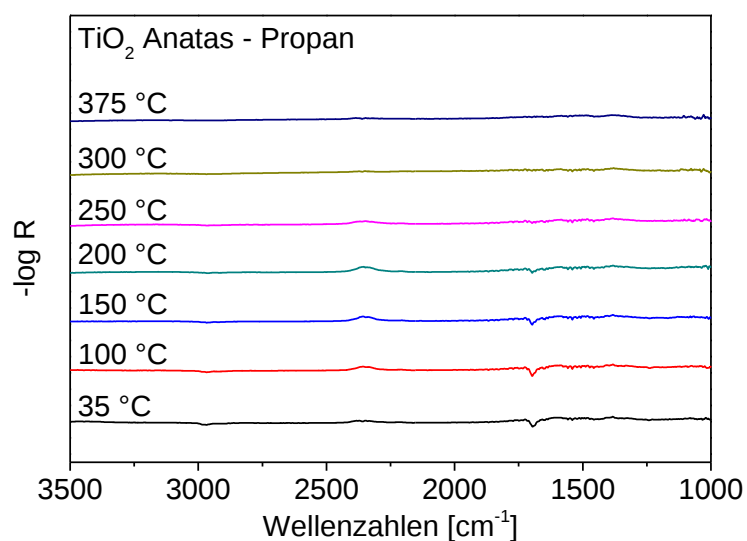


Abb. 2-83: DRIFT-Spektren von TiO_2 Anatas mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.

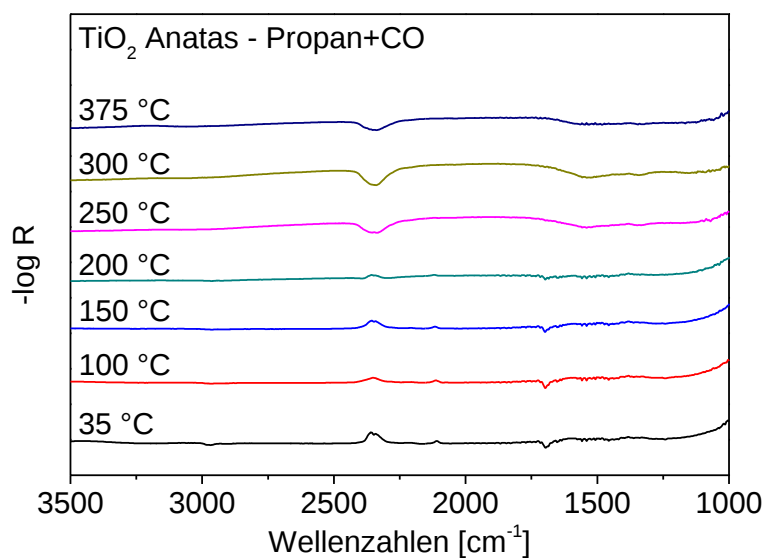


Abb. 2-84: DRIFT-Spektren von TiO_2 Anatas mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

2.3.5.2 Cr_2O_3 Eskolait

Dass an TiO_2 Anatas keine Adsorbate von Propan oder CO gebildet wurden, konnte durch die fehlende Aktivität für die Oxidation beider Gase bereits vermutet werden. Cr_2O_3 Eskolait

jedoch war leicht aktiv für die Umsetzung von Propan wie auch für CO. Bei 375 °C wurden 15 % Propan und 4 % CO umgesetzt, was in Abb. 2-27 ersichtlich wurde. Damit muss es stärkere Wechselwirkungen zwischen dem Metalloxid und den Reaktionsgasen geben, die durch die Bildung von Adsorbaten ersichtlich sein sollten. Tatsächlich wurden keine Adsorbate an Cr₂O₃ Eskolait gefunden, weder mit Propan noch mit CO (siehe Abb. 2-85 bis Abb. 2-87). Diese Ergebnisse waren überraschend, da sonst alle Aktivitäten durch die DRIFTS-Messungen nachvollzogen werden konnten. In diesem Fall jedoch blieb aber ein solcher Beweis aus. Anzumerken sei hier, dass das tief dunkelgrüne Cr₂O₃-Pulver aufgrund von schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren mit KBr im Massenverhältnis 1:10 verdünnt wurde. Durch die vergleichsweise geringe Menge an Cr₂O₃ können etwaige Adsorbate unter Umständen in den Spektren nicht gesehen werden. Deshalb wurde die Messung mit reinem Cr₂O₃ Eskolait wiederholt. Aus der Literatur war bekannt, dass CO nicht an oxidiertem Cr₂O₃ adsorbiert ^[152]. So wurde das Pulver in der Messzelle reduziert, indem 18 h bei 400 °C CO mit einem Fluss von 1 mL/min durch die DRIFTS-Zelle geleitet wurde. Die Reduktion des Pulvers konnte anhand der Änderung der Farbe nachverfolgt werden, die sich vom Dunkelgrünen ins Hellgrüne änderte. Jedoch wiesen auch die CO-Spektren nach dieser Vorbehandlung keine Formiate oder sonstige Intermediate von CO auf. Es konnten keine Anzeichen für Wechselwirkungen zwischen CO und Cr₂O₃ Eskolait gefunden werden, obwohl in unterschiedlichen Arbeiten von der Bildung von Formiaten aus CO bei höheren Temperaturen berichtet wurde ^[152;158]. Da auch Propan keine sichtbaren Adsorbate an Cr₂O₃ Eskolait bildete, wurde auf die Untersuchungen mit molekularem Sauerstoff verzichtet.

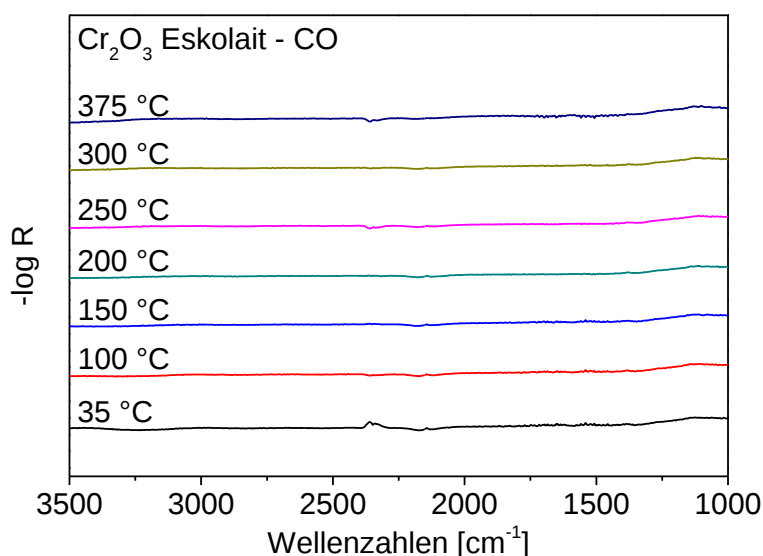


Abb. 2-85: DRIFT-Spektren von Cr₂O₃ Eskolait mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

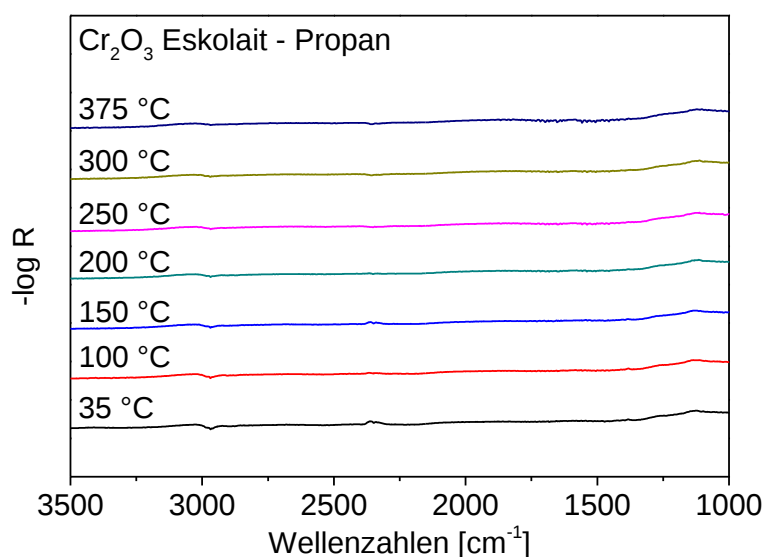


Abb. 2-86: DRIFT-Spektren von Cr₂O₃ Eskolait mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.

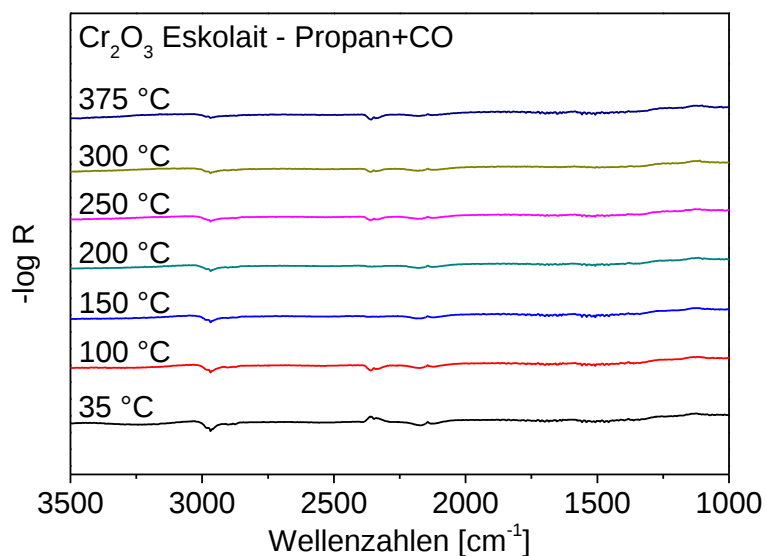


Abb. 2-87: DRIFT-Spektren von Cr₂O₃ Eskolait mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abschließend ist zu den DRIFTS-Messungen mit den reinen Metalloxiden zu sagen, dass auf diese Weise keine Wechselwirkungen der Reaktionsgase mit den Feststoffen beobachtet wurden. Es konnte auch nicht zugeordnet werden, ob die am TiCr-System entstandenen Spezies an Cr(III)- oder Ti(IV)-Zentren adsorbierten. Die fehlende Aktivität des TiO₂ Anatas und die geringe Aktivität des Cr₂O₃ Eskolait ließen sich jedoch durch die IR-Untersuchungen

nachvollziehen, ebenso wie die immense Veränderung der Spektren durch Bildung der aktiven Phase in $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ und TiCrO_x und dadurch die Bildung von Carboxylaten und Formiaten. Diese konnten als wichtige Intermediate im Oxidationsprozess von Propan und CO identifiziert werden, wobei noch zu klären sei, warum die Carboxylate zu CO_2 oxidiert wurden und die Formiate nicht. Auf diese Fragestellung soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

2.4 Aufstellen der Reaktionsmechanismen

Das vorangehende Kapitel umfasst die DRIFT-Spektroskopie, die sich als geeignete Methode zur Klärung der Selektivität erwies ^[164]. Zwar wurde dort bereits auf die Spezies zu den beobachteten Banden eingegangen, jedoch nur um die Unterschiede in den Adsorbaten der beiden Reaktionsgase Propan und CO zu verdeutlichen. Die aufgezeichneten Spektren lieferten darüber hinaus wertvolle Informationen über die temperaturabhängige Bildung diverser Oberflächenspezies, aus denen sich zumindest teilweise Reaktionsmechanismen ableiten lassen. Bevor auf die einzelnen Reaktionswege des Propans und des CO an den Katalysatoren eingegangen wird, soll noch einmal auf Abb. 2-45 verwiesen werden. Dort sind die unterschiedlichen Oberflächenspezies veranschaulicht, die durch die Reaktion von Propan oder CO mit Metalloxidoberflächen gebildet werden können.

2.4.1 Hopkalit (CuMnO_x)

Der CO-selektive Katalysator Hopkalit zeigte starke Wechselwirkungen mit diesem Molekül sowohl in An- wie auch in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff. Zunächst erfolgte unter O_2 -Ausschluss die Adsorption von CO an Cu(I)-Zentren und damit die Bildung von CO_{ads} . Gleichzeitig waren bereits Hydrogencarbonate erkennbar, die zu höheren Temperaturen hin in verbrückende Carbonate umgewandelt wurden. Das linear adsorbierte CO_{ads} war auch bei höheren Temperaturen sichtbar, jedoch koordinierte es ab 200 °C an Mn(II)-Zentren. Die Bildung von Carbonaten in Abwesenheit von O_2 unterstrich die Reaktion des CO mit Sauerstoff-Spezies des Katalysators. Eine sauerstoffhaltige Atmosphäre bewirkte, dass bei Temperaturen > 35 °C kein CO_{ads} sichtbar war, dafür aber die Bildung der verbrückenden

Carbonate über den gesamten Temperaturbereich. Damit reagierte CO_{ads} mit Hilfe von O_2 bereits bei niedrigen Temperaturen zu Carbonaten. Auch fand die Entstehung von CO_2 bei 35 °C statt und verdeutlichte, dass die Oxidation bereits ablief. Propan hingegen zeigte keine signifikanten Banden über die sich der Reaktionsverlauf nachvollziehen ließe, obwohl ab 300 °C die Propan-Oxidation einsetzte. Die beobachteten Intermediate von CO an Hopkalit sind in Tab. 2-7 zusammengefasst und in Abb. 2-88 in einem Reaktionsmechanismus aufgeführt. Die schwarzen Pfeile zeigen den Reaktionspfad derjenigen Spezies, die in Abwesenheit von O_2 beobachtet wurden, wohingegen die roten Pfeile diejenigen in Anwesenheit von O_2 zeigen. In Klammern gesetzte H-Atome dienen der Vollständigkeit. Über ihren Reaktionsverlauf konnte keine Aussage getroffen werden.

Tab. 2-7: Durch CO hervorgerufene, signifikante Schwingungen an Hopkalit sowie die dazugehörigen Spezies und Temperaturbereiche.

CO ohne molekularen Sauerstoff			
Wellenzahlen [cm ⁻¹]	Spezies	Temperatur [°C]	Literatur
2100	CO_{ads} an Cu(I)	35-200	[123;128]
2173	CO_{ads} an Mn(II)	200-375	[124;139]
1282, 1678	Hydrogencarbonat	35-150	[33;117;133;138;165]
1281, 1585	Verbrückendes Carbonat	200-375	[117;133;138;165]
CO mit molekularem Sauerstoff			
Wellenzahlen [cm ⁻¹]	Spezies	Temperatur [°C]	Literatur
2114	CO_{ads} an Cu(I)	35	[123;128]
1290, 1539	Verbrückendes Carbonat	35-375	[117;133;138;165]
2350	CO_2	35-375	[33]

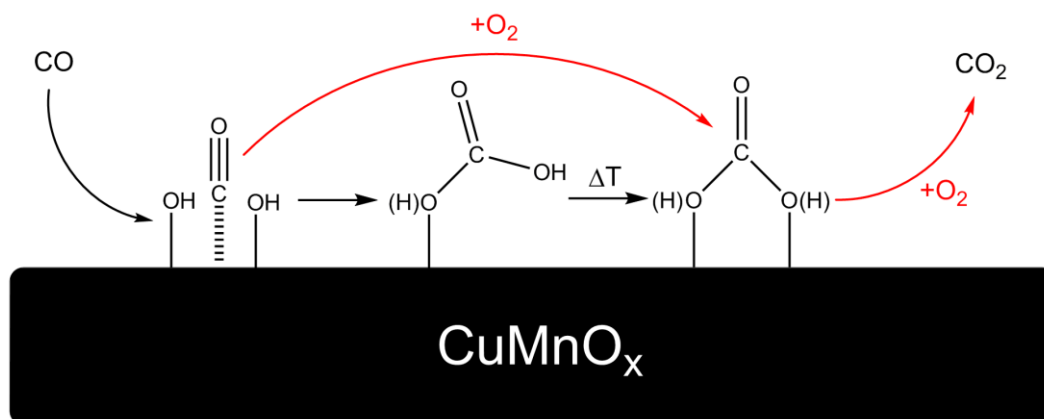


Abb. 2-88: Beobachtete Intermediate und vorgeschlagener Mechanismus der CO-Oxidation an Hopkalit (CuMnO_x). Schwarze Pfeile: Reaktionsweg ohne O₂; rote Pfeile: Reaktionsweg mit O₂.

Der vorgeschlagene Mechanismus zeigt nicht den vollständigen Ablauf der CO-Oxidation, er soll vielmehr die mittels DRIFT-Spektroskopie ermittelten Adsorbate und deren Umwandlung verdeutlichen. Um einen detaillierteren Mechanismus aufzustellen, sind tiefgehende spektroskopische und kinetische Messungen nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Im Fall des Propan wurden keine Intermediate beobachtet, obwohl die Totaloxidation zu CO₂ ab 300 °C stattfand. Daher konnte hierzu kein Mechanismus vorgeschlagen werden.

2.4.2 TiCrO_x und Cr₁₀@HOM

Mit dem Vergleich der drei Spektren von Propan, CO und dem Gemisch aus beiden Gasen konnte an Hopkalit in einfacher Weise die Selektivität für die CO-Oxidation geklärt werden. Jedoch ließ sich dies nicht ohne Weiteres auf die TiCr-Oxide übertragen. In Abwesenheit von O₂ reagierte Propan wie auch CO mit TiCrO_x und Cr₁₀@HOM unter Bildung von Intermediate. Propan bildete schon bei 35 °C Aceton und bei 100 °C waren bereits Carboxylate zu erkennen. Auch in Anwesenheit von O₂ konnten gleiche Propan-Spezies bei diesen Temperaturen beobachtet werden, sodass molekularer Sauerstoff die Entstehung dieser Intermediate nicht beeinflusste. Erst bei Temperaturen ab 300 °C bewirkte O₂ die Totaloxidation dieser Spezies zu CO₂. CO hingegen zeigte unterschiedliche Reaktivitäten in An- und Abwesenheit von O₂. Ohne molekularen Sauerstoff bildete es ab 250 °C Carbonate, wobei gleichzeitig blauverschobenes CO_{ads} entstand, welches an Cr(III)- oder Ti(IV)-Zentren

koordinierte. Schließlich konnten ab 300 °C Formiate beobachtet werden, was für die Reaktion des CO_{ads} mit den OH-Gruppen des Feststoffs sprach. Die Anwesenheit von O_2 änderte die Reaktivität des CO mit dem Katalysator maßgeblich. Über den gesamten Temperaturbereich wurden keine Intermediate beobachtet, obwohl ab 250 °C die CO-Oxidation einsetzte. Folglich fand auch keine nachweisbare Bildung von Carbonaten oder Formiaten statt. Mehrere Arbeiten berichten von der Bildung von Formiaten aus CO an Cr_2O_3 . Jedoch findet dies nicht an oxidiertem Cr_2O_3 statt, da CO bei Raumtemperatur nicht daran adsorbiert ^[152;158]. Dies liegt daran, dass die Cr(III)-Zentren durch Cr=O-Spezies blockiert sind und somit keine Koordinationsstellen bieten. H. Kühlenbeck *et al.* untersuchten die CO-Adsorption an $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)$ -Oberflächen und fanden heraus, dass dieses nur schwach an frisch gesäuberten Oberflächen adsorbiert und dass die CO-Adsorption durch vorab adsorbierten Sauerstoff stark erschwert wird ^[159]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigten weder mit reduziertem noch mit oxidiertem Cr_2O_3 Adsorbate von CO. Jedoch passen die Beobachtungen an den TiCr-Oxiden zu den Ergebnissen aus der Literatur. CO bildete nur unter O_2 -Ausschluss Formiate, während die Anwesenheit von O_2 , die eine Vorbehandlung des Feststoffes mit synthetischer Luft und damit O_2 erforderte, zu keinen Adsorbaten führte. Zwar lag in diesem System eine aktive Phase aus Cr_2O_3 und TiO_2 vor, die verantwortlich für die Aktivität und Selektivität war, dennoch sprachen diese Ergebnisse für die Adsorption des CO an Cr(III)-Zentren, obwohl die Frequenz des CO_{ads} eine Koordination an Ti(IV)-Zentren vermuten ließ. Die Messungen der reinen Metalloxide Cr_2O_3 und TiO_2 brachten hierzu keine Erkenntnisse. Die Unterschiede in den Ergebnissen der hier durchgeführten Messungen und der Literatur können durch die unterschiedlichen Messparameter zustande kommen, da die Bildung der Adsorbate stark vom angelegten Druck und der Vorbehandlung der Oberflächen abhängt. Damit war eine Hypothese gegeben, mit der sich die Selektivität der Propan-Oxidation nachvollziehen ließ. Die Bildung der Formiate auf der Oberfläche der TiCr-Oxide war nur unter Sauerstoffausschluss nachweisbar. Die Anwesenheit von O_2 führte dazu, dass keine CO-Adsorbate zu beobachten waren, wohl aber Adsorbate von Propan. Diese waren bereits bei 100 °C ersichtlich und bei 150 °C konnten Carboxylate identifiziert werden. Somit besaßen die Katalysatoren eine hohe Affinität zu Propan, wobei es die gleichen Adsorbate unter sauerstoffhaltigen wie unter sauerstofffreien Bedingungen bildete. Diese Beobachtungen waren ein Beleg für die Propan-Selektivität im Beisein von CO. Ein weiterer Beleg könnten die unterschiedlichen Reaktivitäten der gebildeten Intermediate sein. Ohne molekularen Sauerstoff bildete CO ab 300 °C Formiate, wobei Propan ab 150 °C Carboxylate bildete. Da es sich um unterschiedliche Zwischenstufen handelte, muss näher auf ihr chemisches Verhalten eingegangen werden. J. M. Trillo *et al.* untersuchten die Zersetzung von Formiaten an verschiedenen Metalloxiden. Demnach verläuft ihre Zersetzung an TiO_2 und Cr_2O_3 bevorzugt

unter Dehydratisierung statt unter Dehydrierung. Erstgenannte ergibt als Zersetzungsprodukte CO und H₂O, zweitgenannte CO₂ und H₂ ^[166]. F Gonzalez *et al.* verglichen in ihren Untersuchungen die Adsorption und den anschließenden Abbau von Formiat und Acetat an TiO₂-Oberflächen. Formiat wird, wie bereits erwähnt, in CO und H₂O zersetzt, wohingegen der Abbau des Acetats (CH₃COO⁻), welches das einfachste Carboxylat darstellt, komplexer ist. Der dort vorgeschlagene Mechanismus verläuft über koordinierte Ketene (H₂C=C=O) und endet in der Bildung von CO₂ und H₂O. Demnach entspricht die Zersetzung der Carboxylate dem Endprodukt CO₂ und nicht CO, wie es im Fall der Formiate ist. Des Weiteren gehen die Autoren auf die unterschiedlichen nukleophilen Eigenschaften der beiden Adsorbate ein. Der Alkylrest des Carboxylats besitzt einen positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) und hat damit elektronenschiebende Eigenschaften. Daraus folgt ein Elektronenfluss von dem Adsorbat zum Koordinationszentrum Ti(IV), der zum cis/trans-Effekt führt. Dieser Effekt bewirkt, dass die Bindung zu den übrigen „Liganden“, in diesem Fall O²⁻, OH⁻ oder OH₂, geschwächt wird und diese als H₂O eliminiert werden ^[167]. Im Gegensatz dazu besitzt Formiat keinen induktiven Effekt und es werden keine Elektronen zum Ti(IV)-Zentrum geschoben. Diese Unterschiede zwischen den Intermediaten könnten die verschiedenen Reaktionswege des Formiats und des Carboxylats erklären. Die entstandenen Spezies aus Propan und CO an TiCrO_x und Cr₁₀@HOM sind allgemein R-COO··Cr(III)/Ti(IV)-Komplexe. Im Fall des Propans ist R eine Ethylgruppe, während bei CO dieses ein Wasserstoffatom ist. Durch den elektronenschiebenden Effekt der Ethylgruppe zum positiven Zentrum wird der Komplex stabilisiert. Der Formiat-Komplex kann diesen Effekt nicht ausüben und wird somit nicht stabilisiert. Es liegen also unterschiedlich stabile Adsorbate vor. Anschließend erfolgt der Zerfall in CO und OH, aus denen das Formiat entstanden ist. Dementsprechend findet keine Umwandlung des CO zu CO₂ statt, sondern lediglich eine reversible Formiatbildung. Dass die Formiate in den DRIFT-Spektren ohne O₂ bei 375 °C noch zu sehen waren, lag an der hohen Zersetzungstemperatur, die laut Literatur bei 400 °C beginnt ^[166]. Damit liegen zwei Hypothesen vor, die die Propan-Selektivität erklären. In sauerstoffhaltigen Bedingungen wird CO an dem Katalysator nicht adsorbiert, da die Koordinationsstellen durch im Voraus adsorbierten Sauerstoff blockiert sind. Intermediate bilden sich mit den OH-Gruppen des Feststoffs nur unter Sauerstoffausschluss, die jedoch im Gegensatz zu den Carboxylaten wieder in CO und OH zerfallen. Damit konnte die Aufklärung der Propan-Selektivität mit Hilfe der Literatur untermauert werden. Jedoch lieferte die Tatsache, dass CO keine Adsorbate im Beisein von O₂ bzw. unter Reaktionsbedingungen bildete, die entscheidende Erklärung für die bevorzugte Propan-Oxidation.

Die sichtbaren Adsorbate von CO an TiCrO_x und Cr₁₀@HOM waren identisch, wobei die Intensitäten der Banden an letztgenanntem Katalysator höher waren. Daher sind die Banden der beobachteten CO-Spezies an beiden Festkörpern in Tab. 2-8 zusammengefasst. CO

bildete in Anwesenheit von O₂ nur gasförmiges CO₂ und keine erkennbaren Adsorbate. Dies war ab 250 °C sichtbar, was ein Beweis für die eintretende CO-Oxidation war, die in Abwesenheit von Propan stattfand. Unter sauerstofffreien Bedingungen hingegen waren ab etwa 250 °C diverse Spezies sichtbar. Zur höheren Frequenzen hin verschobenes CO_{ads} deutete auf eine Koordination an Cr(III)- oder Ti(IV)-Zentren hin. Dies war bei 300 °C noch gut zu erkennen und verschwand fast gänzlich bei 375 °C. Im gleichen Temperaturfenster erschienen oxidierte CO-Spezies wie Hydrogencarbonat und verbrückendes Carbonat. Bei 375 °C waren Formiate sichtbar. So wurden erst bei Temperaturen ab 250 °C Wechselwirkung der beiden Katalysatoren mit CO nachgewiesen, die ohne O₂ zu CO_{ads}, Hydrogencarbonat und verbrückendem Carbonat führten. Mit O₂ wurden diese Intermediate bei gleicher Temperatur nicht beobachtet, sondern nur die Totaloxidation zu CO₂. Daraus ließ sich wie schon bei Hopkalit der Reaktionsweg des CO ableiten, der zum vorgeschlagenen Mechanismus aus Abb. 2-89 führte.

Tab. 2-8: Durch CO hervorgerufene, signifikante Schwingungen an TiCrO_x und Cr₁₀@HOM sowie die dazugehörigen Spezies und Temperaturbereiche.

CO ohne molekularen Sauerstoff			
Wellenzahlen [cm ⁻¹]	Spezies	Temperatur [°C]	Literatur
2200	CO _{ads} an Cr(III) oder Ti(IV)	250-300	[143;144;146-148]
1220, 1420, 1610	Hydrogencarbonat	250-300	[74;128;143]
1320, 1570	Verbrückendes Carbonat	250-300	[128;133]
1360, 1550, 2880, 2960	Formiat	300-375	[133;152;154-157]
CO mit molekularen Sauerstoff			
Wellenzahlen [cm ⁻¹]	Spezies	Temperatur [°C]	Literatur
2350	CO ₂	250-375	[33]

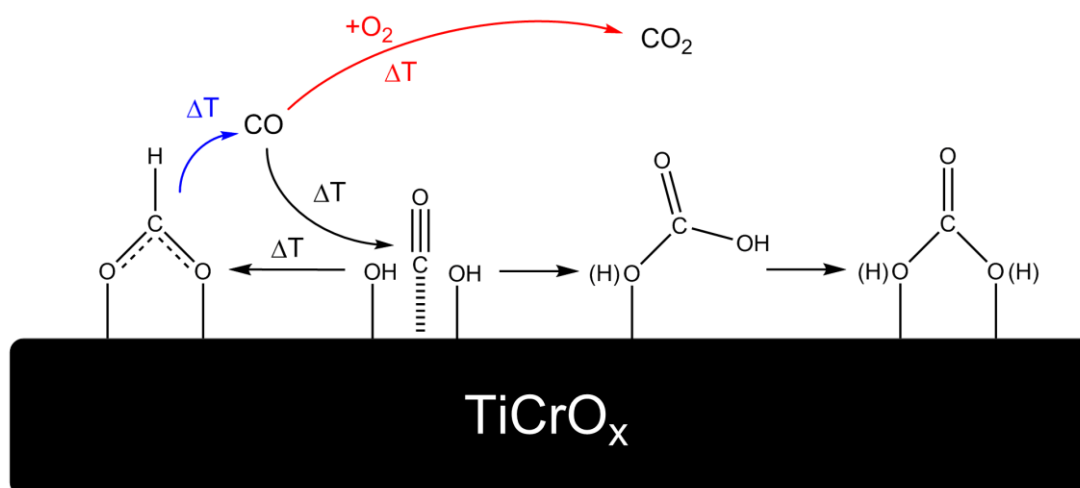


Abb. 2-89: Beobachtete Intermediate und vorgeschlagener Mechanismus der CO-Oxidation an TiCrO_x bzw. $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$. Schwarze Pfeile: Reaktionsweg ohne O_2 ; roter Pfeil: Reaktionsweg mit O_2 ; blauer Pfeil: Reaktionsweg laut Literatur. Die Totaloxidation zu CO_2 ist nur in Abwesenheit von Propan zu beobachten.

Die starken Wechselwirkungen des Propan mit den TiCr-Oxiden waren der entscheidende Beleg für die hohe Aktivität der Katalysatoren bei der Propan-Oxidation. Bereits bei 35 °C wurde Aceton als oxidierte Spezies nachgewiesen, welches bei 100 °C in Carboxylate und Formiate umgewandelt wurde. Die Banden dieser Intermediate waren über den gesamten Temperaturbereich vorhanden, nahmen jedoch bei 375 °C an Intensität ab. Auch in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff wurden gleiche Spezies gebildet und blieben bis 375 °C bestehen, obwohl ab 250 °C die Totaloxidation zu CO_2 begann. Die Banden der Carboxylate zeigten stets größere Intensitäten als die der Formiate. Diese können nur als Folgeprodukt der Carboxylate entstanden sein, was einen Abbau dieser über den aliphatischen Rest bedeuten würde. Diese Vermutung müsste anhand weiterer spektroskopischer Messungen untermauert und belegt werden. In Tab. 2-9 sind die durch Propan hervorgerufenen Schwingungen mit den dazugehörigen Spezies aufgelistet. Darin wird nochmals deutlich, dass in Ab- wie auch in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff die selben Spezies aus Propan entstehen und die Oxidation zu CO_2 bei 250 °C anläuft.

Tab. 2-9: Durch Propan hervorgerufene, signifikante Schwingungen an TiCrO_x und $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ sowie die dazugehörigen Spezies und Temperaturbereiche.

Propan ohne molekularen Sauerstoff			
Wellenzahlen [cm^{-1}]	Spezies	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Literatur
1250, 1680	Aceton	35-150	[134;150;151;153]
1380, 1550	Formiat	100-375	[133;149;152;154-157]
1440, 1550	Carboxylat	100-375	[134;149;150]
2880, 2960	Formiat	150-375	[133;149;152;154-157]
Propan mit molekularen Sauerstoff			
Wellenzahlen [cm^{-1}]	Spezies	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Literatur
1250, 1680	Aceton	35-150	[134;150;151;153]
1380, 1550	Formiat	100-375	[133;149;152;154-157]
1440, 1550	Carboxylat	100-375	[134;149;150]
2880, 2960	Formiat	150-250	[133;149;152;154-157]
2350	CO_2	250-375	[33]

B. Y. Jibril formulierte einen Mechanismus, der die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen an geträgertem Chromoxid beschreibt. Dieser verläuft über die Bildung von Isopropoxid, welches an Cr-Zentren koordiniert und zwei Reaktionswege einschlagen kann. Entweder erfolgt daraus die direkte Bildung von Acetat und Formiat, die zu CO und CO_2 weiter oxidiert werden oder dieser verläuft über den Umweg der Dehydrierung zu Propen [168]. Damit werden in dem vorgeschlagenen Mechanismus sehr ähnliche Spezies beschrieben, wie sie auch bei den Messungen an den TiCr-Oxiden beobachtet wurden. Von der Bildung eines Propionats ist dabei keine Rede, stattdessen werden Acetat und Formiat in den Mechanismus involviert. Die Arbeiten von B. Y. Jibril stützen sich auf die vorangehenden Untersuchungen von M. Baldi *et al.* zur Propan-Oxidation an Mn_3O_4 -Katalysatoren. Anhand kinetischer und IR-spektroskopischer Untersuchungen formulierten sie Mechanismen, die ebenfalls die Anwesenheit von Acetat und Formiat beschreiben. Des Weiteren gaben sie an, dass Isopropoxid, welches als Intermediat entsteht, zu Aceton umgewandelt wird [169]. Aceton wurde auch als Intermediat der Propan-Oxidation an den TiCr-Oxiden beobachtet. Somit stimmen die hier identifizierten Spezies mit den Ergebnissen aus der Literatur überein und es kann ein Mechanismus vorgeschlagen werden, der in ähnlicher Weise die Totaloxidation von Propan zu CO_2 an TiCrO_x und $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ beschreibt (siehe Abb. 2-90). Zu beachten sei

hier, dass die Weiteroxidation des Acetats und Formiats zu CO_2 und geringen Mengen CO führte, wobei letztgenanntes nur in den Aktivitätsmessungen identifiziert werden konnte.

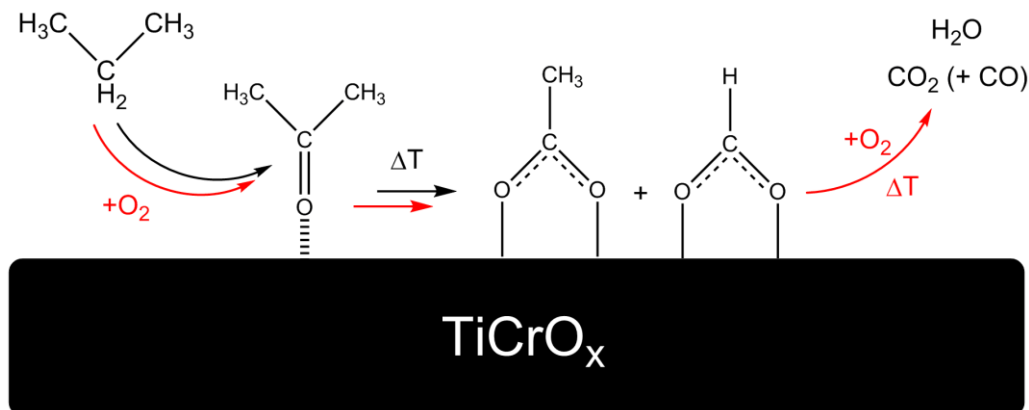


Abb. 2-90: Beobachtete Intermediate und vorgeschlagener Mechanismus der Propan-Oxidation an TiCrO_x bzw. $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$. Schwarze Pfeile: Reaktionsweg ohne O_2 ; rote Pfeile: Reaktionsweg mit O_2 . Die Oxidation des Acetats und Formiats führt zu CO_2 und H_2O sowie geringen Mengen CO .

Auch der hier vorgeschlagene Mechanismus gibt nicht den vollständigen Ablauf der Propan-Oxidation wieder, sondern beruht nur auf den beobachteten Intermediaten und Produkten aus den DRIFT-Spektren. Ein detaillierter Mechanismus wäre zwar von großem Interesse, erfordert aber ergänzende spektroskopische und kinetische Untersuchungen. Die mittels DRIFT-Spektroskopie erhaltenen wichtigen Informationen über die Art der Intermediate konnten genutzt werden, um Mechanismen der CO - und Propan-Oxidation zu formulieren. Diese gewähren einen Einblick in die Reaktionswege beider Gase, durch den sich die katalytischen Abläufe solcher Reaktionen besser verstehen lassen.

