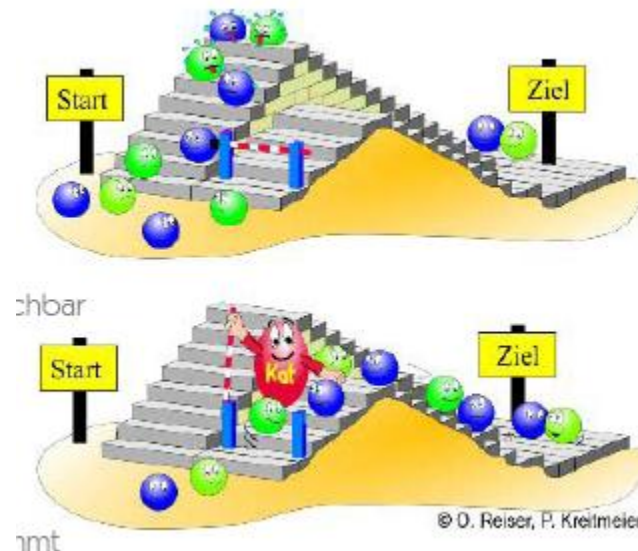


Heterogene Katalyse I

Charakterisierung von Katalysatoren

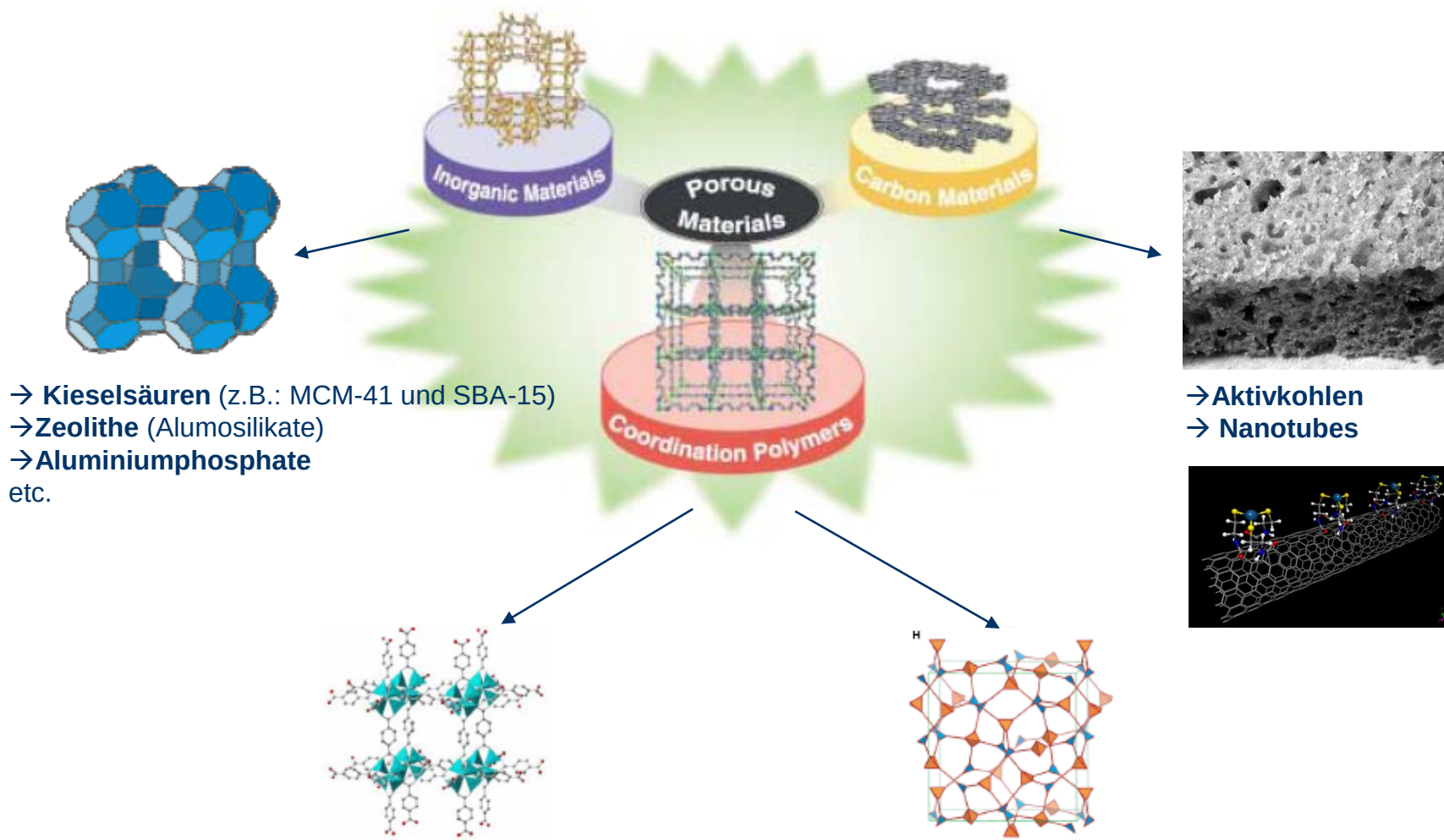
Hendrik Kosslick

Katalysatoren



Medium – Zugänglichkeit - Aktivzentren

Klassen poröser Materialien



Zielstellung der Katalysatorentwicklung

Hohe Aktivität

100% Umsatz bei
niedriger Temperatur

Hohe Selektivität

zum Zielprodukt

Stabilität

mechanisch, geringe Verkokung
Struktur, Textur

⇒ Erfordert qualifizierte instrumentelle Analytik



Analytik liefert Informationen zu

Chemische
Zusammensetzung

Struktur

Textur

Katalytische
Zentren

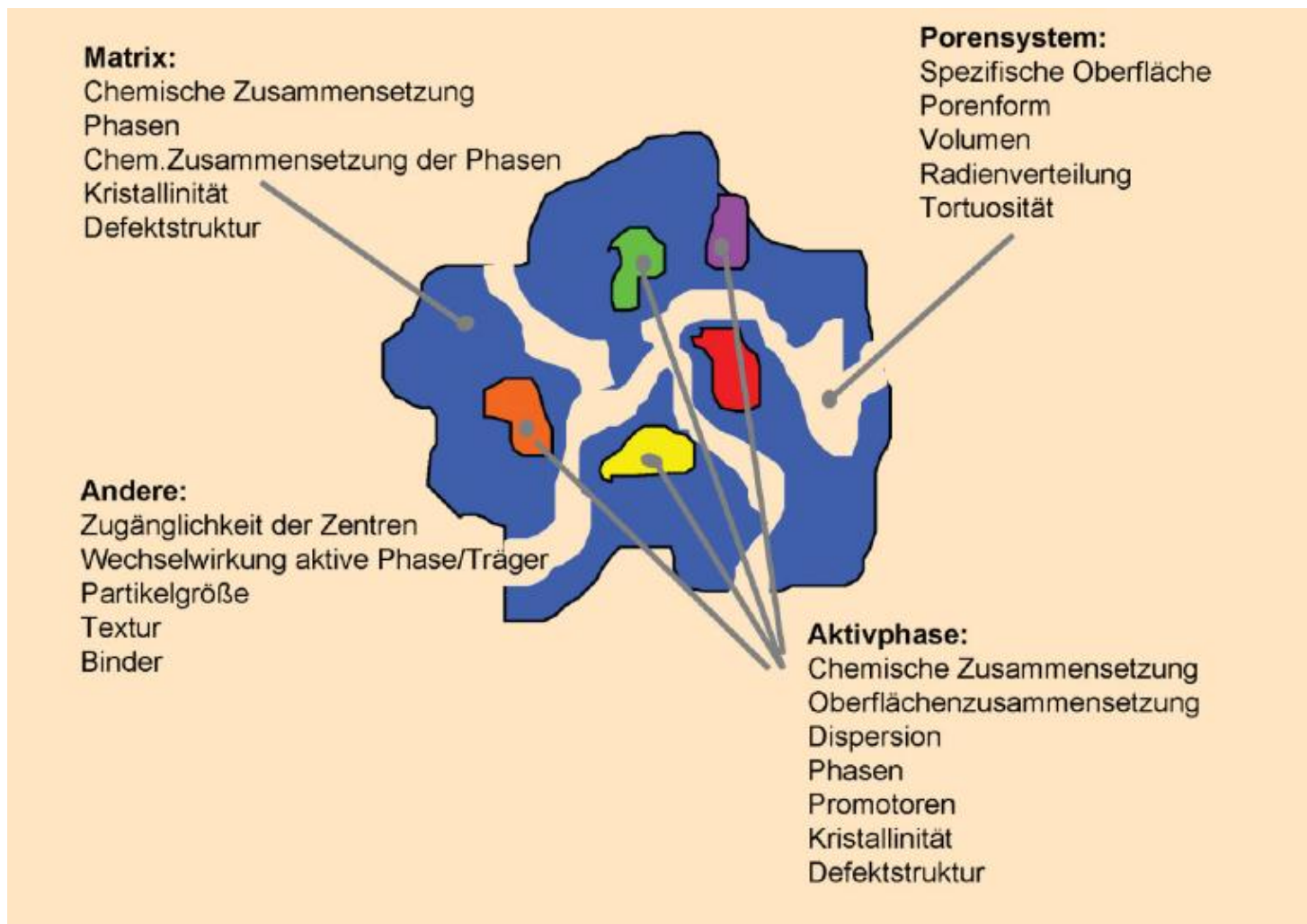
Katalytische
Eigenschaften



Synthese – Struktur - Eigenschafts-
Beziehungen



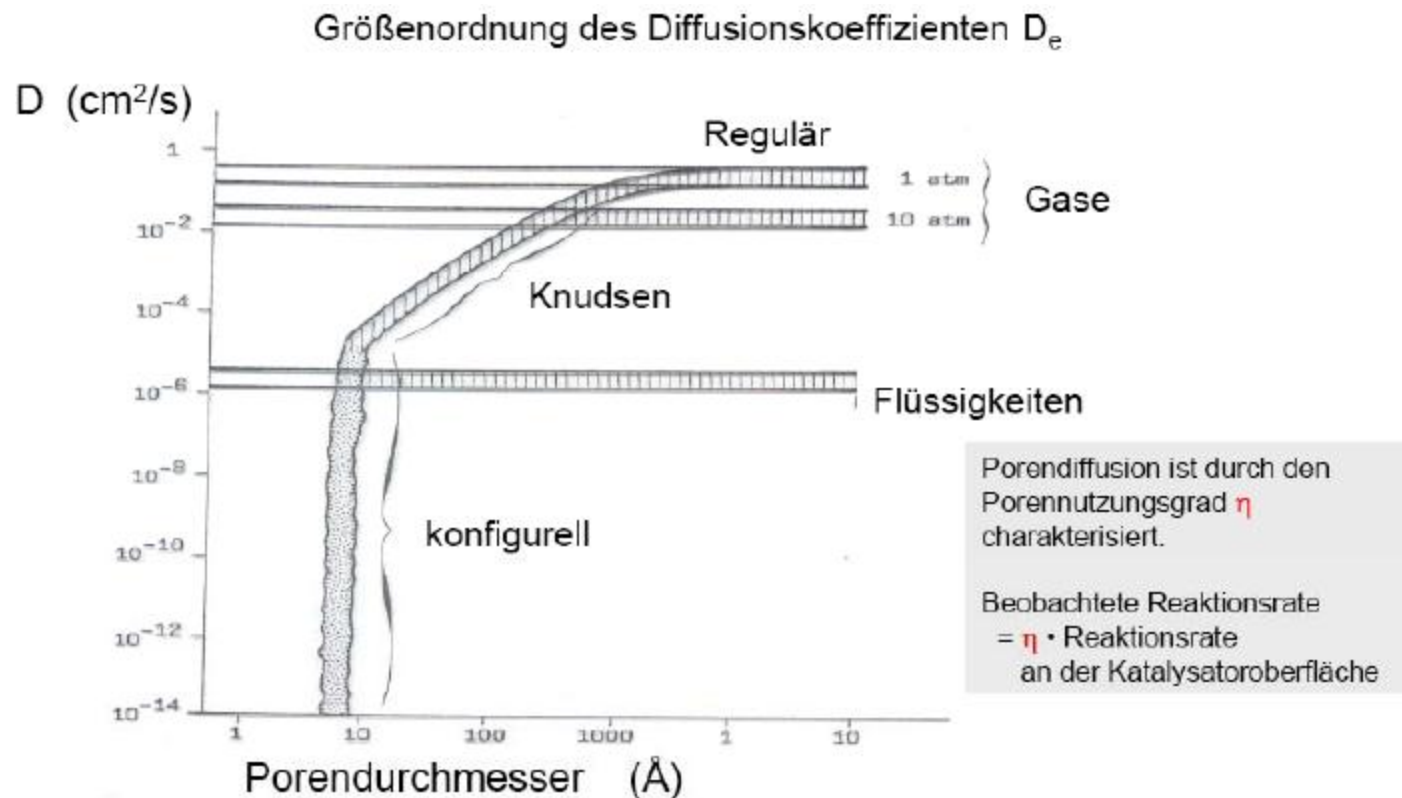
Zugänglichkeit - Textur



Schematische Darstellung der Komplexität eines typischen festen Katalysators, der aus einer Matrix oder einem Träger und der oder den Aktivkomponenten besteht. Aufgelistet sind nur einige der Parameter, die die Eigenschaften des Katalysators beeinflussen.

