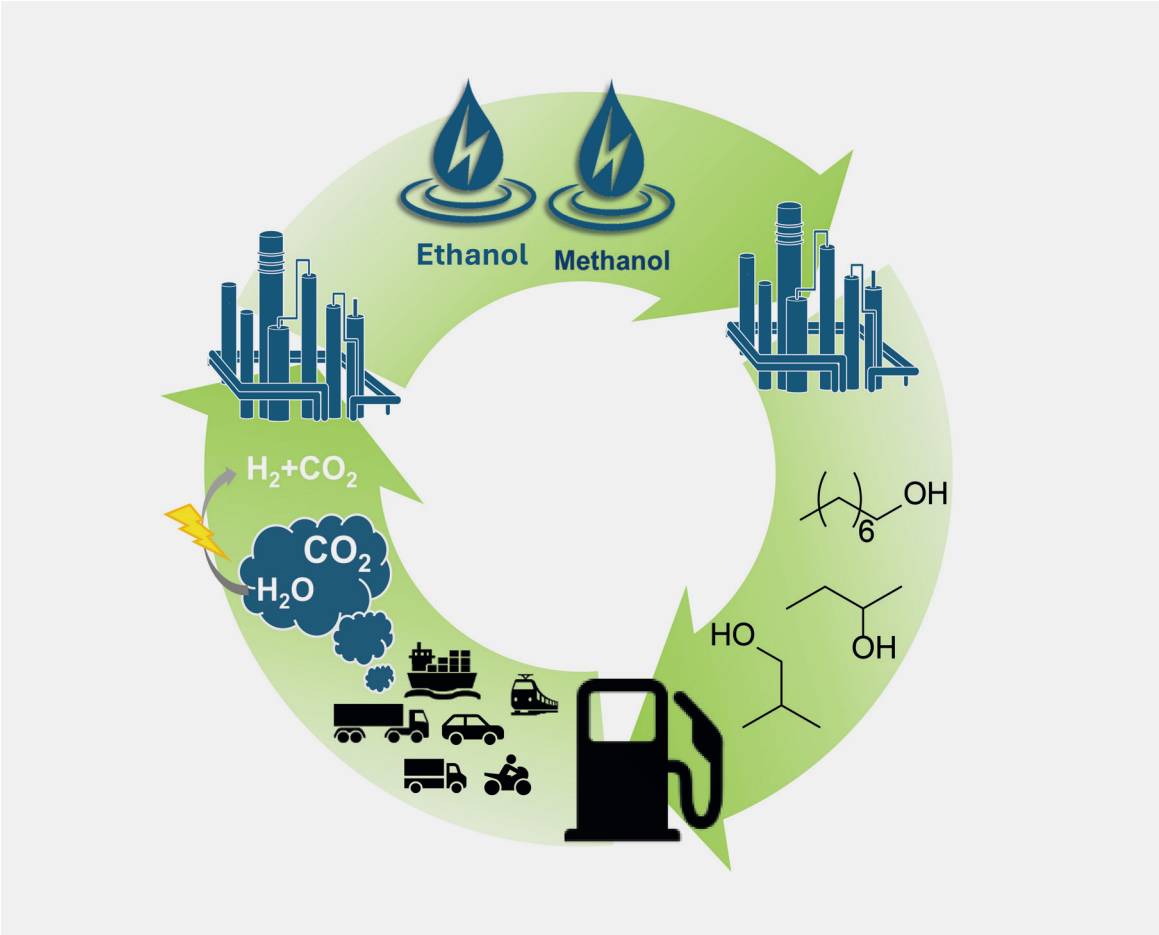


Synthese und Bewertung hochaktiver Katalysatoren zur Herstellung höherer Alkohole aus Methanol als Kraftstoff

Johannes Häusler

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 725
ISBN 978-3-95806-962-6

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum

„Synthese und Bewertung hochaktiver Katalysatoren zur Herstellung höherer Alkohole aus Methanol für Kraftstoffe“

Synthesis and Evaluation of Highly Active Catalysts for the Production of Higher Alcohols from Methanol for Fuels

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Johannes Häusler

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Detlef Stolten
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Christian Sattler

Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.2026

„Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.“

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Technologies (IET)
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IET-4)

Synthese und Bewertung hochaktiver Katalysatoren zur Herstellung höherer Alkohole aus Methanol als Kraftstoff

Johannes Häusler

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 725

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-962-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb:	Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag 52425 Jülich Tel.: +49 2461 61-5368 Fax: +49 2461 61-6103 zb-publikation@fz-juelich.de www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2026

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 725

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2026)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-962-6 (Print)
ISBN 978-3-95806-963-3 (E-Book)

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Zusammenfassung

Der Individualverkehr mit PKW ist ein wichtiger Bestandteil der deutschen Wirtschaft. Als Treibstoffe werden Kohlenwasserstoffe auf Erdölbasis verwendet, die bei der Verbrennung in Motoren neben anderen Abgasen Kohlenstoffdioxid erzeugen. Der Verkehrssektor trägt daher etwa 27 % zum CO_2-Ausstoß in Deutschland bei und muss diesen Anteil bis 2055 auf 0 % reduzieren. Da eine vollständige Elektrifizierung des Verkehrssektors bis dahin nicht realistisch umgesetzt werden kann, werden Kraftstoffe entwickelt, die aus »regenerativer« Energie hergestellt werden und den Kohlenstoffkreislauf schließen, indem CO_2 aus der Atmosphäre oder Abgasströmen abgetrennt und in Kraftstoffe umgewandelt wird. Methanol hat sich als Plattformchemikalie etabliert. Es existiert jedoch kein kommerzieller Prozess, der einen Kraftstoff für Ottomotoren liefert. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Frage zu beantworten, wie höhere Alkohole aus Methanol durch eine kohlenstoffeffiziente Synthese hergestellt werden können. In dieser Arbeit wird Methanol und Ethanol mittels der *Guerbet*-Reaktion zu *i*-Butanol umgesetzt. Der Fokus liegt dabei auf *i*-Butanol aufgrund seiner Verwendung als Kraftstoff und als Ausgangsstoff in der Polymerindustrie. Da die Rentabilität des Prozesses unter anderem von der Aktivität des Katalysators abhängt, wurde der Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität des Aktivmetalls und seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden monometallische Übergangsmetallkatalysatoren mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Adsorbtionsisotherme nach *Brunauer, Emmett, Teller* (BET), Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und H_2-Chemisorption charakterisiert und ihre katalytische Aktivität bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die katalytische Aktivität in Form der Wechselzahl (engl.: turnover frequency) (TOF) eine Vulkan-Kurve ergibt, wenn sie gegen das d-Band-Zentrum der Übergangsmetalle aufgetragen wird. Pt/C als Katalysator erreichte die höchste Aktivität, zeigte jedoch eine schnelle Deaktivierung abhängig von der Reaktionstemperatur. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden bimetallische Katalysatoren $Cu_{99}Ni_1$/C, $Cu_{99}Fe_1$/C, $Ni_{99}Pt_1$/C, $Fe_{99}Pt_1$/C und $Fe_{99}Pd_1$/C hergestellt, charakterisiert und ihre katalytische Aktivität bestimmt. $Ni_{99}Pt_1$/C erreichte die höchste Ausbeute an *i*–Butanol und zeigte keine Deaktivierung im Versuchszeitraum. Darauf aufbauend wurde der Katalysator durch Variation der Beladung und des Verhältnisses von Nickel zu Platin optimiert. Dadurch war es möglich, eine hoch selektive Synthese von *i*-Butanol mit einem 10 %$Ni_{95}Pt_5$@C-Katalysator bei 165 °C mit einer Selektivität von 97.79 % und einer Ausbeute von 12.41 % innerhalb von 4 h zu erreichen.