Die Bildung oxidierter Propan-Spezies bei bereits milden Bedingungen und unter Ausschluss von molekularem Sauerstoff untermauerte die Hypothese, dass die Propan-Oxidation über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus verlief. Damit war die Beteiligung des Gittersauerstoffs an der Oxidation ein essentieller Teil des Reaktionsweges. Dieser Aspekt wurde durch den Aktivitätsabfall während der Reaktion, die anschließende Rekonditionierung des Katalysators mit O_2 und die dazugehörige TGA-Messung untermauert. Durch Isotopenaustausch mit ^{18}O könnten hierzu weitere Erkenntnisse erlangt und auch die Rolle von chemisorbierten O^- -Spezies für diese Reaktion geklärt werden. Auch ein Spillover-Effekt des Sauerstoffs von einer auf die andere Phase, wie ihn D. Duprez *et al.* in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen haben ^[170-177], könnte wichtige Einblicke in die Rolle des Sauerstoffs

bei der Aktivierung des Propans liefern. Da es sich bei TiO_2 Anatas um einen n- und bei Cr_2O_3 Eskolait um einen p-Halbleiter handelt, haben diese unterschiedliche Eigenschaften für katalytische Oxidationsprozesse^[41]. Der p-Halbleiter Cr_2O_3 Eskolait könnte für die Adsorption von Propan und CO zuständig sein. Exponierte Cr(III)-Zentren könnten für das blauverschobene CO_{ads} verantwortlich sein. Dieser Effekt lieferte den Hinweis, dass ein Coulombsches Feld, welches durch die exponierten Kationen hervorgerufen wurde, das CO_{ads} -Molekül polarisierte und so dessen Bindung verkürzte. Dieses Feld könnte auch für die Polarisation des Propans verantwortlich sein, die zur Aktivierung der C-H-Bindung führt. Der n-Halbleiter, in diesem Fall TiO_2 Anatas, könnte den benötigten Sauerstoff für die Oxidation des Moleküls aus dem Feststoffgitter liefern. Die aktive Phase, Cr-dotiertes TiO_2 Anatas liefert womöglich die Bedingungen, die für dieses Zusammenspiel nötig sind. Solche atomaren Abläufe aufzuklären war in dem Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, könnte aber für zukünftige Arbeiten von Interesse sein. Die hier dargelegten Untersuchungen zur Aktivität und Selektivität der TiCr-Oxide für die Propan-Oxidation lieferten grundlegende Informationen, die für ein gewisses Grundverständnis solch außergewöhnlicher katalytischer Eigenschaften wichtig sind.

3 Experimenteller Teil

3.1 Konventionelle Synthesen

3.1.1 Sol-Gel Synthese

Die Synthese der Sol-Gel-basierten Verbindungen erfolgte über zwei unterschiedliche Routen. Dazu wurden die Propionsäure-Route ^[104] und die Route nach J. Scheidtmann *et al.* ^[7] angewandt.

Zur Synthese von $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ über die Propionsäure-Route in Methanol wurden 0,587 M Lösungen von $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ angesetzt. Das Lösen von $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ in Methanol erforderte die Zugabe von HNO_3 und wurde unter Argon durchgeführt. Für 70 mL Stammlösung wurden 500 μL HNO_3 (65 gew.%) benötigt. Anschließend wurden 10,65 mL Ti-Lösung und 6,39 mL Cr-Lösung zu 3,74 mL 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon als Komplexbildner zugegeben und mit 14,92 μL Propionsäure vermenget. Daraufhin erfolgte die Gelierung für 5 d bei 50 °C und schließlich die Kalzinierung für 5 h bei 400 °C mit einer Heizrate von 20 °C/h.

Für die Herstellung von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ über die Route nach J. Scheidtmann *et al.* wurden jeweils 1 M Lösungen von $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol unter Argon hergestellt. So wurden 5,00 mL Ti-Lösung, 4,75 mL Cr-Lösung und 0,25 mL Ce-Lösung mit 3,74 mL 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon als Komplexbildner miteinander vermenget. Das Gemisch wurde 11 d bei Raumtemperatur und 7 d bei 50 °C hydrolysiert und schließlich das entstandene Gel 5 h bei 400 °C kalziniert. Die Heizrate hierbei betrug 20 °C/h.

3.1.2 Nasschemische Imprägnierung

Für die Herstellung von 20 mmol $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ wurden 800 mg $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL milliQ-Wasser gelöst und anschließend 1,438 mg Hombikat UV100 unter Rühren beigemengt. Die Suspension wurde 2 h im Ultraschallbad behandelt und wieder 15 min gerührt, bevor sie 12 h bei 110 °C getrocknet und schließlich 4 h bei 500 °C kalziniert wurde. Die Heizrate betrug hier 10 °C/h.

Für Ti₁₀@ESK 500/4 wurde der Cr₂O₃-Träger durch Tempern von Cr(NO₃)₃·9H₂O für 4 h bei 500 °C hergestellt und gemörsert. Anschließend erfolgte die Imprägnierung mit einer Ti(IV)-Lösung. Hierzu wurden 684 mg Cr₂O₃ mit 2 mL einer 0,5 M Ti(OiPr)₄/Ethanol-Lösung unter Argon vermenget, 12 h bei 90 °C getrocknet und 4 h bei 500 °C kalziniert.

3.1.3 Festphasenreaktion

Zur Synthese von Cr₁₀+HOM 500/4 wurde zunächst Cr₂O₃ aus Cr(NO₃)₃·9H₂O hergestellt. Dazu wurden 30 g Cr(NO₃)₃·9H₂O für 4 h bei 500 °C getempert. Anschließend wurden 5 at.% des dunkel-grünen Pulvers mit 95 at.% Hombikat UV100 in *n*-Pentan gemörsert und 4 h bei 500 °C getempert. Die Heizrate betrug ebenfalls 10 °C/h.

3.2 Aktivitätsmessungen im Gasphasenreaktor

Die Untersuchungen der Aktivität und der Selektivität der Katalysatoren erfolgte im Gasphasenströmungsreaktor. Im Gegensatz zu den Arbeiten von P. Rajagopalan *et al.* wurden hier keine Hochdurchsatz-Methoden angewendet, da die Untersuchungen eine genaue Bestimmung der Aktivität und Selektivität erforderten. Bei den konventionellen Aktivitätsmessungen lag der wesentliche Unterschied in der Analytik. Die dort verwendeten Infrarot-Sensoren (GFGmbH) waren lediglich für C₃H₈, CO und CO₂ ausgelegt. Sie ermöglichten zwar eine schnelle Bestimmung der Gaskonzentrationen, mussten jedoch aufwendig kalibriert und vor Feuchtigkeit geschützt werden. Des Weiteren war damit das Analysespektrum sehr beschränkt, wodurch es nicht möglich war den Verbrauch an O₂ oder die Entstehung von Nebenprodukten zu bestimmen ^[55;59;60]. Die Gaschromatographie (GC) bot eine wesentlich genauere Bestimmung der Gaskonzentrationen. Darüber hinaus konnten alle eingesetzten Gase sowie zusätzlich entstandene Spezies analysiert werden, wobei letztgenannte unter den gewählten Bedingungen nicht zu beobachten waren. In dieser Arbeit wurde die Gaszusammensetzung vor und nach der Reaktion im Gasphasenströmungsreaktor ausschließlich mittels Gaschromatographie bestimmt, wodurch die Umsätze berechnet werden konnten. Daraus resultierten Aktivität und Selektivität der vermessenen Katalysatoren. Dazu wurden zwei unterschiedliche Aufbauten verwendet. Zu Beginn der Arbeit wurde ein einfacher Aufbau des Gasphasenreaktors mit einem konventionellen Gaschromatographen (GC) verwendet. Hiermit wurde ein Großteil der Sol-Gel-basierten

Verbindungen vermessen. Später folgte ein weiter entwickelter Reaktor, an den ein Mikro-Gaschromatograph (Mikro-GC) gekoppelt war. Hiermit wurden die imprägnierten Materialien vermessen sowie die wichtigsten Messungen wiederholt und verifiziert. Die Gaschromatographen waren so ausgelegt, dass N_2 , O_2 , C_3H_8 , CO und CO_2 getrennt wurden und auf diese Weise eine Quantifizierung der Gase möglich war. Die Kalibrierung der Geräte erfolgte auf die oben genannten Gase mit Ausnahme von N_2 . Das Reaktionsgasgemisch der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2,0/10,9/15,8/10,0/61,3$ vol.% wurde für alle Aktivitätsbestimmungen verwendet und diente als Ausgangswert für die Kalibrierung. Ausgehend davon wurden mehrere Zusammensetzungen mit niedrigeren und höheren Gehalten der Gase erstellt, wobei mit N_2 auf das Gesamtvolumen aufgefüllt wurde. Die Zusammensetzung der Gasgemische erfolgte über die eingestellten Durchflusswerte an den Massendurchflussreglern (MFC, *mass flow controller*). Für jeden Messpunkt wurden die Flächenintegrale der einzelnen Gassignale bestimmt und daraus die Kalibrierfunktionen erstellt. Die lineare Anpassung ergab R^2 -Werte von 0,99987 bis 0,99995 und damit einen sehr guten linearen Zusammenhang zwischen den Peakflächen und den Volumenanteilen. Dadurch konnte der Umsatz direkt über die integrierten Peakflächen der jeweiligen Gase nach Gleichung 13 berechnet werden.

3.2.1 Aktivitätsmessungen im einfachen Messaufbau

Dieser Versuchsaufbau bestand aus einem Rohrreaktor aus Glas mit einem Innendurchmesser von 6,7 mm und einer Gesamtlänge von 336 mm. Der Reaktor war von einem Heizmantel umgeben, der mit einem JUMO iTron 16 Temperaturregler und einem NiCr-Ni Thermoelement des K-Typs gekoppelt war. Das Thermoelement wurde in das Katalysatorbett gesteckt, welches auf Glaswolle positioniert war. Der Bypass wurde nicht beheizt und führte in einer Teflonleitung am Reaktor vorbei. Vor der Zuleitung zum GC wurden die Gase aus dem Reaktor durch eine mit Eis gefüllte Kühlfalle geleitet. Der schematische Reaktoraufbau ist in Abb. 3-1 dargestellt. Abb. 3-2 zeigt den fotografierten Messaufbau, wobei hier noch Gasleitungen und Gassensoren anderer Teststände zu erkennen sind. Der verwendete Messstand wurde von früheren Mitarbeitern des Arbeitskreises aufgebaut und für die hier beschriebenen Untersuchungen adaptiert.

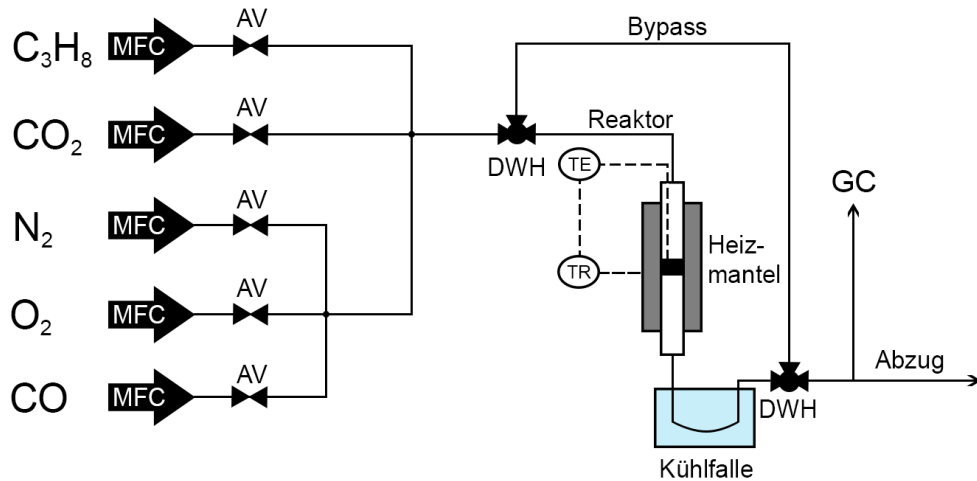


Abb. 3-1: Schematische Darstellung des einfachen Messaufbaus. MFC: Massendurchflussregler; AV: Absperrventil; DWH: Drei-Wege-Hahn; TE: Thermoelement; TR: Temperaturregler; GC: Zuleitung zum Gaschromatographen.



Abb. 3-2: Reaktoraufbau des einfachen Messaufbaus. Rechts: Gaszuleitungen, MFC's und Ventile. Links: Reaktoreinheit und Kühlfalle.

Für die Aktivitätsbestimmung wurden 20 mg Katalysator der Siebfraction 100-200 μm sowie 100 mg SiO_2 der Siebfraction 200-300 μm miteinander vermengt und auf die Glaswolle im Reaktor gegeben. Bei dem zur Verdünnung verwendeten SiO_2 handelte es sich um kommerziell erhältlichen, mit Säure gereinigten und geglühten Quarzsand der Fraktion 100-300 μm , welcher entsprechend der oben genannten Fraktion gesiebt wurde. Zunächst erfolgte die Vorbehandlung des Katalysators, der hierzu 60 min bei 375 °C mit synthetischer Luft ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 20,0/80,0$ vol.%) behandelt wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgas ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2,0/10,9/15,8/10,0/61,3$ vol.%) über den Bypass zur Bestimmung der Gaszusammensetzung geleitet. Die Gase wurden mit dem Gaschromatographen *Agilent GC 6890*, der mit zwei Säulen ausgestattet war, getrennt und quantifiziert. Bei den Säulen handelte es sich um eine Porapak Q und eine Molsieb 5A, die eine Länge von jeweils 1,83 m hatten. Die Porapak Q Säule diente der Trennung von Propan, CO und CO_2 , wobei O_2 und N_2 mit der Molsieb 5A Säule aufgetrennt wurden. Unter Absenkung der Temperatur auf 300 °C wurde das Reaktionsgas in den Reaktor geleitet, da die hohe Exothermie der Propan-Oxidation einen starken Temperaturanstieg verursachte. Nach 15 min wurde die erste Messung bei 375 °C durchgeführt und zwischen den weiteren Messungen wurde 25 min gewartet. Es wurde bei 375, 350, 325, 300 und 275 °C gemessen. Nach der letzten Messung wurde die Gaszusammensetzung erneut über den Bypass bestimmt. Die synthetische Luft wie auch das Reaktionsgas hatten einen Gesamtfluss von 50 mL/min. Die Berechnung des Umsatzes und damit der Selektivität erfolgte über die Flächen der Peaks im Chromatogramm, da diese proportional zu den gemessenen Stoffmengen der Gase waren. Zur Bilanzierung wurde die Kalibrierung der Gase, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben ist, durchgeführt.

3.2.2 Aktivitätsmessungen im verbesserten Messaufbau

Dieser Versuchsaufbau stellt eine Weiterentwicklung des Aufbaus aus Kapitel 3.2.1 dar. Dabei wurden die Reaktoreinheit verändert und die Gaswege verkürzt. Die Glasreaktoren hatten eine Länge von 300 mm und einen Innendurchmesser von 6,1 mm. Des Weiteren wurde der Bypass durch einen zweiten Reaktor, der mit SiO_2 Quarzsand (100-200 μm) gefüllt war, geleitet. Dieser war von dem gleichen Messing-Heizmantel umgeben wie der eigentliche Reaktor. Des Weiteren war die Gasleitung ab dem Reaktorausgang auf 120 °C beheizt, um die Kondensation des entstehenden Wassers zu verhindern. Folglich wurde H_2O ebenfalls im Chromatogramm detektiert. Der schematische Aufbau dieses Messstandes ist in Abb. 3-3 dargestellt, wobei Abb. 3-4 den fotografierten Aufbau zeigt.

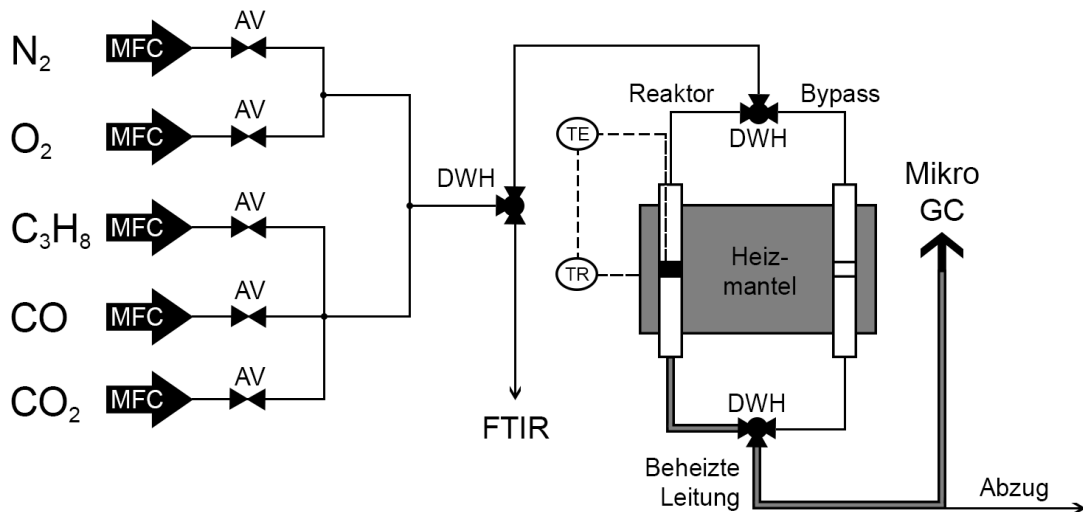


Abb. 3-3: Schematische Darstellung des verbesserten Messaufbaus. MFC: Massendurchflussregler; AV: Absperrventil; DWH: Drei-Wege-Hahn; TE: Thermoelement; TR: Temperaturregler; Mikro-GC: Zuleitung zum Mikro-Gaschromatographen; FTIR: Gaszuleitung zum Infrarotspektrometer.



Abb. 3-4: Reaktoraufbau des verbesserten Messaufbaus. Links: Gaszuleitungen, MFC's und Ventile. Rechts: Reaktoreinheit.

In Abb. 3-5 wird links die Reaktoreinheit mit den Gaszuleitungen aus Teflon dargestellt. Der Heizmantel aus Messing besaß drei Bohrungen für die Gasphasenströmungsreaktoren, wobei zwei davon in Verwendung waren (Reaktor und Bypass). In der Mitte war die Heizpatrone installiert, die den Messing-Block auf die eingestellte Temperatur brachte. Die Temperaturkontrolle erfolgte über das Thermoelement im Katalysatorbett. Die Edelstahl-Einheit unterhalb des Messing-Blocks diente der Adaption der Glasreaktoren auf die Edelstahlleitungen. Rechts ist die schematische Darstellung der Reaktoreinheit zu sehen.

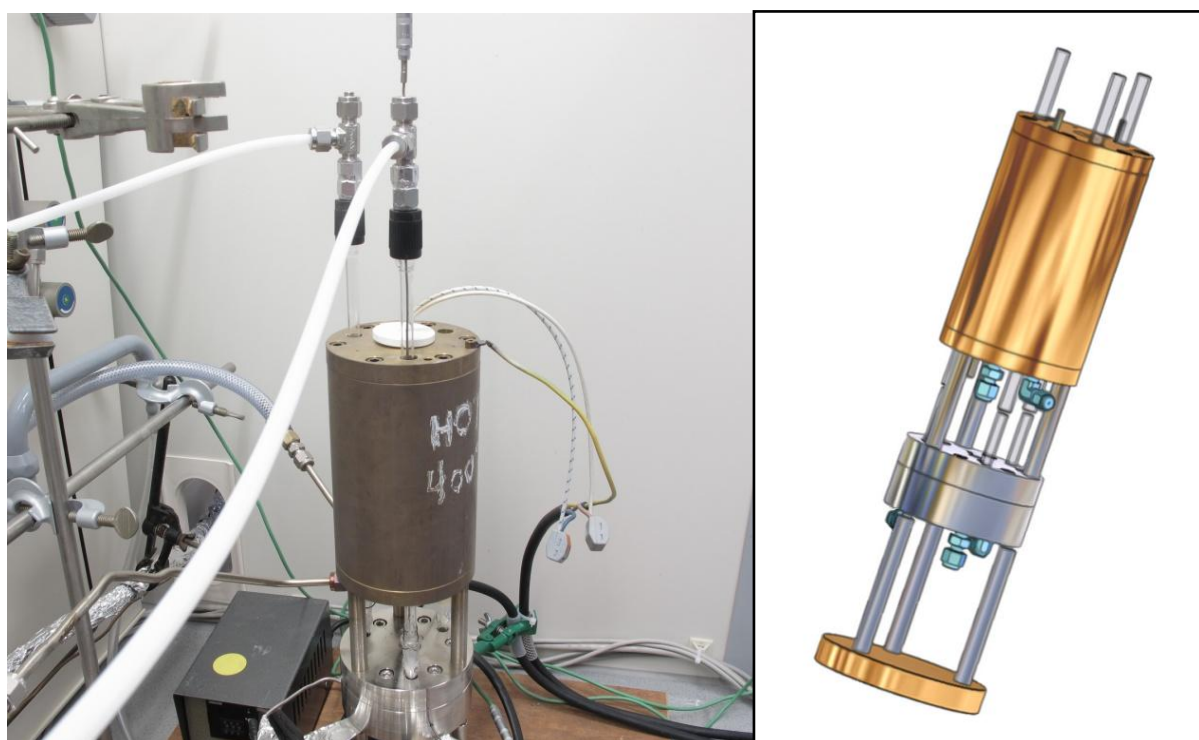


Abb. 3-5: Links: Reaktoreinheit des verbesserten Messaufbaus. Messing-Heizmantel mit Glasreaktor und Thermoelement sowie Bypass-Reaktor. In der Mitte des Heizmantels befindet sich die Heizpatrone. Rechts: schematische Darstellung der Reaktoreinheit.

Die Aktivitätsbestimmung wurde wie folgt durchgeführt: 20 mg Katalysator wurden mit 200 mg SiO_2 (mit Säure gereinigter und geglähter Quarzsand), jeweils der Siebfraktion 100-200 μm , vermengt. Durch die gleichen Siebfraktionen konnte eine homogene Verteilung des Katalysators und des Sandes erzielt werden. Das Gemisch wurde auf Glaswolle gefüllt, wobei diese durch drei Verengungen am Glasreaktor gehalten wurde. Bei der Befüllung des Reaktors mit der Katalysator/Sand-Mischung war darauf zu achten, dass das Thermoelement nicht vollständig in das Katalysatorbett eintauchte (siehe Abb. 3-6). Aus

zusätzlichen Messungen ging hervor, dass der Umsatz an Propan anhängig von der Eindringtiefe des Thermoelementes in das Katalysatorbett war. Dies ist in Abb. 3-7 aufgetragen und kommt womöglich durch einen Kurzschlussstrom des Gasgemisches direkt am Thermoelement zustande. Dabei wurde die Temperatur über den Bypass auf 375 °C geregelt und mit einem weiteren Thermoelement die Temperatur im Reaktor abhängig von der Eindringtiefe nachverfolgt. Positive Werte der Höhe stehen für die Positionierung des Thermoelementes über dem Katalysatorbett ($h=0$ mm entspricht dem oberen Ende des Katalysatorbettes), wohingegen negative Werte die Eindringtiefe in das Katalysatorbett wiedergeben. Abhängig von der eingestellten Höhe wurde der Umsatz an Propan bestimmt. Dabei wurde beobachtet, dass dieser mit zunehmender Eindringtiefe des Thermoelements von 90 % bei 0 mm auf 70 % bei -5 mm sank. Dies war einhergehend mit einem Temperaturanstieg am Thermoelement von 415 auf 422 °C, bedingt durch die Exothermie der Reaktion. Folglich war es wichtig, die Position des Thermoelements am oberen Ende des Katalysatorbettes zwischen 0 und -2 mm festzulegen, um so verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse bei den Aktivitätsmessungen zu erhalten.

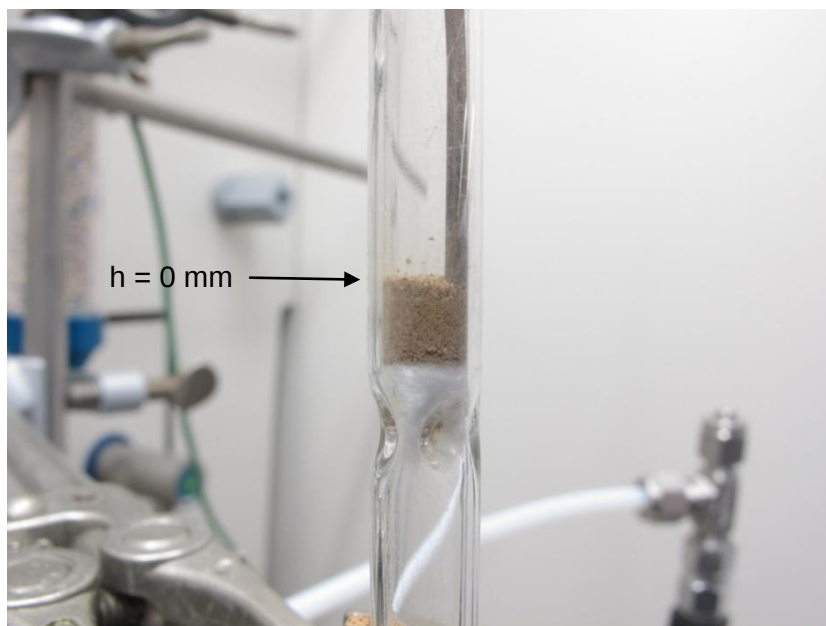


Abb. 3-6: Glasreaktor mit Katalysatorbett aus $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ (20 mg) und SiO_2 Quarz (200mg) auf Glaswolle und Thermoelement. $h = 0$ mm entspricht dem oberen Ende des Katalysatorbettes.

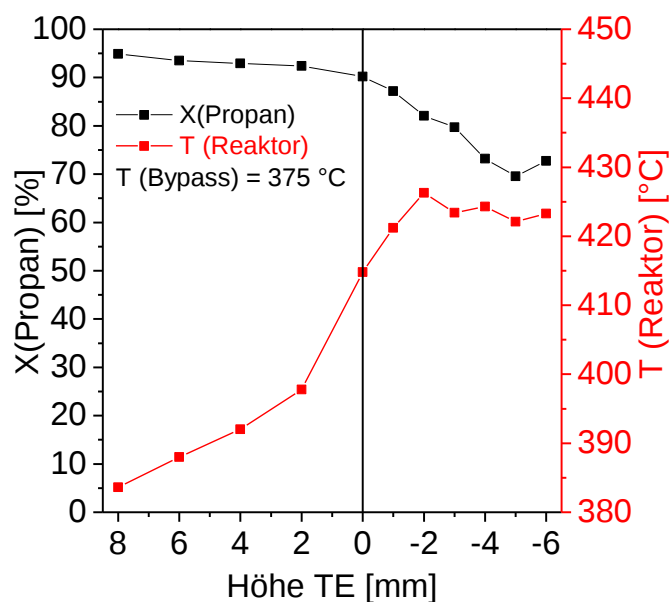


Abb. 3-7: Verlauf des Propan-Umsatzes sowie der Temperatur im Reaktor abhängig von der Höhe des Thermoelements (TE). Die Temperatureinstellung erfolgte über den Bypass und wurde konstant auf 375 °C gehalten. Als Katalysator wurde Cr₁₀@HOM 500/4 verwendet.

Die Vorbehandlung des Katalysators erfolgte für 90 min bei 375 °C unter synthetischer Luft. Die Trennung und Quantifizierung der Gase wurde mittels Mikro-Gaschromatograph *Varian* CP-4900 vollzogen. Dieser war mit zwei Säulen ausgestattet: Porapak Q und Molsieb 5A (jeweils 10 m). Auf der Porapak Q erfolgte die Trennung von C₃H₈, CO und CO₂ und auf der Molsieb 5A die Trennung von N₂, O₂ und CO. Die Quantifizierung von CO fand auf letztgenannter Säule statt. Die Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde über den Bypass vor der ersten sowie nach der letzten Messung durchgeführt. Die Aktivitätsbestimmung erfolgte bei 375, 350, 325, 300 und 275 °C, wobei zwischen jeder Messung 15 min gewartet wurde. Anders als zuvor wurde statt 15 nun 45 min Reaktionsgas durch den Reaktor geleitet, bevor die erste Messung durchgeführt wurde. Dies wirkte sich positiv auf die Übereinstimmung der Lös- und Zündkurven aus. Bei Untersuchungen ohne Propan oder CO im Reaktionsgas wurden die jeweiligen Gase durch N₂ ersetzt.

Die Stofftransportlimitierung wurde im gleichen Aufbau bei 375 °C untersucht. Dabei wurden der Gesamtfluss der Gasmischung sowie die Masse des Katalysators und des Inertmaterials (SiO₂ Quarz) um den gleichen Faktor geändert, um eine konstante Verweilzeit zu gewährleisten (siehe Tab. 3-1). Die Konzentrationen der Gaskomponenten blieben konstant. Für jeden Messpunkt wurde das Katalysator-Inertmaterial-Gemisch frisch eingefüllt und jeweils für 90 min bei 375 °C mit synthetischer Luft vorbehandelt.

Tab. 3-1: Eingestellter Gesamtfluss der Gasmischung und die eingefüllte Masse an Katalysator und Inertmaterial für die Untersuchungen zur Massentransportlimitierung.

Gesamtfluss [mL/min]	Masse [mg]	
	Katalysator	Inertmaterial
20	8	80
30	12	120
40	16	160
50	20	200
60	24	240
70	28	280
80	32	320

Die Langzeitstabilität wurde ebenfalls in dieser Anordnung getestet. Dabei wurde die Temperatur konstant bei 375 °C gehalten und zunächst jede Stunde, später alle zwei und vier Stunden eine Probe genommen. Bei der Rekonditionierung wurde nach der 24 stündigen Reaktion reiner Sauerstoff mit einem Fluss von 50 mL/min für 1 h über den Katalysator geleitet. Anschließend wurde wieder das Reaktionsgas eingeleitet.

3.3 Diffuse Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS)

Die Pulver für die DRIFTS-Messungen wurden zunächst fein gemörsert und im Vakuumofen (*Heraeus Vacutherm VT 6025*) bei 10^{-3} bar und 80 °C getrocknet. In den Probenhalter der DRIFTS-Zelle wurde ein Drahtnetz aus Edelstahl positioniert, welches das Probenpulver hielt. Das Befüllen des Probenhalters (etwa 150 mg Probe) erfolgte mit Hilfe einer Kunststoffform, die verhinderte, dass überschüssiges Pulver in den Gasraum der Zelle gelangte. Anschließend wurde das Pulver mit einem Stempel aus Edelstahl von oben angedrückt und durch Drehbewegungen eine glatte Oberfläche erzeugt. Abb. 3-8 zeigt den Probenhalter der DRIFT-Zelle mit KBr-Pulver und ohne Dom, welcher die IR-durchlässigen KBr-Fenster enthält und den Probenraum luftdicht abdeckt.

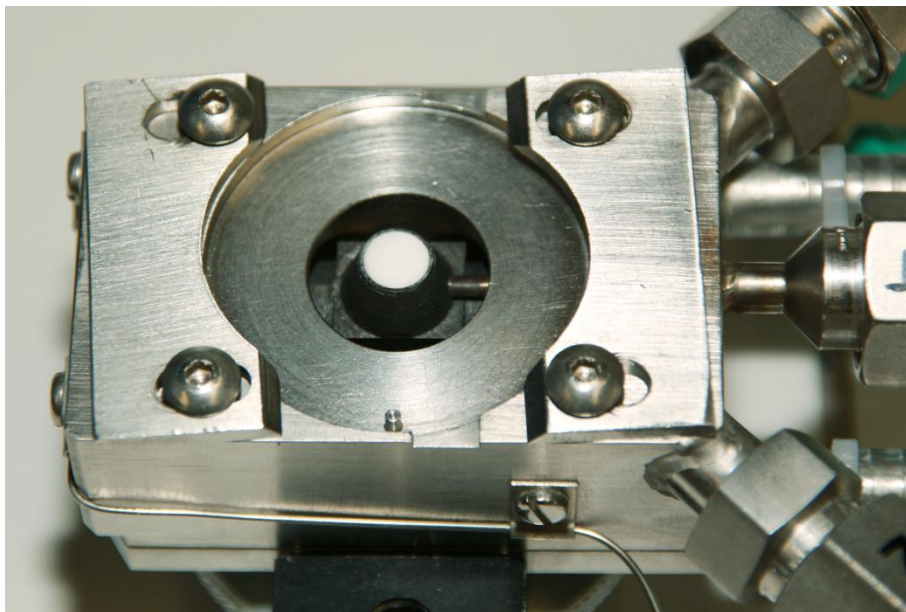


Abb. 3-8: Probenhalter der DRIFTS-Zelle ohne Dom, gefüllt mit KBr-Pulver.

Im Probenhalter der DRIFTS-Messzelle wurden die Proben anschließend 90 min bei 400 °C unter kontinuierlichem N₂-Strom mit einer Flussrate von 25 mL/min vorbehandelt. Daraufhin wurden sie auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgas eingeleitet. Bei dem verwendeten Spektrometer handelte es sich um ein *BRUKER* Vertex 70 mit einer modifizierten Praying-Mantis-Zelle von *Harrick* und einem mit flüssigem N₂ gekühlten MCT-Detektor. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in Transmission, wobei Transmission nur im Fall der offenen Praying-Mantis-Zelle (*open beam*) zutraf. Hierbei passierte der IR-Strahl den direkten Weg durch die Probenkammer des Gerätes und wurde nur von der umgebenden Luft geschwächt. Im Fall der geschlossenen Praying-Mantis-Zelle traf der IR-Strahl auf das Pulver und wurde von diesem reflektiert (siehe Abb. 3-9). Somit wurde bei den Probenspektren die Reflexion und nicht die Transmission gemessen. Abb. 3-9 zeigt links den Aufbau der Praying-Mantis-Zelle und den Strahlengang. Der IR-Strahl kommt von rechts aus der Strahlungsquelle und wird von den beiden rechten Spiegeln auf den linken Parabolspiegel geleitet. Dieser lenkt die Strahlung auf die Probe, wo sie diffus reflektiert wird. Der rechte Parabolspiegel bündelt die diffuse IR-Strahlung und schickt sie zu den beiden linken Spiegeln. Von dort gelangt sie zum mit flüssigem N₂ gekühlten MCT-Detektor. Rechts ist die Rückseite der DRIFTS-Messzelle mit den beiden KBr-Fenstern zu erkennen. Das Hintergrundspektrum wurde mit der offenen Praying-Mantis-Zelle aufgenommen (*open beam*) und setzte sich aus 200 Scans zusammen. Für die Probenspektren wurden 50 Scans ausgeführt. Die Auflösung betrug jeweils 4,0 cm⁻¹. Das tatsächliche Spektrum wurde durch Division des Probenspektrums durch das Hintergrundspektrum erhalten. Üblicherweise werden bei DRIFTS-Messungen $-\log R$ Auftragungen gewählt, wobei R für Reflexion steht.

Um diese Auftragung zu erhalten, wurde folgendermaßen vorgegangen. Zunächst wurde ein Spektrum von KBr unter N_2 -Atmosphäre aufgenommen. Anschließend wurde KBr unter CO ($CO/N_2 = 10,9/89,1$ vol.%), Propan ($C_3H_8/N_2 = 2,0/98,0$ vol.%) und Propan + CO ($C_3H_8/CO/N_2=2,0/10,9/87,1$ vol.%) vermessen. Jedes dieser Spektren wurde durch das obige N_2 -Spektrum dividiert, um die Signale des Feststoffs zu eliminieren. Das gleiche Vorgehen wurde für Hopkalit, $TiCrO_x$, $Cr_{10}@HOM$, $Cr_{10}@RUT$, TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait angewendet. Nun wurden die korrigierten Spektren der untersuchten Proben durch die korrigierten KBr-Spektren dividiert, negativ logarithmiert und so die $-\log R$ Auftragung erhalten. Es wurden jeweils Spektren bei den Temperaturen 35, 100, 150, 200, 250, 300 und 375 °C aufgezeichnet, wobei zwischen jeder Temperatureinstellung 10 min gewartet wurde. Für die Cr_2O_3 -Spektren wurde das tief dunkelgrüne Pulver wegen schlechtem Signal-Rausch-Verhältnisses mit KBr im Massenverhältnis 1:10 verdünnt. Die Reduktion des Cr_2O_3 erfolgte im Probenhalter der DRIFTS-Messzelle unter reinem CO-Strom (1 mL/min) für 18 h bei 400 °C. Hierzu wurde das Cr_2O_3 -Pulver nicht verdünnt. Spektren unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurden mit den gleichen Konzentrationen an CO und Propan aufgezeichnet, wobei N_2 durch 10,0 vol.% O_2 ersetzt wurde. In diesem Fall wurde die Vorbehandlung bei 400 °C mit synthetischer Luft ($O_2/N_2 = 20,0/80,0$ vol.%) durchgeführt.

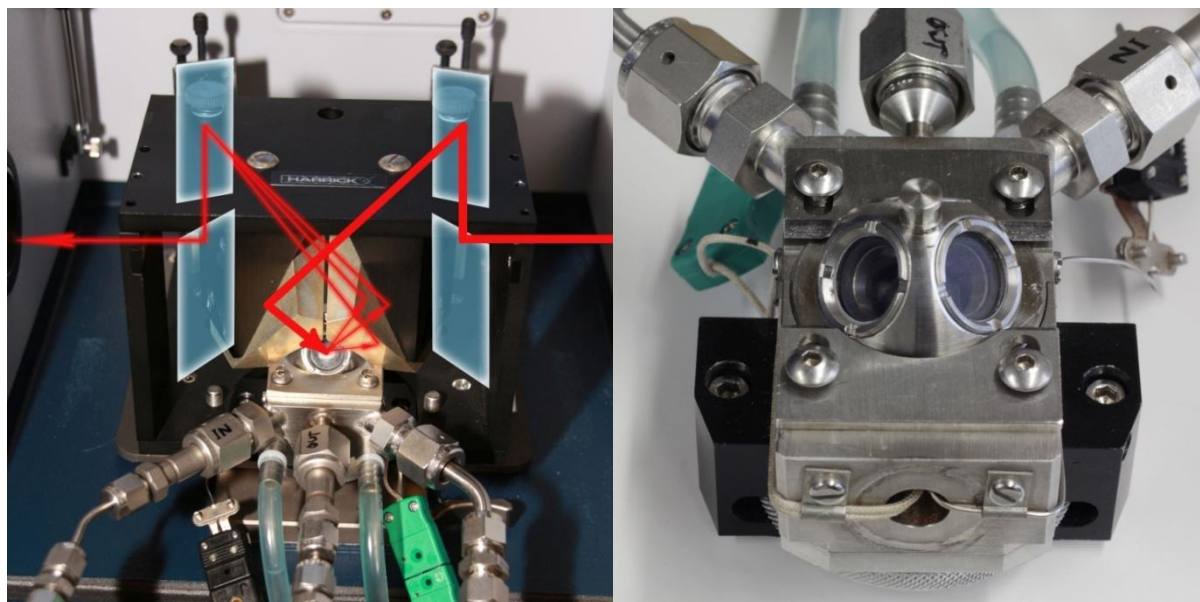


Abb. 3-9: Links: Die Praying-Mantis-Zelle im geschlossenen Zustand und dem eingezeichneten Strahlengang (rot). Rechts: Rückseite der DRIFTS-Messzelle mit den beiden KBr-Fenster im Dom, durch die die IR-Strahlung auf die Probe trifft und zum Detektor geleitet wird.