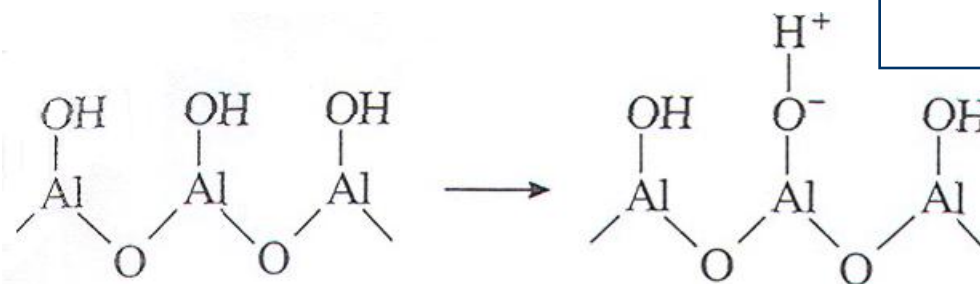
Textur – Porosität, spezifische Oberfläche

Porendiffusion

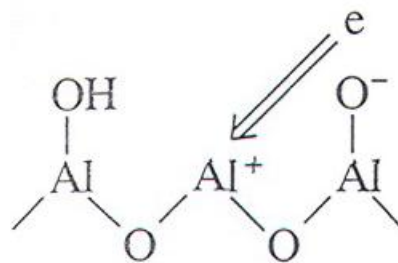


Katalytische Aktivzentren

Säure- und Base .Zentren



Brønsted-
Säure



Base

Lewis-
Säure

Pt, Au. Cu. Ni. Co

V, Mo, Ti

Hydrierkatalysatoren

Redox-Komponenten

Methoden für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung

Nasschemische Analyse

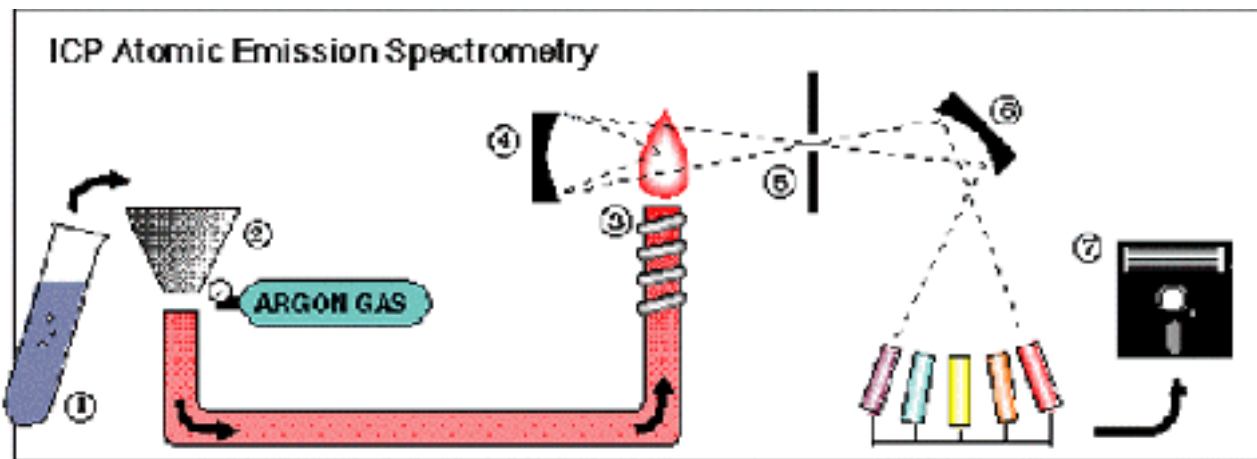
Atomabsorptionsspektroskopie AAS

Atomemissionspektroskopie ICP-AES

Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse ESCA, XPS, UPS



AES und AAS



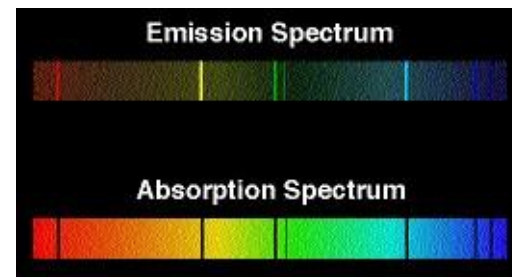
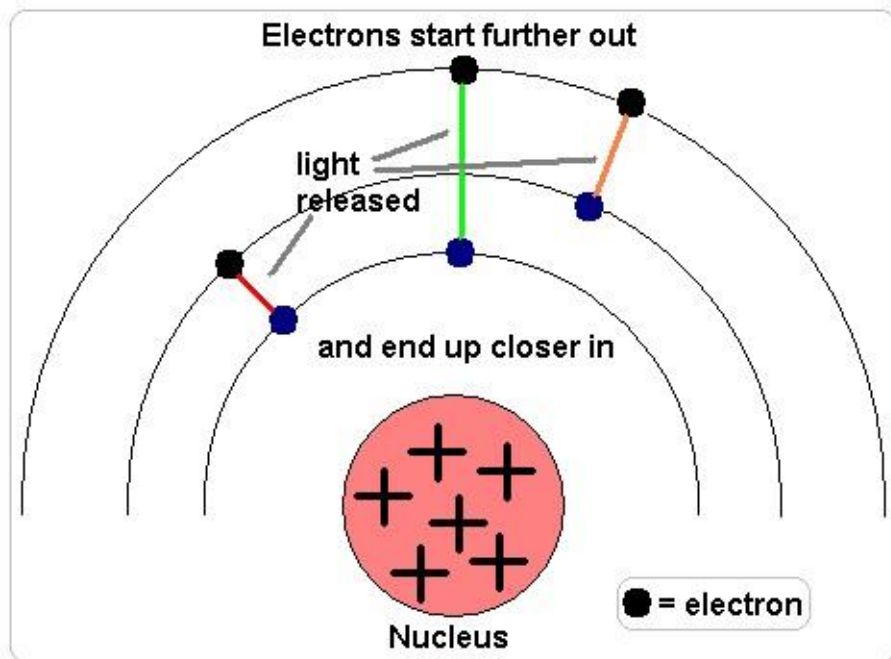
AES: Plasma: 7000 K – Verdampfung + Anregung

Emissionsspektrum

AAS: Flamme Verdampfung+ Absorption von UV-Strahlung

Absorptionsspektrum

AAS und AES



Grundlage: Absorption oder Emission von Strahlung durch Elektronenübergänge

AAS und AES

Periodic Table

1	2											3	4	5	6	7	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uum								
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Key

	Not Analysed
	>0.05 ppm
	0.005- 0.05 ppm
	<0.005 ppm

AAS – Elemente begrenzt

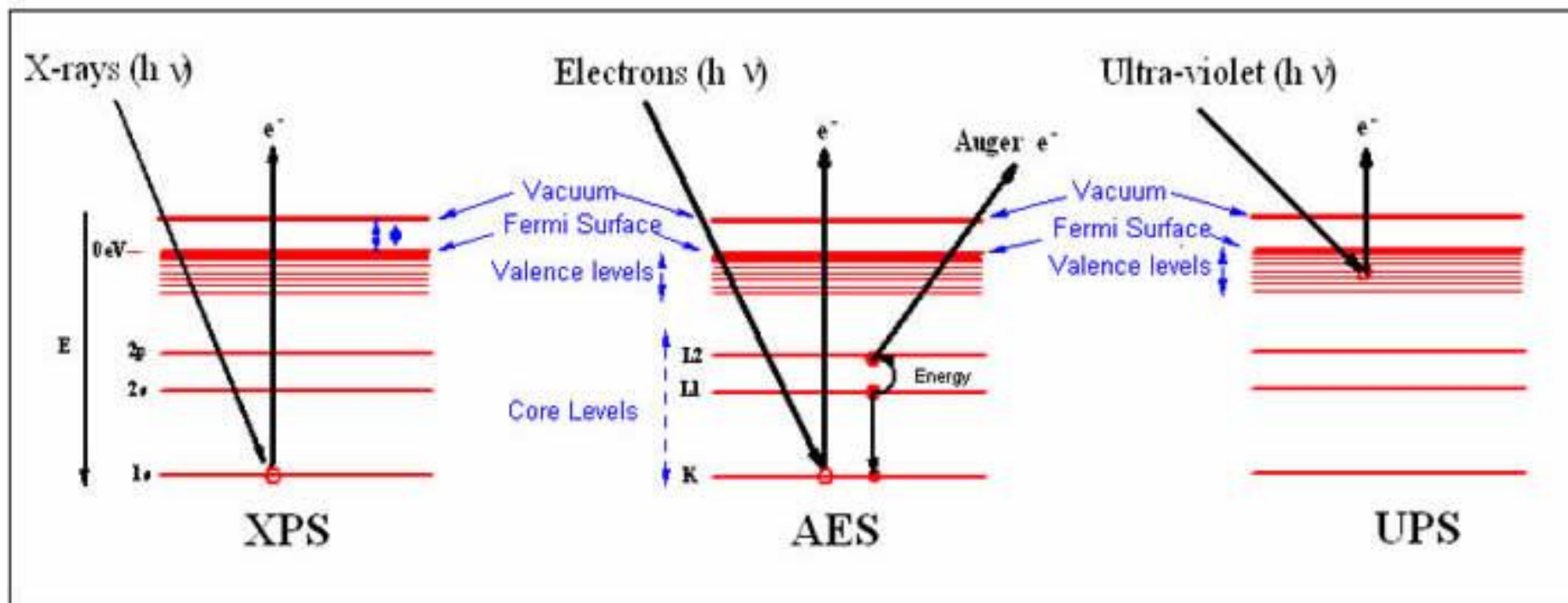
AES – geringere Empfindlichkeit

Intensität ~ Konzentration

$$A \equiv \log I_0/I_D = k \cdot c \cdot d$$

I_0 - intensity of incoming light, I_D - intensity of the transmitted light

Photoelektronen-Spektroskopie ,XPS



Anregung von Elektronenaustritt aus der Probe -
Photoelektrischer Effekt

XPS-Spektrum

Bindungsenergie der Elektronen Element-spezifisch
Abhängig von Umgebung, Koordination, Wertigkeit
Extrem Oberflächen-empfindlich wegen geringer
Eindringtiefe der energiearmen Anregungsstrahlung