Abstract

Individual transportation by car is a significant pillar of the German economy. Hydrocarbon fuels derived from fossil based crude oil are used as energy carriers, producing carbon dioxide and other exhaust gases when burned in engines. The transportation sector contributes approximately 27 % to Germany's CO_2 emissions and aims to reduce this share to 0 % by 2055. Since complete electrification of the transportation sector cannot be realistically achieved by then, efforts are being made to develop fuels produced from "renewable" energy sources that close the carbon cycle by capturing CO_2 from the atmosphere or exhaust streams and converting them into fuels. Methanol has emerged as a platform chemical for this purpose. However, no commercial process currently delivers fuel suitable for gasoline engines. This work aims to answer the question of how higher alcohols can be produced from methanol through a carbon-efficient synthesis. This study converts methanol and ethanol to i-butanol through the *Guerbet* reaction. The focus lies on i-butanol due to its use as a fuel and as a raw material in the polymer industry. Since the profitability of the process depends, among other factors, on the catalyst's activity, the relationship between the catalytic activity of the active metal and its physicochemical properties. Monometallic transition metal catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, scanning transmission electron microscopy (STEM), and hydrogen (H_2) chemisorption and their catalytic activity were determined. The catalytic activity, expressed as the turnover frequency (TOF), was found to follow a volcano curve when plotted against the d-band center of the transition metals. Pt/C as a catalyst exhibited the highest activity but showed rapid deactivation depending on the reaction temperature. Based on these findings, bimetallic catalysts $Cu_{99}Ni_1$/C, $Cu_{99}Fe_1$/C, $Ni_{99}Pt_1$/C, $Fe_{99}Pt_1$/C, and $Fe_{99}Pd_1$/C were prepared, characterized, and their catalytic activity was determined. $Ni_{99}Pt_1$/C achieved the highest *i*–Butanol yield and showed no deactivation. Building on this, the catalyst was further optimized by varying the loading and nickel-to-platinum ratio. As a result, it was possible to achieve a highly selective synthesis of i-butanol using a 10 %$Ni_{95}Pt_5$@C catalyst at 165 °C with a selectivity of 97.79 % and a yield of 12.41 % within 4 h.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung iii

Abstract v

Danksagung xi

I. Einleitung 1

1. Relevanz und thematischer Einstieg 3
1.1. Ressourcenbedarf von BEV und Verbrennerfahrzeugen 4
1.2. Methanol als Basis CO_2-neutraler Kraftstoffe 6
1.3. Forschungsbedarf 7
1.4. Zielsetzung dieser Arbeit 8

II. Grundlagen und Literatur 11

2. Grundlagen der heterogenen Katalyse 13
2.1. Vom Atomorbital zur Bandstruktur 13
2.2. Das d-Band Modell 15
2.3. Der Einfluss der Umgebung auf das d-Band-Zentrum des Aktivmetalls 18
2.4. Jenseits der d-Band-Theorie 21
2.5. Metall-Träger-Wechselwirkungen 24

3. Die *Guerbet*-Reaktion 29
3.1. Mechanistisches Verständnis 30
3.2. Nebenreaktionen 39
3.2.1. Eliminierungsreaktionen (R1), Etherbildung (R4) und Acetale (R10) . 39
3.2.2. Tishchenko (R2) und Canizzarro-Reaktion (R8) 41
3.2.3. Lebedev-Reaktion (R7) 42
3.2.4. Meerwein-Pondorff-Verley Reduktion (R3) 44
3.2.5. Fragmentierungen (R6) und Katalysatordeaktivierung (R9) 44

4. Heterogene Katalysatoren für die *Guerbet*-Reaktion 47
4.1. Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen und Metalloxiden 47
4.2. bimetallische Katalysatoren für die Guerbet–Reaktion 50
4.3. Katalysatoren für die Synthese von i–Butanol 52

III. Experimentelle Methoden **55**

5. Chemikalien und Materialien **57**

6. Präparation der Katalysatormaterialien **59**
6.1. Katalysatorsynthese mittels Kapillarimprägnierung 59
6.2. Synthese der Fällungs-Imprägnierungs-Katalysatoren 59
6.2.1. Quantifizierung des Nickelverlustes während der Präparationsschritte . 60

7. Verfahren zur Aktivitätstermittlung der Katalysatoren **61**
7.1. Aufbau des Autoklavenreaktors 61
7.2. Standardreaktion 62
7.3. Reduktion der Katalysatoren im Autoklavenreaktor 62
7.4. Aufarbeitung und Messung der Proben aus dem Reaktionsansatz 63

8. Charakterisierungsmethoden **65**
8.1. REM 65
8.2. TEM 65
8.3. XRD 65
8.4. ICP-OES-Messungen 65
8.5. Bestimmung der BET-Oberfläche 66
8.6. Temperaturprogrammierte Methoden 66
8.6.1. Temperaturprogrammierte Reduktion 67
8.6.2. H_2-Chemisorption 67
8.6.3. H_2-TPD und Desorptionsenergien 67
8.6.4. Titration von Oberflächensauerstoff 68

IV. Ergebnisse und Diskussion **69**

9. Grundlegendes zum Reaktionsverlauf der C-Methylierung von Ethanol **71**

10. Der Einfluss des Aktivmetalls auf die Guerbet Reaktion **75**
10.1. Charakterisierung der monometallischen Katalysatoren 75
10.2. Katalytische Experimente 85
10.3. Zusammenfassung 90
10.4. Detailuntersuchungen zum Pt/C Katalysator 93
10.4.1. Kinetische Untersuchung mit Pt/C 93
10.4.2. Kinetik der Deaktivierung des Pt/C-Katalysators 101
10.4.3. Mikroskopische Untersuchung des Pt/C Katalysators nach der Reaktion 104
10.4.4. Zusammenfassung 107

11. Variation des d-Band Zentrums durch Dotierungsexperimente **109**
11.1. Synthese, Charakterisierung und katalytische Experimente mit dotierten Katalysatoren 109
11.1.1. Charakterisierung der Cu-Katalysatoren 110
11.1.2. Charakterisierung der Ni-Katalysatoren 117
11.1.3. Charakterisierung der Fe-Katalysatoren 121

11.1.4. Abschließender Vergleich der charakterisierten Katalysatoren 129
11.1.5. Katalytische Experimente 131
11.1.6. Zusammenfassung 135
11.2. Detailuntersuchungen zu $Ni_{99}Pt_1/C$ 138
11.2.1. Konzentrations- und Temperatureinflüsse auf die Reaktion mit dem $Ni_{99}Pt_1/C$ Katalysator 138
11.2.2. Kinetische Betrachtung 143
11.2.3. Bestimmung der Metalloberfläche nach der Reaktion 146
11.2.4. Einfluss der Synthesemethode auf die katalytische Aktivität 149
11.2.5. Zusammenfassung 150
11.3. Der Einfluss des NiPt Verhältnisses und der Beladung auf die katalytische Aktivität 153
11.3.1. Charakterisierung der Katalysatoren 153
11.3.2. Katalytische Experimente 161
11.3.3. Zusammenfassung 167

12. Gesamtbewertung der Versuchsergebnisse **171**
12.1. Grundzüge des Reaktionsverlaufs 171
12.2. Vergleich zwischen Pt/C und $Ni_{1-x}Pt_x$-Katalysatoren 172
12.3. Vergleich mit Literaturkatalysatoren für die *Guerbet*–Reaktion 176
12.4. Einordnung in der heterogenen Katalyse 178
12.5. Beantwortung der Forschungsfrage 180

13. Zusammenfassung der Dissertation **183**

V. Anhang **199**

A. Beschreibung ausgewählter bimetallischer Legierungen **201**
A.1. Cu und CuNi 201
A.2. CuFe 202
A.3. NiPt 206
A.4. FePd 209
A.5. FePt 212

B. Tabellen **215**
B.1. Tabellen zum Kapitel: Grundlegendes zum Reaktionsverlauf 215
B.2. Tabellen zum Kapitel: Der Einfluss des Aktivmetalls auf die *Guerbet*-Reaktion 215
B.3. Tabellen zum Kapitel: Detailuntersuchungen zum Pt/C-Katalysator 217
B.4. Tabelle zum Kapitel: Synthese, Charakterisierung und katalytische Experimente mit dotierten Katalysatoren 217
B.5. Tabellen zum Kapitel: Detailuntersuchungen zum $Ni_{99}Pt_1/C$-Katalysator . . . 217
B.6. Tabellen zum Kapitel: Der Einfluss des NiPt Verhältnisses und der Beladung auf die katalytische Aktivität 221
B.7. Tabellen zum Kapitel: Experimentelle Methoden 221
B.8. Tabellierte Ergebnisse der Rietveld Analyse 227

C. Berechnungen **229**
C.1. Berechnung des Kalibrierfaktors C_f des TPDRO 229
C.2. Berechnung der TOF 230
C.3. Berechnung der adsorbierten Menge Wasserstoff pro g Katalysator 230
C.4. Berechnung der STY 231
C.5. Berechnung der r_A 231
C.6. Berechnungen für die Katalysatorsynthese 232
C.6.1. Berechnungen für die Beladung der Fällungskatalysatoren 232
C.6.2. Berechnungen für die Beladung der Imprägnierungskatalysatoren . . . 233
C.7. Berechnung der Oberflächenatome von bimetallischen Partikeln 234
C.8. Berechnungen der Ausbeute, des Umsatzes und der Selektivität 238

D. Diagramme **241**
D.1. TPR-Messungen 241
D.2. Mikroskopische Untersuchungen 250
D.3. Diagramme zum Kapitel: Detailuntersuchungen zum $Ni_{99}Pt$/C-Katalysator . 254
D.4. Diagramme zum Kapitel: Der Einfluss des NiPt-Verhältnisses und der Beladung 256

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Zeit am Forschungszentrum Jülich am Institut für Energie und Klima 3 (IEK-3) beziehungsweise IEK-14.