3.4 Charakterisierung der Verbindungen

3.4.1 Diffuse Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie (DR-UV-Vis)

Die DR-UV-Vis-Messungen wurden an einem *Perkin Elmer* UV-Vis-NIR-Spektrometer mit der Modellbezeichnung Lambda 19 durchgeführt, welcher mit einer *Labsphere* RSA-PE-19 Ulbricht-Zelle ausgestattet war. Als Strahlungsquelle diente im sichtbaren und nahen IR-Bereich eine Wolframlampe, im UV-Bereich eine Deuteriumlampe. Als Detektor wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher eingesetzt. Alle Proben wurden gemörsert und in einem Probenhalter vermessen, der mit Quarzglas abgedeckt war.

3.4.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD)

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden mit einem *PANalytical* X'Pert PRO Diffraktometer mit Bragg-Bretano-Geometrie erhalten. Als Strahlung diente Ni-gefilterte Cu- $K\alpha_1$ - und Cu- $K\alpha_2$ -Strahlung der Wellenlänge 1,54060 und 1,54443 Å, welche mit einem *PIXcel*-Detektor aufgezeichnet wurde. Die Scandauer betrug 2 h. Die Phasenanalyse erfolgte mit dem Programm X'Pert Highscore Plus, womit auch die Hintergrundkorrektur der Diffraktogramme durchgeführt wurde. Die gezeigten Referenzen aus der ICSD-Datenbank zeigen alle enthaltenen Reflexe, unabhängig von ihrer Intensität. Die Rietveld-Verfeinerung der PXRD-Daten zur Bestimmung von Gitterparametern und Kristallitgrößen wurden von Herrn M. Weber und Herrn K. Stöwe unter Verwendung der Software *TOPAS* durchgeführt.

3.4.3 N₂-Physisorption (BET)

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulver erfolgte mittels N₂-Physisorption nach Brunauer-Emmett-Teller an einem *Carlo Erba* Sorptomatic 1990 (Mehrpunkt-Messung) und einem *Fisons Instruments* Sorpty 1750 (Einpunkt-Messung). Die Pulver wurden vor der Messung 2 h bei 200 °C entgast. Die Adsorptions-Desorptions-Isotherme wurden bei -196 °C aufgenommen. Mehrere BET-Messungen wurden von Herrn Enrico Dietzsch an der TU Chemnitz durchgeführt.

3.4.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Die Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wurde an einem *Hitachi* HF-2000 Instrument durchgeführt. Die Energiedispersive Röntgenmikroanalyse erfolgte an einem *Noran* EDX System mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Si(Li)-Detektor. Zur Probenvorbereitung wurden die Katalysatoren auf *Holey Carbon* Netze (Cu, 400 mesh, 3 mm Durchmesser) aufgetragen. Die Messungen wurden von Herrn Bernd Spliethoff am Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim durchgeführt.

3.4.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde an einem *EDAX* Eagle II μ -Probe Instrument mit einer Rhodium-Anode als Strahlungsquelle durchgeführt. Die Anregungsspannung betrug 40 kV. Jede Probe wurde an drei unterschiedlichen Punkten für 60 s vermessen und die Werte gemittelt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Vision 32.

3.4.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse erfolgte an einem *Mettler Toledo* TGA/DSC 1 STAR[®] System Instrument mit der Software STAR[®], Version 12.00a. Die Proben wurden in einem 70 μ L Korund-Tiegel vermessen. Die Messung für die Aufheizkurve startete mit einer Anfangstemperatur von 30 °C, welche mit 2 °C/min auf 650 °C erhöht wurde. Dies geschah unter synthetischer Luft mit einem Fluss von 30 mL/min. Die Abkühlung erfolgte ohne Gasfluss mit einer Rate von 20 °C/min. Die Messung bis 900 °C wurde auf gleiche Weise durchgeführt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Fähigkeit der hier untersuchten TiCr-Oxide, völlig selektiv Propan trotz großen Überschusses an CO zu oxidieren, stellte eine für die heterogene Katalyse sehr ungewöhnliche Selektivität dar, die ihre technische Anwendung in der Abgasnachbehandlung von Zwei-Takt-Motoren finden könnte. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften der Katalysatoren wurden hinsichtlich Aktivität und Selektivität untersucht. Dazu gehörten strukturelle wie auch mechanistische Untersuchungen, die mithilfe diverser Charakterisierungs- und Analysemethoden zu einem Gesamtbild zusammengefügt werden konnten.

Im ersten Teil dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Aktivität der Katalysatoren für die Propan-Oxidation und der damit verbundenen aktiven Phase. Die Aktivität sollte ausgehend von den bereits bekannten Katalysatoren $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ ^[55;59;60] ohne Verlust an Propan-Selektivität gesteigert werden. Durch Optimierung der Synthese konnten bereits Verbesserungen erreicht werden, wobei die Veränderung des Ti/Cr-Verhältnisses zu keiner Steigerung der Aktivität führte. Unter den binären, Sol-Gel-basierten Oxiden wurde $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ als aktivster Katalysator ermittelt. Weitere Untersuchungen besagten, dass bei höherer Kalzinierungstemperatur Ti-reichere Verbindungen eine bessere Propan-Aktivität aufwiesen. Hier sind weitere Untersuchungen nötig, wobei besonders BET-Messungen die Unterschiede aufklären könnten, da die Aktivität der Sol-Gel-basierten Verbindungen stark von ihrer Oberfläche abhing. Bei den TiCrCe-Oxiden wirkte sich eine Reduktion des Ce-Gehalts positiv auf die Aktivität und die Selektivität aus. So wurde $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ mit 84 % Propan-Umsatz und 100 % Selektivität bei 375 °C als aktivster Katalysator unter den Sol-Gel-basierten Verbindungen verifiziert. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der aktiven Katalysatoren ließen stets nur zwei Phasen erkennen: TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden hochaktive und völlig selektive Katalysatoren über nasschemische Imprägnierung hergestellt. Dazu wurde kommerzieller Hombikat UV100, welcher zu 100 % aus TiO_2 Anatas besteht, mit Cr(III)-Lösung imprägniert und kalziniert. Die Verbindung $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ setzte 82 % Propan mit 100 % Selektivität bei 375 °C um. Somit führten bereits kleine Mengen an Cr(III) zu hoch aktiven Katalysatoren, obwohl TiO_2 Anatas selbst keine Aktivität für die Oxidation von Propan und CO zeigte und Cr_2O_3 Eskolait nur in geringem Maße. Interessanterweise verhielt sich Rutil als die thermodynamisch stabile Modifikation des TiO_2 gänzlich anders in ihren katalytischen Eigenschaften. Hier wurde eine Umkehr der Selektivität zugunsten des CO beobachtet, wobei die Aktivität für beide Gase gering war. Dieser Fund stellte eine Besonderheit in der

heterogenen Katalyse dar, da sich auf diese Weise die Selektivität auf einfache Art über die Zusammensetzung des Trägers einstellen lässt. Da eine konventionelle Festphasenreaktion zwischen TiO_2 Anatas und Cr_2O_3 Eskolait ebenso zu aktiven und völlig selektiven Katalysatoren führte, konnte die Synthese nochmals vereinfacht werden. Der Cr_{10} +HOM 500/4 Katalysator setzte völlig selektiv bei 375 °C 37 % Propan um, wobei das bloße Vermengen dieser Oxide ohne Tempern zu keiner Aktivität führte. Dies ließ das Vorhandensein einer aktiven Phase vermuten, die verantwortlich für die Aktivität und Selektivität war. Mittels Diffuser Reflexions-UV-Vis-Spektroskopie ließ sich eine Dotierung des TiO_2 Anatas mit Cr-Ionen nachweisen, jedoch fand dies auch bei TiO_2 Rutil in geringerem Maße statt. Die entscheidenden Erkenntnisse brachten die Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und die Energiedispersive Röntgenmikroanalyse. Bei Cr_{10} @HOM 500/4 wurde eine homogene Elementverteilung im gesamten untersuchten Bereich festgestellt, wobei Cr_{10} @RUT 500/4 diese Eigenschaft nicht aufwies. Damit war klar, dass Cr fast ausschließlich in das TiO_2 Anatas-Gitter eingebaut wurde und so die aktive Phase zustande kam. Dies wurde durch Rietveld-Verfeinerungen der Pulver-Röntgendiffraktogramme untermauert. Wichtige Informationen bezüglich des Oxidationsvorgangs an den Katalysatoren lieferten die Langzeitmessung. Der starke Abfall der Aktivität innerhalb 72 h kam dadurch zustande, dass das Feststoffgitter der Katalysatoren an Sauerstoff verarmte. Dies wurde durch die Rekonditionierung der Katalysatoren mit O_2 sowie deren Massenzunahme nach der Reaktion mittels TGA-Messung unter synthetischer Luft gezeigt. Demnach konnte gefolgert werden, dass die Propan-Oxidation nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ablief.

Für die Untersuchungen zur Selektivität wurde auf die DRIFT-Spektroskopie zurückgegriffen. An dem CO-selektiven Referenzkatalysator Hopkalit konnte die Selektivität in einfacher Weise an der bevorzugten Bildung von CO_{ads} und Carbonaten nachgewiesen werden, wobei Propan keine sichtbaren Adsorbate bildete. Im Fall der TiCr-Oxide ($\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und Cr_{10} @HOM 500/4) konnte die Selektivität nicht auf gleiche Weise geklärt werden. Beide Gase, Propan und CO, bildeten unter sauerstofffreien Bedingungen Adsorbate. Die aus Propan gebildeten Carboxylate und Formiate wurden jedoch in Anwesenheit von O_2 ebenfalls beobachtet, während die aus CO gebildeten Formiate mit O_2 nicht mehr zu sehen waren. Auch zeigte sich, dass Propan bereits bei 35 °C Aceton-Spezies bildete, was auf besonders starke Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und dem Molekül schließen ließ. Die spektroskopischen Untersuchungen von Cr_{10} @RUT untermauerten die Propan-Aktivität und –Selektivität der Anatas-basierten Systeme. Die beiden einzelnen Oxide TiO_2 und Cr_2O_3 zeigten keine Adsorbate unter diesen Versuchsbedingungen, was die Rolle der aktiven Phase weiter untermauerte. Die DRIFT-Spektroskopie lieferte neben der Aufklärung

der Selektivität auch entscheidende Informationen zu den gebildeten Spezies, aus denen sich die Reaktionswege der Propan- wie auch der CO-Oxidation ableiten ließen.

Abschließend kann gefolgert werden, dass durch das breite Spektrum an Analyse- und Charakterisierungsmethoden ein vertieftes Verständnis über die katalytischen Eigenschaften der edelmetallfreien TiCr-Oxide erlangt wurde. Durch weitere Untersuchungen könnte dies weiter ausgebaut werden. So wäre die Rolle des Gittersauerstoffs sowie die Aufnahme des Sauerstoffs aus der Gasphase näher zu untersuchen. Isotopenaustauschmessungen mit ^{18}O könnten hierzu entscheidende Erkenntnisse liefern und den vorgeschlagenen Mars-van-Krevelen-Mechanismus untermauern. Auch die genauen Oxidationszustände der Ti- und Cr-Ionen in der aktiven Phase wären von großem Interesse. Dazu sind Mikrodiffraktionsmessungen mit Synchrotronstrahlung und Feinbereichsbeugung (SAED) nötig. Des Weiteren könnten die Reaktionsmechanismen durch zusätzliche spektroskopische Messungen ergänzt werden, indem die Adsorption von gasförmigen Zwischenstufen untersucht wird. Die schnelle Deaktivierung unter Reaktionsbedingungen ist ein Nachteil für die technische Anwendung der Katalysatoren in der Abgasnachbehandlung, obwohl dadurch interessante mechanistische Schlussfolgerungen erlangt wurden. Durch die Rekonditionierung mit molekularem Sauerstoff bzw. Luft lässt sich die Aktivität des Systems wieder steigern. Der Betrieb eines Doppelkonverters, der abwechselnd rekonditioniert wird oder die zusätzliche Einspeisung von Luft nach dem Verbrennungsvorgang im Motor könnten praxisnahe Lösungen sein. Bisher wurden die TiCr-Oxide nur auf die Oxidation von Propan und CO untersucht. Welche Reaktionen dieses System darüber hinaus noch katalysiert, sei in weiteren Untersuchungen zu klären. Interessant wäre die simultane Reduktion der Stickoxide, die die TiCr-Oxide zu einem idealen und kostengünstigen Katalysator für die Abgasnachbehandlung machen würde.

5 Literaturverzeichnis

- [1.] E. M. Jones, *Industrial and Engineering Chemistry* **1950**, 42 2208-2210.
- [2.] I. Fechete, Y. Wang, J. C. Vedrine, *Catalysis Today* **2012**, 189 2-27.
- [3.] J. N. Armor, *Catalysis Today* **2011**, 163 3-9.
- [4.] G. Ertl, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990**, 29 1219-1227.
- [5.] G. Ertl, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48 6600-6606.
- [6.] G. Ertl, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 3524-3535.
- [7.] J. Scheidtmann, D. Klar, J. W. Saalfrank, T. Schmidt, W. F. Maier, *QSAR Comb.Sci.* **2005**, 24 203-210.
- [8.] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Comptes Rendus Chimie* **2004**, 7 483-494.
- [9.] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43 2028-2031.
- [10.] J. Loskyl, K. Stoewe, W. F. Maier, *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, 12 .
- [11.] J. Loskyl, K. Stoewe, W. F. Maier, *Acs Combinatorial Science* **2012**, 14 295-303.
- [12.] F. G. Welsch, K. Stowe, W. F. Maier, *Acs Combinatorial Science* **2011**, 13 518-529.
- [13.] J. J. Hanak, *Journal of Materials Science* **1970**, 5 964-&.
- [14.] I. Langmuir, *Trans.Faraday Soc.* **1922**, 17 607-620.
- [15.] J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, G. N. Greaves, *Nature* **1991**, 354 465-468.
- [16.] P.W.Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. ed. Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [17.] D. L. Stern, R. K. Grasselli, *Journal of Catalysis* **1997**, 167 560-569.
- [18.] A. V. Teplyakov, B. E. Bent, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1995**, 91 3645-3654.
- [19.] I.Chorkendorff, J.W.Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [20.] P.Mars, D.W.van Krevelen, *Special Suppplement to Chemical Engineering Science* **1954**, 3 41-59.
- [21.] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *Journal of Catalysis* **2003**, 216 433-442.
- [22.] G. C. Koltsakis, A. M. Stamatelos, *Progress in Energy and Combustion Science* **1997**, 23 1-39.

- [23.] Richtlinie des Rates (91/441 /EWG). 1991.
Ref Type: Bill/Resolution
- [24.] Verordnung (EU) Nr. 459/2012 der Kommission. 2012.
Ref Type: Bill/Resolution
- [25.] K. C. Taylor, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1993**, 35 457-481.
- [26.] J. T. Kummer, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90 4747-4752.
- [27.] T. Mailet, J. Barbier-Jr, D. Duprez, *Applied Catalysis B-Environmental* **1996**, 9 251-266.
- [28.] M. Shelef, R. W. McCabe, *Catalysis Today* **2000**, 62 35-50.
- [29.] T. Adam, A. Farfaletti, L. Montero, G. Martini, U. Manfredi, B. Larsen, G. D. Santi, A. Krasenbrink, C. Astorga, *Environmental Science & Technology* **2009**, 44 505-512.
- [30.] Erwin Riedel, *Anorganische Chemie*, 3 ed. de Gruyter, Berlin; New York **1994**.
- [31.] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Applied Surface Science* **1994**, 74 147-164.
- [32.] A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos, *Combustion and Flame* **2005**, 142 289-298.
- [33.] C. Daniel, M. O. Clarté, S. P. Teh, O. Thinon, H. Provendier, A. C. Van Veen, B. J. Beccard, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Journal of Catalysis* **2010**, 272 55-64.
- [34.] W. E. Kuentzel, *J.Am.Chem.Soc.* **1930**, 52 437-444.
- [35.] E. J. Trimble, *Toxicology* **1996**, 115 41-61.
- [36.] A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattah, *Process Safety and Environmental Protection* **2013**, 91 489-494.
- [37.] J. L. Cao, Y. Wang, G. A. Sun, Z. Y. Zhang, *Transition Metal Chemistry* **2011**, 36 107-112.
- [38.] F. B. Derekaya, C. Guldur, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35 2247-2261.
- [39.] C. A. Chagas, F. S. Toniolo, R. N. S. H. Magalhaes, M. Schmal, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 5022-5031.
- [40.] W. Yang, R. D. Zhang, B. H. Chen, N. Bion, D. Duprez, S. Royer, *Journal of Catalysis* **2012**, 295 45-58.
- [41.] J. J. Spivey, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1987**, 26 2165-2180.
- [42.] J. A. Labinger, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2004**, 220 27-35.
- [43.] T. W. G. Salomons, *Fundamentals of Organic Chemistry*, 1 ed. John Wiley & Sons, **1982**.
- [44.] Y. X. Xin, H. Wang, C. K. Law, *Combustion and Flame* **2014**, 161 1048-1054.

- [45.] S. B. Kang, S. B. Nam, B. K. Cho, I. S. Nam, C. H. Kim, S. H. Oh, *Catalysis Today* **2014**, 231 3-14.
- [46.] B. Solsona, T. Garcia, S. Agouram, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, *Applied Catalysis B-Environmental* **2011**, 101 388-396.
- [47.] B. Y. Jibril, S. M. Al-Zahrani, A. E. Abasaeed, R. Hughes, *Chemical Engineering Journal* **2004**, 103 59-67.
- [48.] P. M. Heynderickx, J. W. Thybaut, H. Poelman, D. Poelman, G. B. Marin, *Journal of Catalysis* **2010**, 272 109-120.
- [49.] M. N. Taylor, A. F. Carley, T. E. Davies, S. H. Taylor, *Topics in Catalysis* **2009**, 52 1660-1668.
- [50.] K. Fukudome, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, *Catalysis Science & Technology* **2011**, 1 987-998.
- [51.] J. M. Lopez, *Topics in Catalysis* **2006**, 41 3-15.
- [52.] S. A. Al-Ghamdi, H. I. de Lasa, *Fuel* **2014**, 128 120-140.
- [53.] C. Carrero, M. Kauer, A. Dinse, T. Wolfram, N. Hamilton, A. Trunschke, R. Schlogl, R. Schomacker, *Catalysis Science & Technology* **2014**, 4 786-794.
- [54.] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 2 ed. B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig **2007**.
- [55.] P. Rajagopalan, K. Stöwe, W. F. Maier, *Catalysis Communications* **2010**, 11 1041-1044.
- [56.] Y. F. Y. Yao, *Journal of Catalysis* **1973**, 28 139-149.
- [57.] S. Royer, D. Duprez, *Chemcatchem* **2011**, 3 24-65.
- [58.] J. Beckers, L. M. van der Zande, G. Rothenberg, *Chemphyschem* **2006**, 7 747-755.
- [59.] P. Rajagopalan, K. Stöwe, W. F. Maier, *Topics in Catalysis* **2010**, 53 19-27.
- [60.] P. Rajagopalan, Universität des Saarlandes, **2009**.
- [61.] J. Coates, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [62.] R. P. Eischens, *Science* **1964**, 146 486-&.
- [63.] J. Ryczkowski, *Catalysis Today* **2001**, 68 263-381.
- [64.] R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, *Journal of Physical Chemistry* **1956**, 60 194-201.
- [65.] L. A. Averett, P. R. Griffiths, K. Hishikida, *Analytical Chemistry* **2008**, 80 3045-3049.
- [66.] T. Wakamatsu, K. Aizawa, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2005**, 44 4272-4274.
- [67.] S. J. Hug, B. Sulzberger, *Langmuir* **1994**, 10 3587-3597.

- [68.] G. Lefevre, *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 107 109-123.
- [69.] P. Kubelka, *Journal of the Optical Society of America* **1948**, 38 448-457.
- [70.] C. Mondelli, V. Dal Santo, A. Trovarelli, M. Boaro, A. Fusi, R. Psaro, S. Recchia, *Catalysis Today* **2006**, 113 81-86.
- [71.] F. Zaera, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 7624-7663.
- [72.] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, 35 3171-3178.
- [73.] A. Zecchina, D. Scarano, *Surface Science* **1986**, 166 347-360.
- [74.] C. B. Wang, C. W. Tang, H. C. Tsai, M. C. Kuo, S. H. Chien, *Catal Lett* **2006**, 107 31-37.
- [75.] S. Hong, H. H. Richardson, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97 1258-1261.
- [76.] A. Boubnov, A. Ganzler, S. Conrad, M. Casapu, J. D. Grunwaldt, *Topics in Catalysis* **2013**, 56 333-338.
- [77.] J. M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson, *Journal of Catalysis* **2003**, 219 219-230.
- [78.] D. Shee, A. Sayari, *Applied Catalysis A-General* **2010**, 389 155-164.
- [79.] Q. Sun, C. W. Liu, W. Pan, Q. M. Zhu, J. F. Deng, *Applied Catalysis A-General* **1998**, 171 301-308.
- [80.] C. D. Cao, K. L. Hohn, *Applied Catalysis A-General* **2009**, 354 26-32.
- [81.] L. W. Zhang, H. H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2012**, 13 263-276.
- [82.] D. Reyes-Coronado, *Nanotechnology* **2008**, 19 145605.
- [83.] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Sci. Rep.* **2014**, 4 .
- [84.] C. C. Tsai, H. S. Teng, *Applied Surface Science* **2008**, 254 4912-4918.
- [85.] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J. M. Herrmann, *Langmuir* **1994**, 10 643-652.
- [86.] J. Choi, H. Park, M. R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 783-792.
- [87.] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M. A. Malati, *Applied Catalysis B-Environmental* **2002**, 37 91-105.
- [88.] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3 ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [89.] J. Gustafson, M. Shipilin, C. Zhang, A. Stierle, U. Hejral, U. Ruett, O. Gutowski, P. A. Carlsson, M. Skoglundh, E. Lundgren, *Science* **2014**, 343 758-761.

- [90.] M. Etter, R. E. Dinnebier, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **2014**, 640 3015-3028.
- [91.] M. Kramer, K. Stowe, M. Duisberg, F. Muller, M. Reiser, S. Sticher, W. F. Maier, *Applied Catalysis A-General* **2009**, 369 42-52.
- [92.] M. Kramer, T. Schmidt, K. Stowe, W. F. Maier, *Applied Catalysis A-General* **2006**, 302 257-263.
- [93.] M. Hammes, M. Valtchev, M. B. Roth, K. Stowe, W. F. Maier, *Applied Catalysis B-Environmental* **2013**, 132 389-400.
- [94.] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Applied Catalysis A-General* **1998**, 174 137-146.
- [95.] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J.Am.Chem.Soc.* **1940**, 62 1723-1732.
- [96.] B. Sun, P. G. Smirniotis, *Catalysis Today* **2003**, 88 49-59.
- [97.] T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsoe, C. J. H. Jacobsen, *Science* **2001**, 294 1508-1510.
- [98.] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsoe, *Science* **2002**, 295 2053-2055.
- [99.] A. T. Delariva, T. W. Hansen, S. R. Challa, A. K. Datye, *Journal of Catalysis* **2013**, 308 291-305.
- [100.] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst* **1963**, 88 906-&.
- [101.] J. Loskyl, W. F. Maier, K. Stoewe, *Acs Combinatorial Science* **2012**, 14 600-604.
- [102.] L. Hensgen, K. Stowe, *Catalysis Today* **2011**, 159 100-107.
- [103.] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu.Rev.Mater.Res.* **2006**, 36 281-331.
- [104.] D. K. Kim, W. F. Maier, *Journal of Catalysis* **2006**, 238 142-152.
- [105.] B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, *Chem.Rev.* **1996**, 96 3327-3350.
- [106.] A. M. Venezia, L. Palmisano, M. Schiavello, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, 114 364-368.
- [107.] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32 751-767.
- [108.] V. Uvarov, I. Popov, *Materials Characterization* **2013**, 85 111-123.
- [109.] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J. R. Morante, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2003**, 93 509-518.
- [110.] A. M. Nartowski, A. Atkinson, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 26 793-797.
- [111.] D. Niemeyer, D. E. Williams, P. Smith, K. F. E. Pratt, B. Slater, C. R. Catlow, A. Marshall Stoneham, *J.Mater.Chem.* **2002**, 12 667-675.

- [112.] S. Pokhrel, L. Huo, H. Zhao, S. Gao, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 120 560-567.
- [113.] S. P. McBride, R. Brydson, *Journal of Materials Science* **2004**, 39 6723-6734.
- [114.] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *Journal of Materials Science* **2011**, 46 855-874.
- [115.] B. Delmon, *Solid State Ionics* **1997**, 101 655-660.
- [116.] S. Swislocki, K. Stowe, W. F. Maier, *Chemcatchem* **2015**, 7 261-270.
- [117.] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1989**, 85 929-943.
- [118.] G. N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. St Petkov, K. I. Hadjiivanov, K. M. Neyman, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 23435-23454.
- [119.] K. Vermohlen, H. Lewandowski, H. D. Narres, E. Koglin, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 170 181-189.
- [120.] F. P. Rotzinger, J. M. Kesselman-Truttmann, S. J. Hug, V. Shklover, M. Gratzel, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 5004-5017.
- [121.] B. S. Caglayan, Ä. Soykal, A. E. Aksoylu, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 106 540-549.
- [122.] H. Wan, D. Li, Y. Dai, Y. Hu, Y. Zhang, L. Liu, B. Zhao, B. Liu, K. Sun, L. Dong, Y. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 360 26-32.
- [123.] D. G. Stoilova, R. N. Nickolov, K. T. Cheshkova, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 228 24-31.
- [124.] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, M. Kantcheva, E. Z. Ciftlikli, D. Klissurski, L. Dimitrov, H. Knözinger, *Catalysis Communications* **2002**, 3 313-319.
- [125.] J. Pritchard, *Surface Science* **1979**, 79 231-244.
- [126.] J. P. Biberian, M. A. Van Hove, *Surface Science* **1982**, 118 443-464.
- [127.] H. Wan, D. Li, Y. Dai, Y. Hu, B. Liu, L. Dong, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 332 32-44.
- [128.] G. Busca, V. Lorenzelli, *Materials Chemistry* **1982**, 7 89-126.
- [129.] L. Ferretto, A. Glisenti, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, 187 119-128.
- [130.] G. N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. S. Petkov, K. I. Hadjiivanov, K. M. Neyman, *J.Phys.Chem.C* **2011**, 115 23435-23454.
- [131.] A. Iordan, M. I. Zaki, C. Kappenstein, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2004**, 6 2502-2512.
- [132.] C. Su, D. L. Suarez, *Clays and Clay Minerals* **1997**, 45 814-825.
- [133.] E. M. Kock, M. Kogler, T. Bielz, B. Klotzer, S. Penner, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 17666-17673.

- [134.] M. A. Hasan, M. I. Zaki, L. Pasupulety, *J.Phys.Chem.B* **2002**, *106* 12747-12756.
- [135.] S. Nishiyama, T. Hara, S. Tsuruya, M. Masai, *J.Phys.Chem.B* **1999**, *103* 4431-4439.
- [136.] R. King, H. Idriss, *Langmuir* **2009**, *25* 4543-4555.
- [137.] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, R. J. Willey, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90* 3347-3356.
- [138.] O. Seiferth, K. Wolter, B. Dillmann, G. Klivenyi, H. J. Freund, D. Scarano, A. Zecchina, *Surface Science* **1999**, *421* 176-190.
- [139.] B. Rebenstorf, R. Larsson, *Z.anorg.allg.Chem.* **1979**, *453* 127-138.
- [140.] G. Mul, A. Zwijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Journal of Catalysis* **2001**, *201* 128-137.
- [141.] M. A. Chesters, P. Gardner, E. M. McCash, *Surface Science* **1989**, *209* 89-99.
- [142.] M. A. Chesters, P. Gardner, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1990**, *46* 1011-1016.
- [143.] C. Laberty, C. Marquez-Alvarez, C. Drouet, P. Alphonse, C. Mirodatos, *Journal of Catalysis* **2001**, *198* 266-276.
- [144.] A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118* 12159-12166.
- [145.] B. Rosenblum, A. H. Nethercot, C. H. Townes, *Phys.Rev.* **1958**, *109* 400-412.
- [146.] C. L. Angell, P. C. Schaffer, *Journal of Physical Chemistry* **1966**, *70* 1413-&.
- [147.] D. Scarano, A. Zecchina, A. Reller, *Surface Science* **1988**, *198* 11-25.
- [148.] E. Garrone, V. Bolis, B. Fubini, C. Morterra, *Langmuir* **1989**, *5* 892-899.
- [149.] P. Concepcion, P. Botella, J. M. L. Nieto, *Applied Catalysis A-General* **2004**, *278* 45-56.
- [150.] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1996**, *92* 5141-5149.
- [151.] G. A. M. Hussein, N. Sheppard, M. I. Zaki, R. B. Fahim, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1* **1989**, *85* 1723-1741.
- [152.] K. Hadjiivanov, G. Busca, *Langmuir* **1994**, *10* 4534-4541.
- [153.] L. F. Liao, C. F. Lien, J. L. Lin, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2001**, *3* 3831-3837.
- [154.] F. C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* **2007**, *247* 277-287.
- [155.] G. Busca, J. Lamotte, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J.Am.Chem.Soc.* **1987**, *109* 5197-5202.
- [156.] G. Y. Popova, Y. Chesalov, T. V. Andrushkevich, E. S. Stoyanov, *Kinet Catal* **2000**, *41* 546-552.

- [157.] C. C. Chuang, W. C. Wu, M. C. Huang, I. C. Huang, J. L. Lin, *Journal of Catalysis* **1999**, 185 423-434.
- [158.] S. M. K. Airaksinen, A. O. Krause, J. Sainio, J. Lahtinen, K. j. Chao, M. O. Guerrero-Perez, M. A. Banares, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2003**, 5 4371-4377.
- [159.] H. Kühlenbeck, C. Xu, B. Dillmann, M. Hassel, B. Adam, D. Ehrlich, S. Wohlrab, H. J. Freund, U. A. Ditzinger, H. Neddermeyer, M. Neumann, M. Neuber, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1992**, 96 15-27.
- [160.] V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, F. C. Jentoft, R. Schlogl, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 17468-17477.
- [161.] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H. Freund, *Gold Bulletin* **2004**, 37 72-+.
- [162.] Z. M. Liu, A. Rittermeier, M. Becker, K. Kahler, E. Löffler, M. Muhler, *Langmuir* **2011**, 27 4728-4733.
- [163.] L. Yi, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, *J.Mater.Chem.* **1994**, 4 1755-1761.
- [164.] S. Swislocki, K. Stowe, W. F. Maier, *Journal of Catalysis* **2014**, 316 219-230.
- [165.] S. E. Collins, M. A. Baltanas, A. L. Bonivardi, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 5498-5507.
- [166.] J. M. Trillo, G. Munuera, J. M. Criado, *Catalysis Reviews* **1972**, 7 51-86.
- [167.] F. Gonzalez, G. Munuera, J. A. Prieto, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1* **1978**, 74 1517-1529.
- [168.] B. Y. Jibril, *Applied Catalysis A-General* **2004**, 264 193-202.
- [169.] M. Baldi, E. Finocchio, C. Pistarino, G. Busca, *Applied Catalysis A-General* **1998**, 173 61-74.
- [170.] D. Martin, D. Duprez, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 9429-9438.
- [171.] D. Martin, P. Kaur, D. Duprez, E. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon, *Catalysis Today* **1996**, 32 329-336.
- [172.] A. Holmgren, D. Duprez, B. Andersson, *Journal of Catalysis* **1999**, 182 441-448.
- [173.] Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 10999-11006.
- [174.] C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis A-General* **2000**, 202 231-241.
- [175.] D. Duprez, C. Descorme, T. Birchem, E. Rohart, *Topics in Catalysis* **2001**, 16 49-56.
- [176.] F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. Descorme, D. Duprez, *Catalysis Today* **2004**, 93-5 827-832.
- [177.] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis A-General* **2005**, 289 90-96.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µL	Mikroliter
Å	Ångström
a.u.	willkürliche Einheit (engl. <i>arbitrary unit</i>)
Abb.	Abbildung
at.%	Atomprozent bzw. Molprozent
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C3	Propan
CO	Kohlenstoffmonoxid
d	Tag(e)
D	Dalton
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie
DWK	Drei-Wege-Katalysator
ecIRT	Emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie
EDX	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
ESK	Cr ₂ O ₃ Eskolait
<i>et al.</i>	und andere
GC	Gaschromatograph(ie)
gew.%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
HOM	Hombikat UV100 TiO ₂
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
<i>in situ</i>	vor Ort
kJ	Kilojoule
km	Kilometer
kV	Kilovolt
KW	Kohlenwasserstoff
M	molar

min	Minute(n)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
n	Stoffmenge
n(t)	Stoffmenge nach der Zeit t
n ₀	Stoffmenge zu Beginn
nm	Nanometer
NO _x	Stickoxide
P25	TiO ₂ 3:1 Gemisch aus Anatas und Rutil
ppm	<i>parts per million</i>
PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
R, r	Reflexion
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
RUT	TiO ₂ Rutil
S	Selektivität
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV-Vis	<i>Ultraviolet and visible</i>
vol.%	Volumenprozent
X	Umsatz
ΔH°	Standardreaktionsenthalpie

6.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien und Gase

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon	> 98 %	<i>Alfa Aesar</i>
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	<i>ChemPUR</i>
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99 %	<i>Sigma Aldrich</i>
Ethanol	99,8 %	<i>Sigma Aldrich</i>
HNO_3	69 %	<i>AnalaR NORMAPUR</i>
Hopkalit #528	unbekannt	<i>C&CS</i>
Isopropanol	99,9 %	<i>Sigma Aldrich</i>
Methanol	> 99,8	<i>Fisher Scientific</i>
<i>n</i> -Pentan	99 %	<i>ZChL</i>
Propionsäure	99 %	<i>Acros Analytical</i>
SiO_2 Quarz, sauer gereinigt und geglüht, 100-300 μm	p.a.	<i>Supelco Analytical</i>
$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	98,0 %	<i>Alfa Aesar</i>
TiO_2 Hombikat UV100	unbekannt	<i>Sachtleben</i>
TiO_2 P25	unbekannt	<i>Degussa</i>

Gas	Reinheit	Hersteller
Ar	5.0	<i>Praxair</i>
C_3H_8	2.5	<i>Gerling Holz+Co</i>
CO	3.7	<i>MESSER</i>
CO_2	3.7	<i>MESSER</i>
N_2	molsiebgetrocknet	LN_2 -Verdampfer
O_2	5.0	<i>Praxair</i>

6.3 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software

Gerät/Messung	Typenbezeichnung	Hersteller
Kalzinierungssofen	CWF 1100	<i>Carbolite</i>
Temperaturregler	iTron 16	<i>JUMO</i>
Thermoelement	K-Typ (NiCr-Ni)	unbekannt
Gaschromatograph	GC 6890	<i>Agilent Technologies</i>
Mikro-Gaschromatograph	CP-4900	<i>Varian</i>
Massendurchflussregler (MFC)	EL-PRESS	<i>Bronkhorst</i>
MFC-Steuereinheit	E-5736	<i>Bronkhorst</i>
FT-IR-Spektrometer	Vertex 70	<i>BRUKER</i>
Praying-Mantis-Zelle	modifiziert	<i>Harrick</i>
UV-Vis-NIR-Spektrometer	Lambda 19	<i>Perkin Elmer</i>
Ulbrichtkugel	RSA-PE-19	<i>Labsphere</i>
Diffraktometer	X'Pert PRO	<i>PANalytical</i>
Mehrpunkt-Physisorptionsmessung	Sorptomatic 1990	<i>Carlo Erba</i>
Einpunkt-Physisorptionsmessung	Sorptomatic 1750	<i>Fisons Instruments</i>
Transmissionselektronenmikroskopie	HF-2000	<i>Hitachi</i>
Röntgenmikroanalyse	EDX System	<i>Noran</i>
Röntgenfluoreszenzanalyse	Eagle II μ -Probe	<i>EDAX</i>
Thermogravimetrische Analyse	TGA/DSC 1 STAR ^e	<i>Mettler Toledo</i>
Vakuumofen	Vacutherm VT 6025	<i>Heraeus</i>