Signal-Intensität $\sim$ Konzentration



Strukturelle Informationen

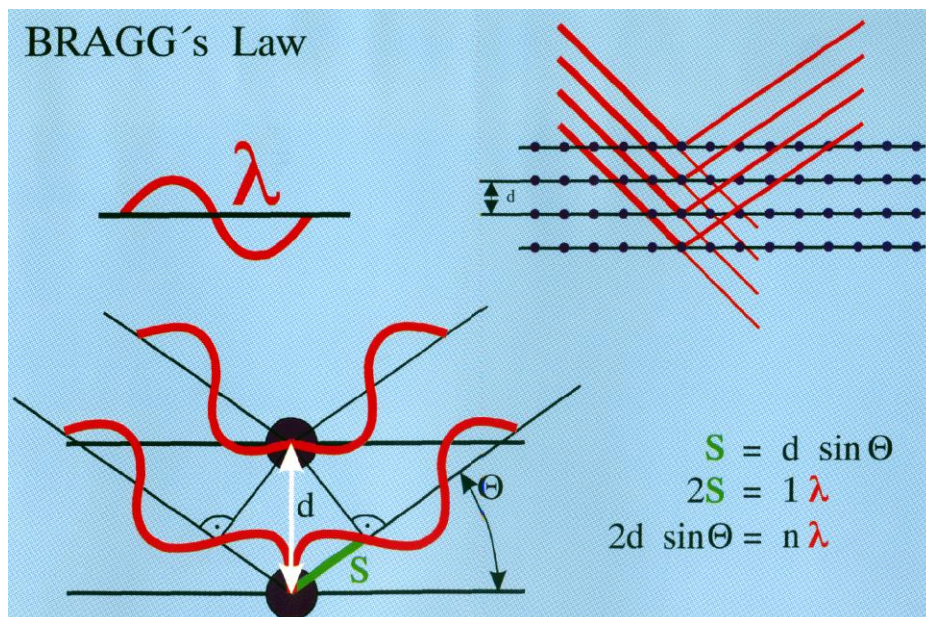
Röntgenbeugung
XRD

Festkörper-Kernresonanz
MAS-NMR

Infrarotspektroskopie,
IR



Röntgenbeugung XRD



Informationen

Strukturtyp

Phasenzusammen-
setzung

Kristallinität

Strukturspezifische
Beugungsreflexe

Methoden für Texturuntersuchungen

Stickstoffadsorption

Mikro- und Mesoporengröße

Spezifische Oberfläche

Porenvolumen

Quecksilberporosimetrie

Makroporengröße u.-volumen

Elektronenmikroskopie

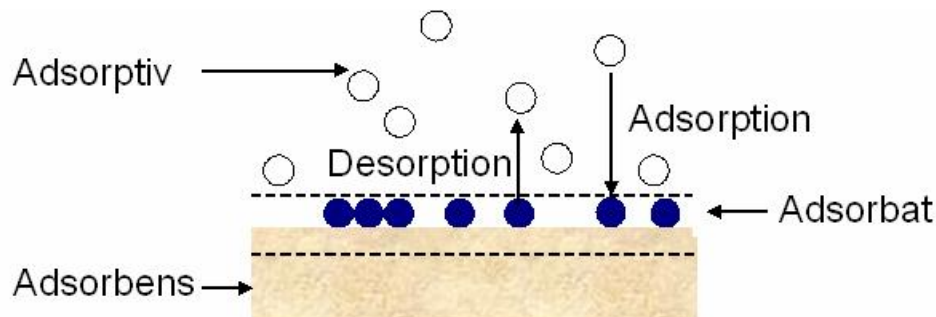
Partikelgröße

Form und Oberflächengestalt

Anordnung der Atome (Nanostruktur)



Stickstoffadsorption



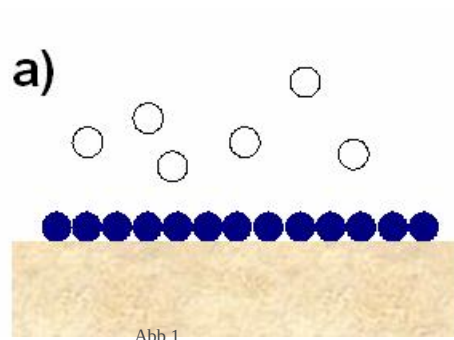
Grundlage:

Adsorption inerter Moleküle
bekannter Größe

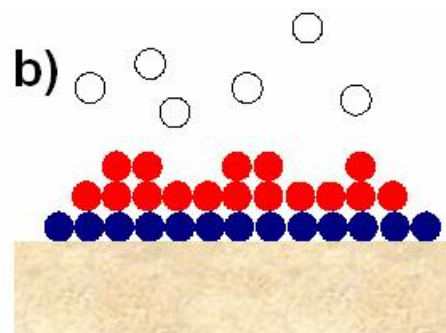
Information:

Adorbierte Menge + Stoffeinwaage
ermöglicht die Berechnung der
spezifischen Oberfläche (BET)
Porengröße und der
spezifischer Porenvolumina (BJH)

Stickstoffadsorption

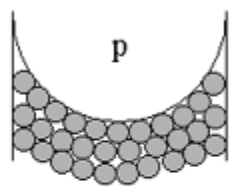


Monoschicht

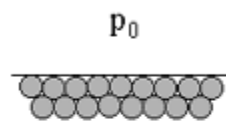


Mehrfach-Lage

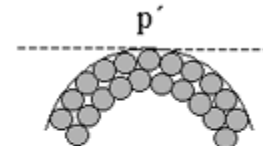
Kapillarkon-
densation



konkav



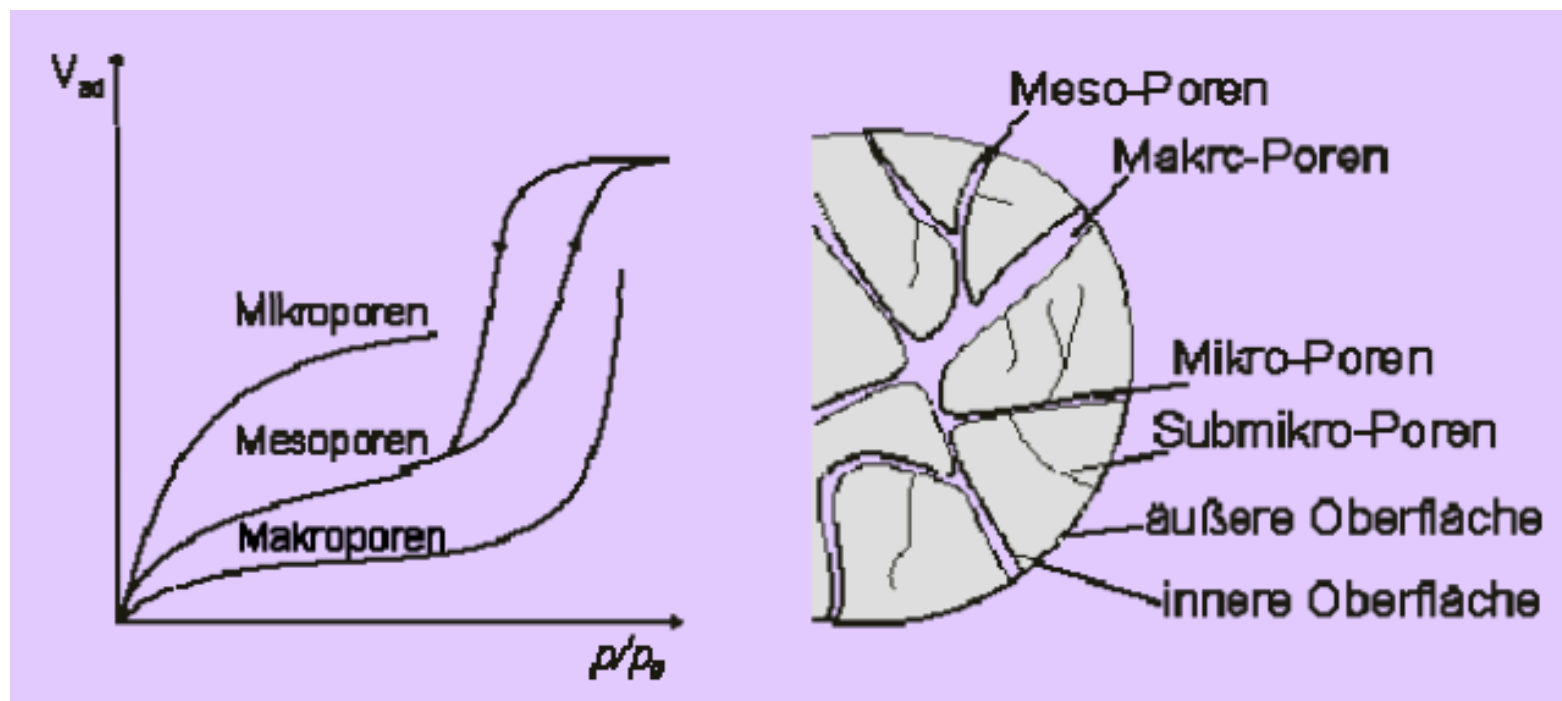
eben



konvex

$$p < p_0 < p'$$

Stickstoffadsorption

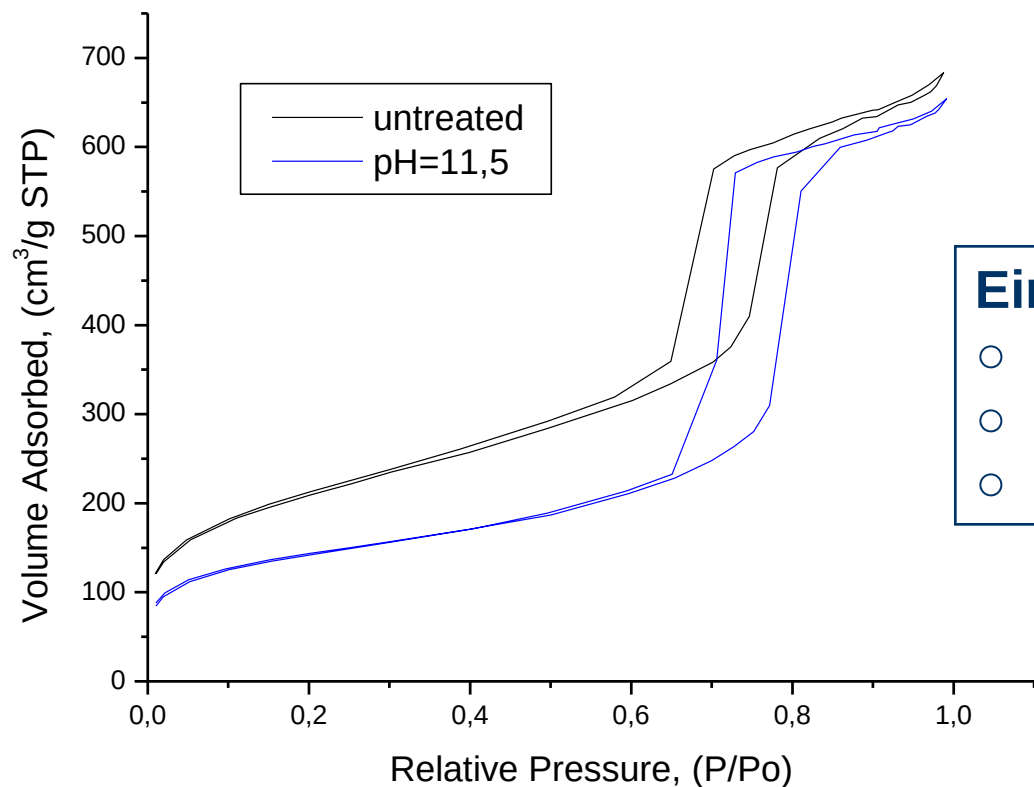


Einteilung von Poren:

- Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$)
- Mesoporen ($2\text{--}50 \text{ nm}$)
- Makroporen ($> 50 \text{ nm}$)