Ich danke daher herzlich Prof. Stolten, dass ich die Arbeit unter seiner Betreuung am IEK-3 beginnen und am IEK-14 fertigstellen konnte. Prof. Peters und Joachim Pasel möchte ich für das Vertrauen danken, das immer wieder in meine Meinung und Entscheidungen gelegt wurde. Ich bin froh, über die Wertschätzung, die meiner Arbeit entgegengebracht wurde. Den Dualstudenten Franziska Thimm, Friederike Woltmann und Justus Hüging danke ich für die tatkräftige Mitarbeit im Labor und die zahlreichen Aufgaben, die ich ihnen übertragen konnte und mich immer auf eine sehr genaue Ausführung verlassen konnte. Vielen Dank auch an Nico Sippel der eine Reihe an JH-NS-Katalysatoren synthetisiert hat.

Außerdem möchte ich meinen Studenten danken, die mir das Vertrauen geschenkt haben, dass ich ihnen vernünftige Abschluss- oder Praktikumsarbeiten bereitstellen und sie dabei anleiten werde. Clemens Wöllhaf, Ali Massomi, Astrid Müller, Aline Hans, Elmira Nejatiamiri, Frederik Schmidt, Yanbing Liu vielen Dank für euer Vertrauen und die gute Arbeit.

Ich möchte mich auch bei den Doktorandenkollegen Nils Beltermann, Robert Styn, Lydia Becka, Elmira Nejatiamiri, Felix Schorn, Steffen Schemme, Janos Breuer, Max Decker, Stefan Weiske und Huang Hong für die produktive und kollegiale Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ich danke auch dem restlichen Team der BGS, insbesondere Dirk Schmitt und Lydia Lang, für die Unterstützung bei dem Auf- und Umbau von Teststänten und Messgeräten. Danke auch an Jan und Jan, Can, Matthias und Andreas für die Unterstützung zu CAD Konstruktionen, Teststandverkabelungen und Materialverträglichkeiten. Vielen Dank auch an Andreas Everwand für die flexible Bereitstellung von Messzeiten am XRD und zügige SEM Messungen.

Meiner Frau, Michelle danke ich von ganzem Herzen für die andauernde Unterstützung. Du hast mir immer wieder Zeit geschenkt mich zu erholen, aber auch um Abends noch an der Doktorarbeit arbeiten zu können. Ich danke dir, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast die Doktorarbeit durchzuführen, indem du bereit warst mit mir umzuziehen. Ich danke dir für die Bereitschaft Elternzeit zu nehmen, damit ich weiter arbeiten kann. Ich schätze deine Hilfe und bin so froh um dich und Mia.

Meinen Freunden und Bekannten will ich herzlich danken für das ehrliche Interesse an meiner Arbeit und die vielen schönen Momente die ein wunderbarer Ausgleich zur Arbeit waren. Danke auch an meine Familie. Ohne den guten Rückhalt wäre es gerade in der Corona Zeit sehr schwer geworden, die Nerven zu behalten und sich auf das Vorankommen zu konzentrieren. Danke auch, dass ihr uns die Zeit in der Ferne gegönnt habt.

Alles in allem bin ich mir bewusst, dass unzähligen Personen in meinem Leben dafür zu danken ist, dass ich heute eine Doktorarbeit anfertigen kann. Ich weiß aber auch, dass all das kein Zufall ist, sondern sehe darin Gottes Wirken, weshalb ich mit den folgenden Zeilen schließe:

I will not boast in anything, no gifts, no power, no wisdom;
but I will boast in Jesus Christ, His death and resurection.
Why should I gain from His reward? I can not give an answer,
but this I know with all my heart,
His wounds have paid my ransom.
Titel: How Deep the Father´s Love For Us
©1995 Thankyou Music / kingswaysongs.com

Teil I.

Einleitung

1. Relevanz und thematischer Einstieg

Im Jahr 2021 betrug der Endenergieverbrauch in Deutschland 2407 TW h. Dieser verteilte sich auf die vier Bereiche: Verkehr mit 27.1 % (653 TW h), Industrie mit 29.0 % (699 TW h), Haushalte mit 27.8 % (670 TW h) und Gewerbe, Handel und Dienstleistungen mit 16.0 % (385 TW h) [1]. Der Verkehrssektor bezog mit 92.5 % (605 TW h) den größten Anteil der Endenergie aus Mineralölprodukten, mit 5.03 % (34 TW h) aus Biokraftstoffen, mit 1.9 % (12 TW h) aus Strom und mit 0.27 % (653 TW h) aus Gasen [1].

Parallel dazu stieg das durchschnittliche Fahrzeugalter in Deutschland in den letzten 13 Jahren um 4.2 Jahre. Aktuell liegt das durchschnittliche Fahrzeugalter bei 10.1 Jahren. Damit stieg das Durchschnittsalter der Fahrzeugflotte seit 2010 um ca. 0.2 Jahre pro Jahr. Daher sind nahezu 20 % der PKW 15-29 Jahre alt [2]. Demgegenüber liegt das durchschnittliche Fahrzeugalter der Fahrzeuge in der Europäischen Union (EU) 2020 2.9 Jahre über dem Durchschnittsalter der Fahrzeuge in Deutschland im selben Zeitraum. Die Spannweite der durchschnittlichen Fahrzeugalter ist in den EU-Mitgliedsstaaten sehr groß. Beispielsweise liegt das Fahrzeugalter in Luxemburg bei 6.7 Jahren, während in Litauen im gleichen Zeitraum ein Fahrzeugalter von 17 Jahren durchschnittlich war [3]. Einhergehend mit steigendem Durchschnittsalter der Fahrzeugflotte, steigt seit 2010 die Anzahl an Kraftfahrzeugen auf Deutschlands Straßen stetig an. Dabei machen PKW einen Anteil von ca. 80 % aus [4]. Der Mix aus unterschiedlichen Antriebsarten setzt sich aus Erdgas-, Flüssiggas-, Elektro-, Hybrid-, Diesel- und Benzinmotoren zusammen. In dieser Reihenfolge steigt der Anteil der Antriebstechnologien in der Gesamtflotte an, wobei Benzin mit 31 Millionen Fahrzeugen im Jahr 2022 zwei Drittel der Fahrzeuge als Kraftstoff dient [2]. Für die Benzinmotoren liegt der durchschnittliche Kraftstoffverbrauch über die letzten 10 Jahre nahezu unverändert bei 7.7 l/100km [5]. Bei einer Jahresfahrleistung von $307 \cdot 10^{10}$ km werden daher 19.8 Mt Krafstoff verbraucht. Im Jahr 2022 überstieg der CO_2-Ausstoß des Verkehrssektors die zulässigen Jahresemissionen von 138.8 Mt um ca. 9.2 Mt [6]. Als Folge der wiederholten Überschreitung legte das Verkehrsministerium ein Sofortprogramm vor, um die Emissionen im Verkehrssektor zu reduzieren, das unter anderem vorsieht, E-Fuels bei der Berechnung der Emissionen zu berücksichtigen [7].

Nachdem das deutsche Verkehrsministerium die Entscheidung des Europaparlaments erfolgreich beeinflusste, können ab 2035 neue KFZ mit Verbrennungsmotor weiter zugelassen werden, wenn diese mit sogenannten E-Fuels fahren [8]. Angesichts des steigenden Durchschnittsalters der Fahrzeuge zeigt sich, dass auch in Zukunft ein wesentlicher Anteil der Fahrzeuge Kohlenwasserstoffe als Kraftstoff benötigen wird. Während für Dieselfahrzeuge mittlerweile preiswerte synthetische Kraftstoffalternativen wie HVO (Hydrogenated Vegetable Oil) oder GtL (Gas to Liquid) zur Verfügung stehen, gibt es für benzinbetriebene Fahrzeuge derzeit keine kommerzielle Kraftstoffalternative. Dieser Punkt wird noch deutlicher wenn man berücksichtigt, dass im Jahr 2020 die Bestandsflotte an Fahrzeugen in der EU 290.551.243 Fahrzeuge beträgt, wobei Deutschland den größten Anteil ausmacht [3].

1.1. Ressourcenbedarf von BEV und Verbrennerfahrzeugen

Begründeterweise muss die Frage gestellt werden, ob eine vollkommene Elektrifizierung des Verkehrssektors nicht ohnehin die Verwendung von kohlenstoffbasierten Kraftstoffen überflüssig macht. Hierzu muss berücksichtigt werden, dass Anfang 2022 618.500 reine Batteriefahrzeuge (engl.: battery electric vehicles) (BEV) und etwa 556.000 Hybrid-Fahrzeuge in Deutschland zugelassen waren. Damit hat sich zwar die Zulassungsrate in Deutschland seit 2017 jedes Jahr verdoppelt, jedoch werden immer noch zu geringe Stückzahlen auf dem Markt eingeführt, um die vollkommene Elektrifizierung bis 2045 zu erreichen [9].