Software/Verwendung	Version	Hersteller
Anfertigung der Dissertation	Word 2007	<i>Microsoft</i>
Berechnungen	Excel 2007	<i>Microsoft</i>
Anfertigung der Graphen	OriginPRO 9.0G	<i>OriginLab Corp.</i>
Anfertigung der Graphiken	ChemBioDraw 13.0	<i>Cambridgesoft</i>
Bedienung des Gaschromatographen	ChemStation Rev. A.08.03	<i>Agilent Technologies</i>
Bedienung des Mikro-Gaschromatographen	CP-Maitre Elite Version 3.2	<i>Varian</i>
Bedienung des FT-IR-Spektrometers	OPUS 6.5	<i>BRUKER</i>
Bedienung der Sorptomatic 1990	SorpWin	<i>Carlo Erba</i>
Rietveld-Verfeinerung	TOPAS Version 4.2	<i>BRUKER AXS</i>
Bearbeitung der Diffraktogramme	X'Pert HighScore Plus	<i>PANalytical</i>
Auswertung der RFA-Messungen	Vision 32	<i>EDAX</i>
Bedienung des TGA-Instruments	STAR ^e	<i>Mettler Toledo</i>

6.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Schematischer Ablauf des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.....	4
Abb. 1-2: Schematischer Ablauf des Eley-Rideal-Mechanismus.....	4
Abb. 1-3: Schematischer Ablauf des Mars-van-Krevelen-Mechanismus.....	5
Abb. 1-4: Vom makroskopischen zum mikroskopischen Aufbau eines Drei-Wege-Katalysators: Gesamtaufbau (oben), Wabenkörper (mitte, links), <i>wash-coat</i> (unten, rechts) und Edelmetall-Katalysator (unten, links) ^[22]	7
Abb. 1-5: Effizienz des Umsatzes von KW's (HC), CO und NO _x eines Drei-Wege-Katalysators aufgetragen gegen das Luft-Treibstoff-Verhältnis. Oberhalb sind die zeitlichen Schwankungen des eingestellten Verhältnisses bei Fahrzeugen von 1986 und 1990 dargestellt ^[28]	8
Abb. 1-6: Schematischer Aufbau einer IR-Messung in Transmission. Der IR-Strahl wird frontal auf die Probe geleitet, durchdringt diese und wird hinter der Probe detektiert. Die Messzelle kann von dem Reaktionsgas durchströmt oder mit einem Inertgas gespült werden.	19
Abb. 1-7: Schematischer Aufbau einer IR-Messung in Reflexion. Der IR-Strahl trifft in einem bestimmten Winkel auf die Probe. Die von der Probe diffus reflektierte IR-Strahlung breitet sich in verschiedene Richtungen aus und wird über eine spezielle Spiegelanordnung gesammelt und zum Detektor geleitet. Auch hier lässt sich die Messzelle mit Reaktionsgas durchströmen oder mit Inertgas spülen.	19
Abb. 2-1: TGA-Messung von Ti ₅₀ Cr ₅₀ O _x unter synthetischer Luft mit 6,369 mg Einwaage. ...	33
Abb. 2-2: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt im System Ti _y Cr _{100-y} O _x	34
Abb. 2-3: Propan-Umsatz bei 375 °C (links) und spezifische Oberfläche (rechts) in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt.	35
Abb. 2-4: Pulver-Röntgendiffraktogramme verschiedener TiCrO _x -Katalysatoren der ersten Messreihe. TiO ₂ Anatas: RG: I4 ₁ /amd, ICSD: 202242; Cr ₂ O ₃ Eskolait: RG: R3c, ICSD: 26791.	36
Abb. 2-5: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Ti ₅₀ Cr ₅₀ O _x (oben) und Ti _{62,5} Cr _{37,5} O _x (unten) jeweils vor (schwarz) und nach (rot) der Reaktion. Die Pulver enthielten nach der Reaktion Quarzsand. SiO ₂ Quarz: RG: P3 ₂ 21, ICSD: 39830.	37
Abb. 2-6: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt im erweiterten System Ti _y Cr _{100-y} O _x	39
Abb. 2-7: Pulver-Röntgendiffraktogramme ausgewählter TiCrO _x -Katalysatoren der zweiten Messreihe. Cr ₁₀₀ O _x entspricht Cr ₂ O ₃ Eskolait und Ti ₁₀₀ O _x entspricht TiO ₂ Anatas.	41
Abb. 2-8: Temperatur-Umsatz-Kurve von Ti ₅₀ Cr ₃₀ Ce ₂₀ O _x für die Oxidation von Propan und CO.....	42
Abb. 2-9: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Cer-Gehalt im System Ti ₅₀ Cr _{50-y} Ce _y O _x mit y ≥ 10 at.%.	43

Abb. 2-10: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{40}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$ (oben) und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ (unten).....	44
Abb. 2-11: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Cer-Gehalt im System $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50-y}\text{Ce}_y\text{O}_x$ mit $y < 10$ at.%.	45
Abb. 2-12: Temperatur-Umsatz-Kurve von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{47,5}\text{Ce}_{2,5}\text{O}_x$ für die Oxidation von Propan und CO.....	46
Abb. 2-13: Temperatur-Umsatz-Kurven von $\text{Cr}_{37,5}@\text{HOM 500/4}$ und $\text{Cr}_{37,5}@\text{P25 500/4}$ für die Propan- und CO-Oxidation. Links: Propan-Umsatz; Rechts CO-Umsatz.	47
Abb. 2-14: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Cr}_{37,5}@\text{P25 500/4}$ (oben) und $\text{Cr}_{37,5}@\text{HOM 500/4}$ (unten). TiO_2 Anatas: RG: $\text{I4}_1/\text{amd}$, ICSD: 202242; TiO_2 Rutil: RG: $\text{P4}_2/\text{mmn}$, ICSD: 82085; Cr_2O_3 Eskolait: RG: R3c , ICSD: 26791.	48
Abb. 2-15: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Cr}_{37,5}@\text{HOM 500/4}$ (rot) und $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ (schwarz).....	49
Abb. 2-16: Umsatz an Propan und CO bei 375 °C in Abhängigkeit vom Chrom-Gehalt im System $\text{Cr}_y@\text{HOM 500/4}$	50
Abb. 2-17: Temperatur-Umsatz-Kurve von $\text{Cr}_{10}@\text{HOM 500/4}$ für die Oxidation von Propan und CO.....	50
Abb. 2-18: Pulver-Röntgendiffraktogramm von $\text{Cr}_{10}@\text{HOM 500/4}$. TiO_2 Anatas: RG: $\text{I4}_1/\text{amd}$, ICSD: 202242; Cr_2O_3 Eskolait: RG: R3c , ICSD: 26791.	51
Abb. 2-19: TGA-Messung von $\text{Cr}_{10}@\text{HOM 500/4}$ unter synthetischer Luft mit 5,409 mg Einwaage.	52
Abb. 2-20: Temperatur-Umsatz-Kurve von $(\text{Cr}_8\text{Ce}_2)@\text{HOM 500/4}$ für die Oxidation von Propan und CO.	53
Abb. 2-21: Pulver-Röntgendiffraktogramm von $(\text{Cr}_8\text{Ce}_2)@\text{HOM 500/4}$. TiO_2 Anatas: RG: $\text{I4}_1/\text{amd}$, ICSD: 202242.	53
Abb. 2-22: Temperatur-Umsatz- und Temperatur-Selektivitäts-Kurve von $\text{Cr}_{10}@\text{RUT 500/4}$ für die Oxidation von Propan und CO.	54
Abb. 2-23: Pulver-Röntgendiffraktogramme von RUT 800/10, hergestellt aus P25 TiO_2 , und $\text{Cr}_{10}@\text{RUT 500/4}$. TiO_2 Rutil: RG: $\text{P4}_2/\text{mmn}$, ICSD: 82085; Cr_2O_3 Eskolait: RG: R3c , ICSD: 26791.	56
Abb. 2-24: Temperatur-Umsatz-Kurve von HOM 500/4 für die Oxidation von Propan und CO.	58
Abb. 2-25: Pulver-Röntgendiffraktogramme von unterschiedlichen TiO_2 Pulvern: Nicht getempertes HOM und die beiden getemperten HOM 500/4 und HOM 500/100. TiO_2 Anatas: RG: $\text{I4}_1/\text{amd}$, ICSD: 202242.	59
Abb. 2-26: Temperatur-Umsatz-Kurve von RUT 800/10 für die Oxidation von Propan und CO.....	60
Abb. 2-27: Temperatur-Umsatz- und Temperatur-Selektivitäts-Kurve von ESK 500/4 für die Oxidation von Propan und CO.....	60
Abb. 2-28: Temperatur-Umsatz-Kurven von $\text{Cr}_{10}+\text{HOM}$ für die Oxidation von Propan und CO. Links: nicht getempert, rechts: 4 h bei 500 °C getempert.....	62

Abb. 2-29: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Cr ₁₀ +HOM 500/4, Cr ₁₀ +HOM RT und Cr ₁₀ @HOM 500/4.....	63
Abb. 2-30: DR-UV-Vis-Spektren von Hombikat UV100, Cr ₁₀ +HOM 500/4, Cr ₁₀ +HOM RT, Cr ₁₀ @HOM 500/4 und ESK 500/4.	65
Abb. 2-31: DR-UV-Vis-Spektren von Cr ₁₀ @HOM und Cr ₁₀ +HOM, getempert für jeweils 4 h und 100 h bei 500 °C.....	66
Abb. 2-32: DR-UV-Vis-Spektren von RUT 800/10, Cr ₁₀ @RUT 500/4 und ESK 500/4.....	67
Abb. 2-33: HRTEM-Aufnahmen von Cr ₁₀ @HOM 500/4. Oben: 5000-fache Vergrößerung; Mitte: 40000-fache Vergrößerung; Unten: 300000-fache Vergrößerung. Die rote Umrandung markiert jeweils den Ausschnitt, der darunter vergrößert dargestellt ist. An den weiß markierten Bereichen (a0-a5) wurde eine EDX-Analyse durchgeführt.	69
Abb. 2-34: HRTEM-Aufnahme von Cr ₁₀ @HOM 500/4 bei 50000-facher Vergrößerung. Die dunkle Stelle im Bild zeigt einen separierten Cr ₂ O ₃ -Kristall.....	70
Abb. 2-35: HRTEM-Aufnahmen von Cr ₁₀ @RUT 500/4. Oben:15000-fache Vergrößerung; Mitte: 50000-fache Vergrößerung; Unten: 500000-fache Vergrößerung. Die rote Umrandung markiert jeweils den Ausschnitt, der darunter vergrößert dargestellt ist. An den weiß markierten Bereichen (a0-a6) wurde eine EDX-Analyse durchgeführt.	72
Abb. 2-36: Propan-Umsatz bei 375 °C aufgetragen gegen den eingestellten Fluss der Reaktionsgas Mischung. Proportional zum Gasfluss wurde die Masse an Katalysator (Cr ₁₀ @HOM 500/4) und Inertmaterial (SiO ₂) erhöht. Der rote Punkt markiert den Standardfluss der übrigen Aktivitätsmessungen (50 mL/min).	75
Abb. 2-37: Langzeitmessung der Aktivität der Sol-Gel-basierten Katalysatoren Ti _{62,5} Cr _{37,5} O _x und Ti ₅₀ Cr _{47,5} Ce _{2,5} O _x für die Propan-Oxidation bei 375 °C.	77
Abb. 2-38: Langzeitmessung der Aktivität der imprägnierten Katalysatoren Cr ₁₀ @HOM 500/4 und Cr ₁₀ @HOM 500/100 für die Propan-Oxidation bei 375 °C.....	78
Abb. 2-39: Langzeitmessung der Aktivität von Cr ₁₀ @HOM 500/4 bei 375 °C. Die schwarzen Punkte zeigen die Deaktivierung des Katalysators über 72 h. Die roten Punkte zeigen die Deaktivierung, wobei nach 24 h jeweils mit reinem Sauerstoff eine Stunde lang rekonditioniert wurde.	80
Abb. 2-40: Langzeitmessung der Aktivität von Ti ₅₀ Cr _{47,5} Ce _{2,5} O _x bei 375 °C. Die schwarzen Punkte zeigen die Deaktivierung des Katalysators über 72 h. Die roten Punkte zeigen die Deaktivierung, wobei nach 24 h jeweils mit reinem Sauerstoff eine Stunde lang rekonditioniert wurde.	80
Abb. 2-41: Langzeitmessung der Aktivität von Cr ₁₀ @HOM 500/4 bei 375 °C. Die schwarzen Punkte zeigen die Aktivität bei dem Sauerstoffgehalt von 10,0 vol.%, wie er bei den üblichen Messung verwendet wurde. Die roten Punkte zeigen die Aktivität des gleichen Katalysators bei der doppelten Sauerstoffkonzentration von 20,0 vol.%.	82
Abb. 2-42: TGA-Messungen von Cr ₁₀ @HOM 500/4 unter synthetischer Luft vor der Reaktion und nach 48 h Reaktion. Die Einwaagen betrugen 8,948 mg (vor Reaktion) und 4,116 mg (nach Reaktion).	83
Abb. 2-43: Temperatur-Umsatz-Kurve von Cr ₁₀ @HOM 500/4 für die Oxidation von Propan und CO. Der Propan-Umsatz wurde in Abwesenheit von CO, der CO-Umsatz in Abwesenheit von Propan bestimmt.....	84

Abb. 2-44: Graphische Veranschaulichung der Berechnung der Reflexion R. Die roten Striche (/ und -) stehen für die Division der Spektren. Es wird der Quotient der beiden Spektren von Hopkalit (Hop) gebildet (/) und auf gleiche Weise der der beiden Spektren von KBr (/). Anschließend werden die Ergebnisse dieser Divisionen nochmals dividiert (-). Die Messungen fanden jeweils bei 35 °C statt.	86
Abb. 2-45: Spezies, die durch die Adsorption von Propan oder CO an einer Metalloxid-Oberfläche entstehen können ^[117-120]	87
Abb. 2-46: Temperatur-Umsatz und Temperatur-Selektivitäts-Kurve von Hopkalit für die Oxidation von Propan und CO.	88
Abb. 2-47: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	89
Abb. 2-48: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.	90
Abb. 2-49: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	90
Abb. 2-50: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit drei verschiedenen Gas-zusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	92
Abb. 2-51: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	93
Abb. 2-52: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	94
Abb. 2-53: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit Propan+CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	94
Abb. 2-54: DRIFT-Spektren von Hopkalit mit drei verschiedenen Gas-zusammensetzungen: Propan+O ₂ , CO+O ₂ und Propan+CO+O ₂ in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	96
Abb. 2-55: Hintergrundspektren von TiCrO _x bei 35 °C (oben) und 375 °C (unten), jeweils mit und ohne Reaktionsgase.	97
Abb. 2-56: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	98
Abb. 2-57: Mesomere Grenzformeln von CO und unvollständig koordiniertes Metallkation (M ^{Z+}).	99
Abb. 2-58: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.	100
Abb. 2-59: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	101
Abb. 2-60: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit drei verschiedenen Gas-zusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	103
Abb. 2-61: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	104
Abb. 2-62: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit Propan+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	105
Abb. 2-63: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit Propan+CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	106
Abb. 2-64: DRIFT-Spektren von TiCrO _x mit drei verschiedenen Gas-zusammensetzungen: Propan+O ₂ , CO+O ₂ und Propan+CO+O ₂ in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	108
Abb. 2-65: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	109

Abb. 2-66: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.	110
Abb. 2-67: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	111
Abb. 2-68: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	112
Abb. 2-69: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	114
Abb. 2-70: Hintergrundspektren von Cr ₁₀ @HOM bei 35 °C unter O ₂ (oben) und unter CO+O ₂ (unten).	114
Abb. 2-71: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit Propan+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	115
Abb. 2-72: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit Propan+CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	116
Abb. 2-73: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @HOM mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan+O ₂ , CO+O ₂ und Propan+CO+O ₂ in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	117
Abb. 2-74: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	118
Abb. 2-75: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.	119
Abb. 2-76: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	119
Abb. 2-77: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan, CO und Propan+CO in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	120
Abb. 2-78: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	121
Abb. 2-79: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit Propan+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	122
Abb. 2-80: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit Propan+CO+O ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	122
Abb. 2-81: DRIFT-Spektren von Cr ₁₀ @RUT mit drei verschiedenen Gaszusammensetzungen: Propan+O ₂ , CO+O ₂ und Propan+CO+O ₂ in N ₂ bei 35 °C (a) und 375 °C (b).	124
Abb. 2-82: DRIFT-Spektren von TiO ₂ Anatas mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	125
Abb. 2-83: DRIFT-Spektren von TiO ₂ Anatas mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.	126
Abb. 2-84: DRIFT-Spektren von TiO ₂ Anatas mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	126
Abb. 2-85: DRIFT-Spektren von Cr ₂ O ₃ Eskolait mit CO bei unterschiedlichen Temperaturen.	127

Abb. 2-86: DRIFT-Spektren von Cr_2O_3 Eskolait mit Propan bei unterschiedlichen Temperaturen.....	128
Abb. 2-87: DRIFT-Spektren von Cr_2O_3 Eskolait mit Propan+CO bei unterschiedlichen Temperaturen.....	128
Abb. 2-88: Beobachtete Intermediate und vorgeschlagener Mechanismus der CO-Oxidation an Hopkalit (CuMnO_x). Schwarze Pfeile: Reaktionsweg ohne O_2 ; rote Pfeile: Reaktionsweg mit O_2	131
Abb. 2-89: Beobachtete Intermediate und vorgeschlagener Mechanismus der CO-Oxidation an TiCrO_x bzw. $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$. Schwarze Pfeile: Reaktionsweg ohne O_2 ; roter Pfeil: Reaktionsweg mit O_2 ; blauer Pfeil: Reaktionsweg laut Literatur. Die Totaloxidation zu CO_2 ist nur in Abwesenheit von Propan zu beobachten.....	135
Abb. 2-90: Beobachtete Intermediate und vorgeschlagener Mechanismus der Propan-Oxidation an TiCrO_x bzw. $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$. Schwarze Pfeile: Reaktionsweg ohne O_2 ; rote Pfeile: Reaktionsweg mit O_2 . Die Oxidation des Acetats und Formiats führt zu CO_2 und H_2O sowie geringen Mengen CO.	137
Abb. 3-1: Schematische Darstellung des einfachen Messaufbaus. MFC: Massendurchflussregler; AV: Absperrventil; DWH: Drei-Wege-Hahn; TE: Thermoelement; TR: Temperaturregler; GC: Zuleitung zum Gaschromatographen.	142
Abb. 3-2: Reaktoraufbau des einfachen Messaufbaus. Rechts: Gaszuleitungen, MFC's und Ventile. Links: Reaktoreinheit und Kühlfalle.....	142
Abb. 3-3: Schematische Darstellung des verbesserten Messaufbaus. MFC: Massendurchflussregler; AV: Absperrventil; DWH: Drei-Wege-Hahn; TE: Thermoelement; TR: Temperaturregler; Mikro-GC: Zuleitung zum Mikro-Gaschromatographen; FTIR: Gaszuleitung zum Infrarotspektrometer.	144
Abb. 3-4: Reaktoraufbau des verbesserten Messaufbaus. Links: Gaszuleitungen, MFC's und Ventile. Rechts: Reaktoreinheit.	144
Abb. 3-5: Links: Reaktoreinheit des verbesserten Messaufbaus. Messing-Heizmantel mit Glasreaktor und Thermoelement sowie Bypass-Reaktor. In der Mitte des Heizmantels befindet sich die Heizpatrone. Rechts: schematische Darstellung der Reaktoreinheit.	145
Abb. 3-6: Glasreaktor mit Katalysatorbett aus $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ 500/4 (20 mg) und SiO_2 Quarz (200mg) auf Glaswolle und Thermoelement. $h = 0$ mm entspricht dem oberen Ende des Katalysatorbettes.....	146
Abb. 3-7: Verlauf des Propan-Umsatzes sowie der Temperatur im Reaktor abhängig von der Höhe des Thermoelements (TE). Die Temperatureinstellung erfolgte über den Bypass und wurde konstant auf 375°C gehalten. Als Katalysator wurde $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ 500/4 verwendet.	147
Abb. 3-8: Probenhalter der DRIFTS-Zelle ohne Dom, gefüllt mit KBr-Pulver.	149
Abb. 3-9: Links: Die Praying-Mantis-Zelle im geschlossenen Zustand und dem eingezeichneten Strahlengang (rot). Rechts: Rückseite der DRIFTS-Messzelle mit den beiden KBr-Fenster im Dom, durch die die IR-Strahlung auf die Probe trifft und zum Detektor geleitet wird.	150

6.5 Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Abgaszusammensetzungen und Abgastemperaturen bei Otto- und Dieselmotoren.	5
Tab. 1-2: Grenzwerte der Emission von Schadstoffen bei Kraftfahrzeugen. (*) Die EURO-1 Richtlinie legte für Kohlenwasserstoffe und Stickoxide noch einen gemeinsamen Grenzwert fest.	6
Tab. 1-3: Reaktionen an den entsprechenden Katalysatoren im Drei-Wege-Katalysator.	6
Tab. 2-1: Propan-Umsätze von $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$ und $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$ bei 375 °C in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Sol-Gel-Routen (SG-1, SG-2) und Lösungsmitteln.	32
Tab. 2-2: Propan-, CO- und O_2 -Umsätze bei 375 °C sowie spezifische Oberflächen in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt. Hier sind die genauen Werte der Umsätze angegeben. Negative Umsätze für CO sind durch zusätzlich entstandenes CO während der Reaktion begründet.	34
Tab. 2-3: Propan-, CO- und O_2 -Umsätze bei 375 °C in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt. Hier sind die genauen Werte der Umsätze angegeben. Negative Umsätze für CO sind durch zusätzlich entstandenes CO während der Reaktion begründet.	38
Tab. 2-4: Aktivität, Selektivität und spezifische Oberfläche der wichtigsten Verbindungen und der reinen Phasen. Die mit (*) markierten Oberflächen waren zu gering um bestimmt zu werden.	64
Tab. 2-5: EDX-Analyse der markierten Bereiche von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ 500/4. Dargestellt sind hier nur die Stoffmengenanteile von Ti und Cr. Die übrigen Anteile ergaben sich durch den Sauerstoffgehalt der Probe sowie den Kupfergehalt des Trägers. Die Messdauer betrug jeweils etwa 60 s.	70
Tab. 2-6: EDX-Analyse der markierten Bereiche von $\text{Cr}_{10}\text{@RUT}$ 500/4. Dargestellt sind hier nur die Stoffmengenanteile von Ti und Cr. Die übrigen Anteile ergaben sich durch den Sauerstoffgehalt der Probe sowie den Kupfergehalt des Trägers. Die Messdauer betrug jeweils etwa 60 s.	71
Tab. 2-7: Durch CO hervorgerufene, signifikante Schwingungen an Hopkalit sowie die dazugehörigen Spezies und Temperaturbereiche.	130
Tab. 2-8: Durch CO hervorgerufene, signifikante Schwingungen an TiCrO_x und $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ sowie die dazugehörigen Spezies und Temperaturbereiche.	134
Tab. 2-9: Durch Propan hervorgerufene, signifikante Schwingungen an TiCrO_x und $\text{Cr}_{10}\text{@HOM}$ sowie die dazugehörigen Spezies und Temperaturbereiche.	136
Tab. 3-1: Eingestellter Gesamtfluss der Gasmischung und die eingefüllte Masse an Katalysator und Inertmaterial für die Untersuchungen zur Massentransportlimitierung.	148

6.6 Zusätzliche Daten

6.6.1 Physisorptionsmessungen

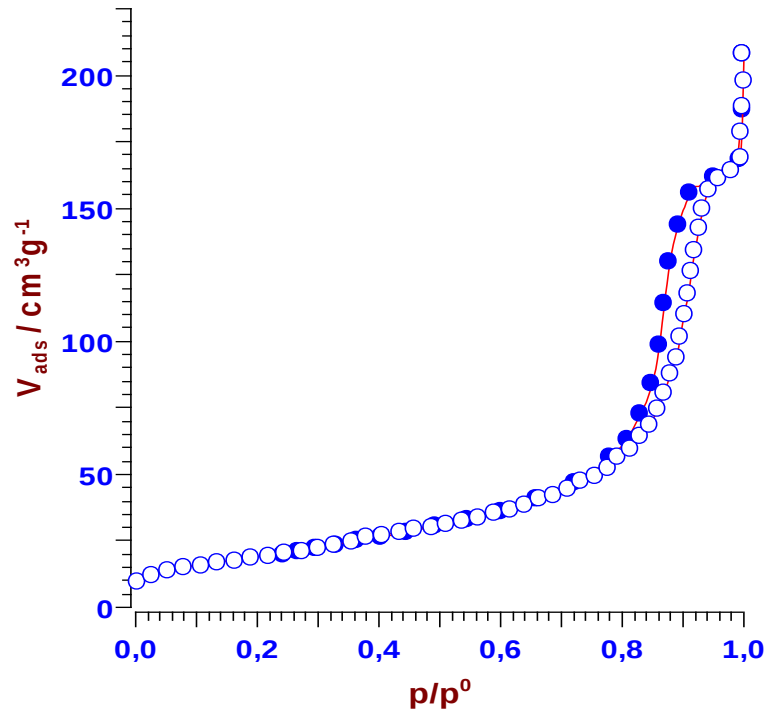


Abb. 6-1: Adsorptions-Desorptions-Isotherme von $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{90}\text{O}_x$.

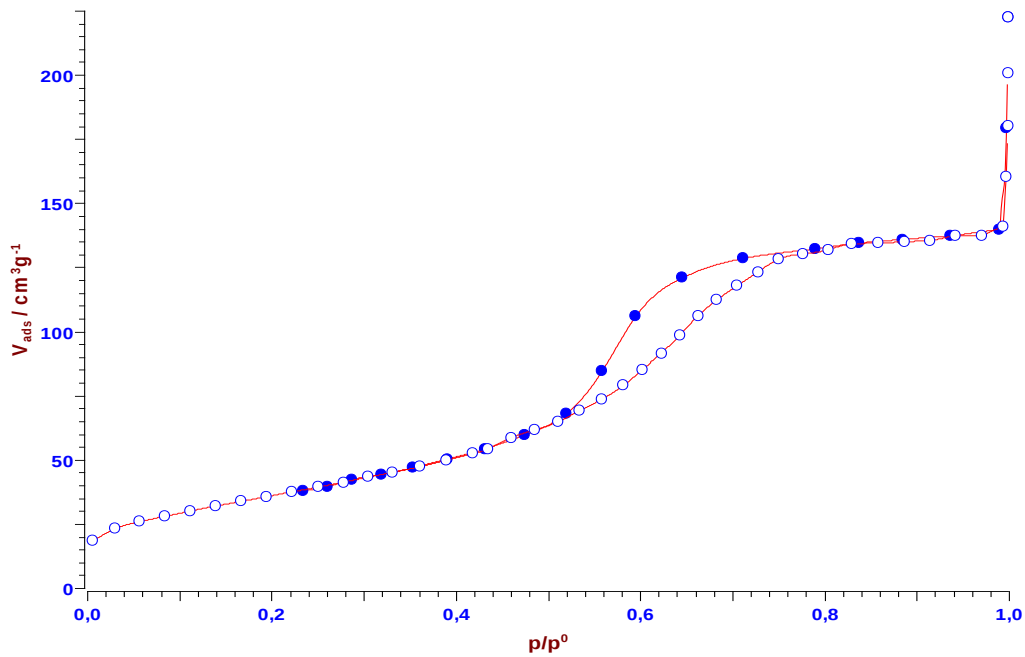


Abb. 6-2: Adsorptions-Desorptions-Isotherme von $\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{62.5}\text{O}_x$.

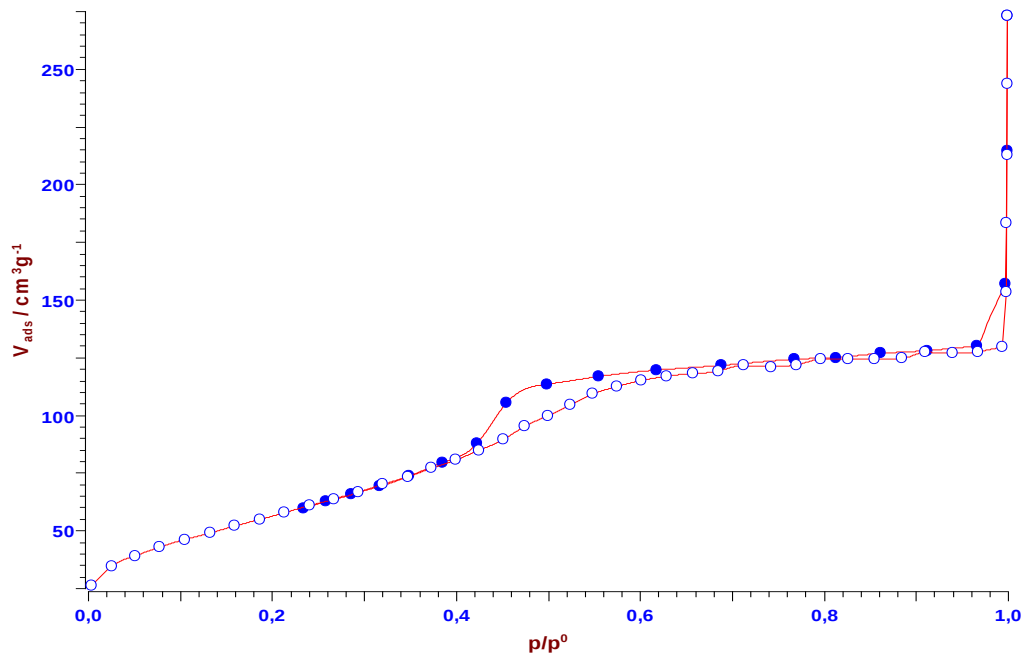


Abb. 6-3: Adsorptions-Desorptions-Isotherme von $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$.

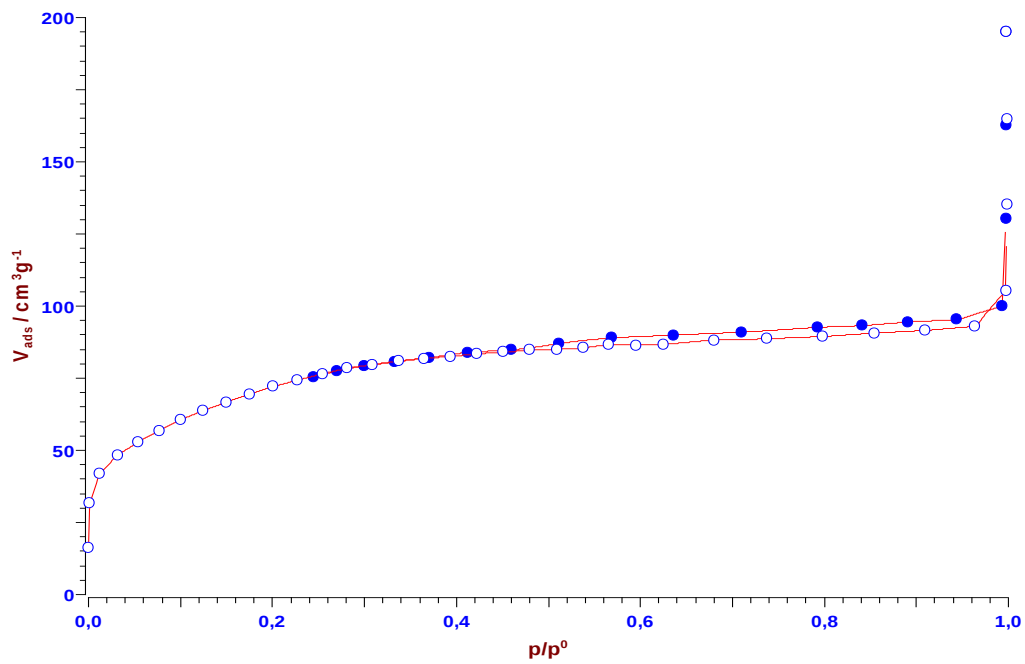


Abb. 6-4: Adsorptions-Desorptions-Isotherme von $\text{Ti}_{62,5}\text{Cr}_{37,5}\text{O}_x$.

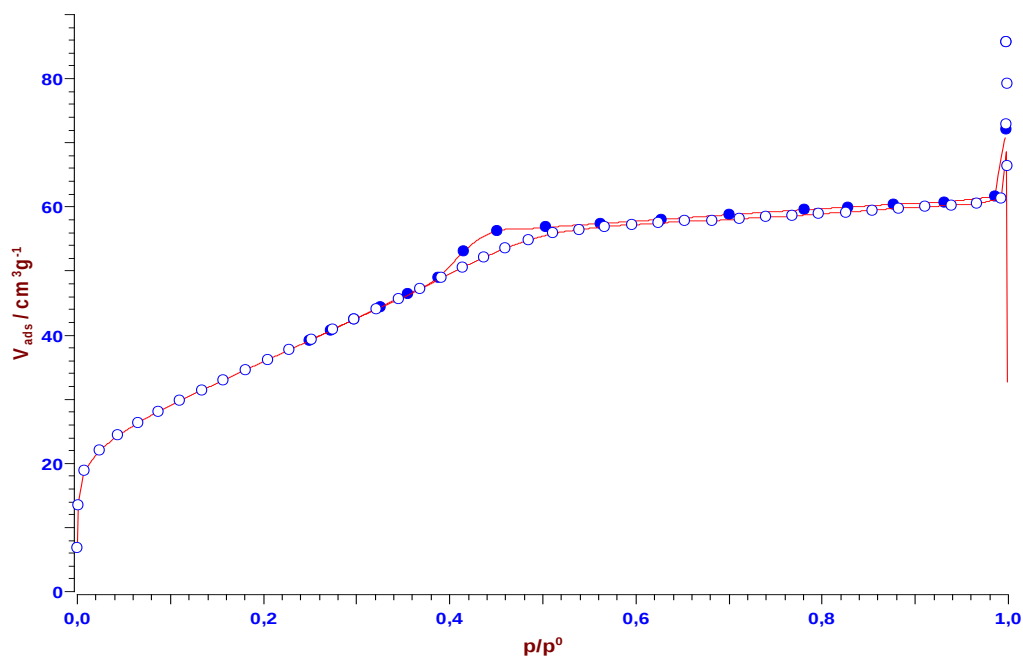


Abb. 6-5: Adsorptions-Desorptions-Isotherme von $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}\text{O}_x$.

6.6.2 RFA-Messungen

Tab. 6-1: RFA-Messung von unbehandeltem $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$.

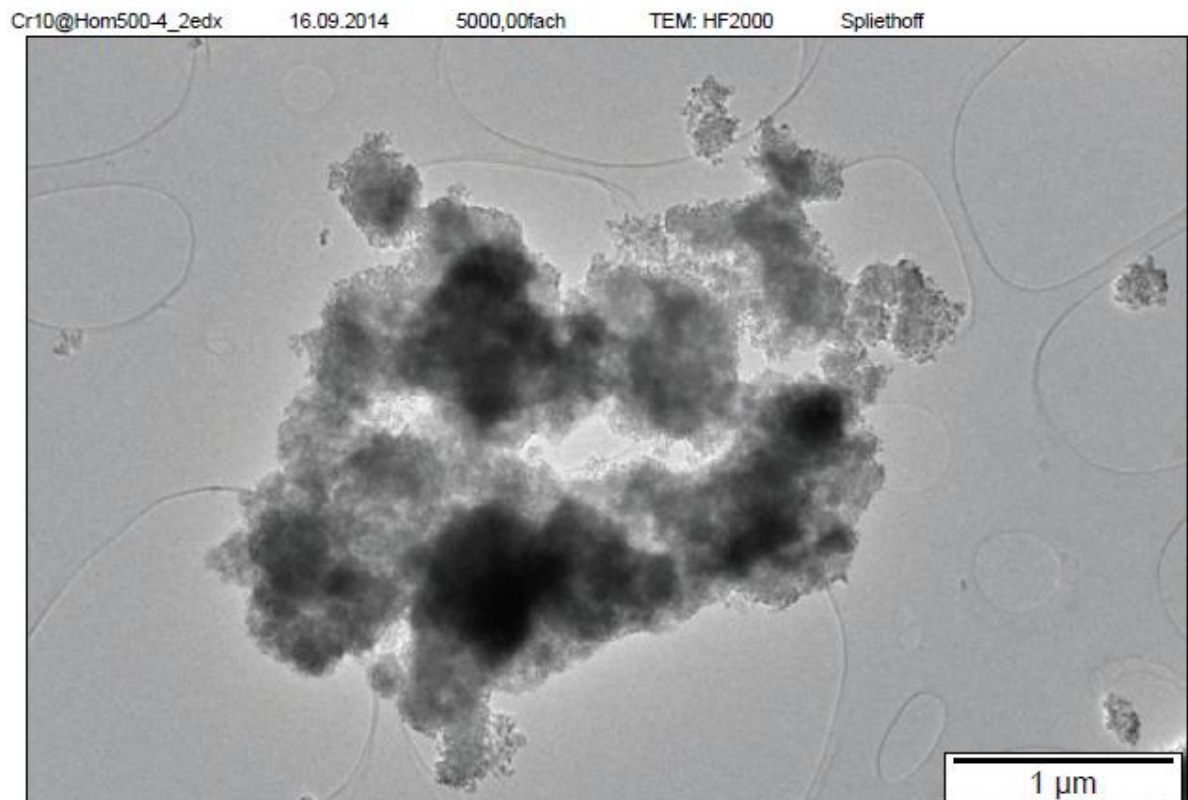
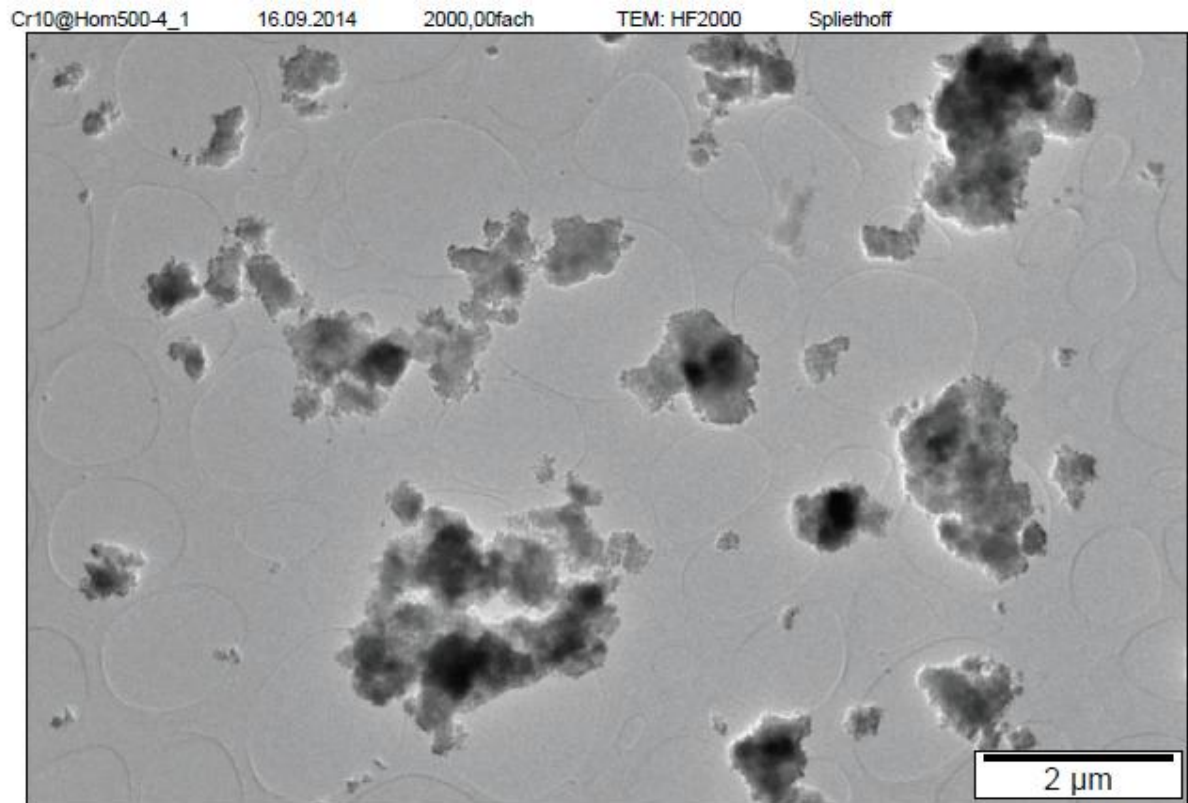
	Si	Ti	Cr
at. %	0,77	83,83	15,4
at. %	0,82	85,9	13,3
at. %	0,58	85,8	13,6
Mittelwert at. %	0,7	85,2	14,1
Ti/Cr-Verhältnis		85,80	14,20

Tab. 6-2: RFA-Messung von $\text{Cr}_{10}\text{@HOM 500/4}$ nach 3 d Reaktion.