Stickstoff - Ad- und Desorptions-Isotherme

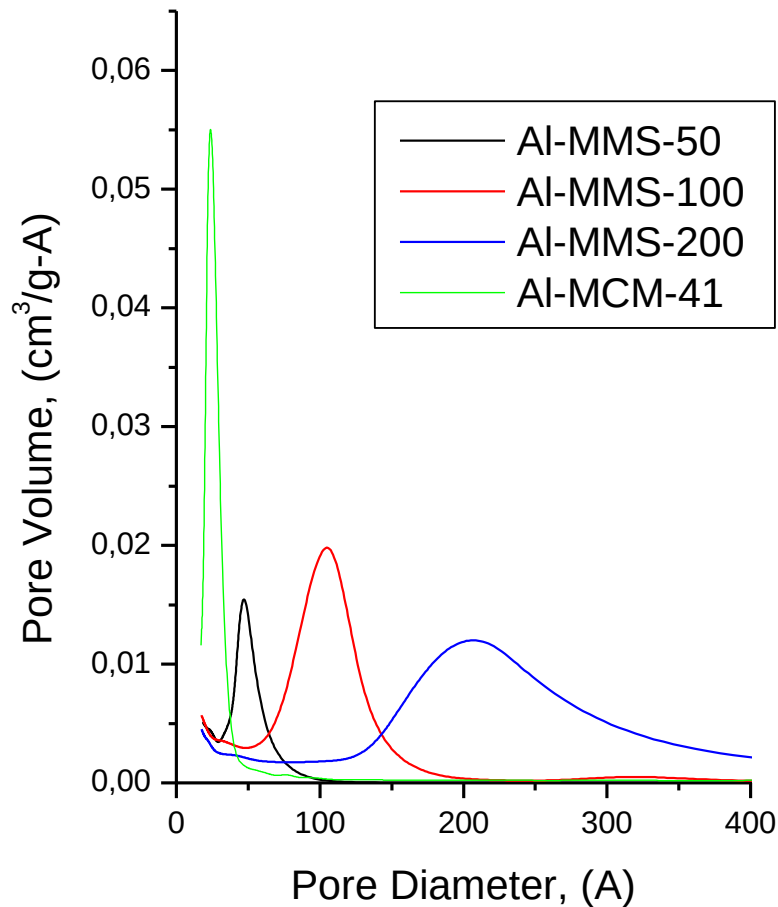
Katalysator Al-MMS



Einteilung nach Porengröße:

- Mikroporen (< 2 nm)
- Mesoporen (2–50 nm)
- Makroporen (> 50 nm)

Porenverteilung



Einteilung von Poren:

- Mikroporen (< 2 nm)
- Mesoporen (2–50 nm)
- Makroporen (> 50 nm)

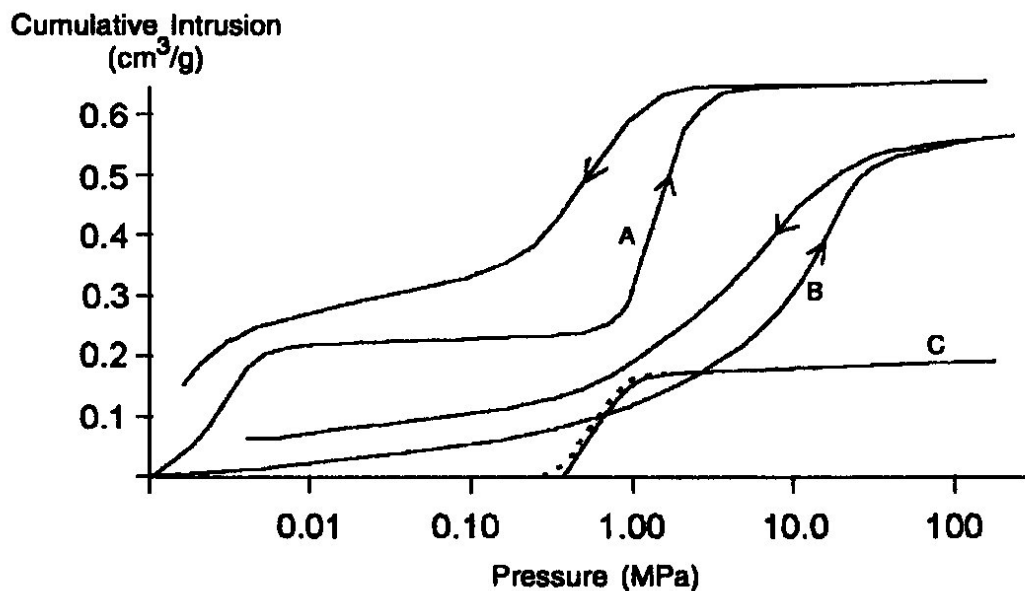
Variation Katalysator Al-MMS-Synthese

Quecksilberporosimetrie

Information

zu

Makroporosität

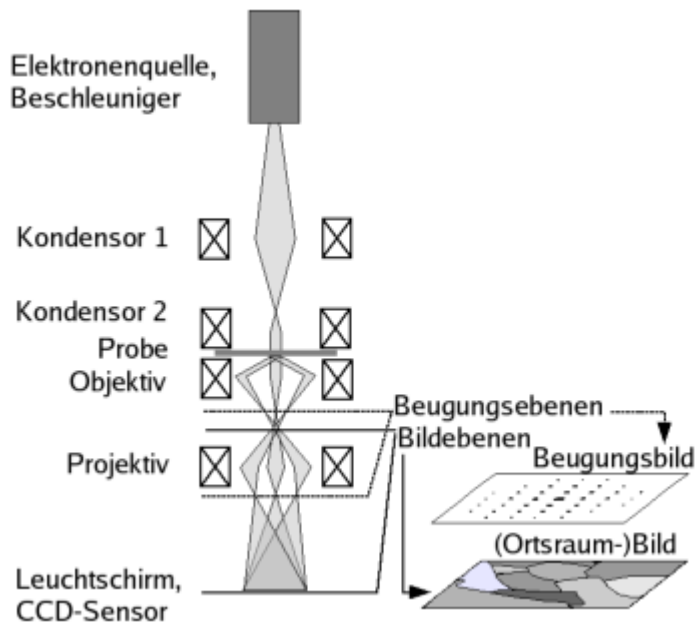


Porenfüllung unter Druck

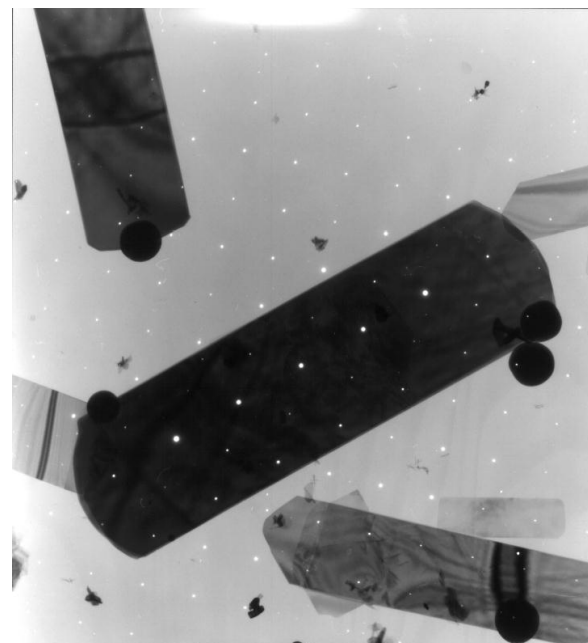
Porengröße $D = 4 \gamma \cos \theta / p$

p - Druck, γ - OF-Spannung , θ -Kontaktwinkel

Elektronenmikroskopie

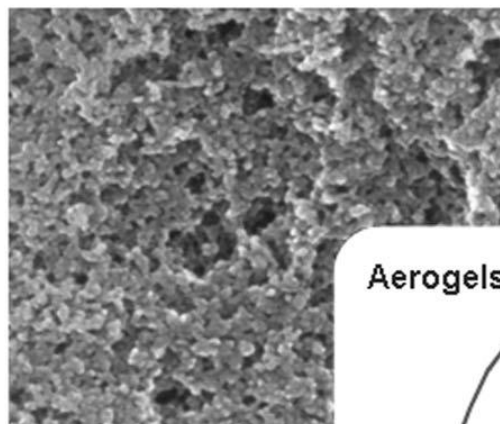
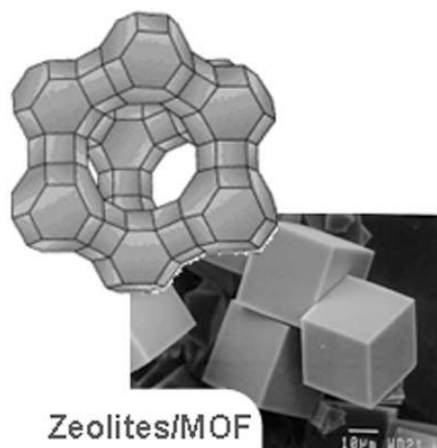


Aufbau

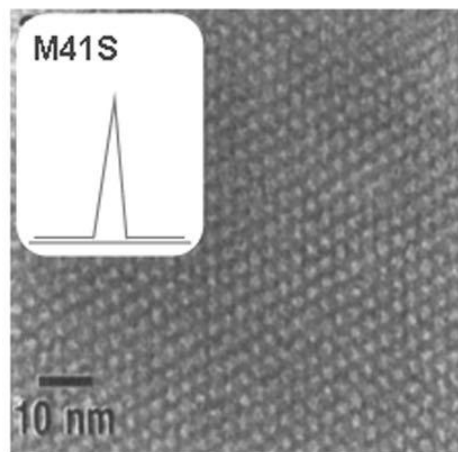
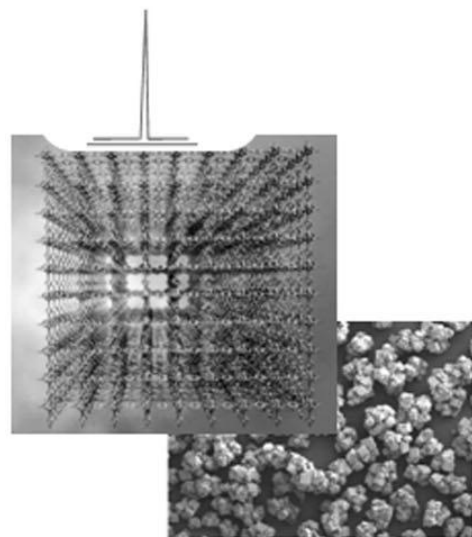
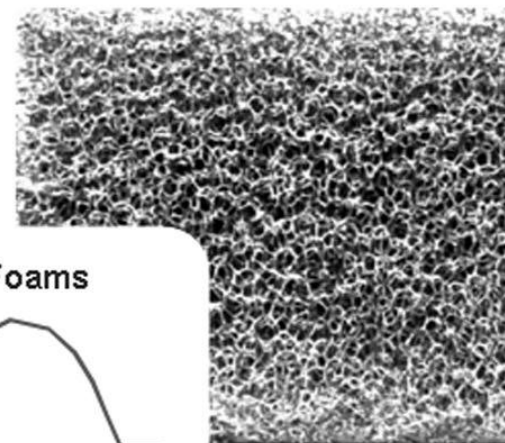