Lithium ist eine wesentliche Kernressource für die Elektromobilität, ohne die keine Batterien hergestellt werden können. Die weltweit wirtschaftlich abbaubaren Lithiumressourcen werden auf ca. 53 Mt geschätzt. Die größten Reserven liegen in Argentinien (9.8 Mt) und Bolivien (9 Mt), gefolgt von Chile (8.4 Mt), China (7 Mt), den USA (6.8 Mt) und Australien (5 Mt). Kleinere Vorkommen (<2 Mt) sind in Kanada, dem Kongo, Russland und Serbien vorhanden [10]. Australien förderte 2021 55 000 t Lithium, gefolgt von Chile mit 26 000 t Lithium. Zusammen mit China (14 000 t) haben diese drei Länder 2021 damit 90 % der Jahresproduktion geliefert [11]. Speziell für Argentinien und Bolivien, die weltweit die größten Lithiumvorkommen aufweisen, gilt, dass die Fördermengen noch stark angehoben werden können.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass von der weltweiten Lithiumproduktion im Jahr 2017 nur 37 % auf wiederaufladbare Batterien entfallen. Wichtige andere Anwendungsfelder sind Keramiken (13.4 %), Glaskeramiken (12 %), Schmierstoffe (7.9 %), Polymere und Glas (10.1 %). Selbst bei den wiederaufladbaren Batterien teilt sich dieses Feld auf in die Anwendungen: Batterien für Alltagsgegenstände wie Gartengeräte und Werkzeuge, E-Bikes, Hybrid-Fahrzeuge und stationäre Stromspeicher mit den Akkumulatoren für BEVs [12].

Im Vergleich zu einem Verbrennerfahrzeug sind BEVs ressourcenintensiv, da z.B. neben 9 kg Lithium, 13 kg Cobalt, 40 kg Nickel und 66 kg Graphit benötigt werden, die bei einem Verbrennerfahrzeug nicht benötigt werden. Zusätzlich liegt der Bedarf an Kupfer um 31 kg/Fahrzeug und bei Mangan um 14 kg höher als bei einem Verbrennerfahrzeug [13]. In einer vom TÜV überwachten Studie bewirbt der Volkswagenkonzern die Vorteile des elektrischen Fahrens durch einen reduzierten CO_2-Fußabdruck. Im Vergleich wird der vollelektrische ID.3 mit dem benzin- bzw. dieselbetriebenen Golf 8 im WLTP Fahrzyklus verglichen. Dabei wird deutlich, dass der ID.3 bei heutigem EU-Strommix über die Nutzungsdauer von 200 000 km 27 tCO_2-äquivalent ($CO_{2,eq}$) ausstößt. Die vergleichbaren Diesel-, beziehungsweise Benzinfahrzeuge schneiden mit 30 $tCO_{2,eq}$ und 36 $tCO_{2,eq}$ im direkten Vergleich schlechter ab. Allerdings machen beim ID.3 13.7 $tCO_{2,eq}$ Herstellungsphase inklusive Logistik die Hälfte des CO_2-Budgets aus. Beim Dieselfahrzeug entfallen lediglich 7.1 $tCO_{2,eq}$ und beim Benzinfahrzeug lediglich 6.8 $tCO_{2,eq}$ auf denselben Bereich [14].

Eine sehr große Rolle für die Klimabilanz eines BEV spielt die Stromerzeugung. BEV mit einem Verbrauch von 10 kW/100km können auch dann über den gesamten Lebenszyklus des Fahrzeugs die EU Ziele 2020 einhalten, wenn die Stromerzeugung einen CO_2-Ausstoß von 900 g/kWh ausmacht. BEV mit einem Verbrauch von 20 kW/100km müssen hingegen mit einem Strommix geladen werden, der einen CO_2-Ausstoß von 460 g/kWh nicht überschreitet [15]. Im Jahr 2022 hatte Deutschland einen CO_2-Ausstoß von 473 g/kWh [16]. Aus Abb. 1.1

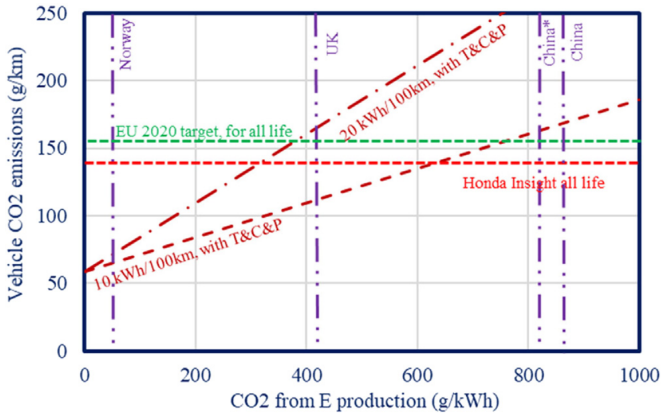


Abbildung 1.1. CO_2 Emissionen pro kilometer über den Fahzeuglebenszyklus in Abhängigkeit des CO_2 Fußabdrucks der Energieerzeugung. Grün dargestellt die EU Ziele 2020. Violett stellt die CO_2 Emissionen pro erzeugter kWh für die Länder Norwegen, Vereinigtes Königreich und China dar. In dunkelrot dargestellt sind die Fahrzeugemissionen der BEV mit den Durchschnittsverbräuchen von 10 kWh/100km und 20 kWh/100km. Entnommen aus [15] ©2021 Elsevier Ltd.

wird ersichtlich, dass BEV in Deutschland nur dann unmittelbar der Reduktion der CO_2 Emissionen dienen, wenn ihr Verbrauch unterhalb von 16 kW/100/km liegt. Angesichts des hohen Ressourcenverbrauchs und des energetischen Aufwands bei der Herstellung von BEV offenbart sich der signifikante Vorteil von Verbrennerfahrzeugen, insbesondere wenn diese mit CO_2-neutralen Kraftstoffen betrieben werden. Dieser Vorteil wird umso deutlicher, wenn man die Fähigkeit zur langfristigen Kraftstofflagerung für Krisenzeiten berücksichtigt, welche bei erneuerbaren Kraftstoffen schon heute gegeben ist.

Auch bei einer hypothetischen vollständigen Dekarbonisierung des Stromsektors bleibt der Energieaufwand für die Produktion von BEV im Vergleich zu äquivalenten Verbrennerfahrzeugen deutlich höher. Dies macht den Weiterbetrieb von Verbrennerfahrzeugen, die mit erneuerbaren oder CO_2-neutralen Kraftstoffen betrieben werden, zu einer attraktiven Option, da hierdurch ein vollständiger Austausch der Fahrzeugflotte entfällt und Ressourcen eingespart werden können.

Darüber hinaus ermöglicht die Beimischung erneuerbarer oder CO_2-neutraler Kraftstoffe zum Ottokraftstoff eine kontinuierliche Reduzierung des CO_2-Fußabdrucks entsprechend der wachsenden Produktionskapazitäten. Hierzu ist jedoch eine Ersetzung des herkömmlichen Benzins durch einen CO_2-neutralen Kraftstoff erforderlich, dessen physikochemische Anforderungen durch die Norm EN228 festgelegt sind [17]. Der Gebrauch solcher Kraftstoffe in Verbrennungsfahrzeugen könnte somit auch in strukturschwachen Regionen - national und international - einen Beitrag zu geringeren Umweltbelastungen bedeuten, verglichen mit der Nutzung von BEV. In diesem Zusammenhang stellt sich Methanol als Basischemikalie besonders vielversprechend heraus.

1.2. Methanol als Basis CO_2-neutraler Kraftstoffe

Methanol dient hier als Grundchemikalie, da es in großtechnischem Maßstab aus CO_2 hergestellt werden kann. Es ist allerdings nicht direkt kompatibel mit der existierenden Fahrzeugflotte, also nicht "Drop-In"fähig, und muss daher in weiteren Prozessschritten zu entsprechend modifizierten Kraftstoffen umgewandelt werden. Ein bedeutendes Pilotprojekt in diesem Bereich ist Haru Oni, das von einem Konsortium aus Porsche, Enel Green Power, ENAP, Siemens Energy, Gasco und ExxonMobil betrieben wird. Das Projekt startete Mitte 2021 in der Region Puntas in Chile und produzierte bereits 2022 130 m^3 E-Fuel. In dem Prozess wird mittels Windturbinen, begünstigt durch die günstige Windlage, elektrolytischer Wasserstoff gewonnen. Dieser wird zusammen mit aus der Atmosphäre gewonnenem CO_2 zu Methanol verarbeitet, das in weiteren Schritten zum gewünschten Kraftstoff umgewandelt wird [18].

Unternehmen wie SunFire und Ineratec setzen auf die Umwandlung von Wasserstoff und CO_2 mittels eines adaptierten Fischer-Tropsch-Prozesses. Dadurch können Fischer-Tropsch-Produkte wie Diesel, Kerosin und Wachse erzeugt werden [19, 20]. Im sogenannten Fischer-Tropsch-Prozess wird Synthesegas, eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, deren Kettenlänge der Schulz-Flory-Verteilung entspricht.