	Si	Ti	Cr
at. %	65,6	28,7	5,7
at. %	66,0	28,5	5,5
at. %	66,0	28,4	5,6
Mittelwert at. %	65,9	28,5	5,6
Ti/Cr-Verhältnis		83,59	16,41

6.6.3 HRTEM-Aufnahmen

6.6.3.1 HRTEM-Aufnahmen von Cr₁₀@HOM 500/4



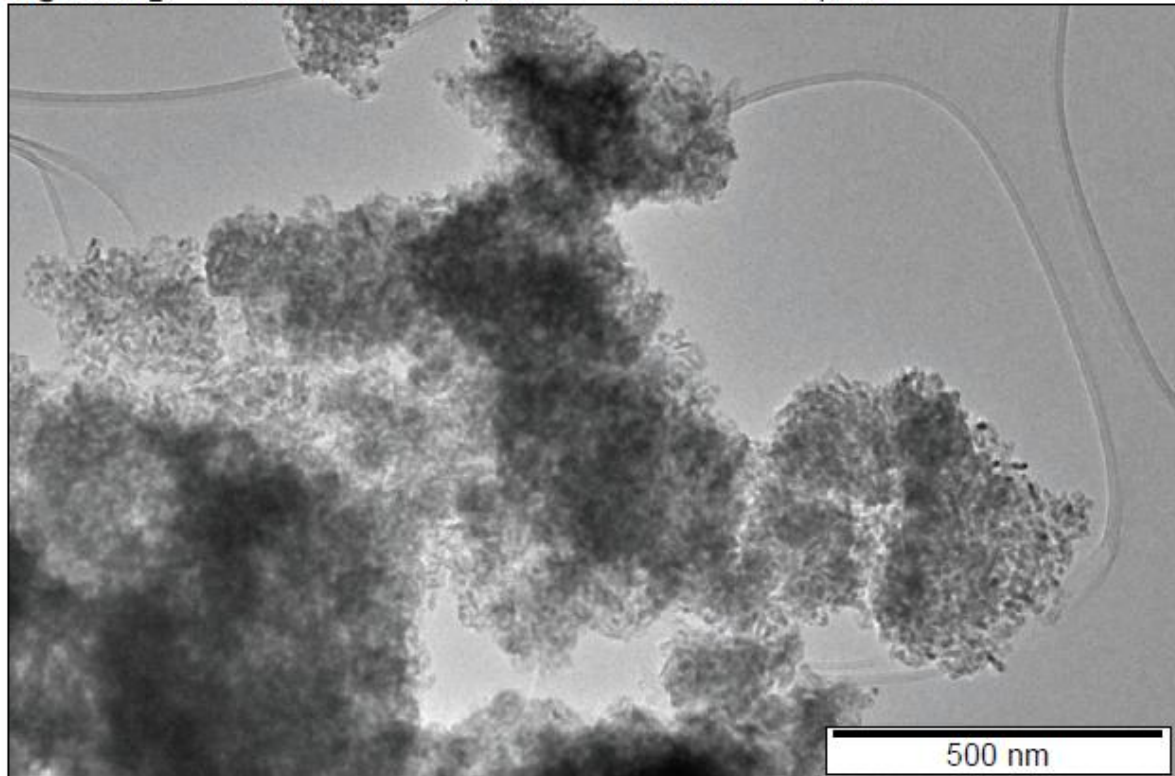
Cr10@Hom500-4_3

16.09.2014

15000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



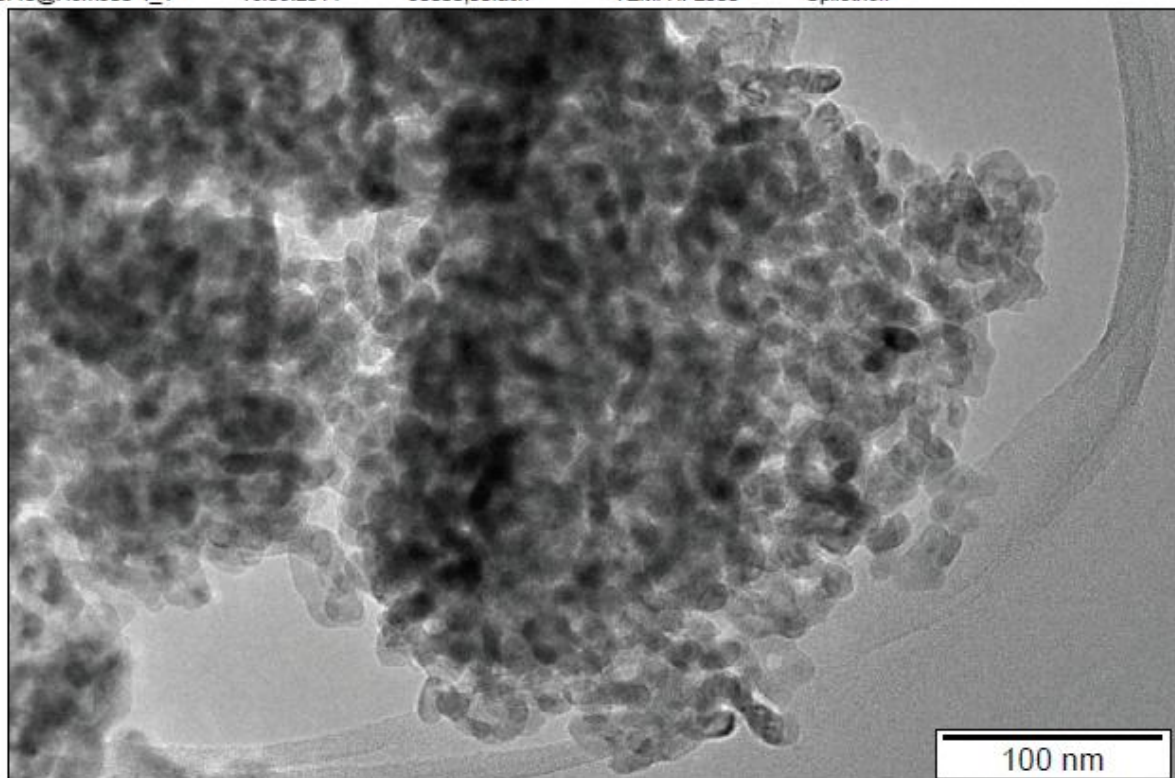
Cr10@Hom500-4_4

16.09.2014

50000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



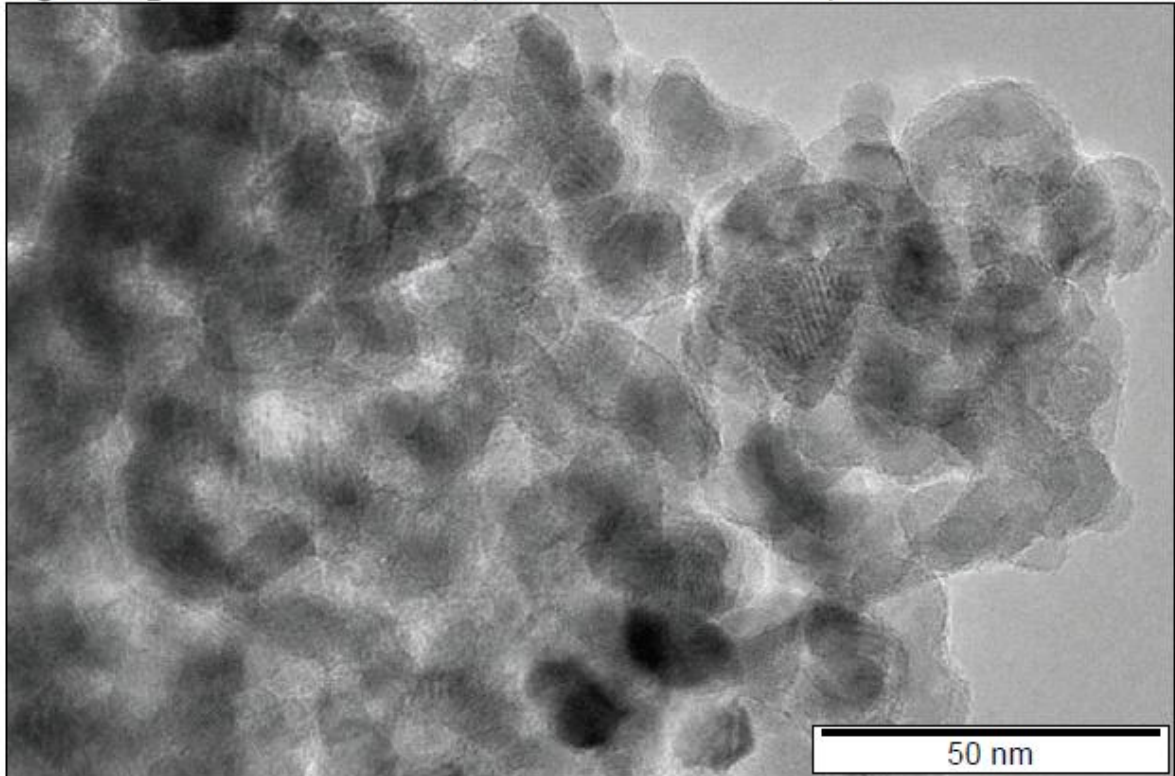
Cr10@Hom500-4_5

16.09.2014

150000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



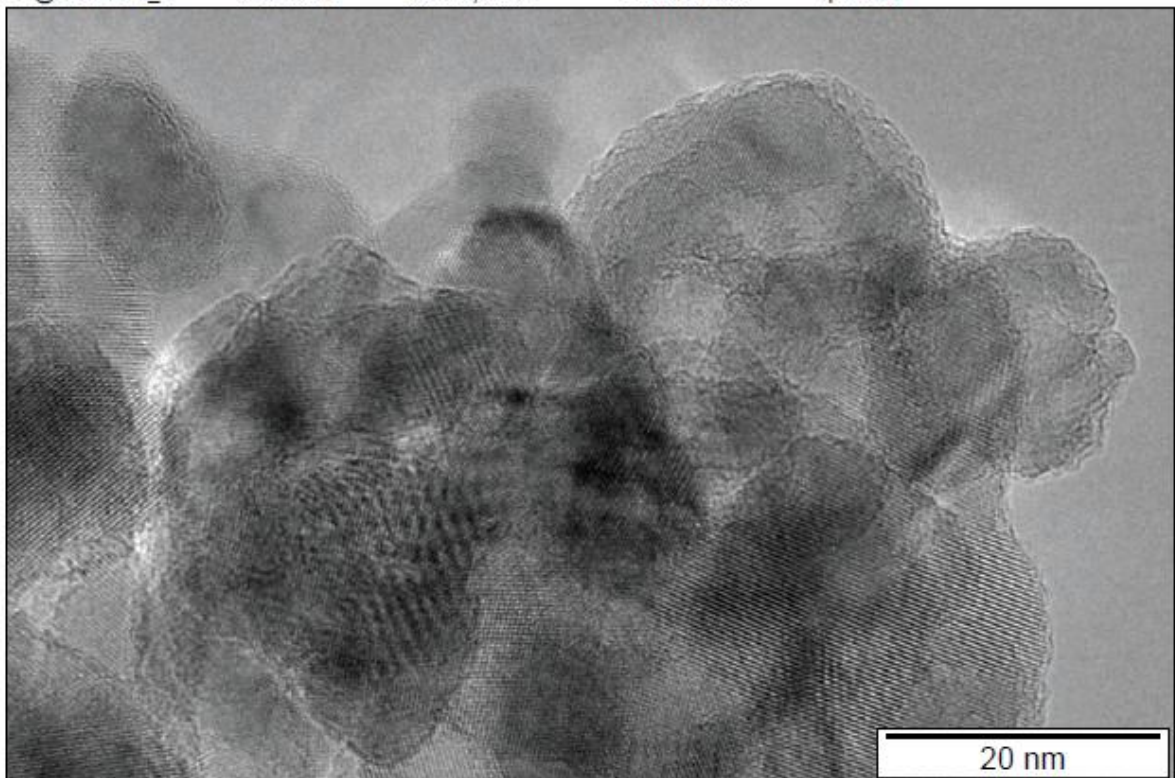
Cr10@Hom500-4_6

16.09.2014

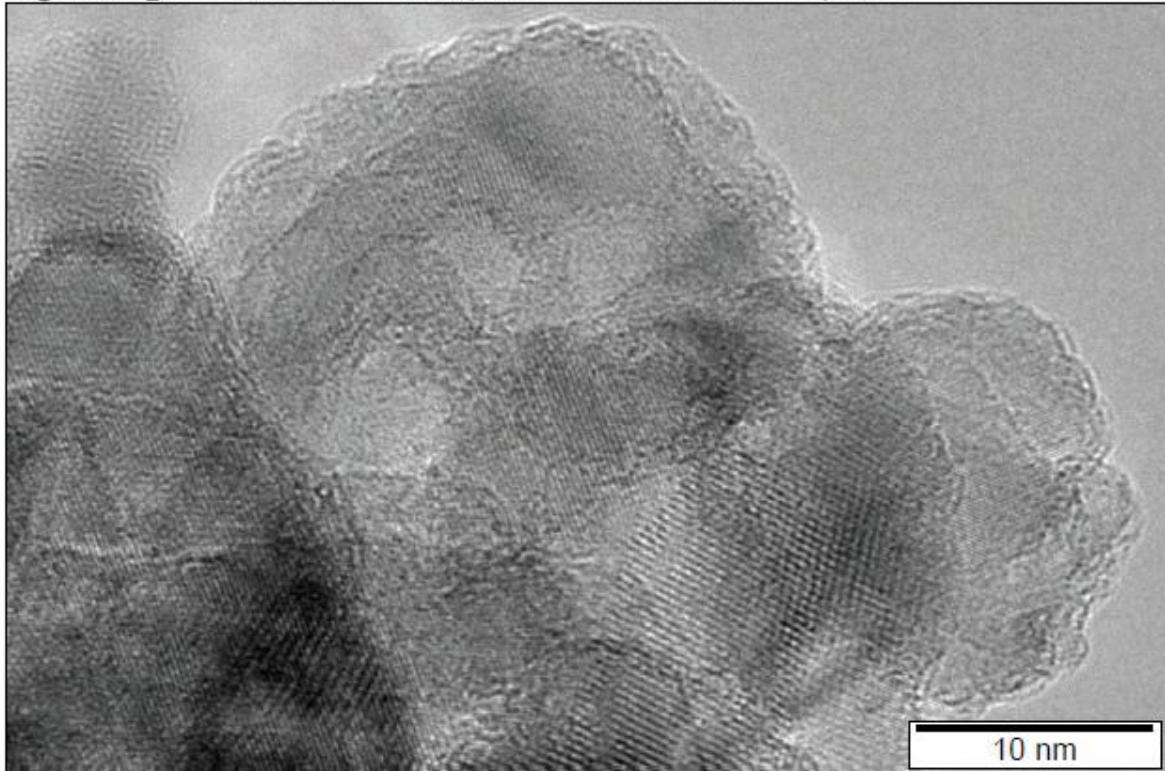
300000,00fach

TEM: HF2000

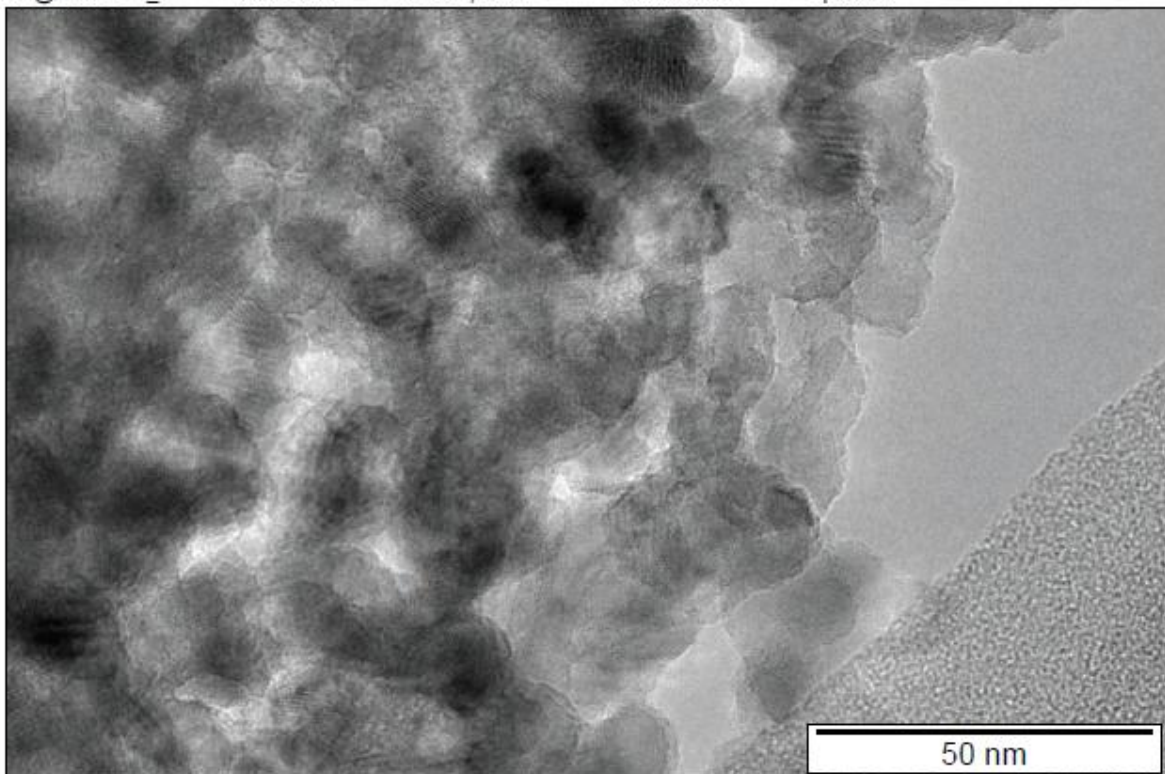
Spliethoff



Cr10@Hom500-4_7 16.09.2014 500000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



Cr10@Hom500-4_8 16.09.2014 150000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