Rasterelektronen-
mikroskopische Aufnahme

Poröse Materialien für die Trägerkatalysatoren



Aerogels/ Foams

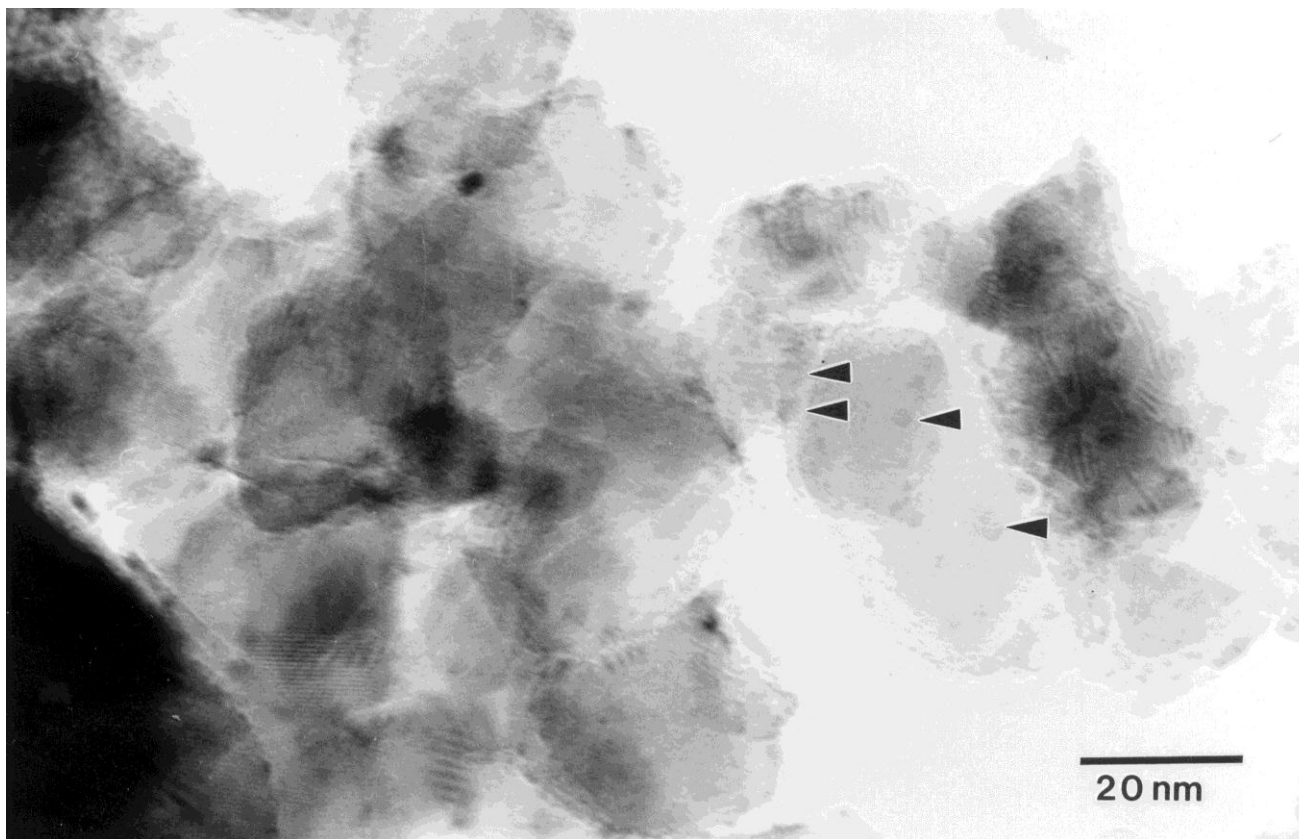


microporous
< 2 nm

mesoporous
2 – 50 nm

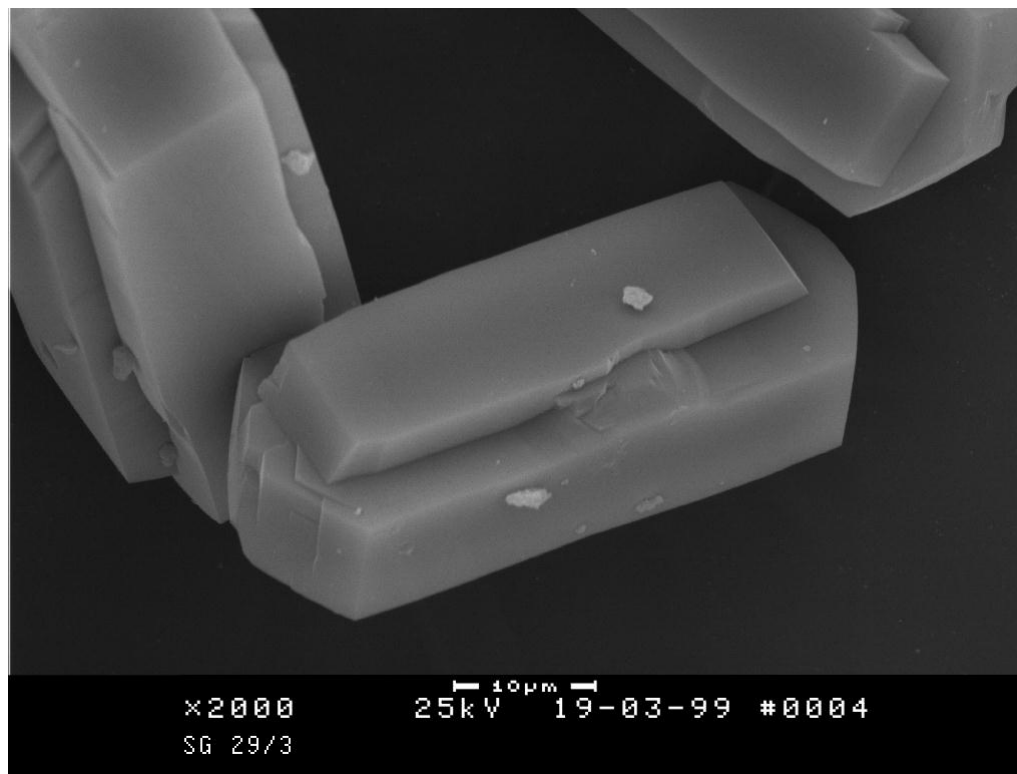
macroporous
> 50 nm

TEM von Trägerkatalysatoren



Co/TiO₂ Katalysator für FT-Synthese

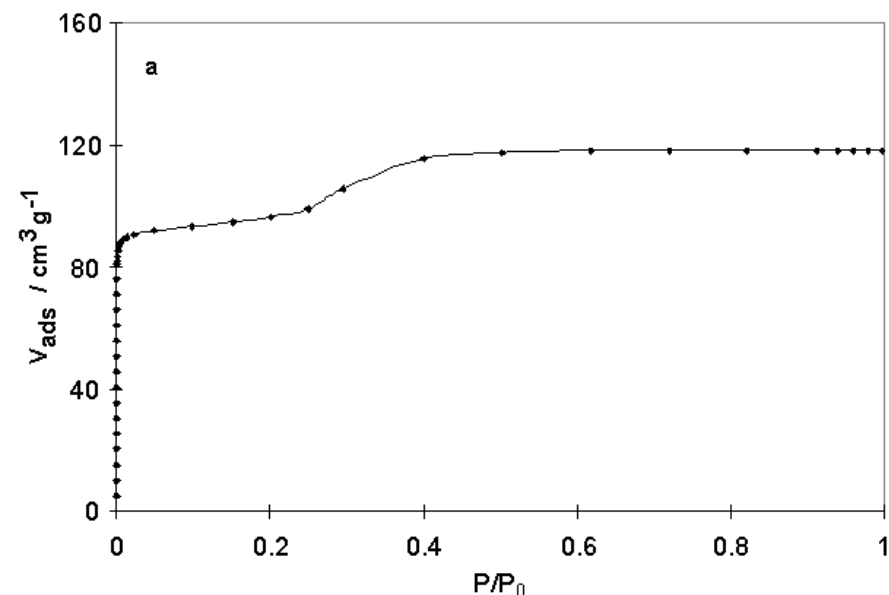
Elektronenmikroskopie



REM-Aufnahme großer Silikalit-Kristalle -
mikroporöses Basismaterial des ZSM-5_Katalysators

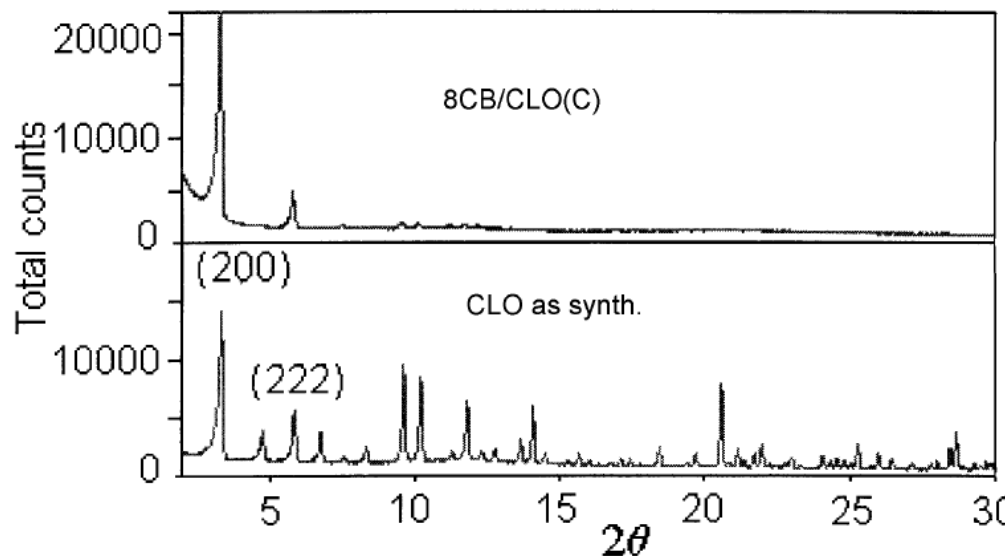
Porosität und Struktur

N₂-Adsorptionsisotherme



Silikalit-Kristalle enthalten
Mikro- und Mesoporen

XRD



Einlagerung von Gästen ⇒
Strukturänderungen im Molekularsieb

Charakterisierung der katalytischer Zentren

FTIR -Spektroskopie

Differenzierung und Quantifizierung von Lewis- und Brønsted-zentren

Temperatur-programmierte
Desorption, TPD

Quantitative und qualitative
(Stärke) Bestimmung

Reduktion und
Oxidation (TPRO)

Charakterisierung von
Metall- und Übergangs-
element-Zentren



Infrarotspektroskopie IR

Charakteristische Gruppenfrequenzen

OH- und NH₂- Gruppen

Sondenmoleküle Ammoniak und
Pyridin für azide Zentren

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{reduzierte Masse}$$

Wellengleichung

Information

Silanolgruppen (SiOH)