Im Verbundvorhaben C3-Mobility wurde der Methanol-to-Gasoline (MtG)-Prozess der TU-Freiberg eingehend untersucht und einer technoökonomischen Analyse unterzogen [21]. Dieser Prozess ist eine Weiterentwicklung des Exxon Mobil Prozesses und findet bei Temperaturen von 310 bis 370 °C und Drücken von 19 bis 23 bar an einem Zeolite Soncony Mobil (ZSM)-5-Katalysator statt. Dabei wird Methanol in eine benzinähnliche Produktmischung umgesetzt [22]. Der MtG-Prozess der TU Freiberg findet ebenfalls an einem modifizierten ZSM-5-Katalysator statt, allerdings bei Temperaturen von 290 bis 320 °C und Drücken von 4 bis 6 bar. Zudem wird Methanol nach Verdichtung auf den Reaktordruck von 6.5 bar verdampft und direkt am Katalysator in Benzin umgewandelt, ohne zuvor zu Dimethylether (DME) umgesetzt zu werden. Durch den schmalen Temperaturbereich des mit Salzschmelze gekühlten isothermen Reaktors ist es möglich, bei 300 °C Benzin mit geringem Durolgehalt zu produzieren. Ein vollständiger Methanolumsatz macht die Trennung von Wasser und Methanol überflüssig, die bei herkömmlichen Prozessen notwendig ist [23, 24].

Neben den paraffinischen Kraftstoffen, die aus dem MtG- und dem Fischer-Tropsch-Prozess gewonnen werden, existieren weitere verbrennungstechnisch interessante Moleküle, wie zum Beispiel Dimethylether, Polyoxymethylenether ($OME_{3\text{-}5}$) und höhere Alkohole im Bereich von C4-8. Hierbei sind die C4-Alkohole für den Einsatz als Ottokraftstoff vorgesehen, während die C8-Alkohole als Dieselkraftstoffe eingesetzt werden können [25]. Für die Synthese höherer Alkohole hat sich insbesondere die *Guerbet*-Reaktion als besonders kohlenstoffeffizient erwiesen, da hier C-C-Bindungen aufgebaut werden. Allerdings erfordert die Reaktion, dass die Eduktalkohole nach Dehydrierung eine Aldolkondensationsreaktion durchlaufen können. Dies bedeutet, dass Methanol selbst nicht als Reinstoff eingesetzt werden kann, um höhere Alkohole auf dieser Route zu erzeugen. Daher wird in der Literatur meist Ethanol als Edukt zur Herstellung höherer Alkohole verwendet.

1.3. Forschungsbedarf

Die Synthese von höheren Alkoholen wurde aufgrund der oben genannten Gründe häufig mit Ethanol als Ausgangsmaterial durchgeführt. Dies bietet den Vorteil, dass Ethanol entweder aus Methanol hergestellt und weiter umgesetzt werden kann, oder dass Bioethanol als zusätzlicher Rohstoffstrom eingesetzt werden kann. Allerdings führen technoökonomische Analysen zu dem Schluss, dass dadurch sowohl die Well-to-Wheel- als auch die Power-to-Fuel-Wirkungsgrade sinken [21, 26]. Da der Preis für Wasserstoff den größten Anteil am Produktpreis ausmacht, müssen daher besonders effiziente Wege zur Herstellung höherer Alkohole gefunden werden.

Die in dieser Arbeit gewählte Reaktionsroute zielt auf die Synthese von *i*-Butanol (2-Methylpropan-1-ol) ab, da dieses sehr ähnliche Eigenschaften wie 1- und 2-Butanol aufweist [27] und gleichzeitig als Grundchemikalie für die Synthese von Isobuten dient. Isobuten ist wiederum der Ausgangsstoff für die Synthese von tert-Butylmethylether, tert-Butylethylether und Isooctan, die aufgrund ihrer hohen Research-Oktanzahl (ROZ) von 118 zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften der Kraftstoffe eingesetzt werden. Zudem dient es als Ausgangsstoff in der Synthese von Polyisobuten, Butylkautschuk oder wird durch Oxidation zu Methacrolein (Isobutenal) umgesetzt, das selbst weiter zu Methacrylsäure (Isobutensäure) und Methylmethacrylat (Isobutensäuremethylester) verarbeitet wird, deren Jahresproduktion weltweit über 2.2 Mt beträgt [28]. Heutzutage wird *i*-Butanol größtenteils aus Erdölprodukten hergestellt [29]. In der Zukunft wird insbesondere *i*-Butanol, das aus erdölunabhängigen Quellen, insbesondere aus CO_2 und Wasserstoff-basierten Synthesen stammt, an Bedeutung gewinnen.

Wie bereits erwähnt, konzentrieren sich die meisten Untersuchungen auf die Synthese von 1-Butanol aus Ethanol oder auf die Umsetzung von Alkoholen im Bereich von C5-C10 [30]. Bei der Synthese von *i*-Butanol aus Ethanol und Methanol müssen jedoch veränderte Reaktionseigenschaften aufgrund der Bildung von Formaldehyd aus Methanol berücksichtigt werden. Es ist daher einerseits möglich, die Menge und die Quelle des benötigten Ethanols variabel zu wählen, und gleichzeitig kann Methanol direkt in der *Guerbet*-Reaktion eingesetzt werden. Aufgrund dieser Überlegungen ist es unabdingbar, zur Reduzierung der Produktionskosten geeignete Katalysatoren zu entwickeln, die selektiv *i*-Butanol erzeugen.

1.4. Zielsetzung dieser Arbeit

Es ist absehbar, dass Methanol zukünftig in großen Mengen aus CO_2 und Wasserstoff hergestellt wird. Das CO_2 wird durch Abscheidung aus Abgasströmen und aus der Luft gewonnen. Wasserstoff wird durch Elektrolyse von Wasser bereitgestellt, die mit "regenerativërzeugtem Strom betrieben wird. Dieses sogenannte "grüne Methanol"wird als Grundchemikalie einen CO_2-neutralen Kohlenstoffkreislauf ermöglichen und bildet die Ausgangsbasis für die Herstellung von Kraftstoffen. Diese Kraftstoffe müssen CO_2-neutral sein und dem Endverbraucher zur Verfügung gestellt werden, wobei sie kompatibel zur bestehenden Fahrzeugflotte sein müssen. Als Zielmoleküle haben sich höhere Alkohole herauskristallisiert. Aktuell basieren diese allerdings in der Regel auf Erdöl und weisen in der Herstellungskette einen niedrigen Wirkungsgrad auf (sogenannter *Power-to-Fuel*-Wirkungsgrad).

Diese Problemstellung führt zu folgender Forschungsfrage:

Wie können höhere Alkohole ausgehend von Methanol in einem kohlenstoffeffizienten, skalierbaren Prozess hergestellt werden?

Vor allem im Hinblick auf die heterogene Katalyse sind für die Entwicklung von kohlenstoffeffizienten Synthesen die Minimierung der Aktivierungsenergie für die Reaktion selbst zu beachten. Dies führt zu folgenden Fragen:

- Welchen Einfluss hat das Aktivmetall auf die katalytische Aktivität, Katalysatorstabilität und Produktselektivität in der Synthese?
- Können aus diesem Zusammenhang Katalysatoren mit höherer Aktivität abgeleitet werden?

Die Beantwortung dieser Fragen wird anhand verschiedener Aspekte experimentell behandelt und führt direkt zur Gliederung dieser Arbeit, welche sich wie folgt darstellt:

- **Grundlagen und Literatur:** Dieser Teil der Dissertation dient der Erklärung und Einordnung des experimentellen Standes und gliedert sich in zwei wesentliche Themenblöcke.

  Kapitel 2 behandelt die Grundlagen der heterogenen Katalyse, insbesondere das Modell der d-Band-Theorie zur Rationalisierung der Interaktion von Adsorbaten mit Übergangsmetallen. Für die Diskussion ausgewählter bimetallischer Legierungen wird der Leser auf den Anhang verwiesen.

  Die Kapitel 3 und Kapitel 4 behandeln die *Guerbet*-Reaktion und geben einen Überblick über existierende mechanistische Vorstellungen und auftretende Nebenreaktionen. Zudem werden wichtige Vertreter der heterogenen Katalysatoren für die *Guerbet*-Reaktion hervorgehoben.

- **Experimentelle Methoden:** Dieser Abschnitt beschreibt detailliert die experimentellen Vorgehensweisen und listet die verwendeten Chemikalien, die Synthesemethoden für die Katalysatoren, die Verfahren zur Ermittlung der katalytischen Aktivität sowie die eingesetzten Charakterisierungsmethoden auf.

- **Ergebnisse und Diskussion:** In diesem Abschnitt werden die experimentell ermittelten Daten analysiert und interpretiert.

  Kapitel 9 präsentiert die grundlegenden Schritte für die experimentelle Testung der Katalysatoren und beleuchtet die Abhängigkeit der Selektivität der Reaktionsprodukte vom Methanol-zu-Ethanol-Verhältnis.