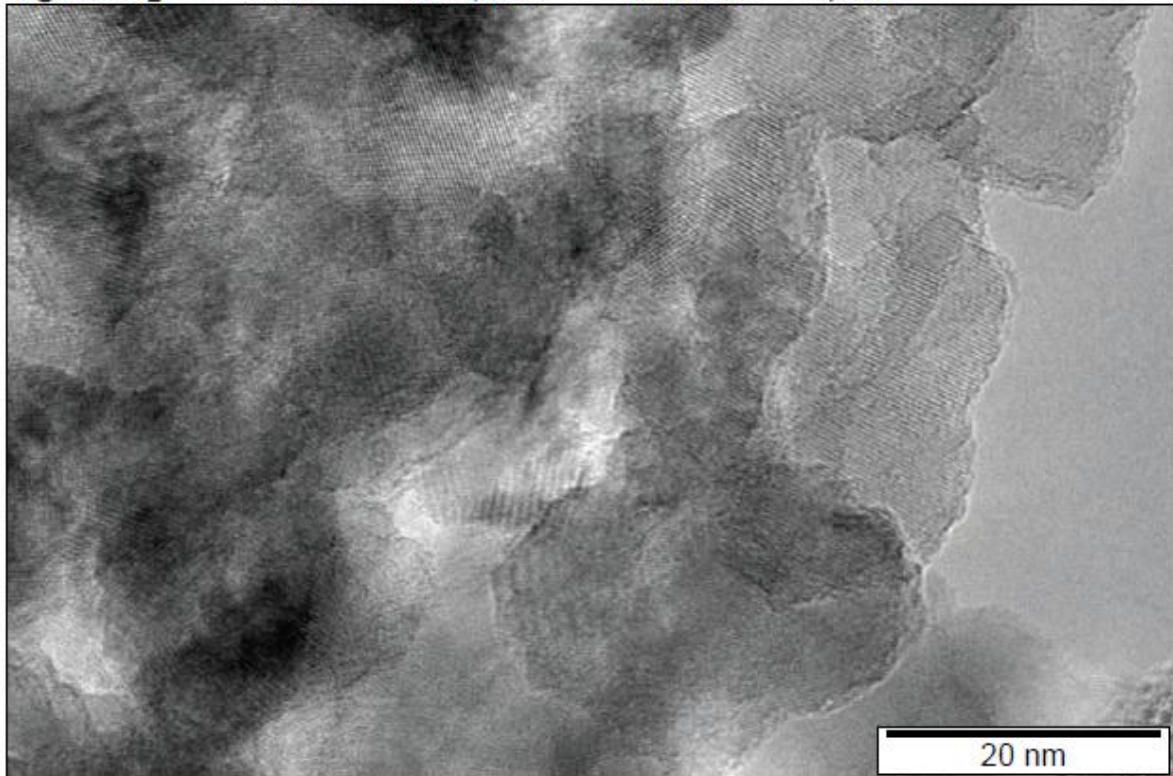
Cr10@Hom500-4_9

16.09.2014

300000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



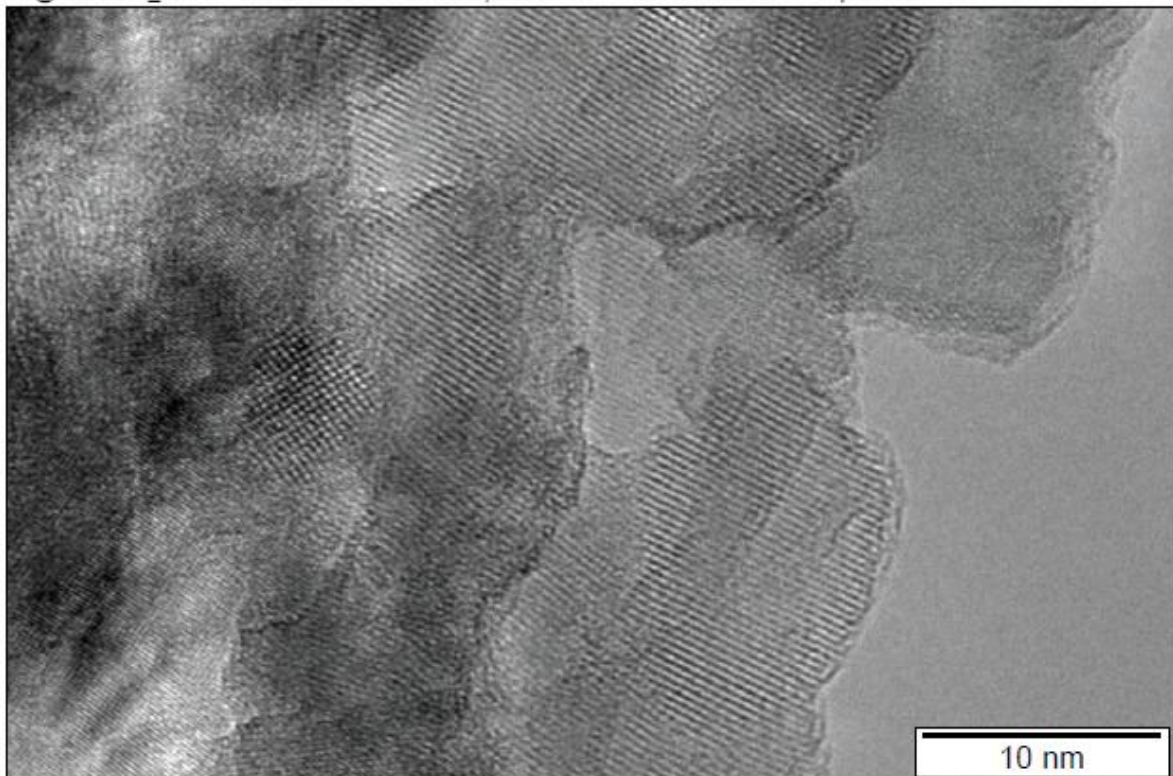
Cr10@Hom500-4_10

16.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



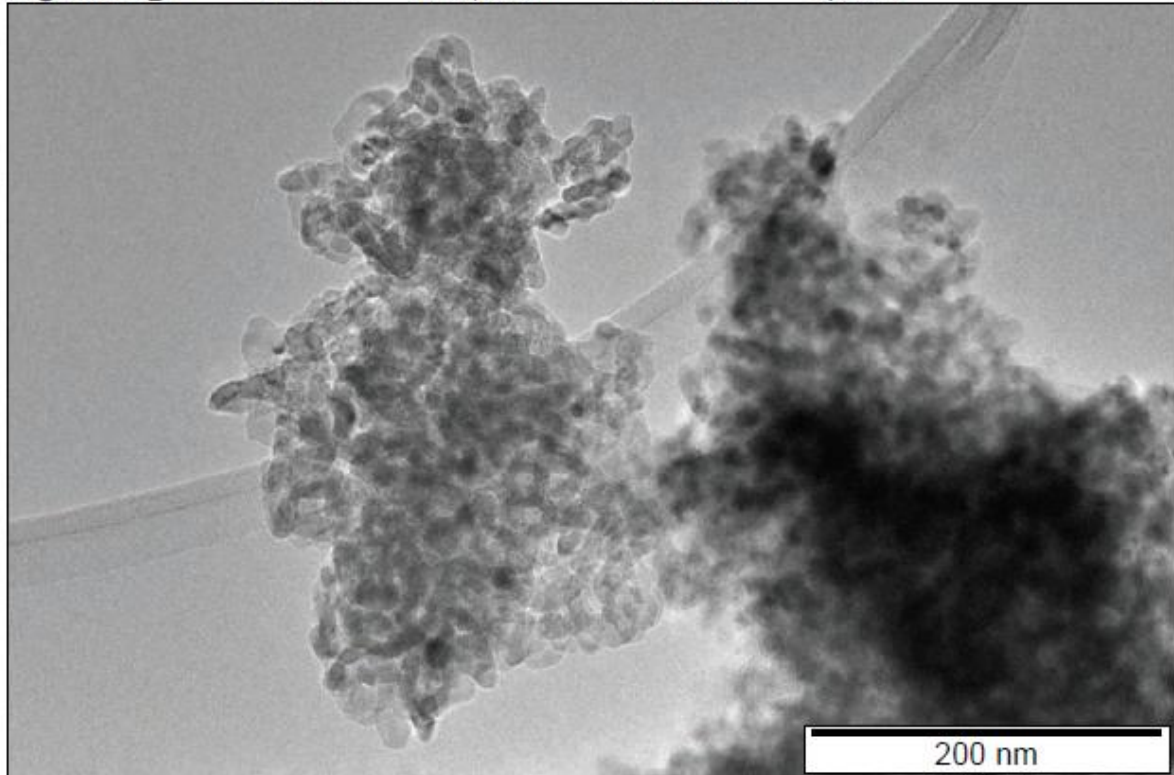
Cr10@Hom500-4_11

16.09.2014

40000,00fach

TEM: HF2000

Splithoff



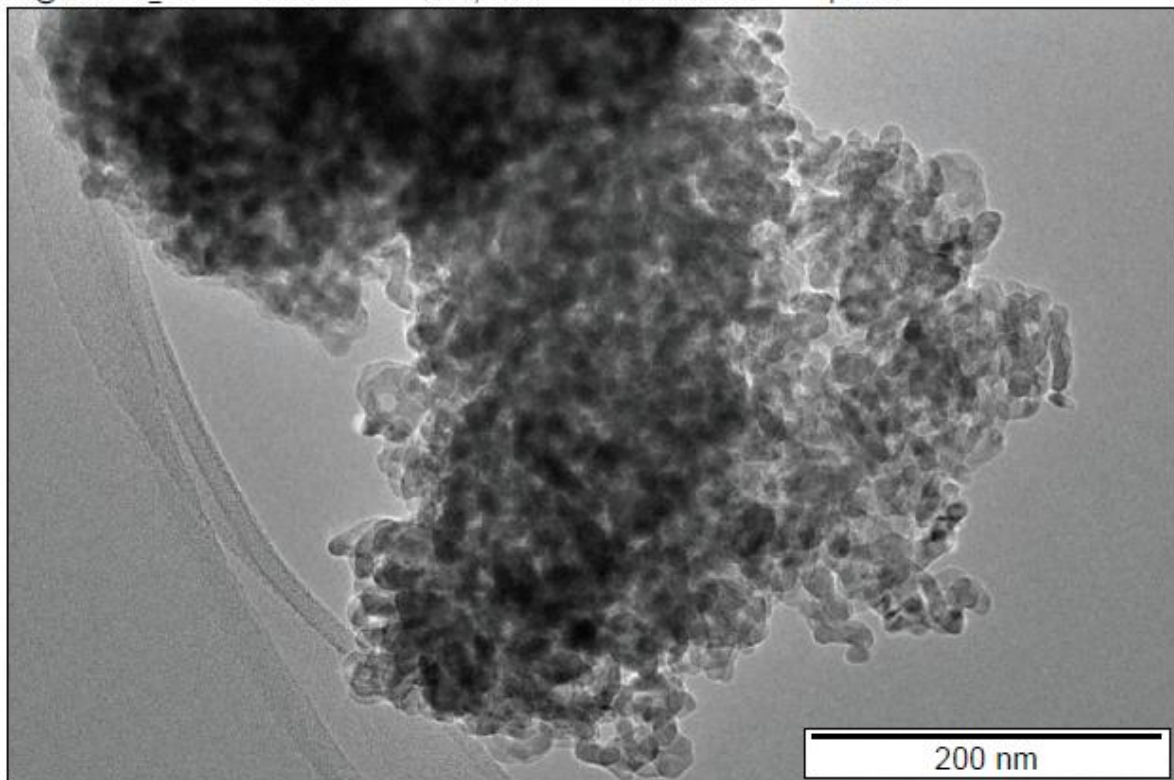
Cr10@Hom500-4_12

16.09.2014

40000,00fach

TEM: HF2000

Splithoff



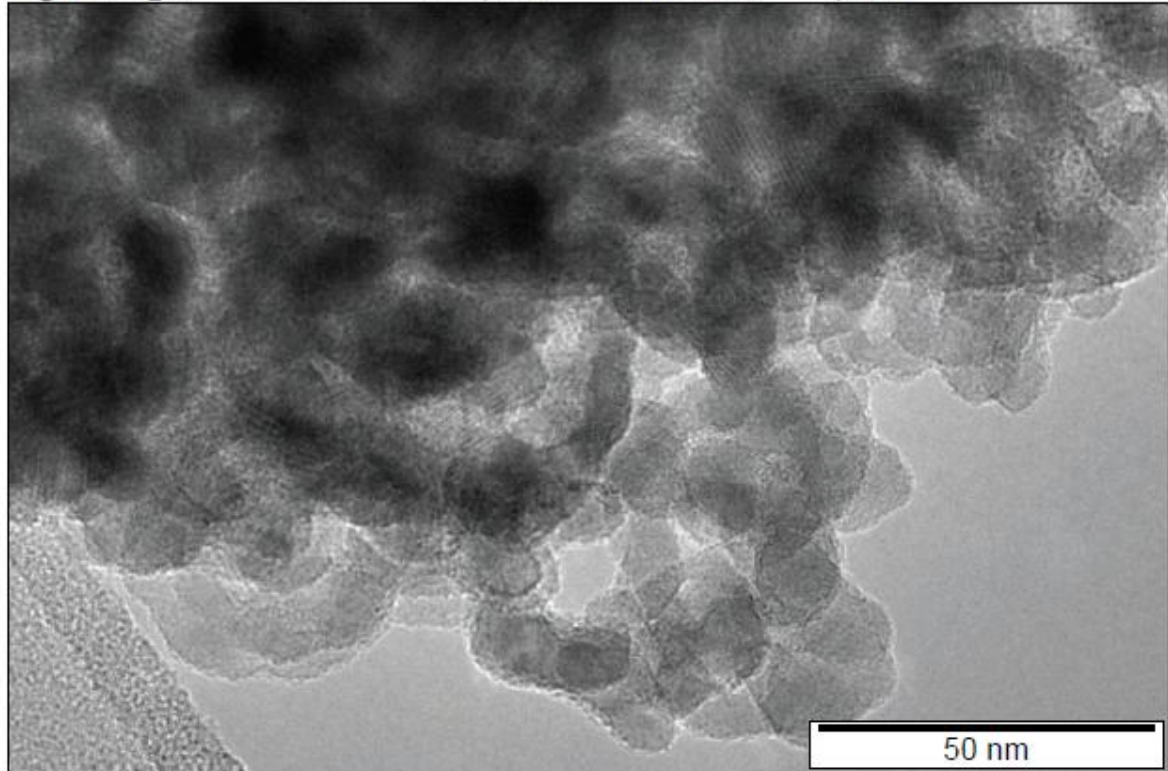
Cr10@Hom500-4_13

16.09.2014

150000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



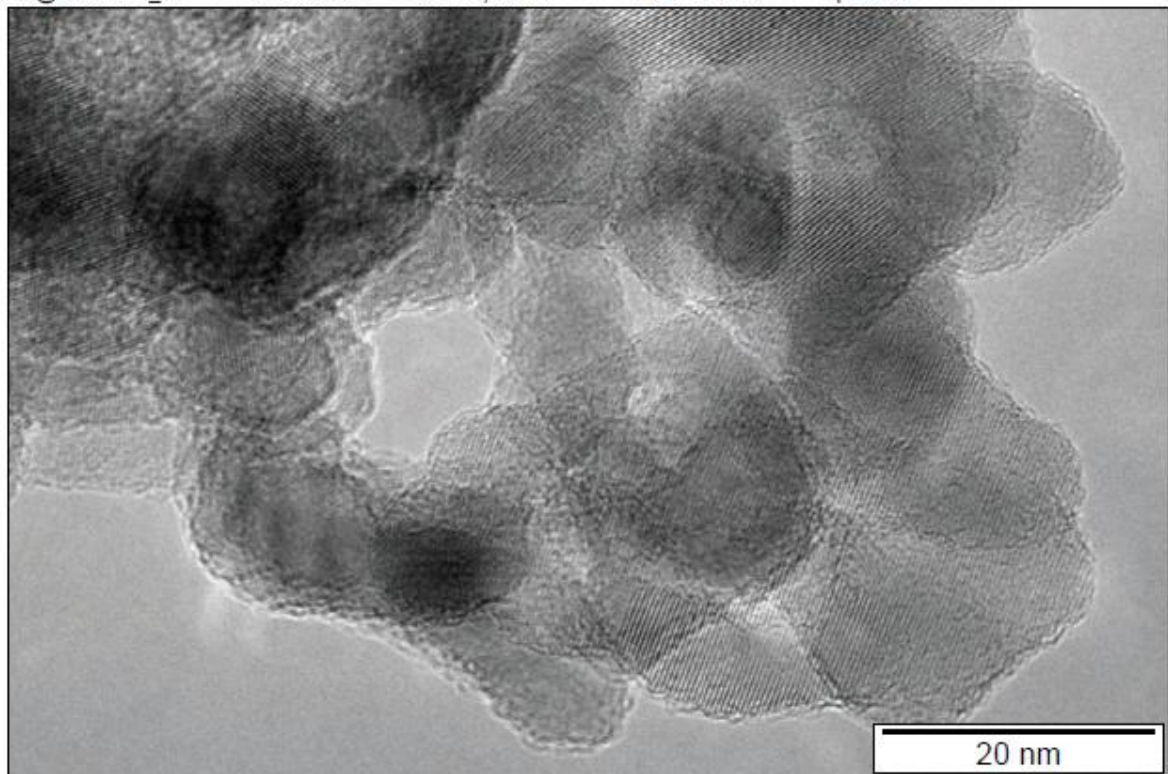
Cr10@Hom500-4_14

16.09.2014

300000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



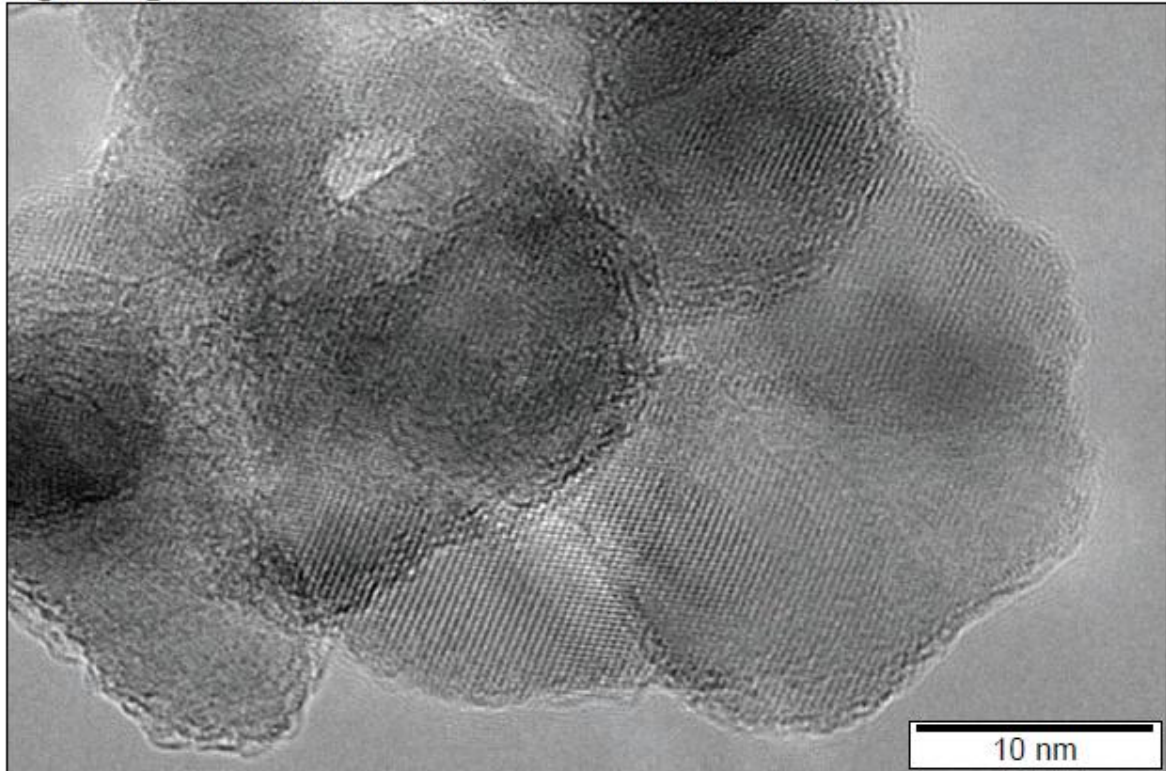
Cr10@Hom500-4_15

16.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



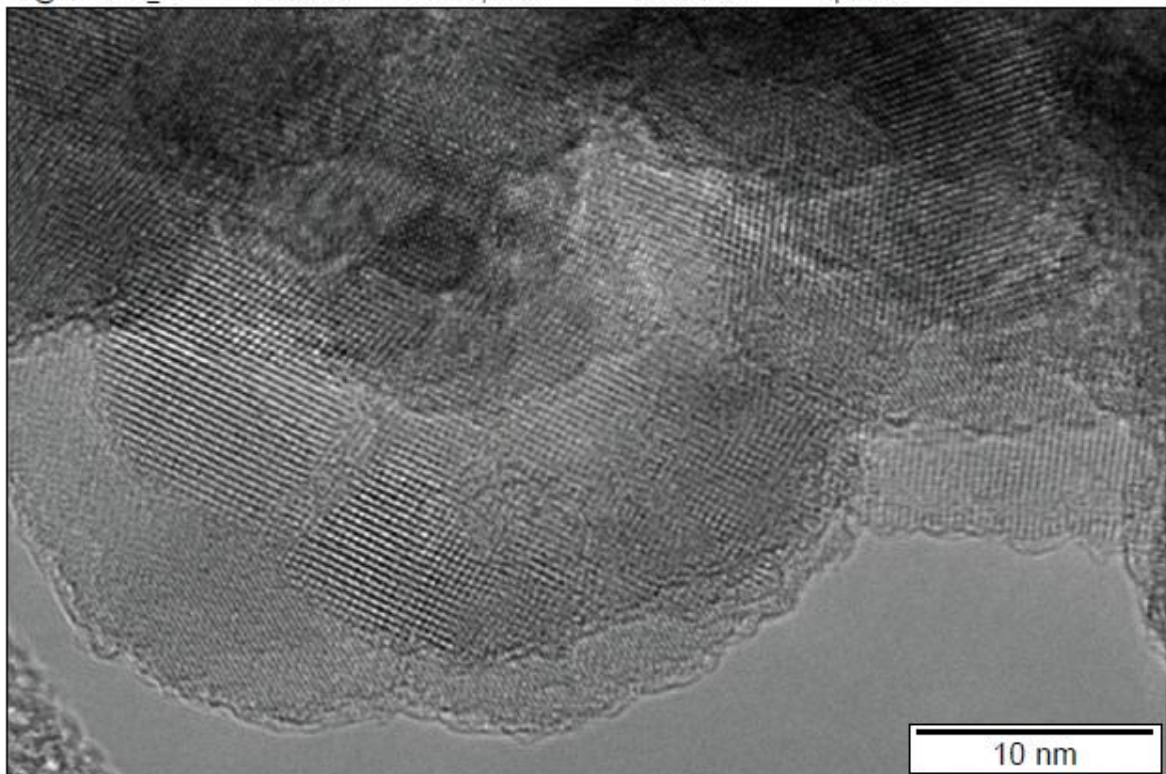
Cr10@Hom500-4_16

16.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



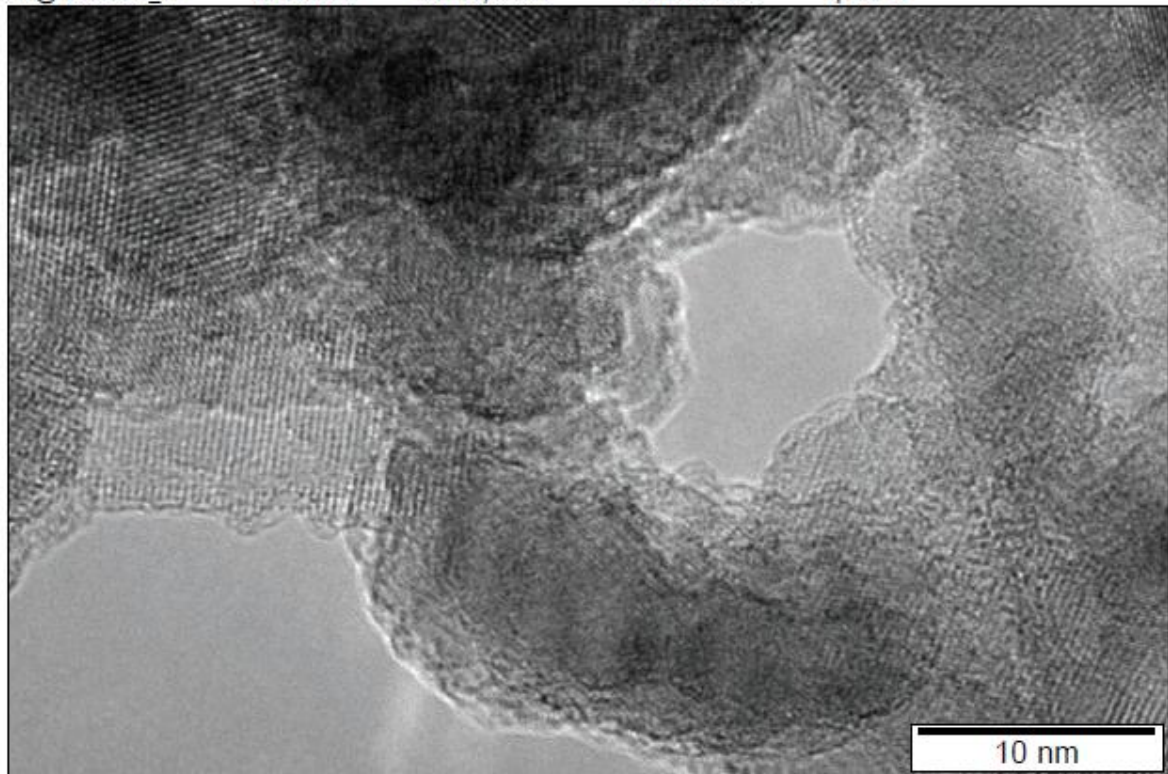
Cr10@Hom500-4_17

16.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



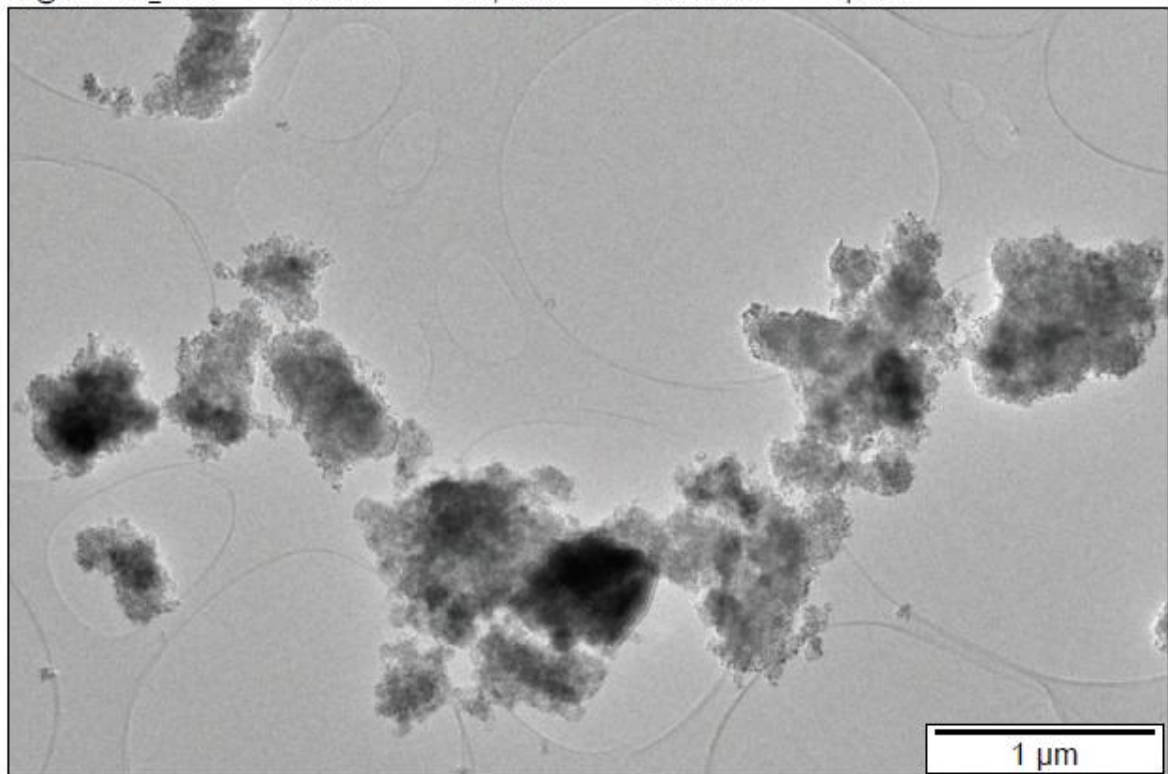
Cr10@Hom500-4_18edx

17.09.2014

5000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



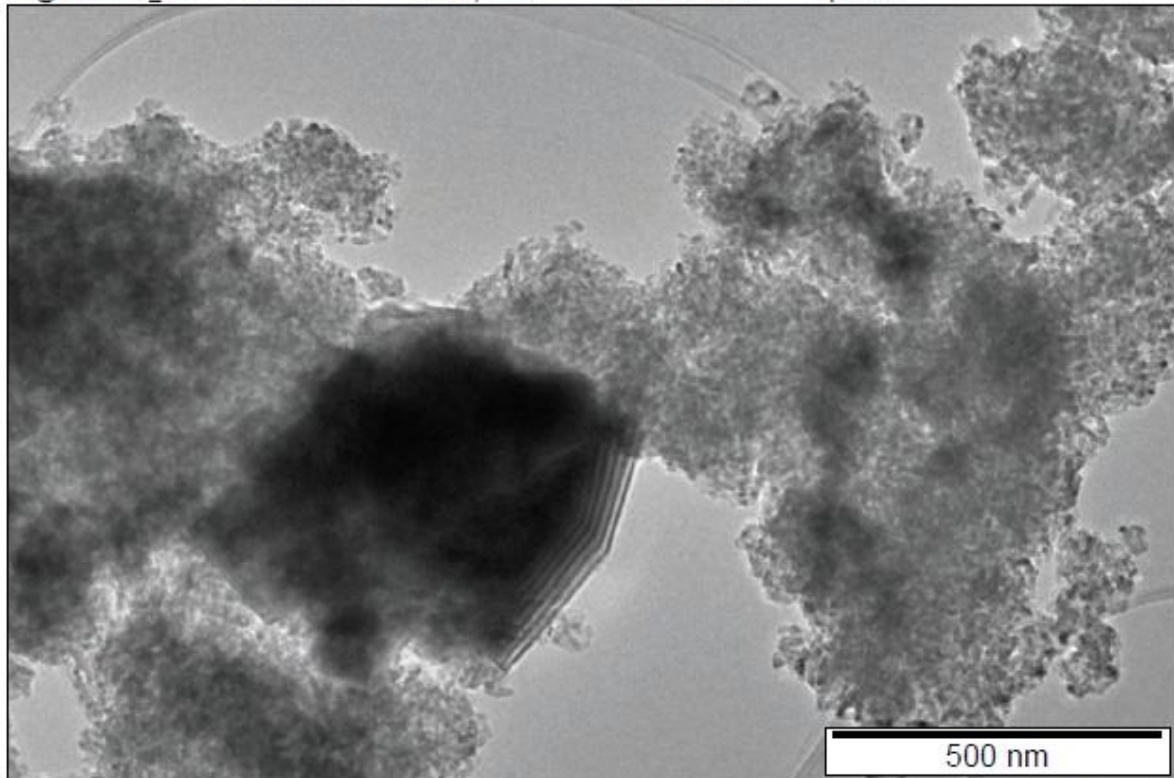
Cr10@Hom500-4_19

17.09.2014

15000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



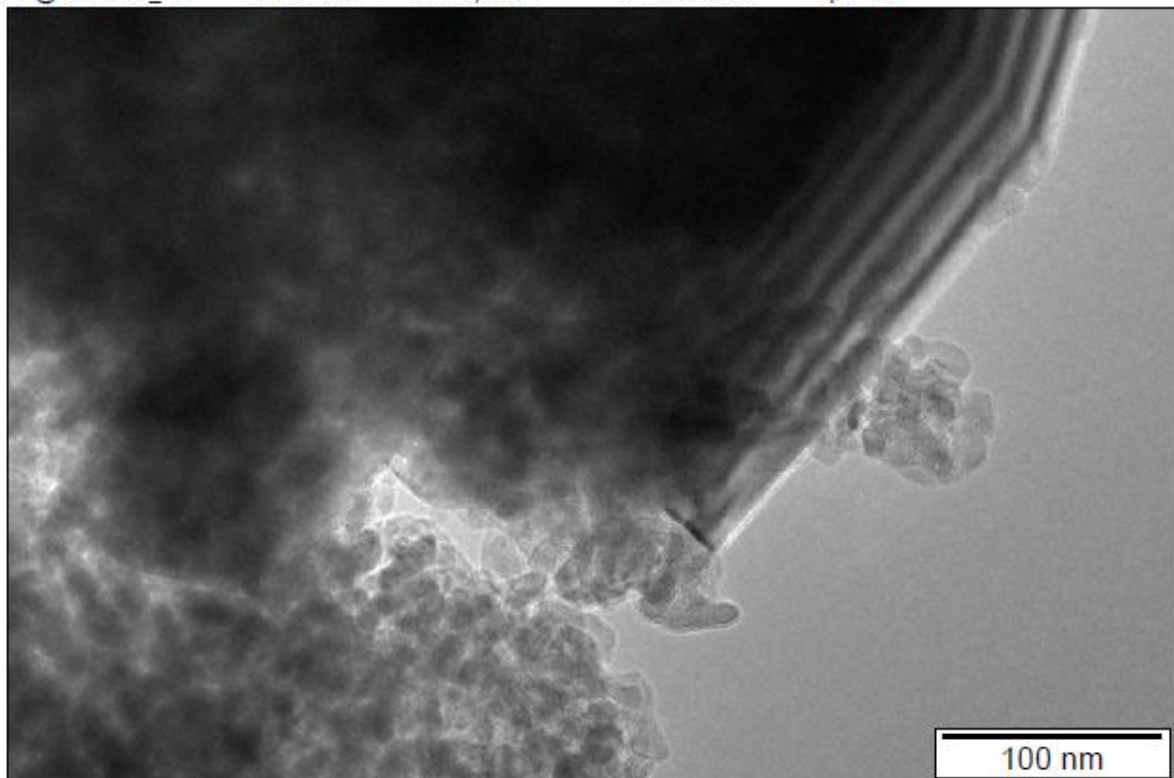
Cr10@Hom500-4_20

17.09.2014

50000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



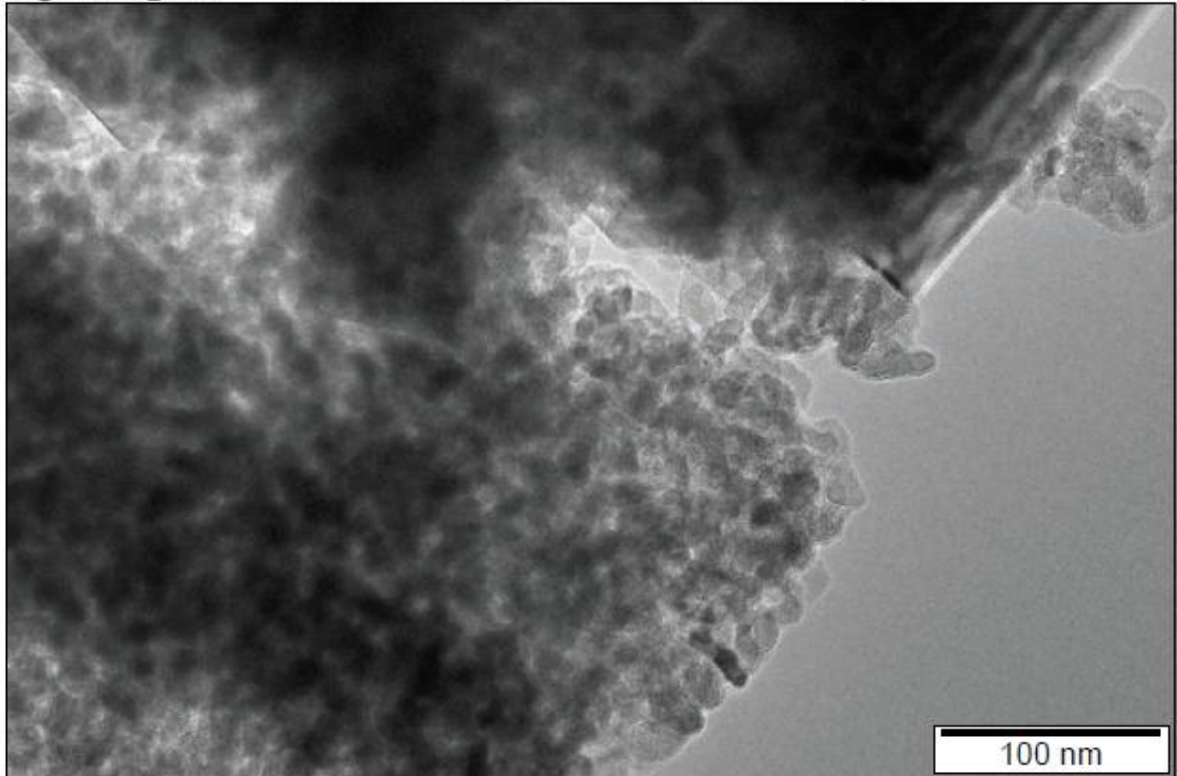
Cr10@Hom500-4_21edx

17.09.2014

50000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