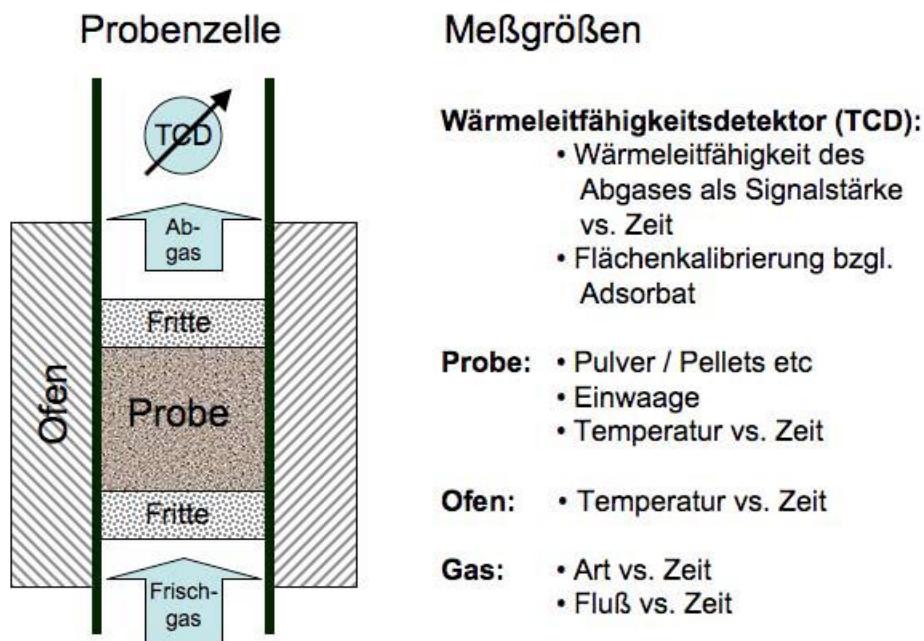
Saure OH-Gruppen

Unterscheidung BS- und

Lewis-Azidität

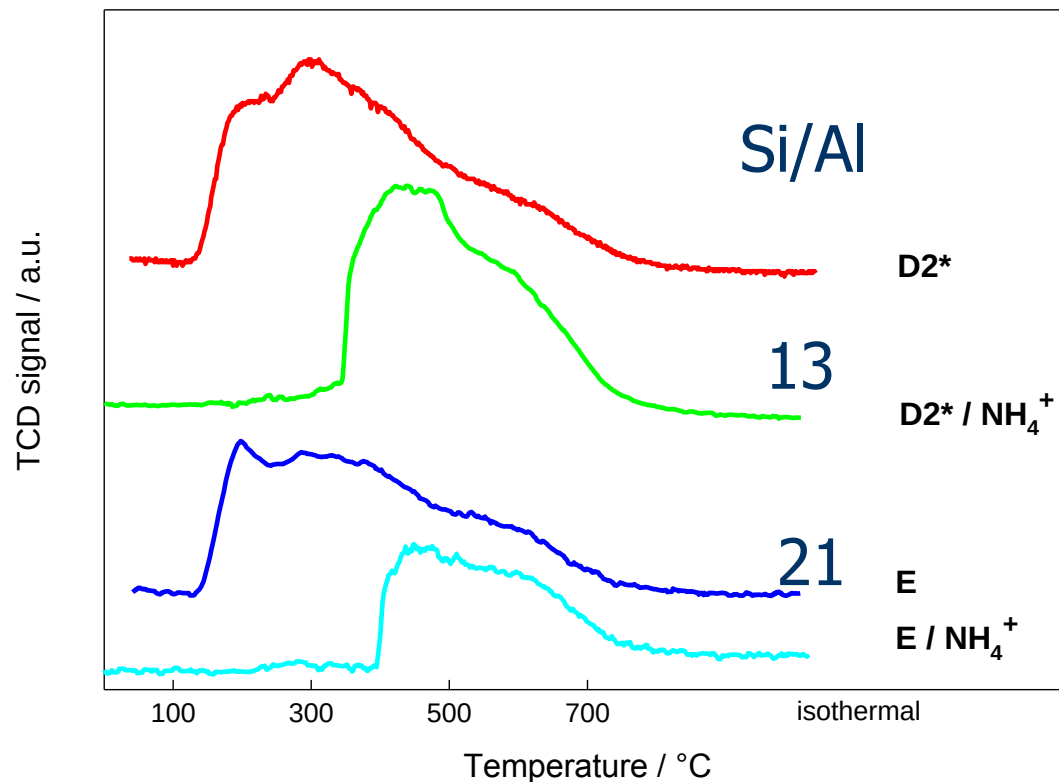


Temperatur-programmierte TPD/RO



Prinzip: Desorption eines sorbierten Testmoleküls (NH_3) oder chemische Umsetzung von H_2 oder O_2 beim Durchströmen des Katalysators

Ammoniak-TPD



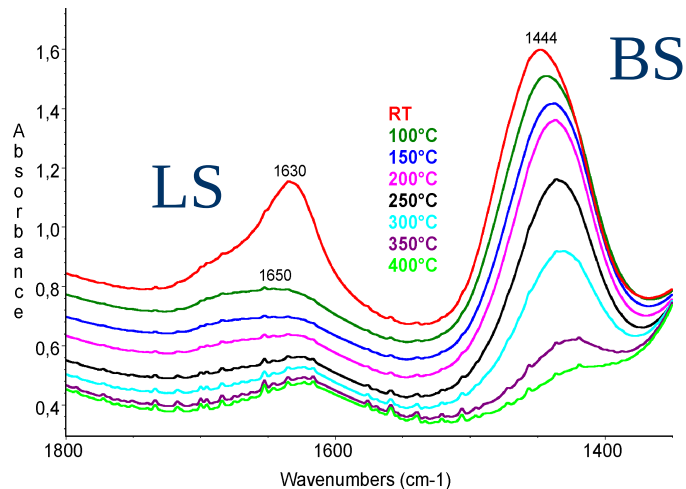
Differenzierung
zwischen
Brønsted
und **Lewis-Azidität**
über
Ammonium-Form

Zunahme der Azidität mit
Al-Gehalt

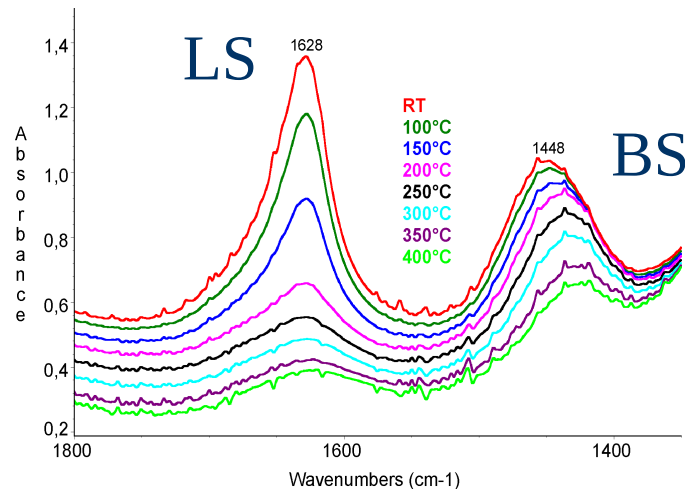


FTIR, NH₃-Desorption

NH₄⁺ /Al-MMS
MMS



NH₄⁺ /Al, Zr-



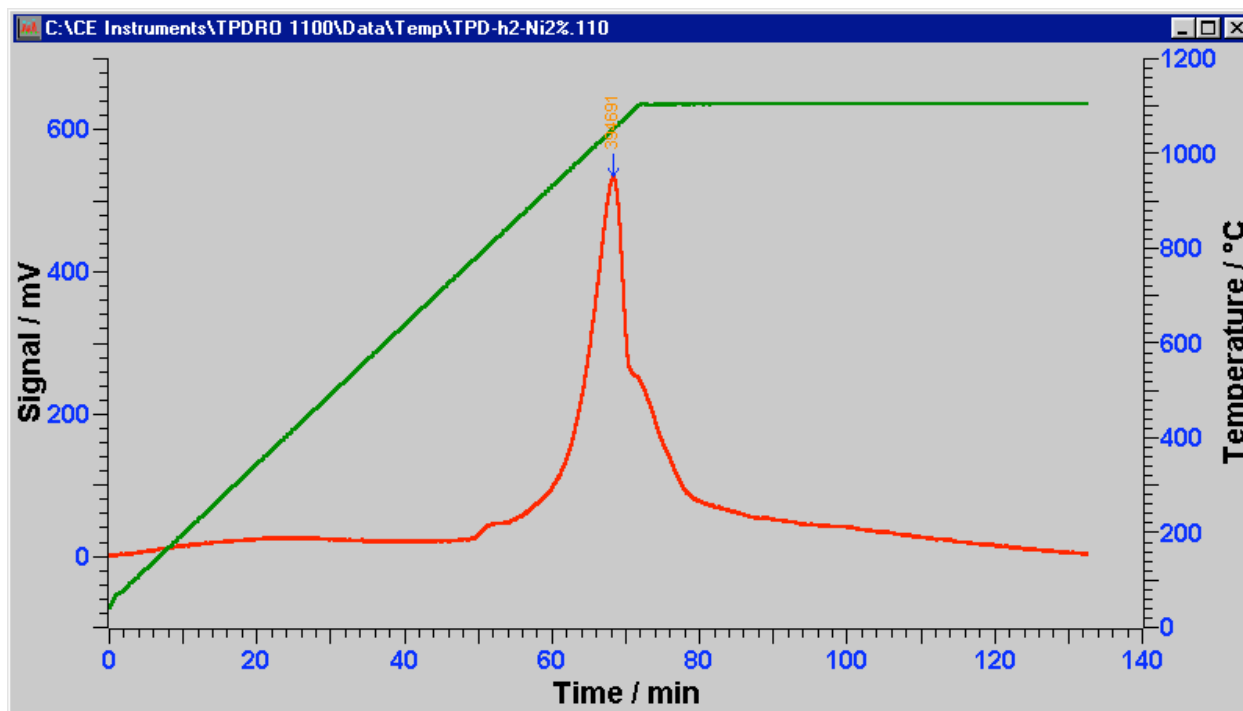
Decreased BS intensity of Al,Zr-MMS-100 (1444 cm⁻¹ NH₄⁺ mode)

Al-MMS contains more BS



TPDA: 0,35 (Al) and 0,24 (Al,Zr) mmol NH₃ /g) resp..

TPRO- Spektrum



Reduktion von CuO mit H₂

Katalytische Testung

Auswahl einer Katalysator-spezifischen Testreaktion

Grundlage: Natur der aktiven Zentren

Saure Zentren: Kondensations- und Hydrolysereaktion, Cracken

Redox-Zentren: Partialoxidation (V, Mo)
CO₂ Reforming (Ni)

Edelmetalle Selektivoxidation (Au)
Hydrierung (Pt,Pd)



Größen zur Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften

Umsatz: relativer Anteil des umgesetzten Ausgangsstoffes

Selektivität Anteil des betrachteten Reaktionsproduktes am Umsatz

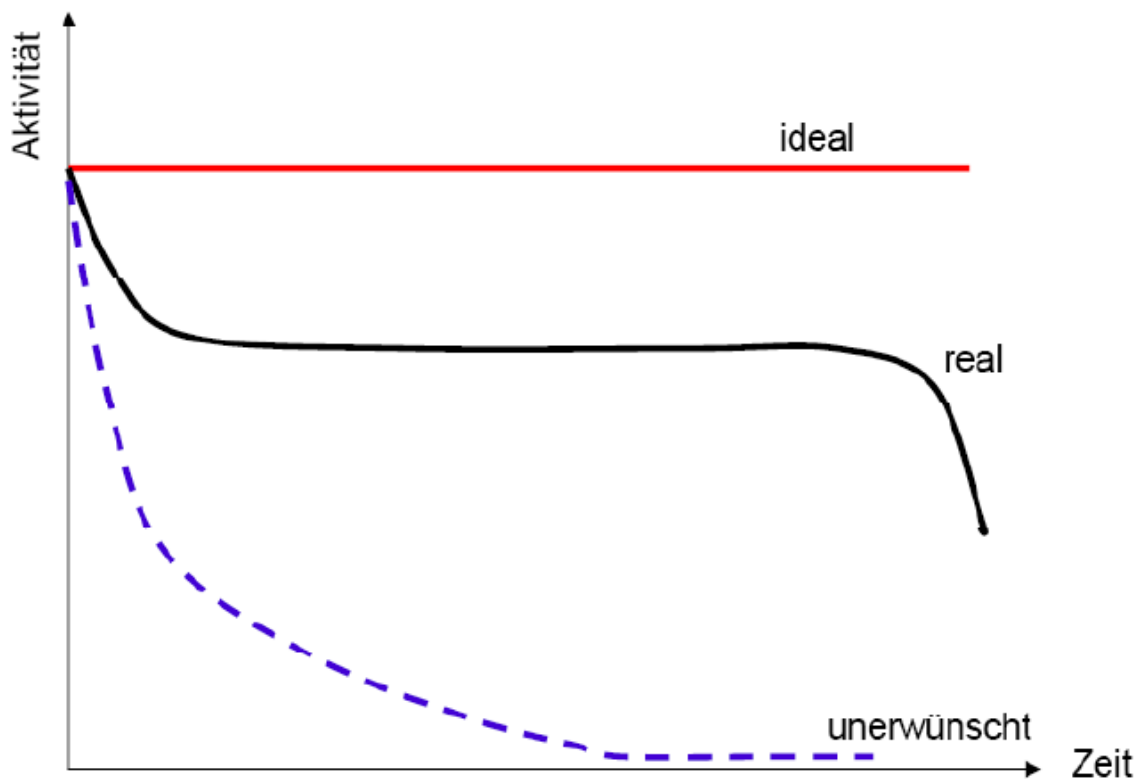
Ausbeute rel. Anteil des Reaktionsproduktes bezogen auf den Einsatz