  Kapitel 10 untersucht den Einfluss des Aktivmetalls auf die katalytische Aktivität, Katalysatorstabilität und Produktselektivität in der Synthese von *i*-Butanol. Hierfür werden monometallische Katalysatoren eingesetzt, deren katalytische Aktivität in Bezug auf das d-Band-Zentrum, den zentralen Deskriptor der d-Band-Theorie, diskutiert wird. Der Katalysator mit der höchsten Aktivität wird auch kinetischen Untersuchungen unterzogen und mögliche Deaktivierungsmechanismen untersucht.

  Kapitel 11 beinhaltet die Frage, ob sich aus den in Kapitel 10 gefundenen Zusammenhängen Katalysatoren ableiten lassen, die eine höhere Aktivität als der Platinkatalysator aufweisen. Dafür wurden bimetallische Katalysatoren hergestellt und ihre Ergebnisse in katalytischen Experimenten mit ihren Charakterisierungsergebnissen in Zusammenhang gesetzt. Der Katalysator mit der höchsten katalytischen Aktivität wird kinetischen Untersuchungen unterzogen. Darüber hinaus wird für diesen Katalysator untersucht, inwiefern das Verhältnis der beiden Metalle und die Beladung einen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben.

  Kapitel 12 fasst die Ergebnisse der vorhergehenden Kapitel zusammen und diskutiert die beiden Katalysatoren, die den kinetischen Untersuchungen unterzogen wurden. Die hergestellten Katalysatoren werden mit Literaturwerten verglichen und die Aussagekraft dieser Experimente für das Feld der heterogenen Katalyse erörtert.

  Kapitel 13 stellt die Gesamtarbeit knapp dar und beantwortet explizit die eingangs gestellten Forschungsfragen auf Basis der vorliegenden Arbeit.

Teil II.

Grundlagen und Literatur

2. Grundlagen der heterogenen Katalyse

Dieses Kapitel bietet einen fundierten Einblick in die grundlegenden Prinzipien der heterogenen Katalyse, wobei der Fokus auf der Bedeutung der atomaren und elektronischen Strukturen der Katalysatoren liegt. Hiermit soll eine solide Basis für das Verständnis der experimentellen Arbeiten und die beobachteten katalytischen Aktivitäten der synthetisierten Materialien geschaffen werden.

Die Erörterung beginnt in Abschnitt 2.1 mit der Darstellung, wie Atomorbitale zur Bandstruktur führen, was essentiell ist, um die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern zu verstehen, die wiederum die katalytischen Eigenschaften beeinflussen.

In Abschnitt 2.2 wird das d-Band Modell, eine zentrale Theorie zur Beschreibung der Wechselwirkungen von Katalysatoren auf atomarer Ebene, eingeführt. Insbesondere wird auf die Rolle von Übergangsmetallen und die Verwendung dieses Modells bei der Synthese bimetallischer Katalysatoren eingegangen.

Abschnitt 2.3 behandelt Umgebungseinflüsse auf das d-Band-Zentrum des Aktivmetalls, da die Lage des d-Band-Zentrums stark durch Ligandeneffekte, also Nachbaratome welche die Elektronendichte am Zentralatom erhöhen oder verringern, beeinflusst wird.

In Abschnitt 2.4 wird das Kapitel um Aspekte erweitert, die über die d-Band-Theorie hinausgehen und somit eine breitere Darstellung der Komplexität und Vielfalt der Mechanismen der heterogenen Katalyse liefern.

Darüber hinaus werden in Abschnitt 2.5 auch die komplexen Wechselwirkungen zwischen Metallen und Trägern angeschnitten, die einen wesentlichen Einfluss auf die Performance und Stabilität von Katalysatoren haben. Die detaillierte Beschreibung unterschiedlicher bimetallischer Legierungen ist in Anhang A zu finden.

2.1. Vom Atomorbital zur Bandstruktur

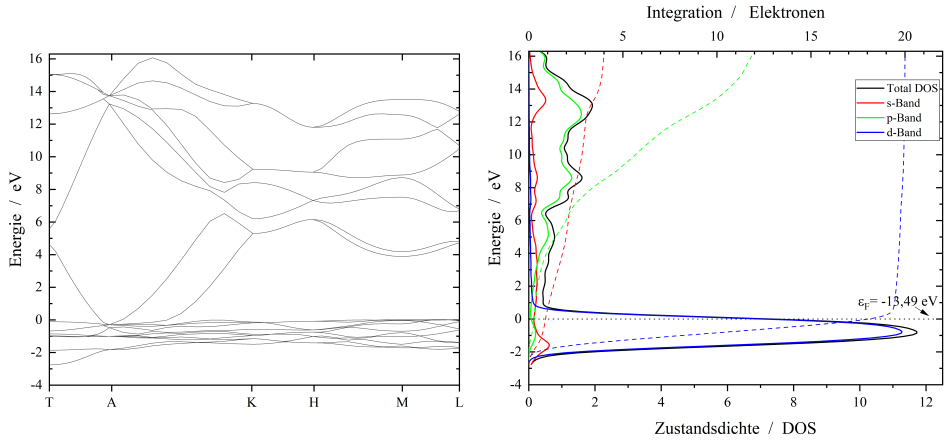
Bei einem isolierten Atom im sphärischen Ligandenfeld befinden sich die d-Orbitale in einem entarteten Zustand. Dies bedeutet, dass sie energetisch äquivalent sind, also keine Aufspaltung der einzelnen Orbitale stattfindet. Die Aufspaltung der Energiezustände in bindende und antibindende Molekülorbitale wird erst durch die Annäherung eines zweiten Atoms bewirkt. Dabei trägt nur die Population der bindenden Zustände zur Molekülbindung bei, während die nichtbindenden Molekülorbitale keinen Beitrag leisten und die antibindenden einen negativen Beitrag zur Molekülbindung besitzen. Die Bindung zwischen den beiden Atomen ist nur dann stabil, wenn der Anteil an Elektronen in den bindenden Molekülorbitalen überwiegt [31, S. 410–435].

Gemäß der *Kristallfeld*-Theorie werden, je nach der Richtung, aus der sich das zweite Atom dem ersten nähert, die Beiträge (Überlappungsintegrale) der entsprechenden Orbitale zur Bindung unterschiedlich groß, und dementsprechend unterschiedlich stark aufgespalten. So ist der Beitrag eines 4s-Orbitals aufgrund seiner Isotropie richtungsunabhängig. Hingegen leisten die d_{zy}, d_{xy} und d_{xz}-Orbitale bei einer Annäherung von Liganden im oktaedrischen Ligandenfeld auf der x-, y- und z-Achse weniger Beitrag als das $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}-Orbital. Im oktaedrischen Ligandenfeld erfolgt die Aufspaltung der d-Orbitale in der Reihenfolge $d_{x^2-y^2} = d_{z^2} >> d_{xy} = d_{xz} = d_{zy}$ [32].

In ausgedehnten Materialien wie Festkörpern entstehen durch die N hinzukommenden Atome N Molekülorbitale pro neuem Atomorbital zusätzlich. Analog zur Aufspaltung der Orbitalenergien werden auch die zusätzlichen Molekülorbitale aufgespalten, während der energetische Abstand beispielsweise der d-Orbitale untereinander immer geringer wird. Bei hinreichend großer Anzahl N erscheinen die diskreten Energieniveaus aufgrund infinitesimaler Energiedifferenzen kontinuierlich und werden graphisch als Blöcke dargestellt und als s-, p-, d-Band bezeichnet. Diese Bänder werden nach der *Hund'schen*-Regel und dem *Pauli*-Prinzip besetzt. Das höchstbesetzte Molekülorbital stellt dabei die *Fermi*-Kante (engl. *Fermi*-Level) dar [31, S. 801–805]. Diese Definition bezieht sich streng genommen nur auf den Fall $T = 0\,\mathrm{K}$.[1]

Für jede andere Temperatur wird die *Fermi*-Kante durch die Besetzung dieses Niveaus mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{2}$ definiert [33, S. 1350–1351]. Daraus folgt, dass die *Fermi*-Kante im einfacheren Fall eines diatomigen Moleküls auch zwischen zwei Grenzorbitalen liegen oder im Fall der Festkörper, in oder zwischen Bändern liegen kann. Die Aufspaltung der Orbitale wird im Bändermodell als Dispersion des Bandes beschrieben und ist analog zur Kristallfeld-Theorie anisotrop. Je höher die energetische Aufspaltung der Atomorbitale durch Linearkombination zu Molekülorbitalen ist, desto höher ist die Dispersion des entsprechenden Bandes im Bändermodell. Hier kommt zusätzlich die Anisotropie der Wechselwirkungen bei ausgedehnten Materialien hinzu und wird über die *Brillouin*-Zone hinweg durch die *Bloch*-Funktionen beschrieben. Folglich ergeben sich hieraus die Bandstrukturen der Festkörper, wie für Nickel in Abb. 2.1a dargestellt. Trägt man die inverse Steigung der einzelnen Bänder gegen die Energie auf, erhält man die Zustandsdichte (engl. Density of States) (DOS) für die gegebenen energetischen Zustände. Vorteilhafterweise wird so eine Summe über die energetischen Zustände des Festkörpers gebildet, die unabhängig von der Raumrichtung ist. Die DOS unterhalb der *Fermi*-Kante geben die Summe der besetzten Molekülorbital (engl.: Molecular Orbital)s (MOs) an [34]. In Abb. 2.1b ergibt sich aus den schwach dispergierten Bändern der d-Orbitale eine hohe DOS, die nahe der *Fermi*-Kante liegt. Dieses d-Band (Summe aller d-Orbitale im Festkörper) stellt somit das HOMO dar und ist entsprechend der Theorie der Grenzorbitale maßgeblich für die Reaktivität mit anderen MO entscheidend [35, 36].