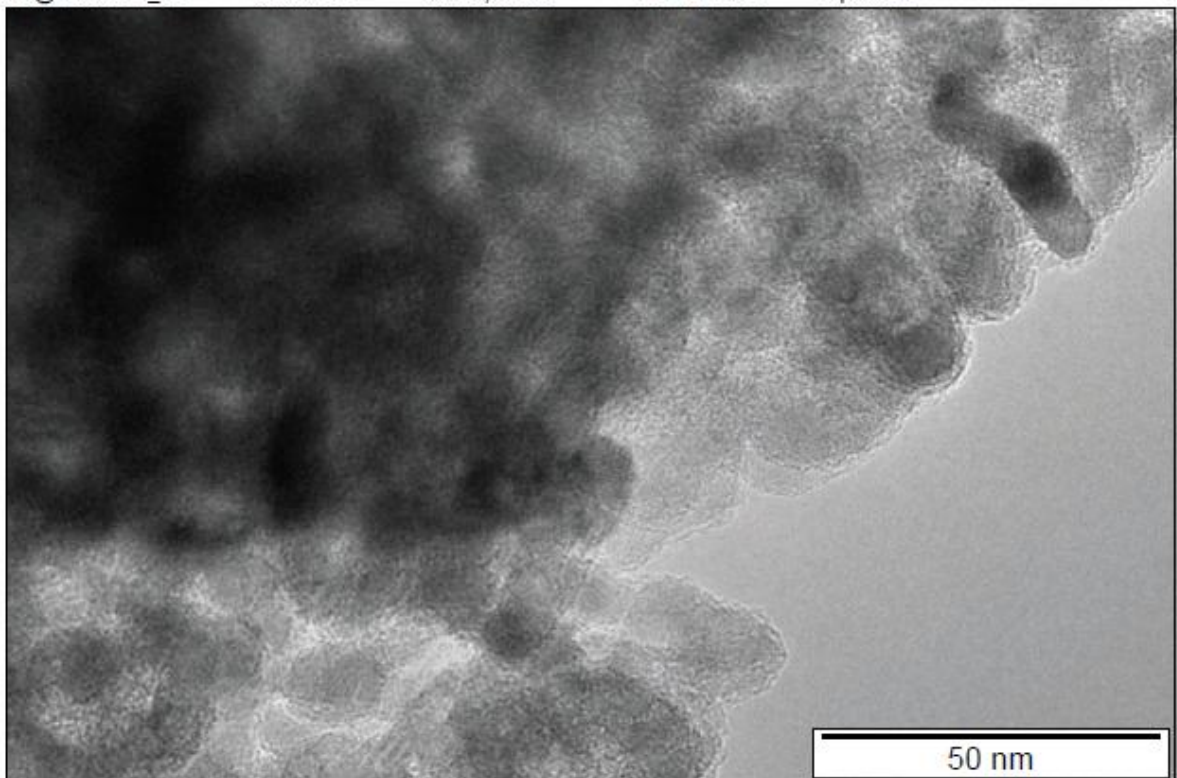
Cr10@Hom500-4_22

17.09.2014

150000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



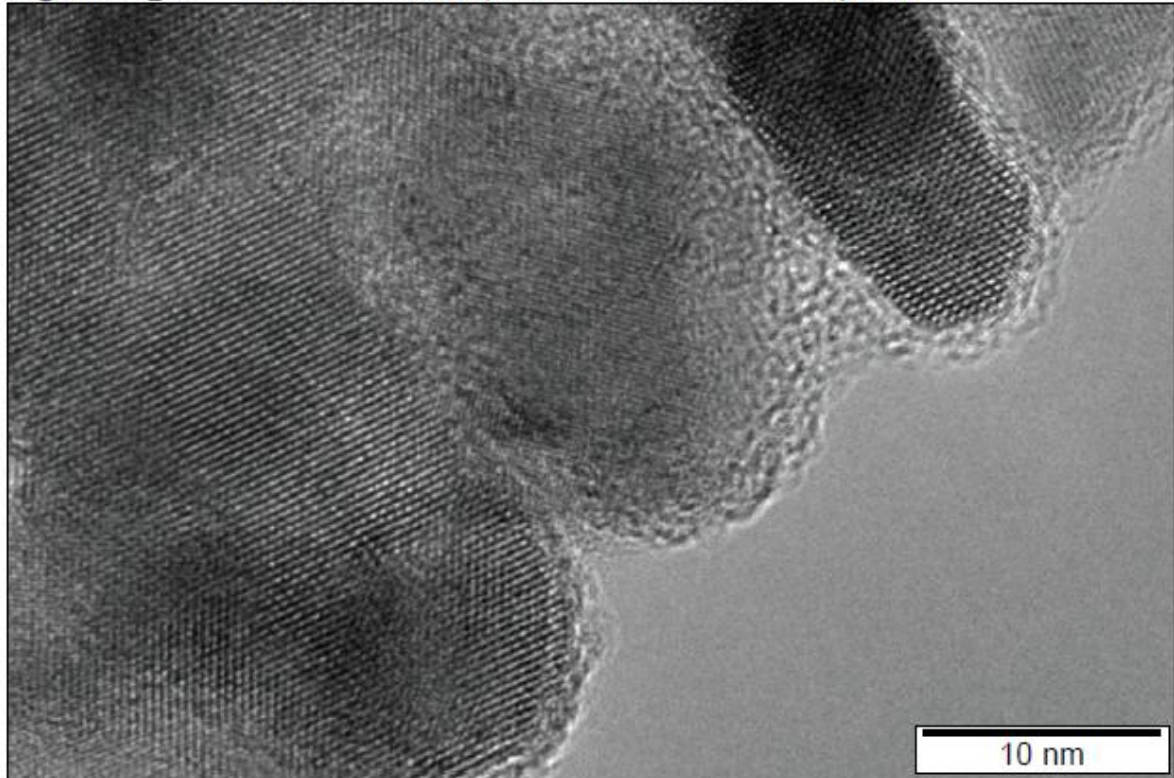
Cr10@Hom500-4_23

17.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



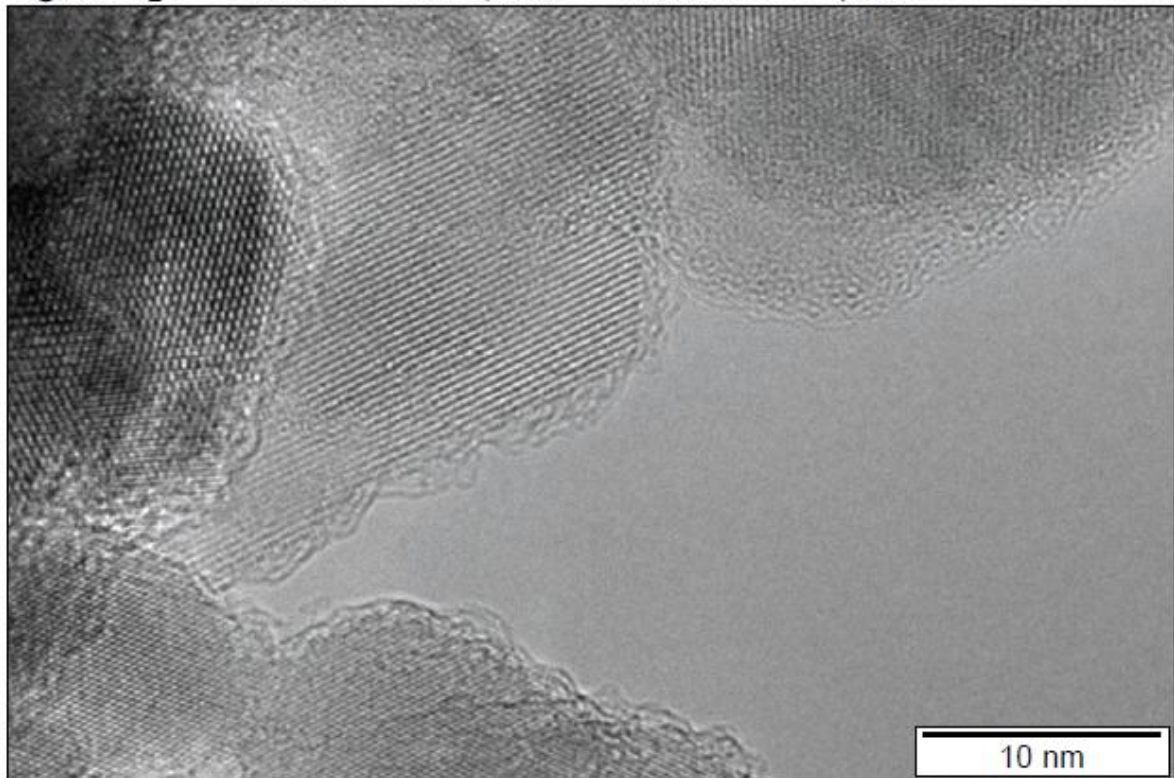
Cr10@Hom500-4_24

17.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



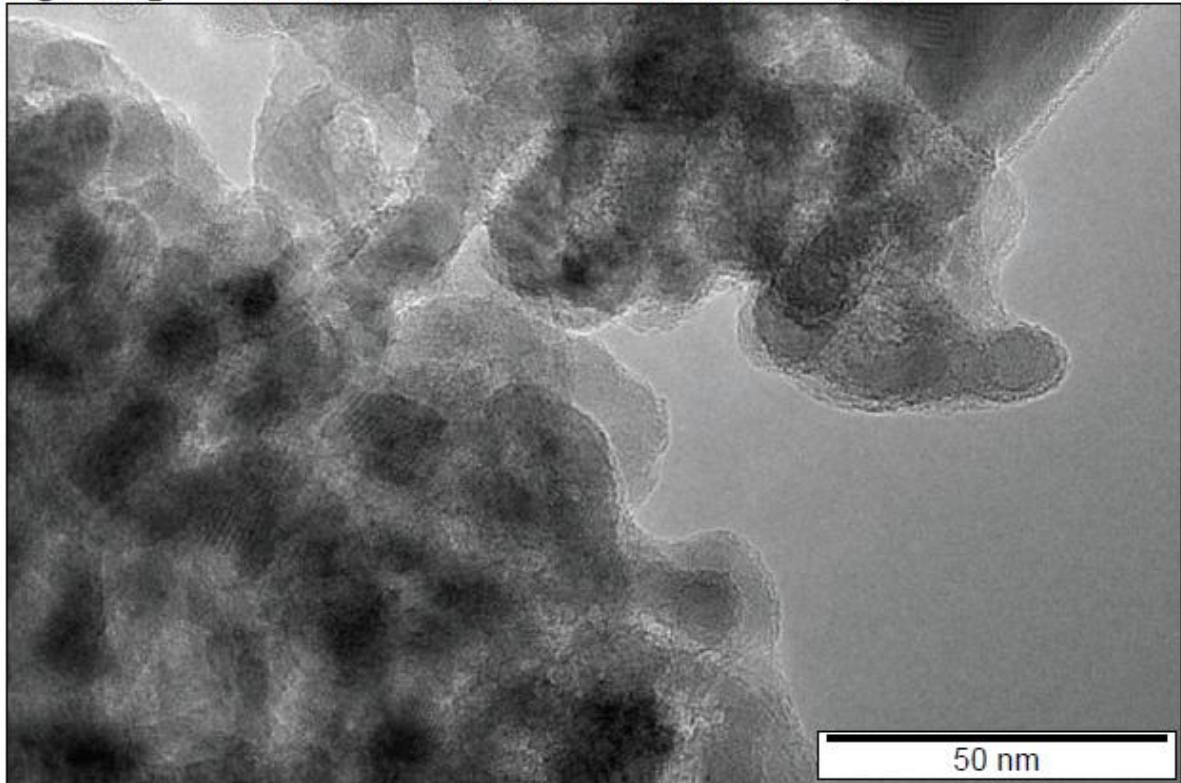
Cr10@Hom500-4_25

17.09.2014

150000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



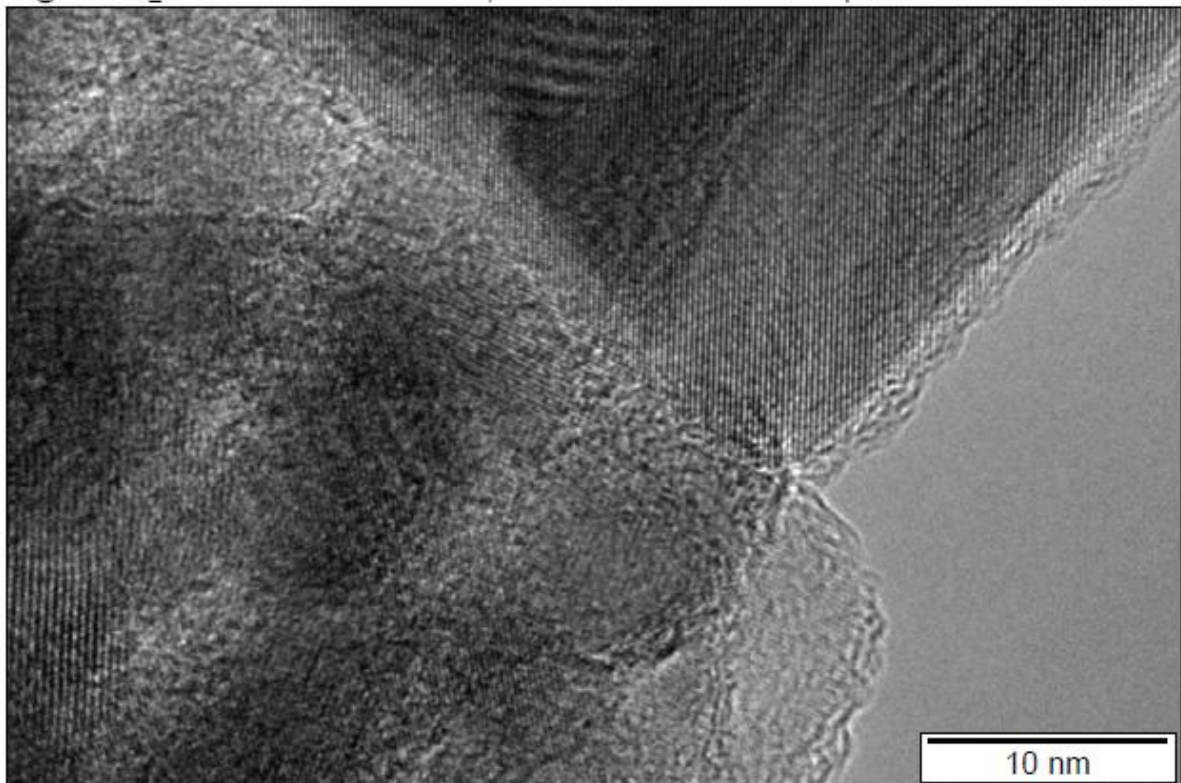
Cr10@Hom500-4_26

17.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



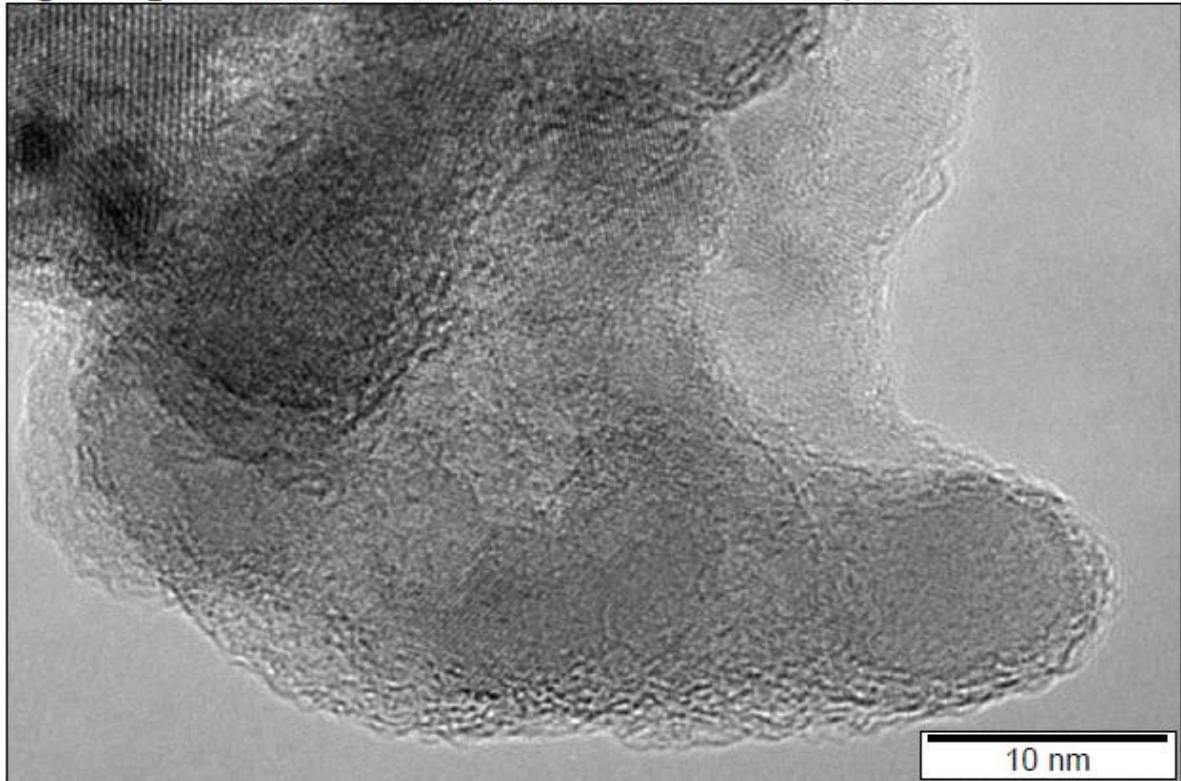
Cr10@Hom500-4_27

17.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



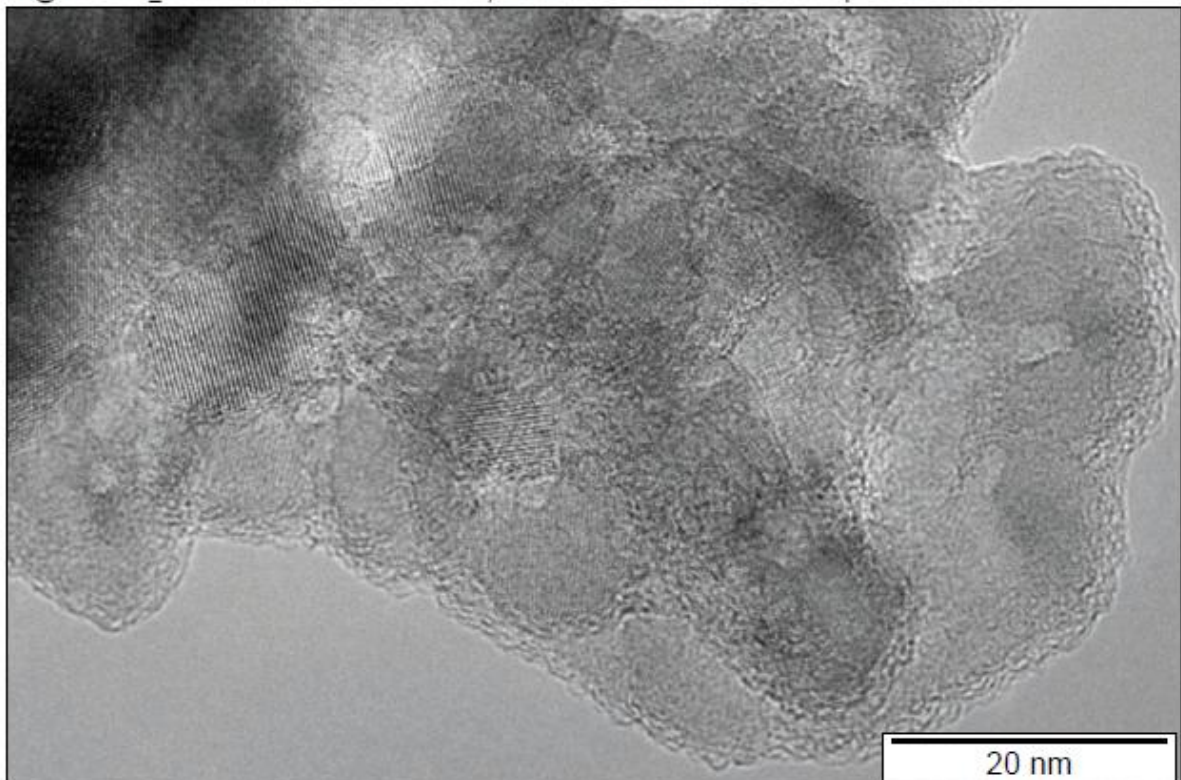
Cr10@Hom500-4_28

17.09.2014

300000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



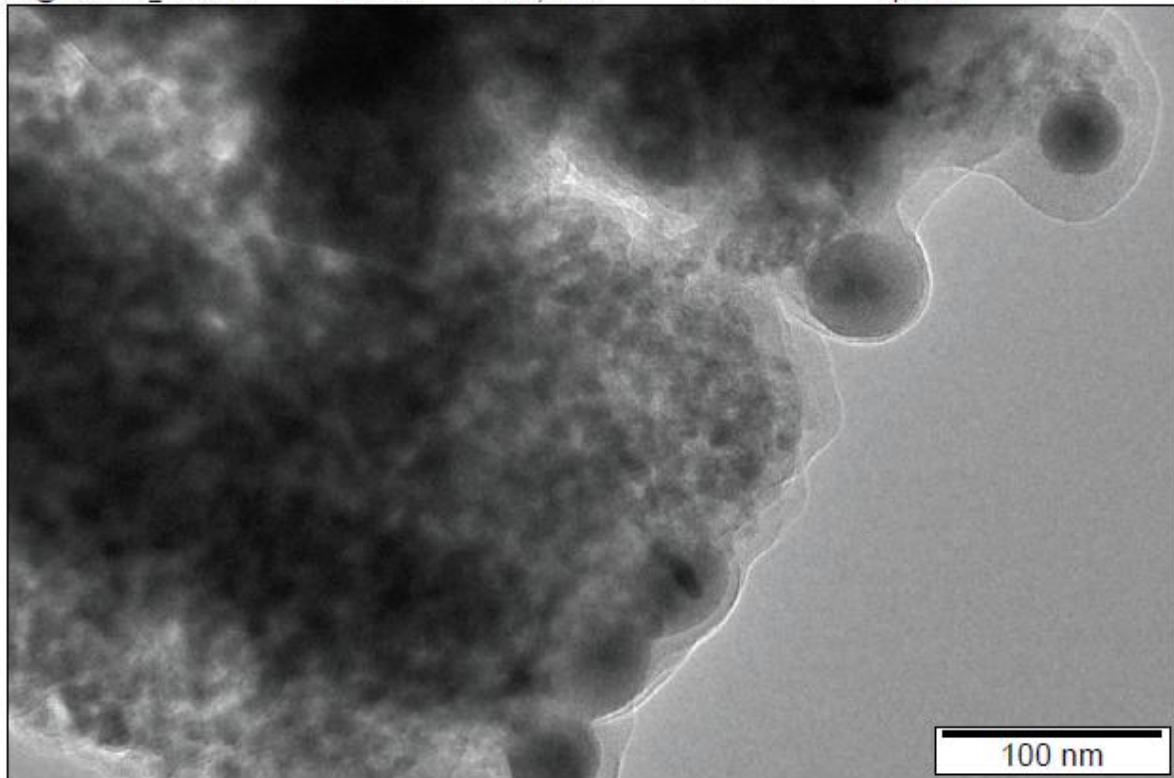
Cr10@Hom500-4_29 n.EDX

17.09.2014

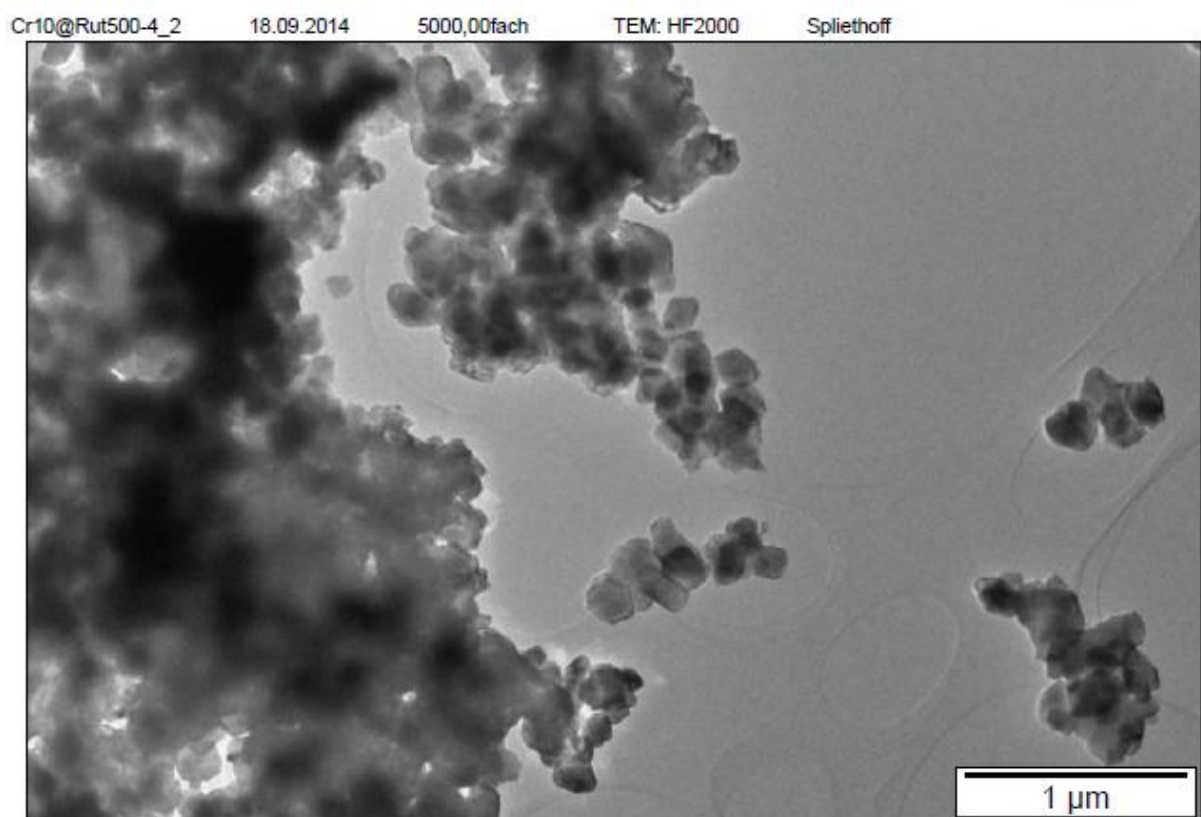
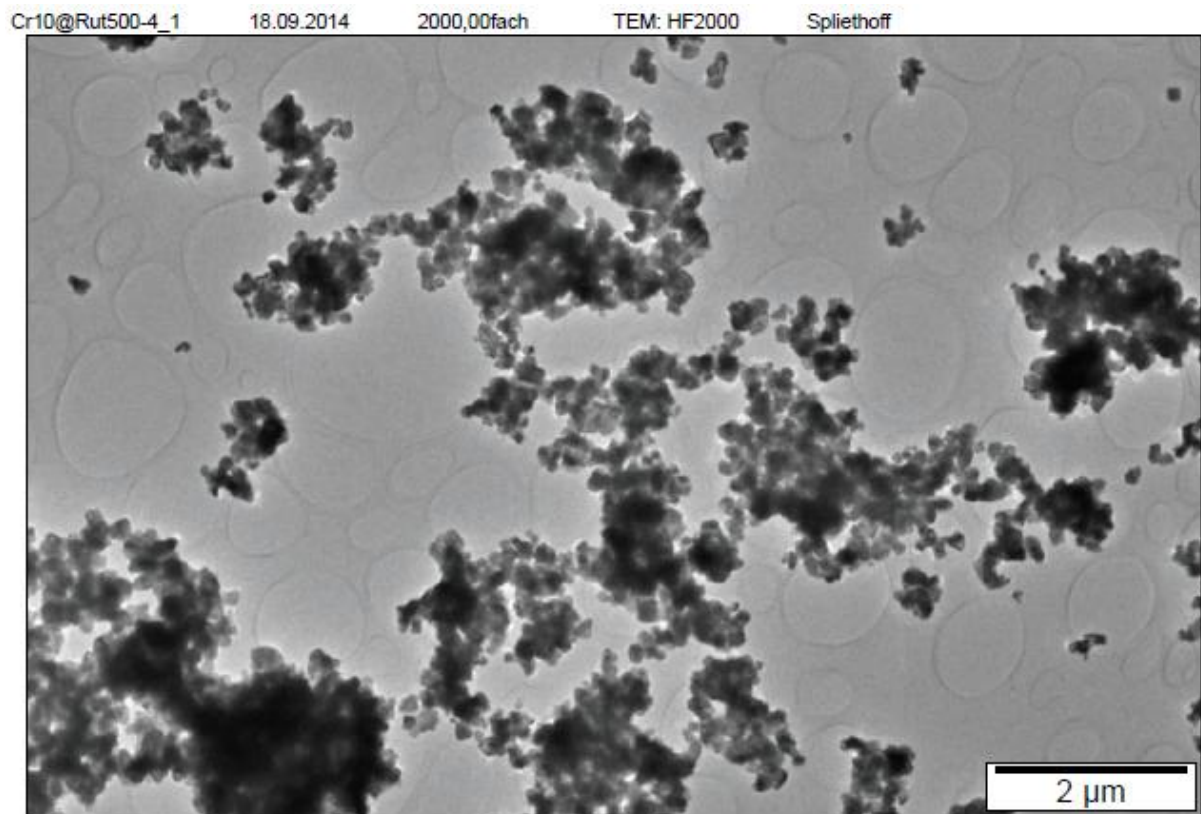
50000,00fach

TEM: HF2000

Splithoff



6.6.3.2 HRTEM-Aufnahmen von Cr₁₀@RUT 500/4



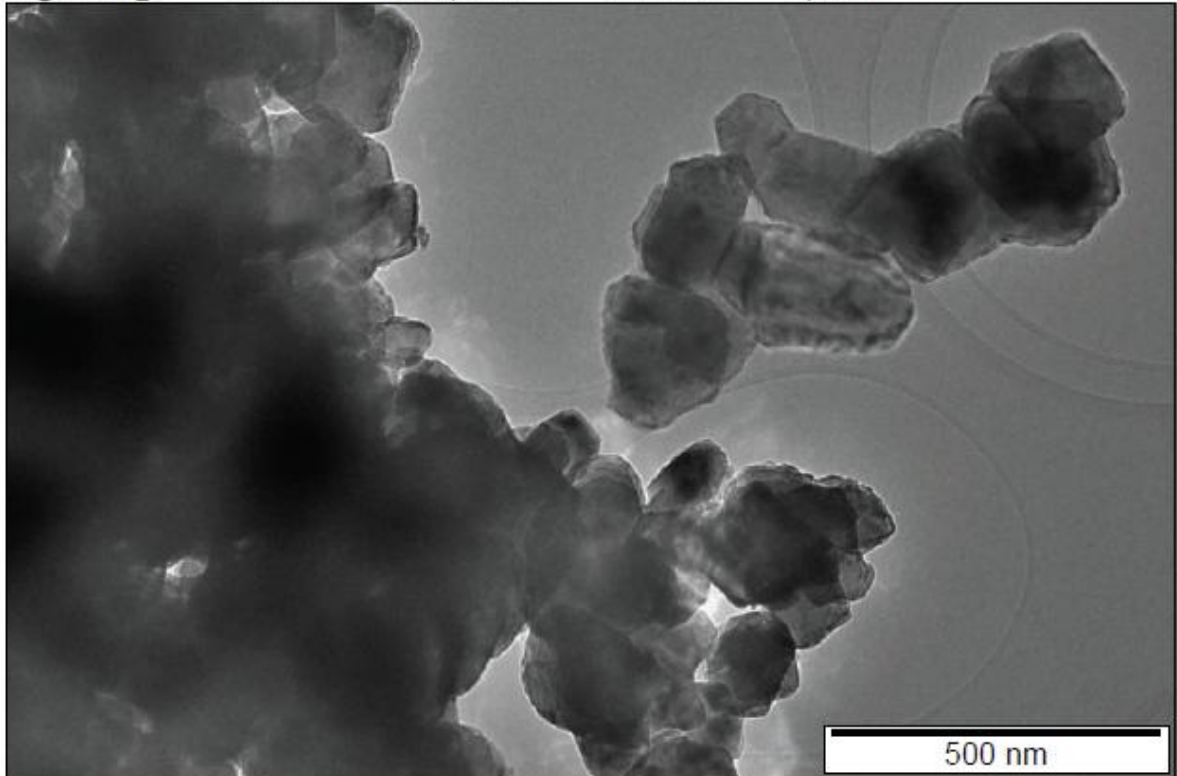
Cr10@Rut500-4_3

18.09.2014

15000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



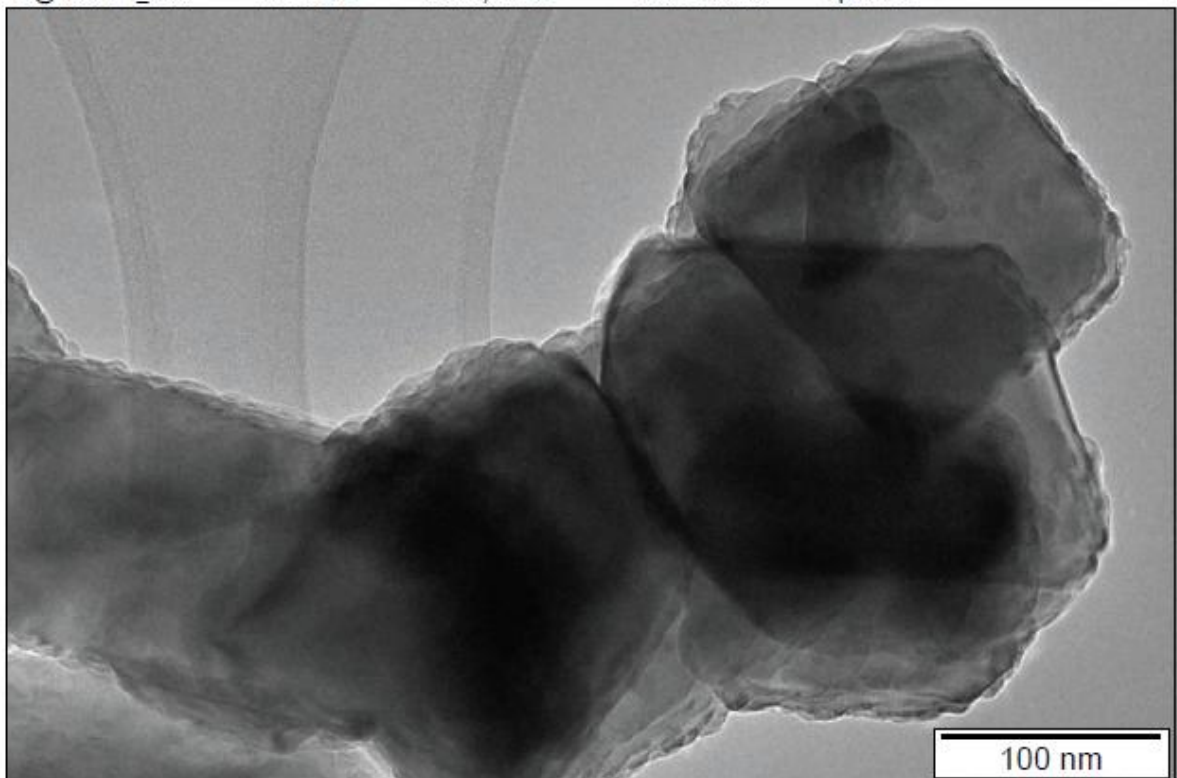
Cr10@Rut500-4_4edx

18.09.2014

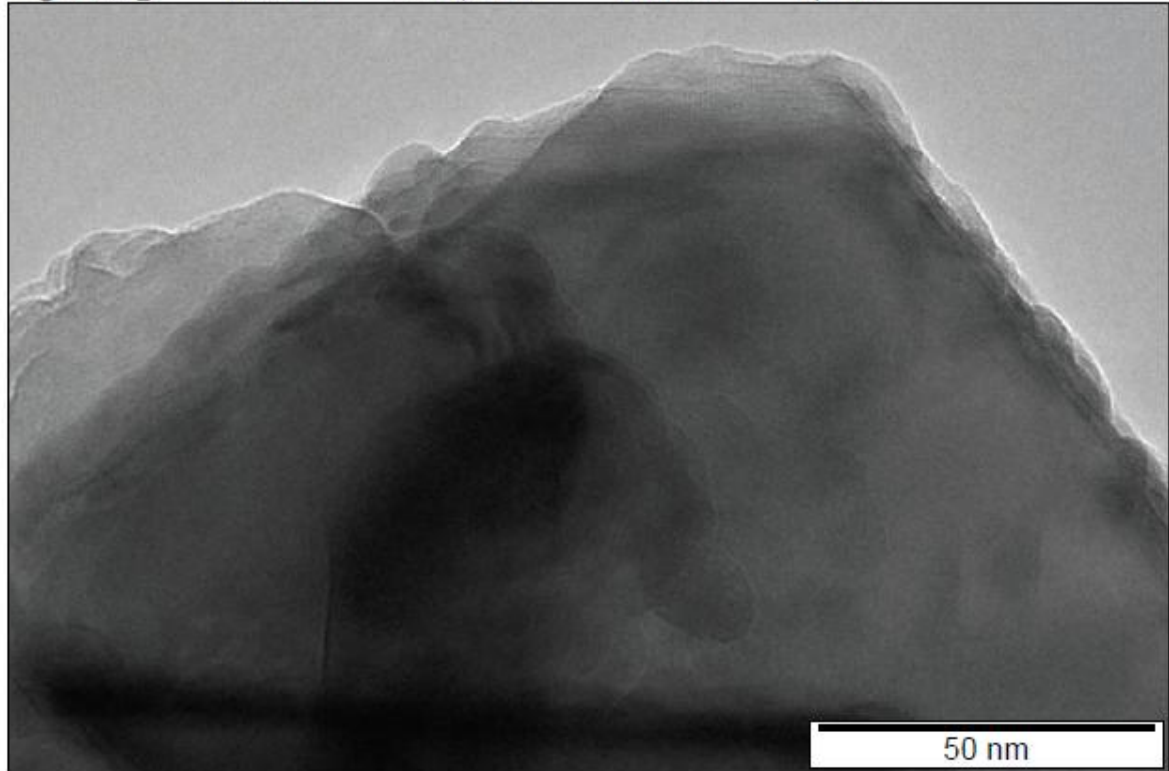
50000,00fach

TEM: HF2000

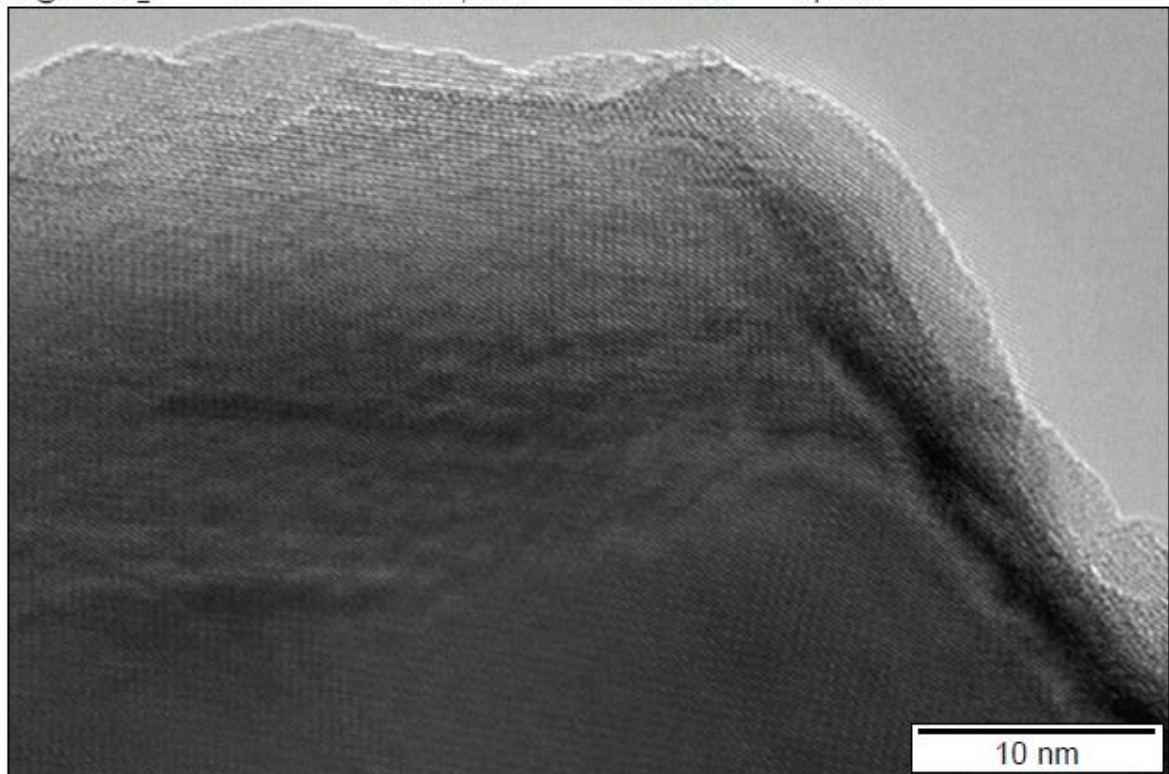
Spliethoff



Cr10@Rut500-4_5 18.09.2014 150000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



Cr10@Rut500-4_6 18.09.2014 500000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