Standzeit und mechanische Stabilität

$$\text{Ausbeute} = \text{Umsatz} \times \text{Selektivität} [\%]$$



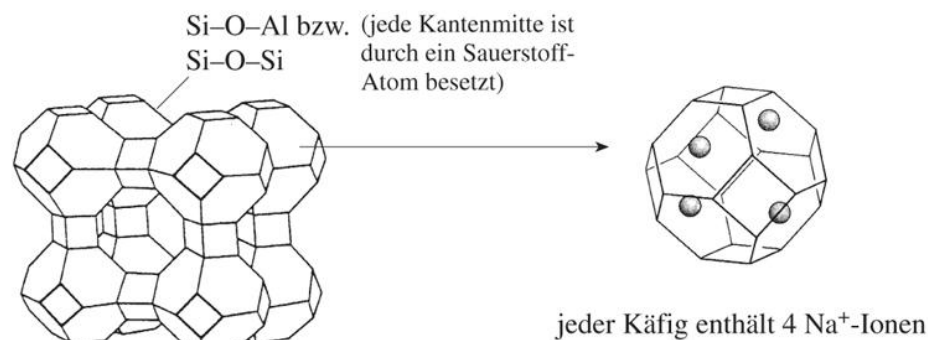
Zielstellung der Katalysatorentwicklung



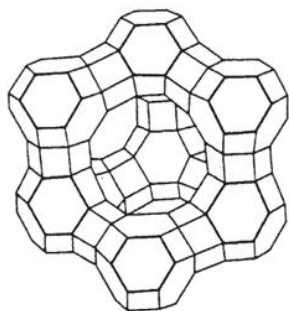
100 Umsatz, 100% Selektivität, niedrige
Temperatur, hohe Stabilität

Feststoffkatalysatoren

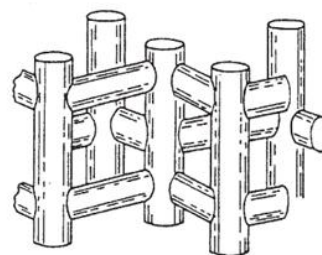
Zeolithe (kristalline Alumosilikate aus Al, Si und O-Atomen und eingebauten Kationen (z.B. Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}))



Zeolith A



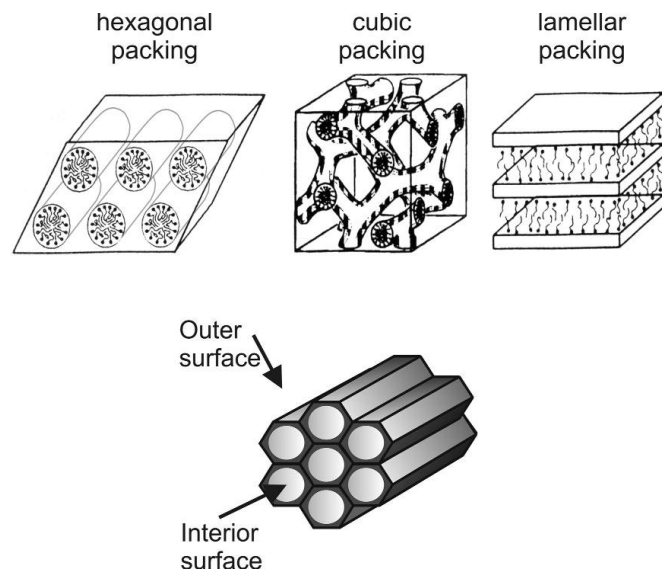
Zeolith X



Kanalsystem in ZSM-5



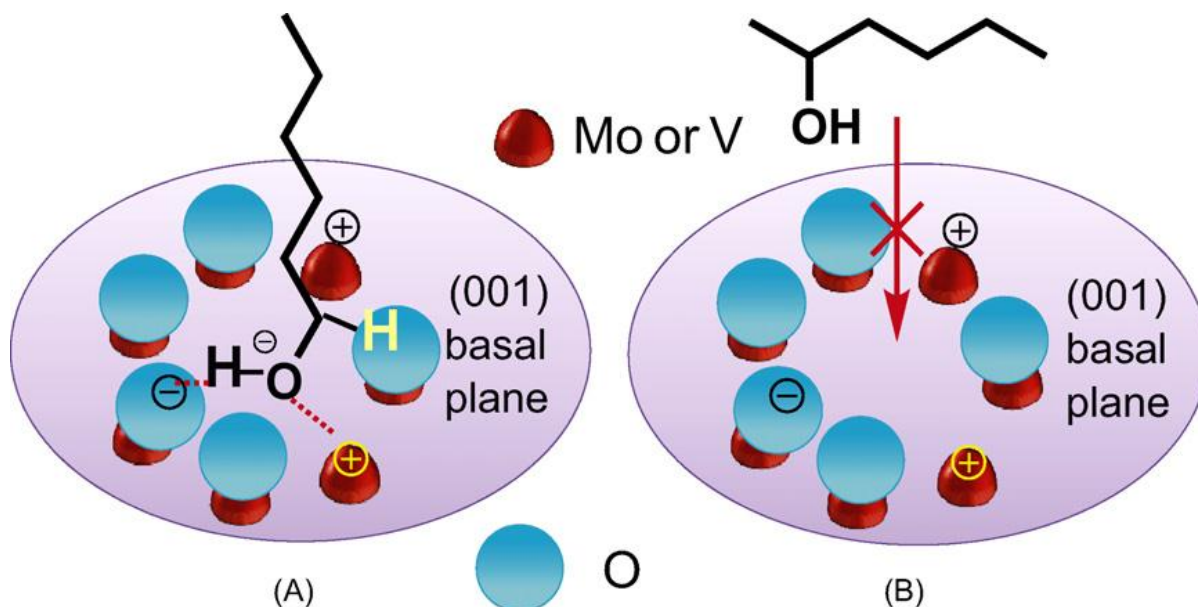
Trägerung von Aktivkomponenten auf poröse Trägermaterialien



Untersuchte Systeme

- Different supports by size, topology and surface properties
- Supporting VO_x , MoO_xTe ;
- Modification by Li, **K**, Cs combined with Te, Ag (AgTe)
- Supporting MoVTe, P-Mo-V

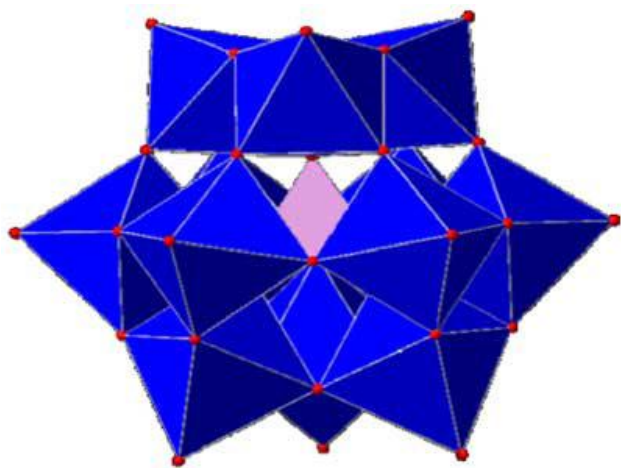
Katalytische Testung



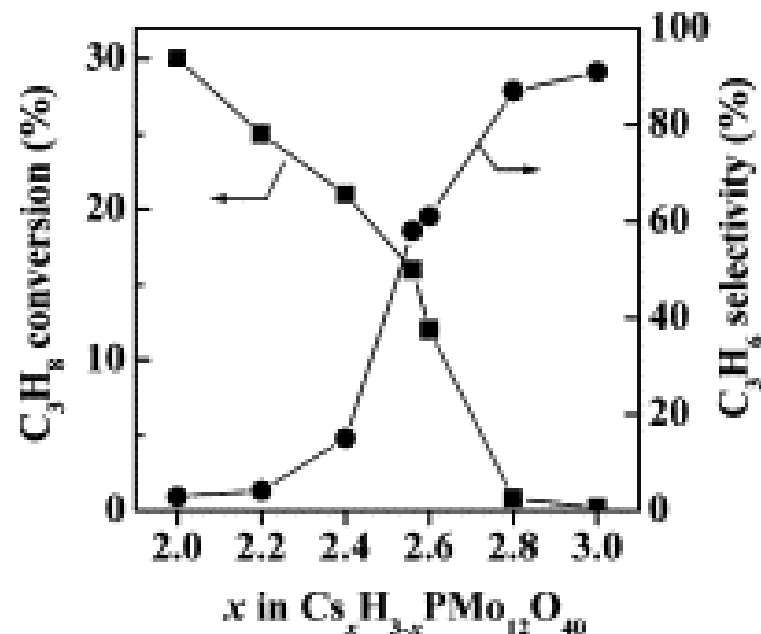
L. Lin *J. Mol. Cat. A: Chem.* 291, **2008**

Selektive Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden
in flüssiger Phase an Mo-, V-Katalysatoren

Oxidative Dehydrierung von Propan an Polyoxometallat-Katalysatoren (Heteropolysäure)



Keggin anion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

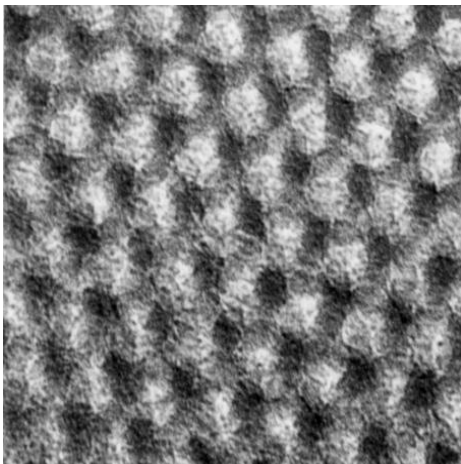


Einfluss der Azidität
variiert über Cs -Gehalt

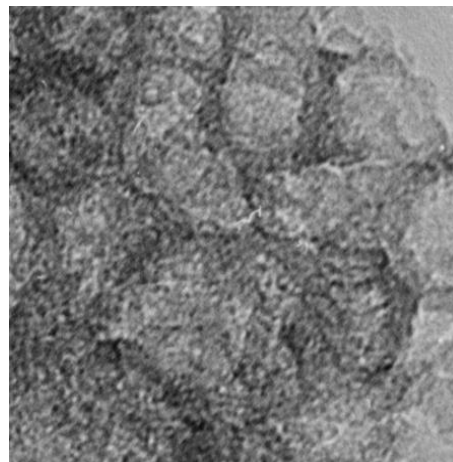
U.B. Mioc̃ et al. / Solid State Ionics 176 (2005) 3005–3017
M. Sun et al. / Applied Catalysis A: General 349 (2008) 212–221



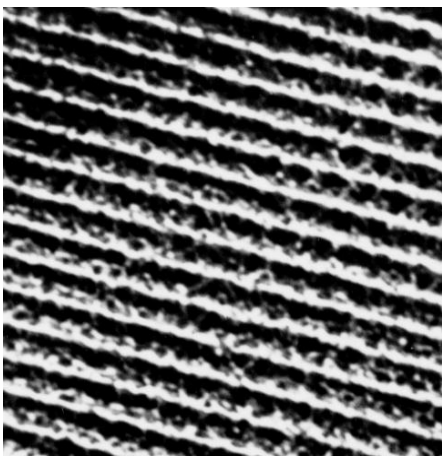
TEM/EDX von mesoporösen Trägern



Al-MMS-100 (ca. 100 Å)