[1] Die Fermi-Kante, oder das Fermi-Level, bezieht sich auf das höchste energetische Niveau, das bei absoluter Nulltemperatur noch von Elektronen besetzt ist. Bei Metallen entspricht dies dem Energielevel des höchstbesetzten Zustands bei $T = 0\,\mathrm{K}$. In Halbleitern und Isolatoren gibt es eine Energielücke (Bandlücke), in der keine Zustände besetzt sind. Das *Fermi*-Level liegt in diesem Fall in der Mitte der Bandlücke. In der Molekülphysik wird das Konzept des Fermi-Levels nicht auf die gleiche Weise verwendet wie in der Festkörperphysik. Stattdessen spricht man häufig vom höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: Highest Occupied Molecular Orbital) (HOMO) und niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (LUMO), die den energetischen Zustand des Moleküls beschreiben.



(a) Bandstruktur von Nickel. Die *Fermi*-Kante wurde als Nullpunkt gesetzt.

(b) PDOS Diagramm für Nickel. Schwarze Linie: PDOS; rote, grüne und blaue Linien: Beiträge der s, p und d-Orbitale. Die gleichfarbigen gestrichelten Linien stellen die Integration über die im entsprechenden Orbital befindlichen Elektronen dar.

Abbildung 2.1. (Abb. 2.1a) Bandstruktur von Nickel über die gesamte *Brillouin*-Zone. (Abb. 2.1b) Das resultierende Diagramm mit Orbital projezierten Zustandsdichten (PDOS)

Folglich ergeben sich für die Reaktivität von Metall und Molekül mehrere Faktoren. Einerseits die Position der *Fermi*-Kante im Metall. Diese bestimmt die Energieniveaus der Grenzorbitale. Die *Fermi*-Kante variiert bei den d-Block-Elementen, wie in Abb. 2.2 dargestellt. Trägt man die Energien der berechneten elektronischen Parameter für die 3d-Übergangsmetalle auf, wird deutlich, dass die *Fermi*-Kante keineswegs konstant ist, sondern von Titan bis α-Mangan ansteigt und zu Nickel hin abgesenkt wird. Die Dispersion des d-Bands (d_{max} und d_{min}) nimmt entlang der Periode ab. Das folgt aus der schlechteren Abschirmung der Kernladung durch die Elektronen, weshalb die Austrittsarbeit bei den Metallen ansteigt und zu einem fokussierteren d-Band führt [34]. Zwischen den selbst berechneten Werten und den von Hoffmann vorgestellten Trends liegt allerdings ein deutlicher Unterschied bei Kupfer vor. Bei Hoffmann nimmt der Wert für ϵ_F einschließlich für Kupfer ab [34, S. 65]. In Abb. 2.2 wird jedoch aus der Berechnung ein anderes Ergebnis gefunden.

2.2. Das d-Band Modell

Ein weiterer wesentlicher Faktor für die Reaktivität zwischen Molekül und Metall ist die Lage des d-Bands im Verhältnis zur *Fermi*-Kante, welche im sogenannten d-Band-Modell beschrieben wird. Dieses Modell wurde im Wesentlichen von Hammer und Nørskov entwickelt [37, 38, 39, 40]. Es besagt, dass die Stärke der Wechselwirkung, und somit die Fähigkeit zur Ausbildung neuer chemischer Bindungen, direkt proportional zum Überlappungsintegral

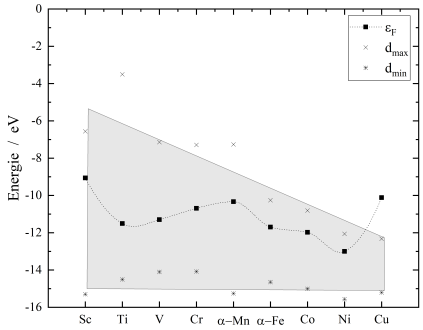


Abbildung 2.2. Die *Fermi*-Kante ϵ_F wurde für die Übergangsmetalle der ersten Periode des d-Blocks berechnet. Das Polygon deutet die Dispersion des d-Bandes an, während die berechneten Werte als Kreuze dargestellt werden. In Anlehnung an R. Hoffmann [34]

der Grenzorbitale ist. Das Überlappungsintegral wird mittels Gleichung (2.1) berechnet.

$$S_{\mu v} = \int \Phi_\mu^*(\overrightarrow{r})\Phi_v(\overrightarrow{r})\, d\overrightarrow{r} = \langle \Phi_\mu | \, | \Phi_v \rangle \tag{2.1}$$

In der Gleichung bezeichnen die griechischen Buchstaben μ und v zwei verschiedene Zustände (oder Orbitale) des quantenmechanischen Systems. $\Phi_\mu^*(\overrightarrow{r})$ und $\Phi_v(\overrightarrow{r})$ sind die komplexkonjugierte Wellenfunktion für den Zustand μ und die Wellenfunktion für den Zustand v jeweils, wobei $\overrightarrow{r}$ der Positionsvektor ist. Das Integral über den gesamten Raum (dargestellt durch das Integralzeichen und das Differential $d\overrightarrow{r}$) von dem Produkt dieser beiden Wellenfunktionen ergibt das Überlappungsintegral $S_{\mu v}$. Die rechte Seite der Gleichung drückt dasselbe Überlappungsintegral in der Bra-Ket-Notation (auch bekannt als Dirac-Notation) aus. Hier steht $\langle \Phi_\mu |$ für den Zustand μ in der dualen (Bra-) Darstellung und $| \Phi_v \rangle$ für den Zustand v in der Vektor (Ket-) Darstellung. Das innere Produkt (auch Skalarprodukt genannt) dieser beiden Zustände entspricht dem Überlappungsintegral.

Gemäß dem Isolobalprinzip bilden die Energieniveaus der Grenzorbitale eine starke Bindung aus, wenn die Ausgangsniveaus und die Geometrie der Grenzorbitale ähnlich sind [36, 35]. Im Kontext von heterogenen Katalysatoren erfolgt eine chemische Reaktion an der Oberfläche des Katalysators. Bei Metallkatalysatoren spielen die metallischen Oberflächen eine entscheidende Rolle bei der Bildung neuer Bindungen und dem Lösen bestehender Bindungen. Die Stabilität der Übergangszustände hängt dabei von der Bindungsenergie der Intermediate mit der Metalloberfläche ab. Nilsson et al. stellten die d-Band-Theorie am Beispiel der Ammoniaksynthese mithilfe von Nickel (100) und Cu (100) Oberflächen dar, die mit einer halben Monolage Stickstoff bedeckt waren [37]. Die Bindungsstärke von Stickstoff auf der Metalloberfläche wird hauptsächlich durch die Position des d-Band Zentrums in Relation zur Fermi-Kante bestimmt. Das d-Band von Nickel befindet sich bei höheren Energien (größere ϵ_d-Werte), während das d-Band von Kupfer bei niedrigeren Energien (geringere ϵ_d-Werte) liegt. Wechselwirkungen des Stickstoff 2p-Orbitals mit delokalisierten Elektronen können als Wechselwirkungen zwischen dem s-Band und dem 2p-Orbital betrachtet werden und führen zu

einem dispergierten s-Band. Die daraus resultierenden Zustandsdichten tragen zwar zu einem großen Anteil zur Bindung bei, sind bei den d-Metallen jedoch sehr ähnlich und erklären daher nicht die unterschiedlichen Bindungsstärken entlang der Periode. Die Position des d-Bandes entspricht eher lokalisierten Elektronen und führt zu lokalisierten Zustandsdichten, die analog zur MO-Theorie in bindende und antibindende Zustände aufgespalten werden. Die Besetzung dieser Zustände im Metall erfolgt gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung, die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Zustand mit einer gegebenen Energie E bei einer bestimmten Temperatur T besetzt ist [31].

$$W(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \tag{2.2}$$

Hierbei ist $W(E)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit, μ das chemische Potential, E die Energie für den Teilchenzustand und das Produkt aus der *Boltzmann*-Konstante k_B und der Temperatur T die thermische Energie [31].