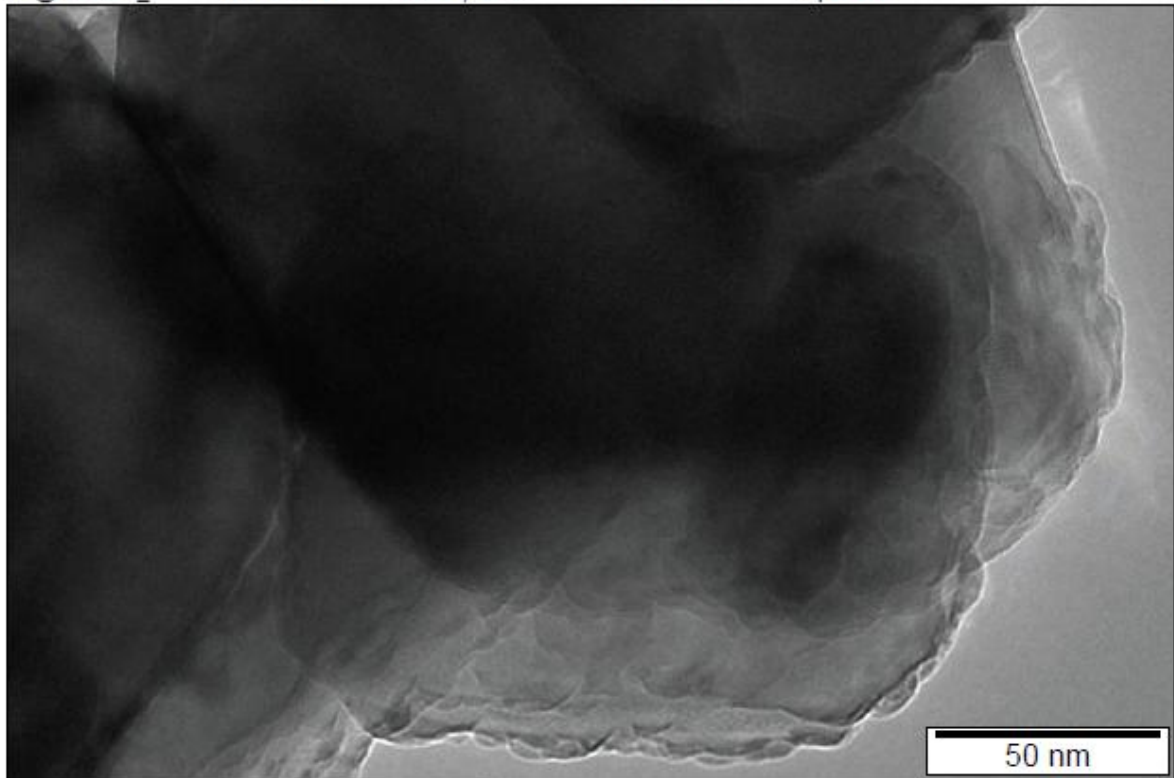
Cr10@Rut500-4_7

18.09.2014

100000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



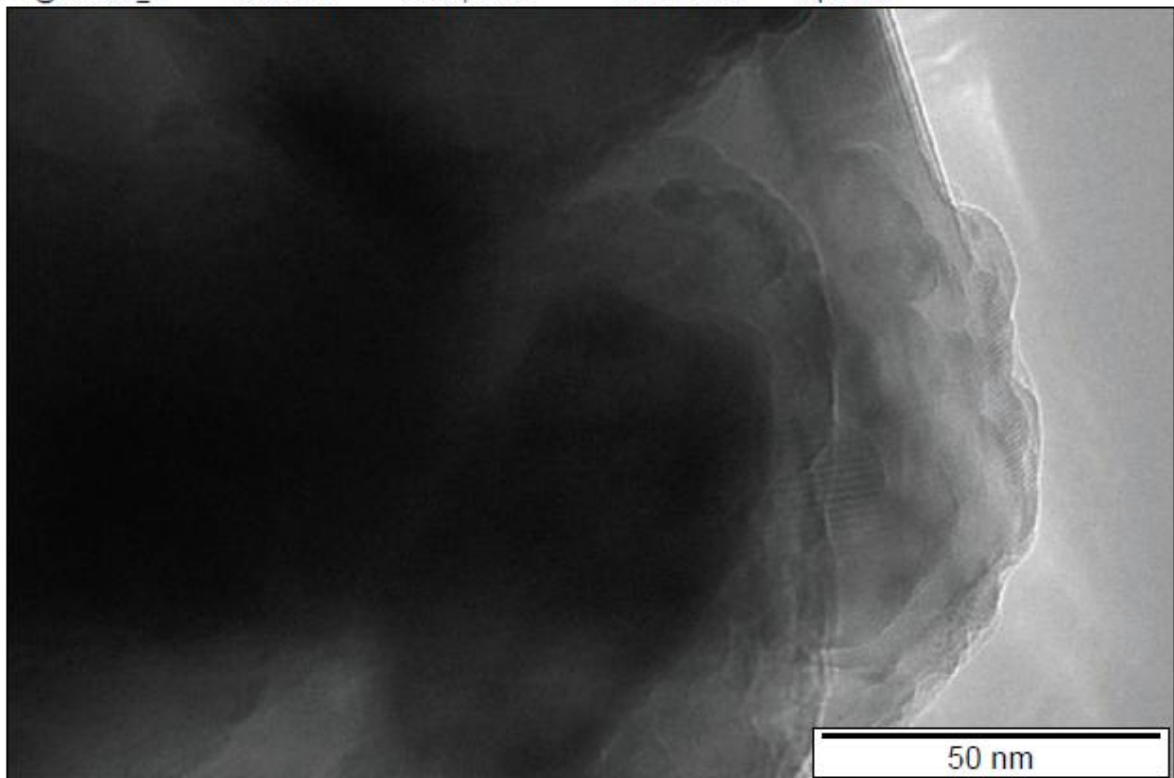
Cr10@Rut500-4_8

18.09.2014

150000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



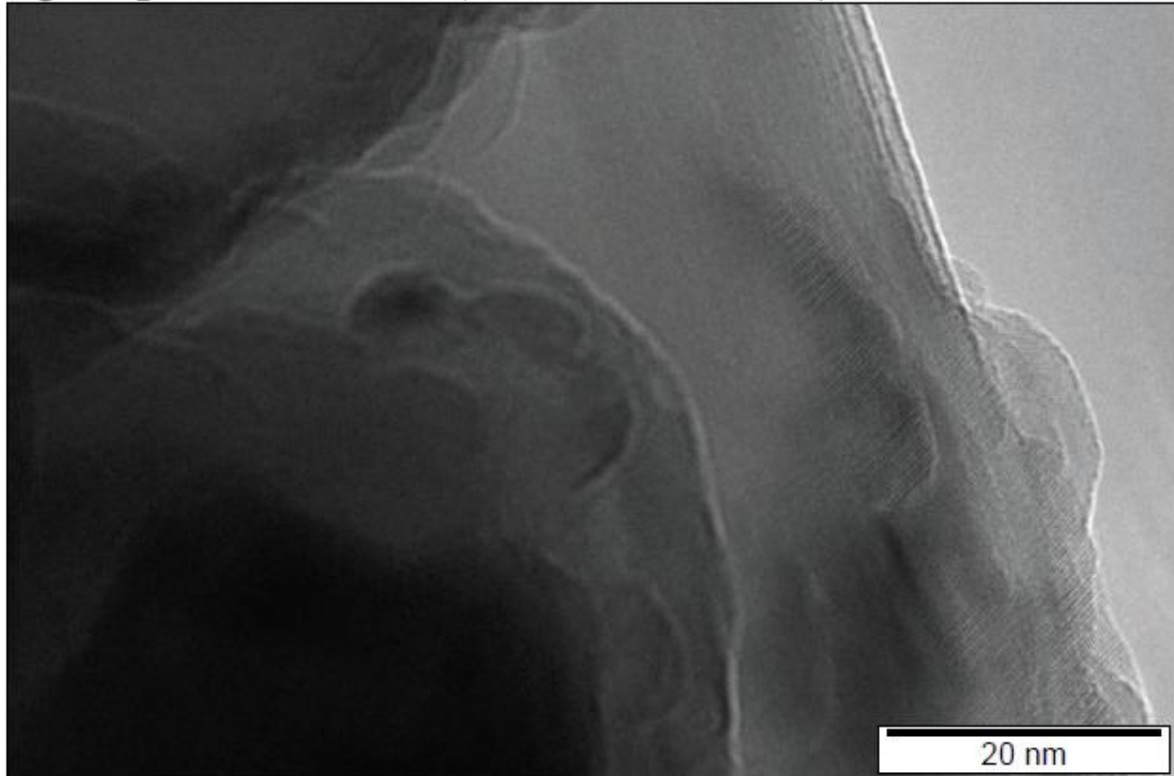
Cr10@Rut500-4_9

18.09.2014

300000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



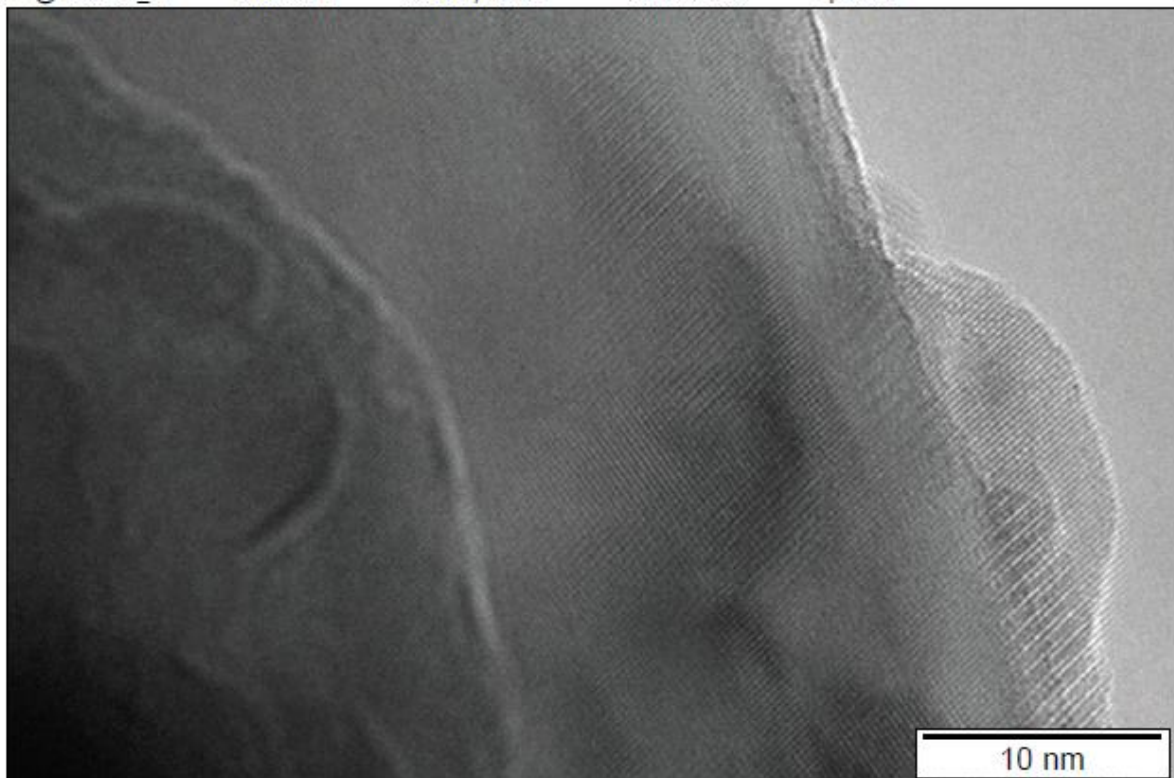
Cr10@Rut500-4_10

18.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



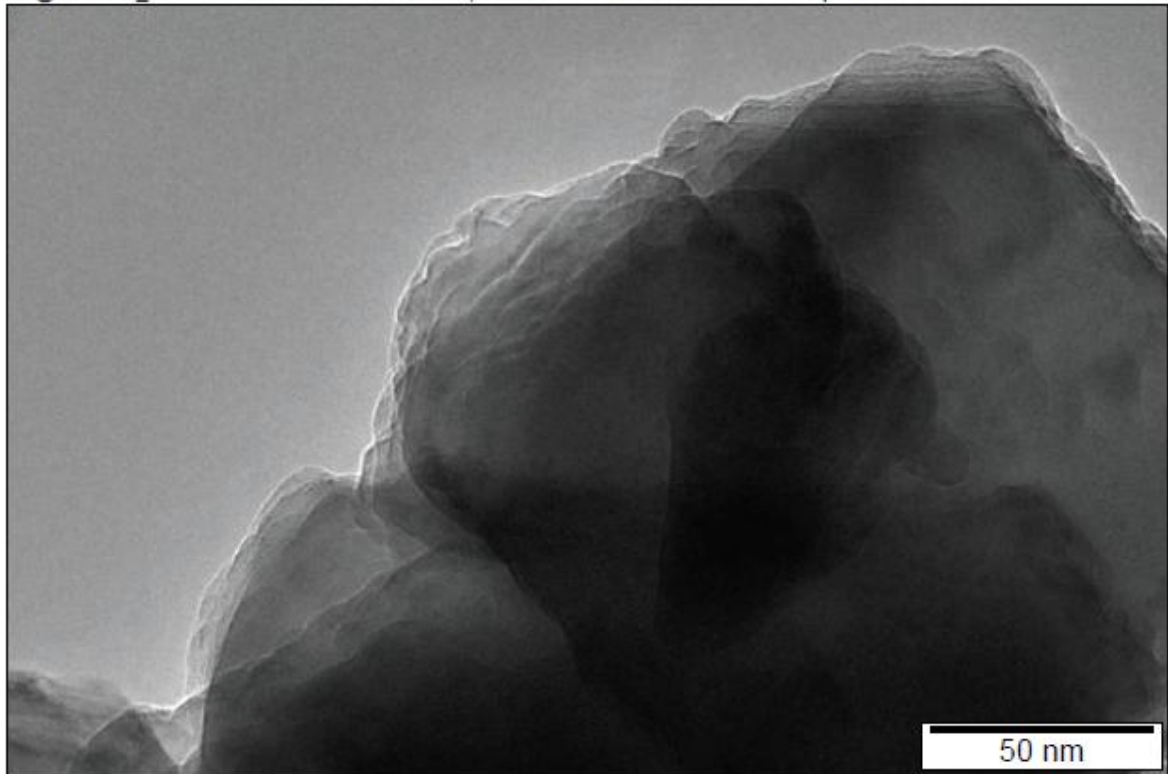
Cr10@Rut500-4_11

18.09.2014

100000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



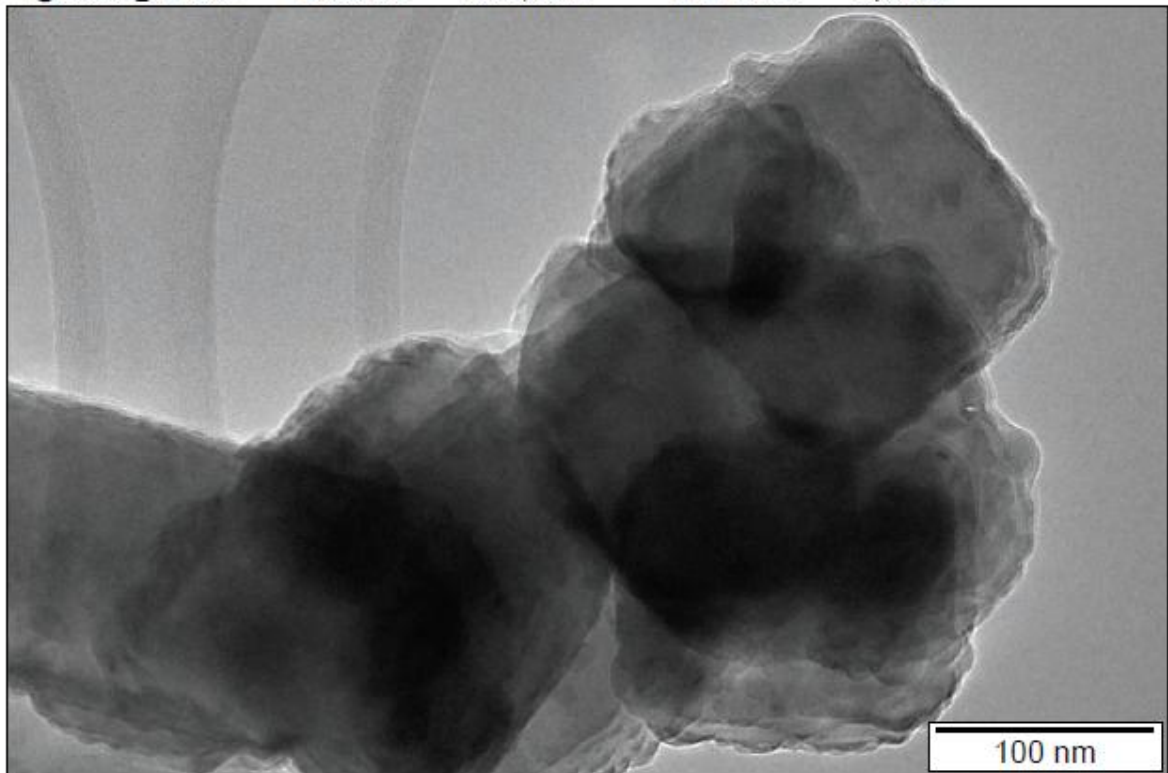
Cr10@Rut500-4_12 n.EDX

18.09.2014

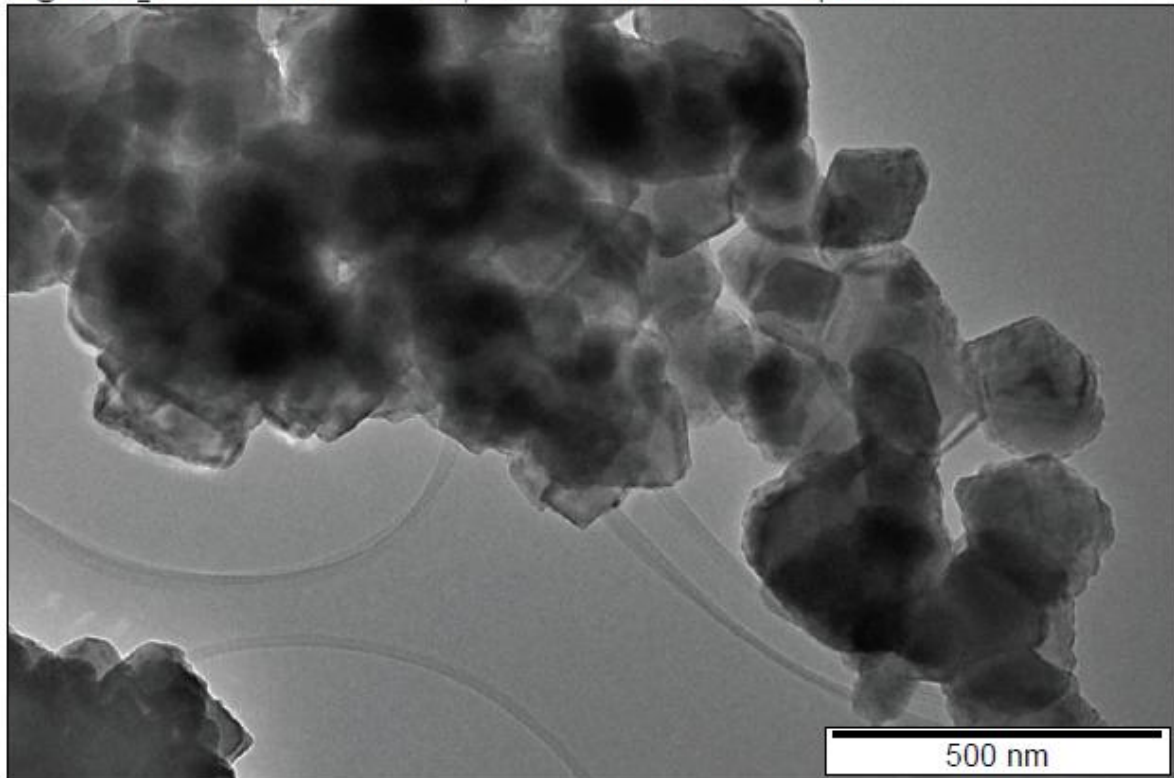
50000,00fach

TEM: HF2000

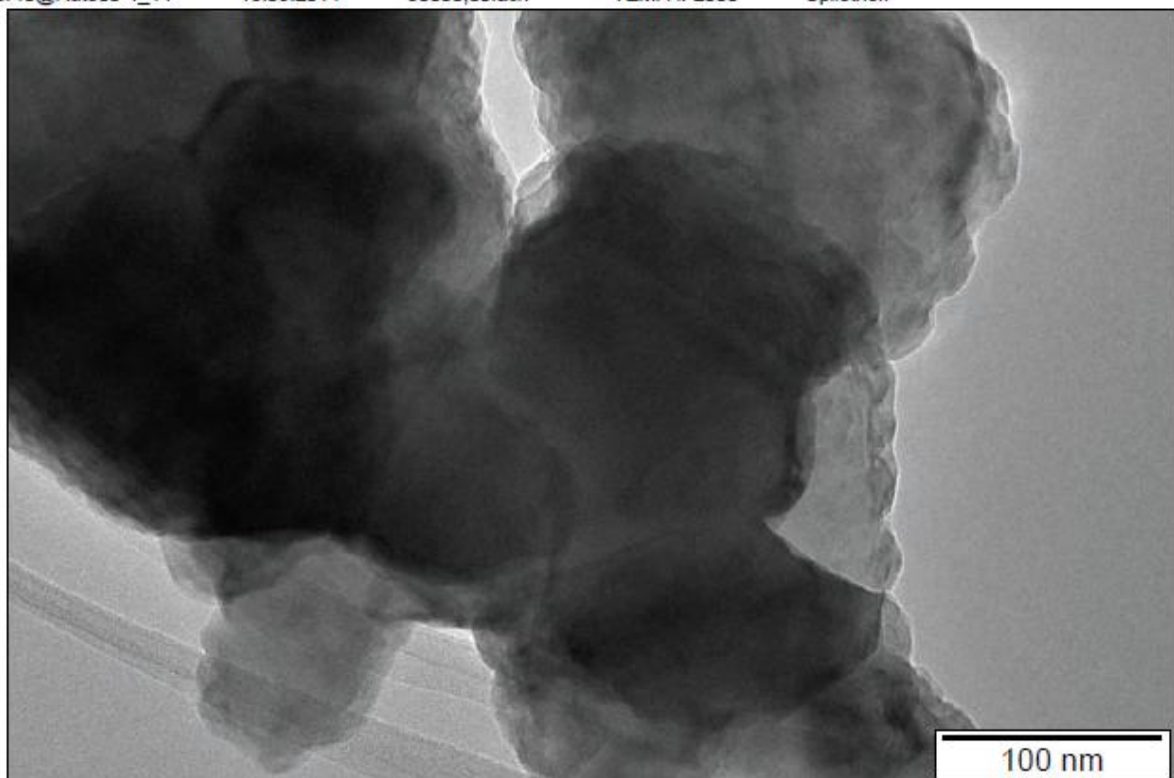
Spliethoff



Cr10@Rut500-4_13 18.09.2014 15000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



Cr10@Rut500-4_14 18.09.2014 50000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



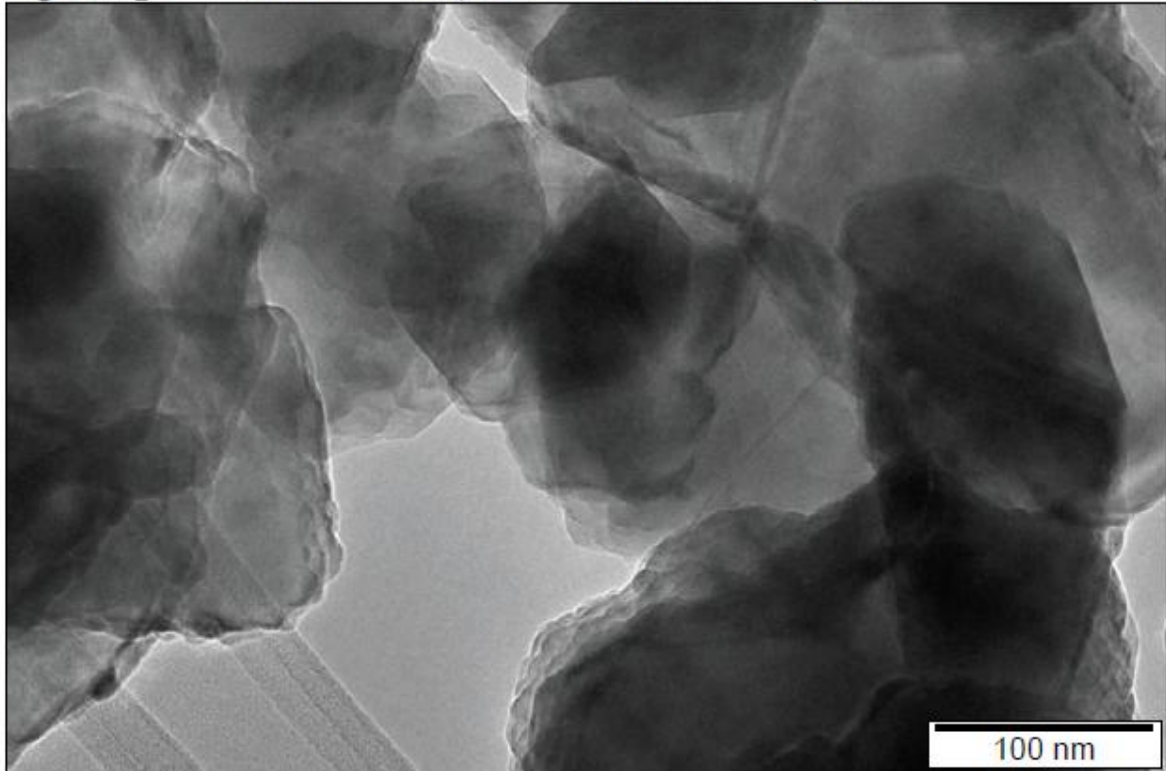
Cr10@Rut500-4_15

18.09.2014

50000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



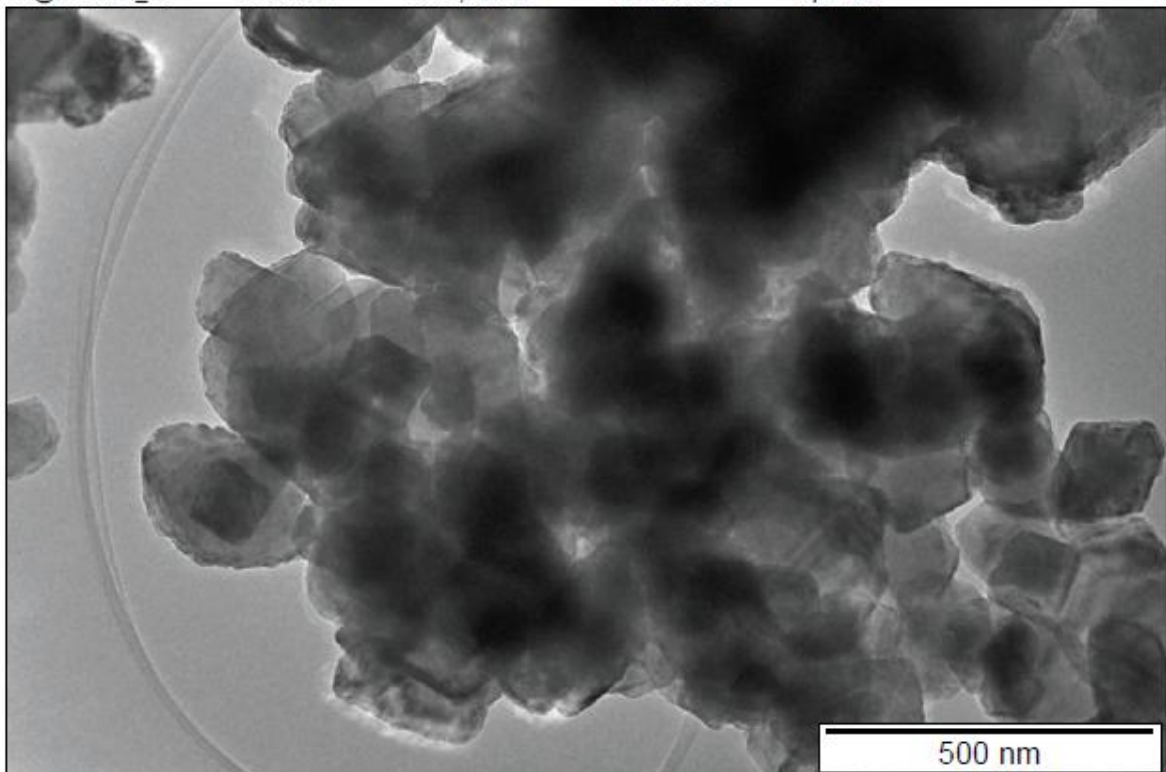
Cr10@Rut500-4_16

18.09.2014

15000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



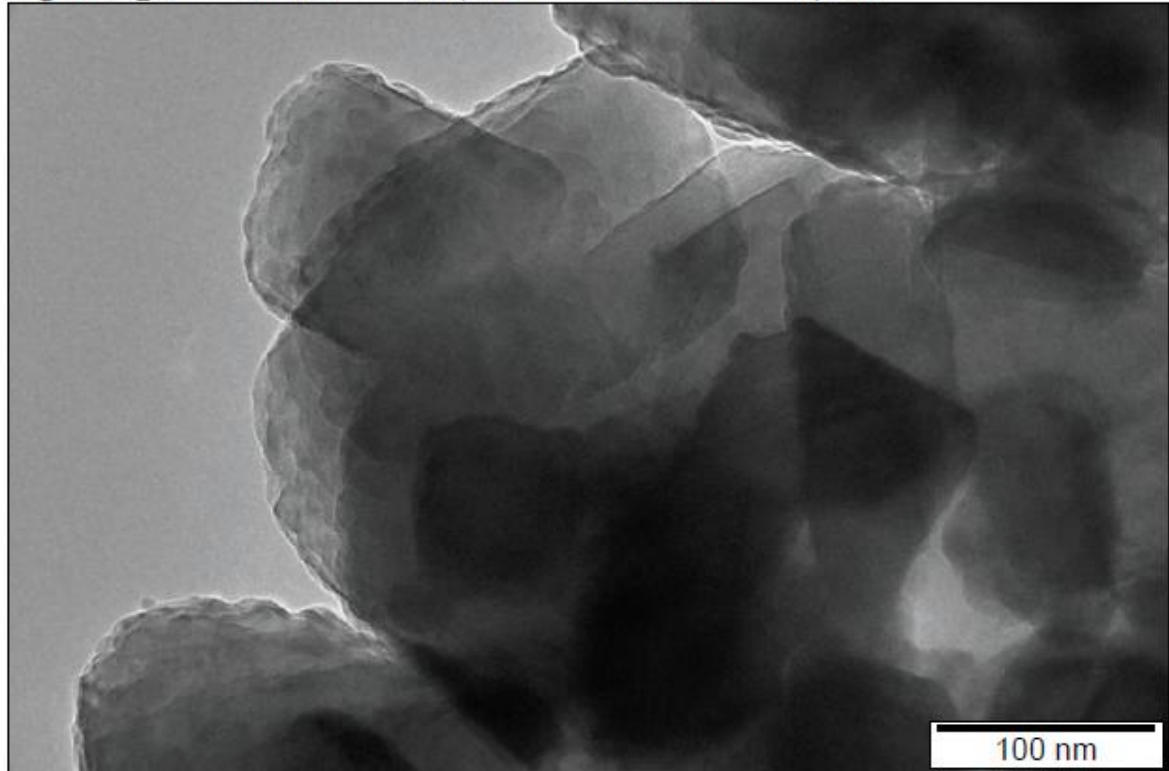
Cr10@Rut500-4_17

18.09.2014

50000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



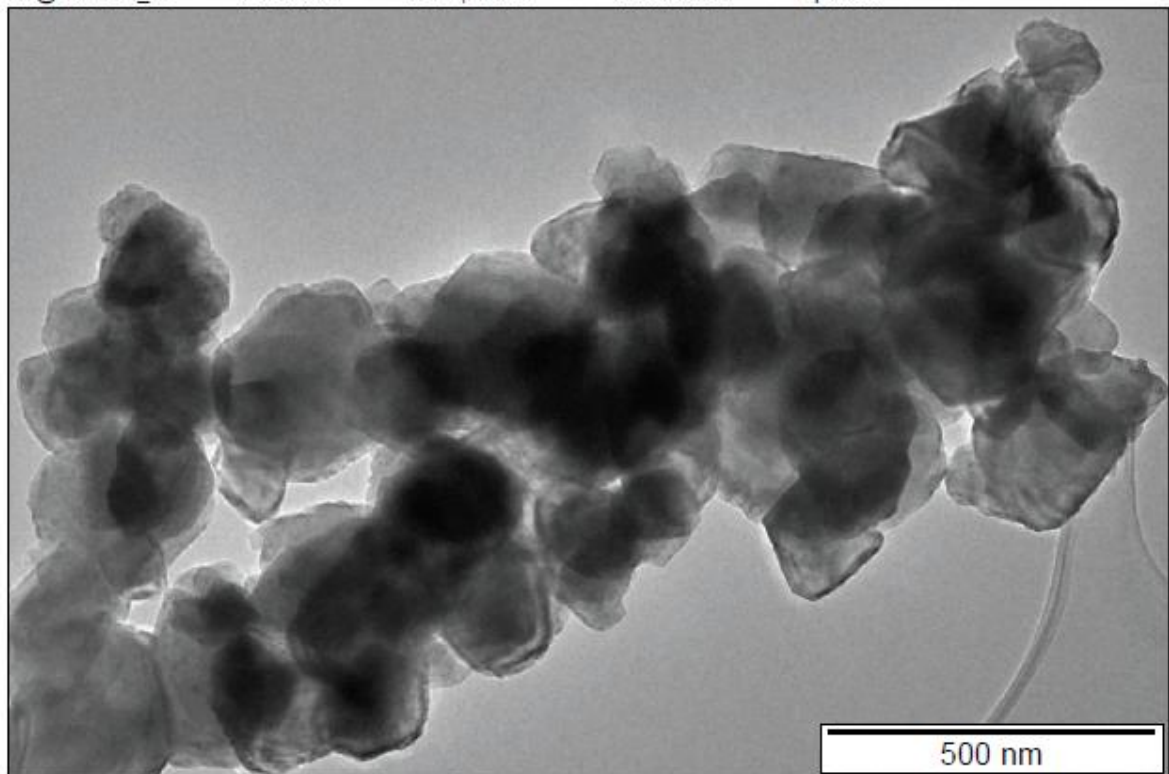
Cr10@Rut500-4_18

18.09.2014

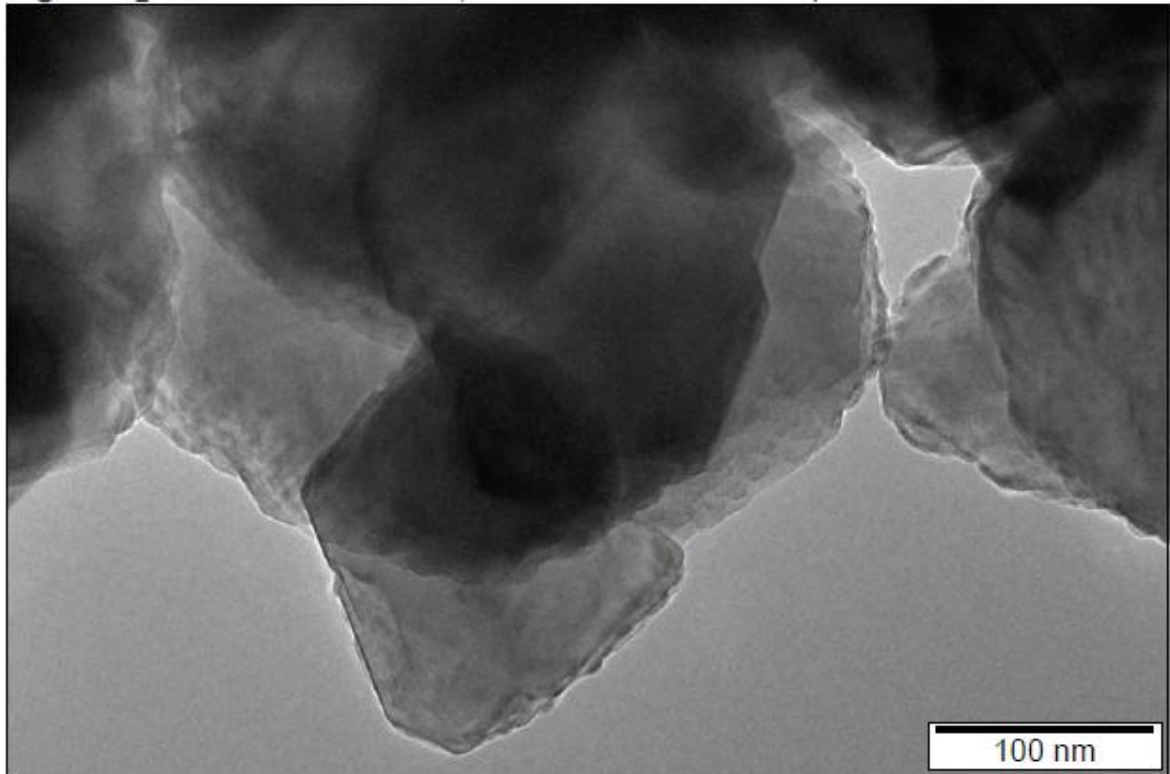
15000,00fach

TEM: HF2000

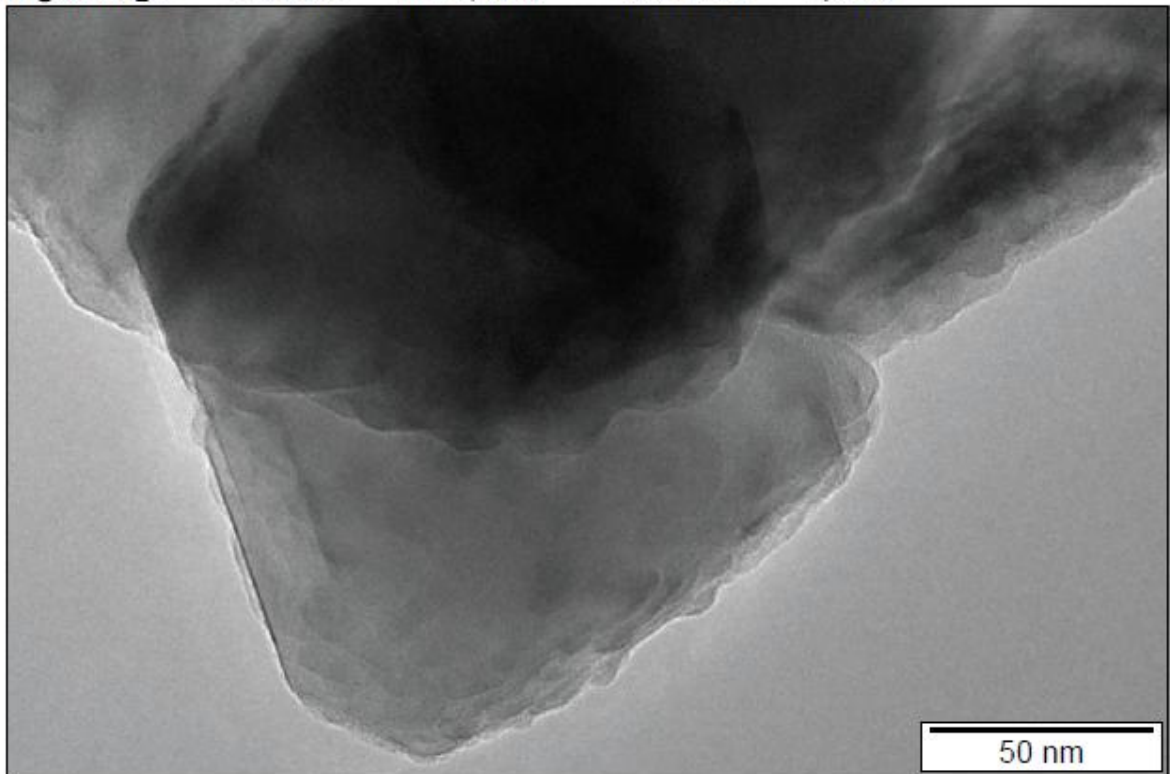
Spliethoff



Cr10@Rut500-4_19 18.09.2014 50000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



Cr10@Rut500-4_20 18.09.2014 100000,00fach TEM: HF2000 Spliethoff



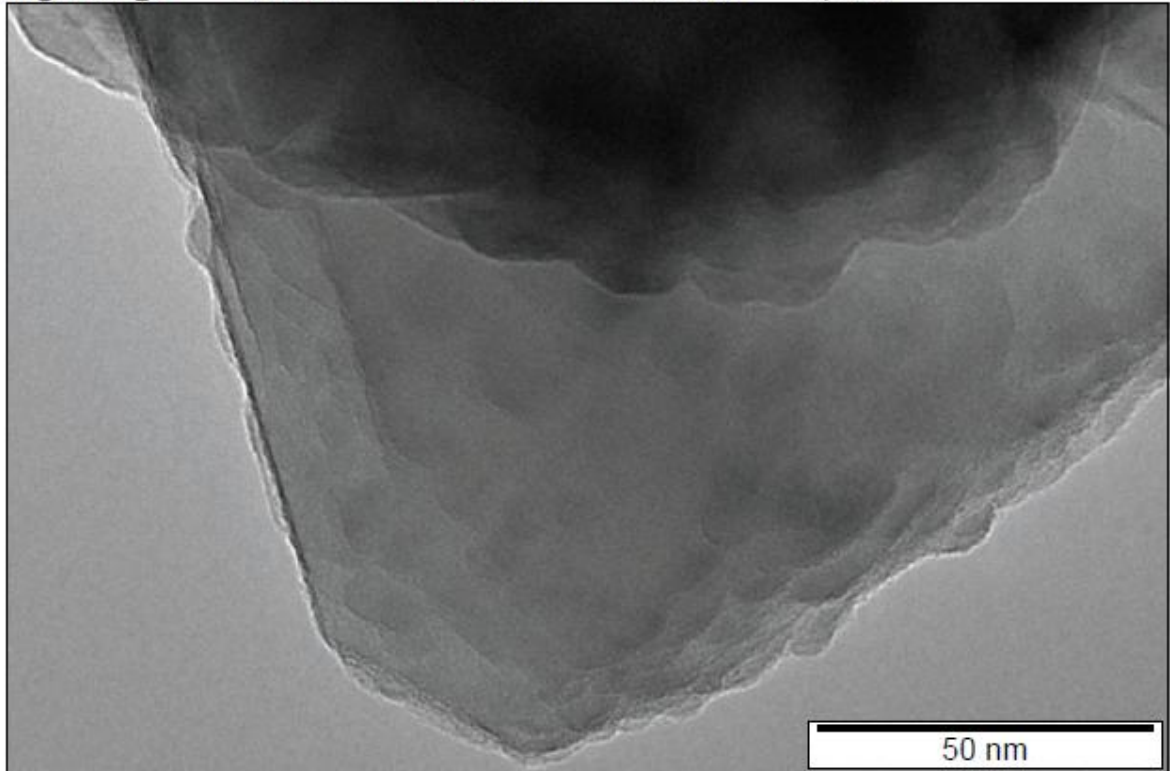
Cr10@Rut500-4_21

18.09.2014

150000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



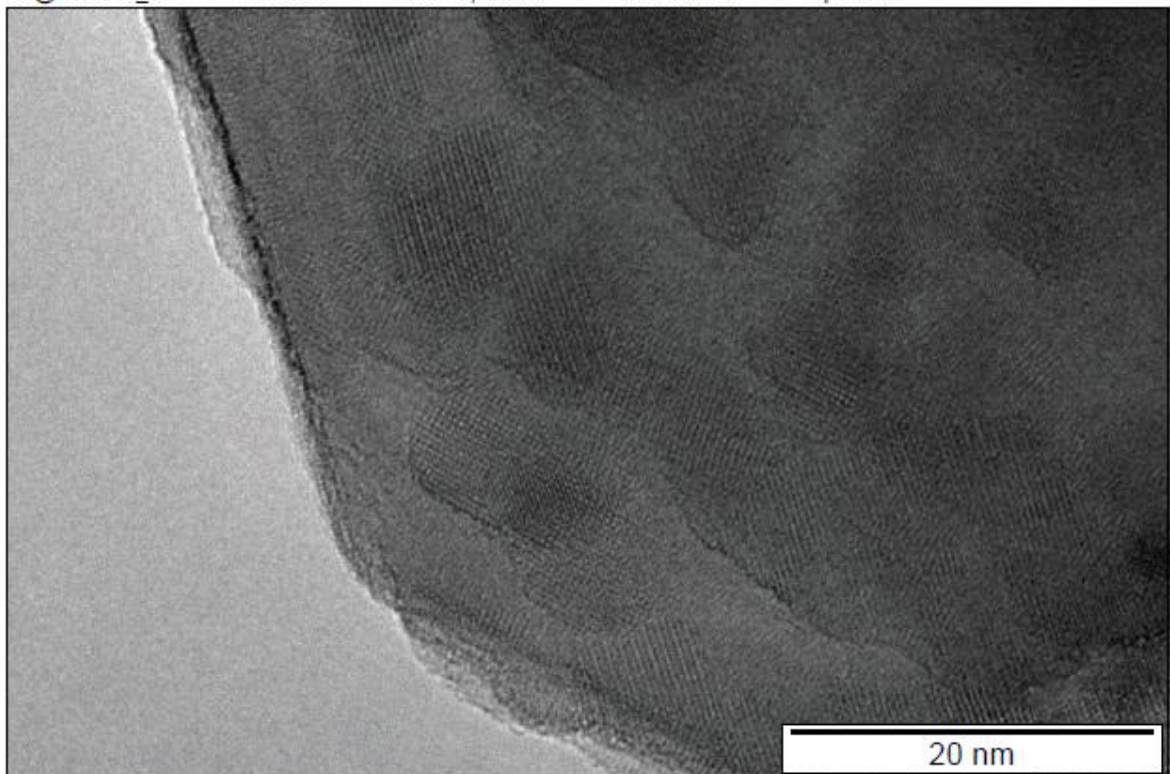
Cr10@Rut500-4_22

18.09.2014

400000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



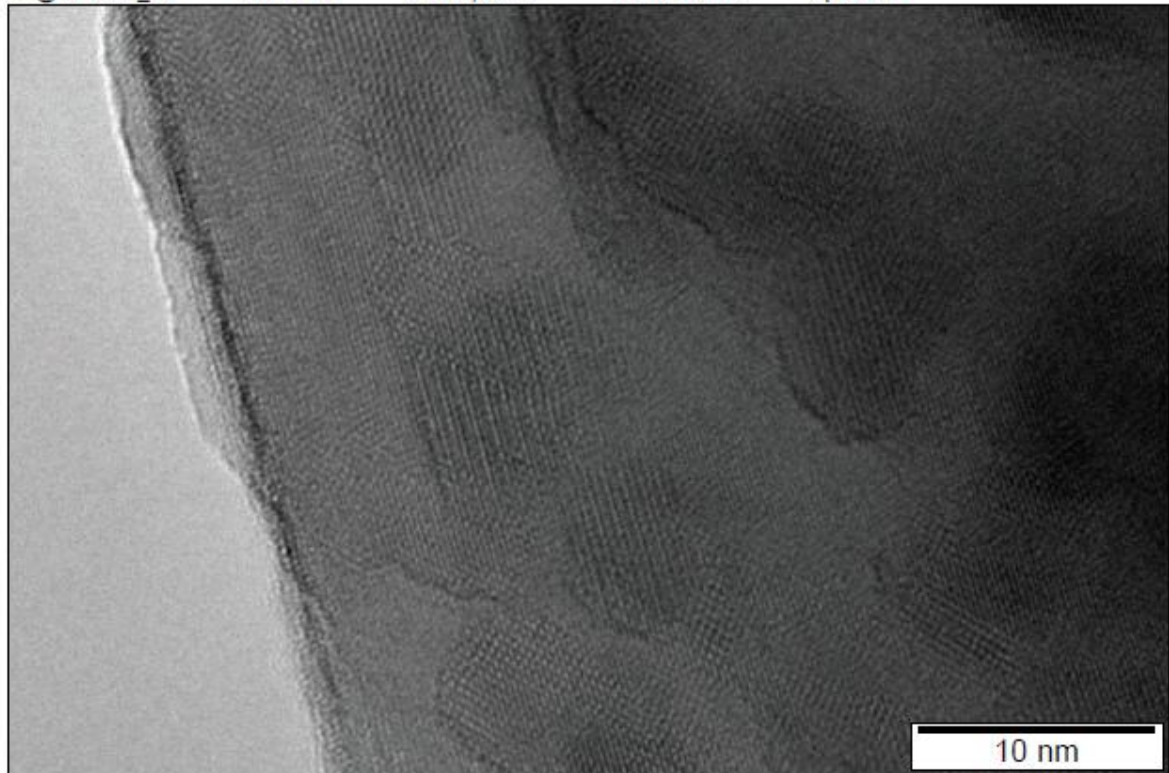
Cr10@Rut500-4_23

18.09.2014

500000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff



Cr10@Rut500-4_24

18.09.2014

700000,00fach

TEM: HF2000

Spliethoff