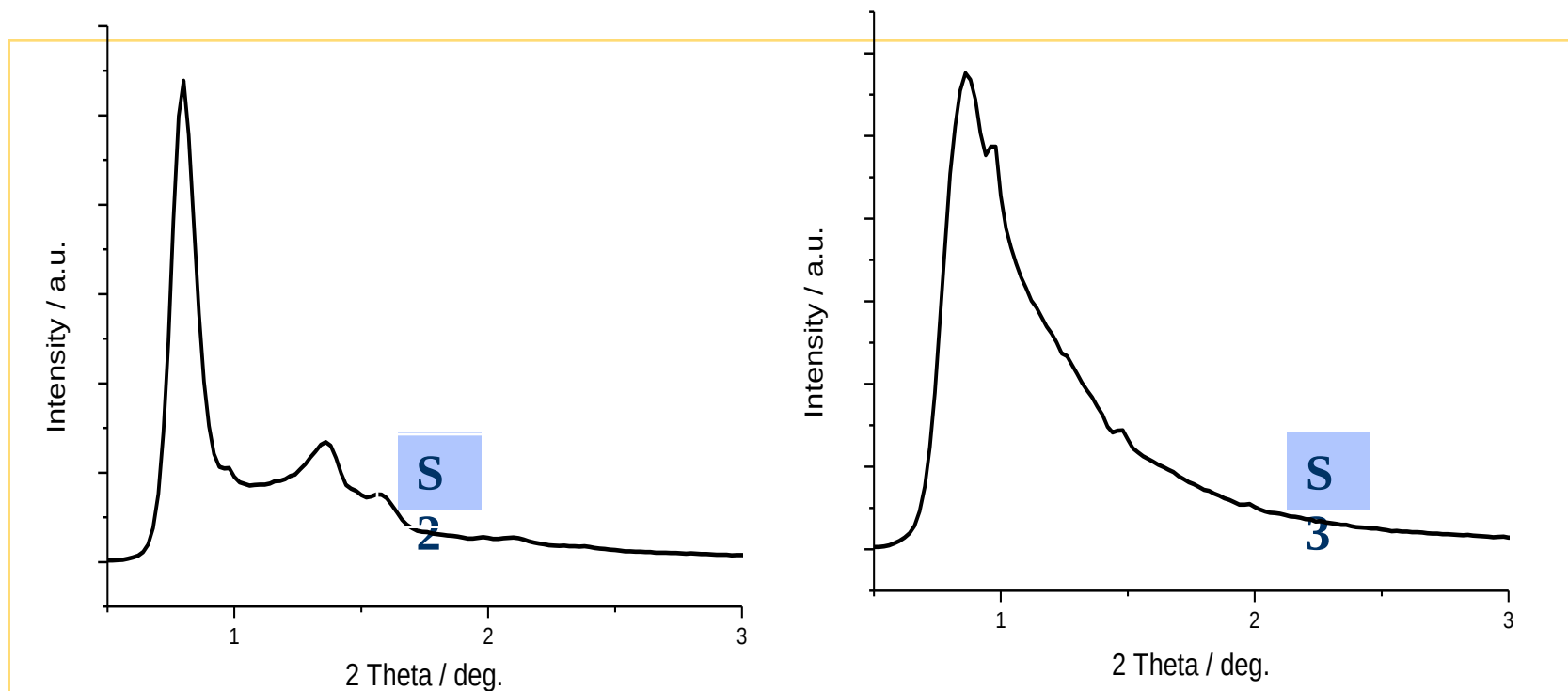


Al-MMS-200 (> 150 Å)



- wall thickness 4-5 nm
- no separate Al_2O_3 phases

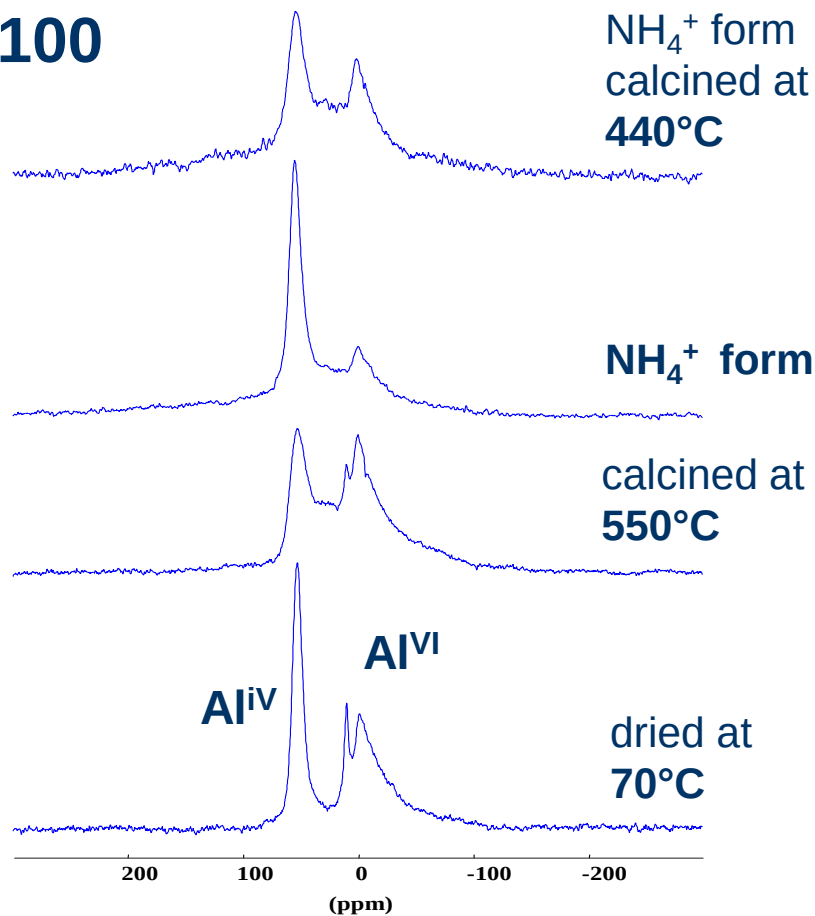
XRD von Al:MMS-Katalysator



Reflexe bei kleinen 2θ -Werten bedeuten große Netzebenenabstände
typische für geordnete mesoporöse Materialien

^{27}Al MAS NMR Festkörperspektrometrie

Al-MMS-100

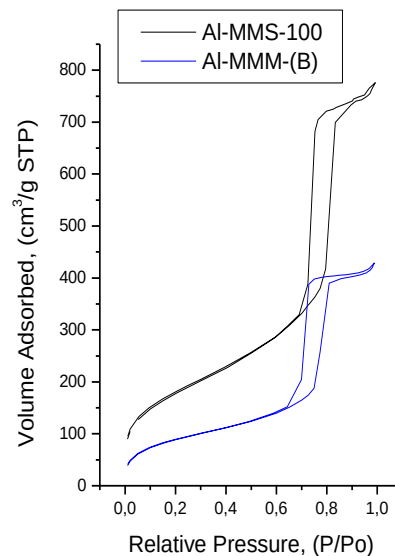
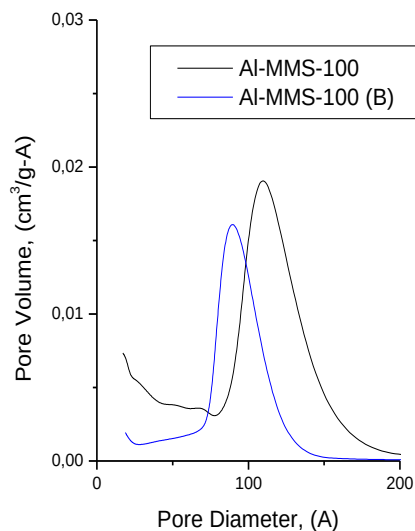


Zuordnung:

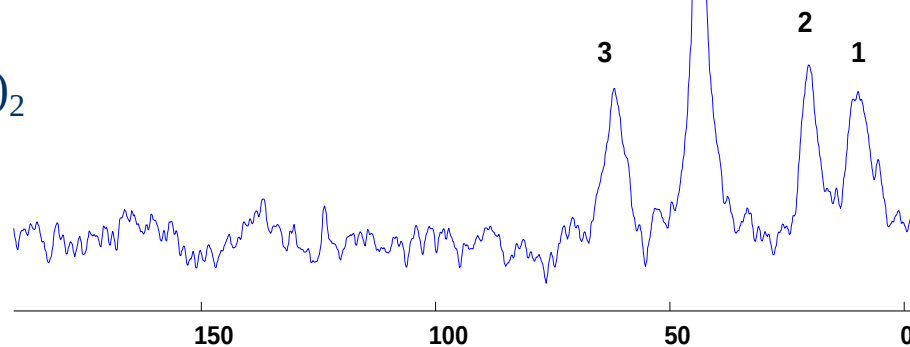
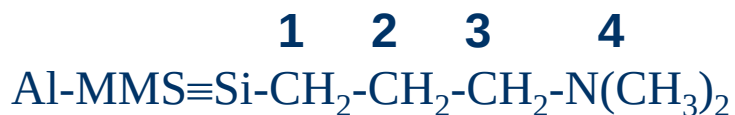
Al(VI) – Lewis

Al(IV)- Brønsted

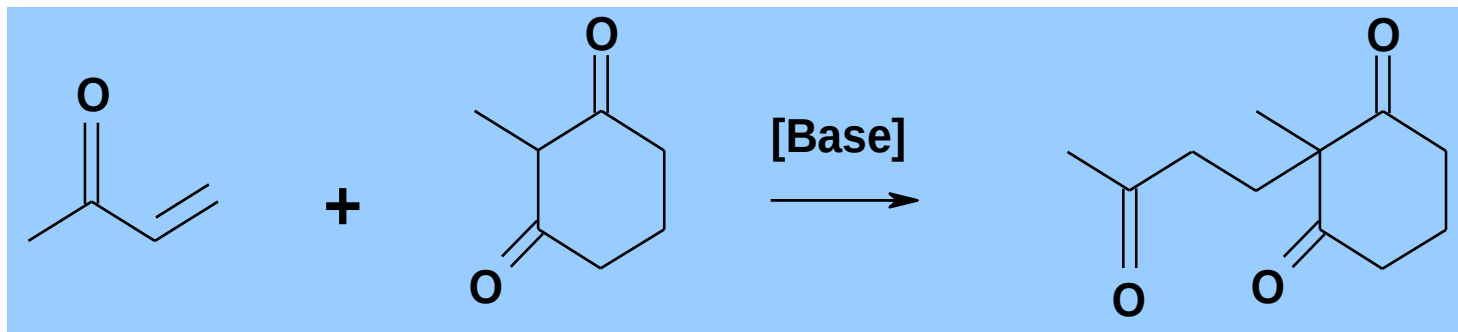
Basisch funktionalisierte Al-MMS- Katalysatoren



¹³C-MAS-NMR



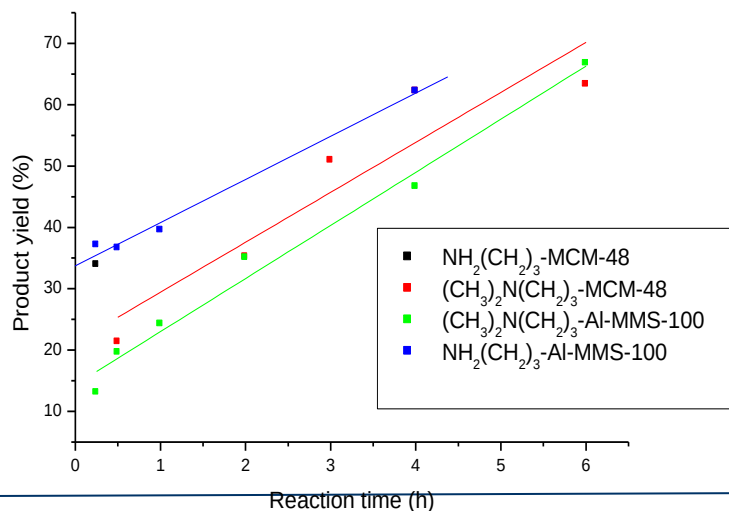
Katalytische Testung: Michael addition



Methyl-
vinylketon

2-Methyl-
cyclohexan-1,3-dion

2-(γ-Oxobotyl)-2-
methyl-cyclohexan-
1,3-dion



Final Yield: 96-100%

Influence of pore size and
pore connectivity

Schlussfolgerungen

⇒ Katalysatoranalytik ist komplex und erfordert Einsatz mehrerer in einander greifender Methoden

Struktur – Textur – Aktivzentren - Testung

⇒ Katalysatorspezifische Wahl und Methodenkombination

⇒ Entwicklung von Fragestellungen für zielgerichtete Analytik vorteilhaft