In einem Metall mit einem d-Band, das nahe an der *Fermi*-Kante liegt, werden daher die antibindenden höher liegenden Zustände mit geringerer Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Die Bindung zwischen der Nickel(100)-Oberfläche und dem Stickstoffatom wird von diesen nicht geschwächt. Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Röntgenemissionsspektroskopie (XES) konnte Nilsson et al. zeigen, dass im Fall des auf Nickel(100) adsorbierten N-Atoms lediglich die bindenden Zustände des $2p_z$- und $2p_{xy}$-Orbitals unterhalb der *Fermi*-Kante liegen, während die unbesetzten antibindenden Zustände als starkes Signal in der XAS mit negativen Bindungsenergien gefunden wurden [37]. Für die Messungen von Stickstoff auf Cu(100) zeigte sich ein anderes Bild. Hier wurden im XES zwei starke Peaks gemessen, während die XAS-Messungen keine Peaks aufwiesen. Da mittels XES und XAS besetzte und unbesetzte Zustände gemessen werden, lässt sich aus diesen Messungen schließen, dass im Fall von Nickel die antibindenden Zustände nicht besetzt sind und daher als ein Peak im XAS auftauchen, während dies für Kupfer nicht der Fall ist. Hier liegt die Energie des d-Band Zentrums niedriger als beim Nickel und führt bei der Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände dazu, dass die antibindenden Zustände unterhalb der *Fermi*-Kante liegen und besetzt werden. Dies führt zu einer Schwächung der Bindung zwischen Stickstoff und der Kupfer(100)-Oberfläche. Durch die höhere Energie des Ni-d-Bands liegen die antibindenden Zustände oberhalb der *Fermi*-Kante und werden nicht besetzt. Den Autoren zufolge erklärt dieser Zusammenhang die schwächere dissoziative Adsorptionsenergie von Stickstoff auf Kupfer im Vergleich zu Nickel. Diese Erkenntnis trifft auch auf die dissoziativen Adsorptionsenergien von Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid auf den Metallen Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer zu. Bei allen steigt die dissoziative Adsorptionsenergie mit sinkenden d-Band Zentren an [37]. Ruban et al. beschreibt drei wesentliche Einflussfaktoren für die Ausbildung von Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkungen. Die Energie des d-Band Zentrums ϵ_d, den Füllungsgrad des d-Bands f_d und das Wechselwirkungsmatrixelement V_{ad} der Zustände des Adsorbates und der Metall d-Zustände. Die Dispersion und die Form des d-Bands haben nur geringen Einfluss. Bei schwachen Wechselwirkungen ist das Matrixelement sehr viel kleiner als der Betrag der energetischen Differenz der Zustände des Adsorbates ϵ_a und der Zustände des d-Metalls ϵ_d , bei jeweiligem Füllungsgrad (f_a, f_d), also $|V_{ad}| << |\epsilon_d - \epsilon_a|$, und erlaubt die Formulierung von Gleichung (2.3) [41].

$$E_{d-hyb} = -C(f_a, f_d)\frac{V_{ad}^2}{|\epsilon_d - \epsilon_a|} + \alpha V_{ad}^2 \tag{2.3}$$

Der erste Term beschreibt die attraktive Wechselwirkungsenergie, wenn das antibindende Orbital leer oder teilweise gefüllt ist. Der zweite Term beschreibt die repulsiven Wechselwirkungen. Für die Chemisorptionsenergie von CO auf den (111)-Oberflächen von Pt, Cu und Au kann ein nahezu linearer Zusammenhang so erklärt werden [41]. Dass dieser Zusammenhang mittlerweile unter anderem für N_2, CO, O_2, H_2, NO, CH_4 und Ethylen als Adsorbaten auf den d-Metallen gefunden wurde, zeigt die allgemeine Gültigkeit der d-Band Theorie [37, 42, 38].

2.3. Der Einfluss der Umgebung auf das d-Band-Zentrum des Aktivmetalls

Die durch die Interaktion von Metallen mit Molekülfragmenten resultierenden Orbitalwechselwirkungen sind ebenfalls zu berücksichtigen, wenn ein Metallatom mit seiner unmittelbaren chemischen Umgebung interagiert. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn Legierungen in bimetallischen Katalysatoren vorliegen. Ruban *et al.* haben daher die Verschiebungen der d-Band-Zentren für unrelaxierte pseudomorphe Oberflächen und Oberflächen mit einem Atomprozent Dotiermetall für die d_6- bis d_{10}-Metalle unter Verwendung der Linear muffin-tin orbitals Methode (LMTO)- und Atomic spheres approximation (ASA)-Methoden berechnet.

Die Änderung des d-Band-Zentrums ($\delta\epsilon_d$) des Oberflächenmetalls für den Fall, dass eine Monolage Metall auf einem zweiten Metall aufgebracht wird oder ein Austausch einzelner Oberflächenatome gegen ein Dotiermetall stattfindet, wird durch Gleichung (2.4) beschrieben [41].

$$\delta\epsilon_d = -\frac{1}{\nu s_0}\frac{d\epsilon_d}{d\ln s}\frac{\delta\bar{n}}{n_0} \tag{2.4}$$

Der Term $\frac{d\epsilon_d}{d\ln s}$ beschreibt den Einfluss des *Wigner-Seitz*-Radius s auf das d-Band-Zentrum ϵ_d. Der *Wigner-Seitz*-Radius wird für ein neutrales Atom in einem perfekten Festkörper berechnet und setzt sich aus dem Volumen zusammen, das für die Summe der Elektronen benötigt wird, wenn diese als freie Elektronen betrachtet werden. Da der Radius im Inneren dieses Festkörpers ermittelt wird, ist er durch die Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen im Inneren des Festkörpers kleiner, während er an der Oberfläche des Metalls aufgrund fehlender Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen größer ist. Folglich liegt das d-Band-Zentrum bei Oberflächenatomen höher als im Inneren des Materials [41]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Position eines Atoms in einem Metall oder einer Legierung seine elektronischen Eigenschaften beeinflusst und daher sein ϵ_d davon abhängt.

Ruban *et al.* [41] berechneten für die Kombinationen der Übergangsmetalle aus den Gruppen 8 bis 11 die d-Band-Zentren für Monolagen des Fremdmetalls auf einem Wirtsmetall sowie die d-Band-Zentren bei einprozentiger Oberflächendotierung. Generell lässt sich ableiten, dass der Wert (die Position) für das d-Band-Zentrum ϵ_d ansteigt, wenn ein Element mit geringerer Ordnungszahl als Monolage auf ein Element höherer Ordnungszahl aufgebracht oder in die Oberfläche pseudomorph dotiert (d.h. Austausch eines Metallatoms gegen ein Fremdatom) wird. Der inverse Effekt tritt auf, wenn ein größeres Metallatom auf die Oberfläche eines Elements mit kleinerem *Wigner-Seitz*-Radius aufgebracht wird. Dies gilt jedoch nur für den

Fall, dass die d-Orbitale mindestens bis zur Hälfte gefüllt sind. Für frühe Übergangsmetalle, deren d-Orbitale weniger als halb gefüllt sind, trifft jeweils die gegenteilige Aussage zu [41].

Um Furfural selektiv zu Tetrahydrofurfurylalkohol zu hydrieren, untersuchten Tang *et al.* Nickel-Kupfer-Legierungen auf Kohlenstoff. Sie stellten diese durch die Pyrolyse eines Kupfer- und Nickel-haltigen Metallorganische Gerüstverbindung (engl.: metal-organic framework) (MOF) her. Durch die Einstellung des Cu/Ni-Verhältnisses konnten sie unterschiedlich hoch dotierte Nickellegierungen herstellen. Die XPS-Messungen der Nickel- und Kupfer-Bindungsenergien der 2p-Elektronen des Ni_3Cu/C-Katalysators zeigen im Vergleich mit den Ni/C bzw. Cu/C eine leichte Erniedrigung der Bindungsenergien (0.29 eV bzw. 0.27 eV). Die Autoren führen das auf die elektronischen Einflüsse durch die Legierung zurück. Aus den theoretischen Berechnungen der Ni_3Cu (111)-Oberfläche ergibt sich für die DOS ebenfalls ein um 0.16 eV erniedrigtes d-Band-Zentrum. Mittels theoretischen Berechnungen und FT-IR-Untersuchungen konnte verifiziert werden, dass das Furfural auf der Nickel-Oberfläche eine parallele Anordnung zur Oberfläche annimmt und auf der Ni_3Cu (111)-Oberfläche senkrecht zur Oberfläche steht. Die Autoren schließen daraus, dass dies für die höhere Selektivität der Hydrierung zu Tetrahydrofurfurylalkohol anstatt 2-Methyltetrahydrofuran oder 2-Methylfuran ausschlaggebend ist. Zudem nehmen sie an, dass die Desorptionsenergie des auf der Oberfläche dissoziierten Wasserstoffs durch die Reduktion des d-Band-Zentrums gegenüber der reinen Nickeloberfläche erleichtert ist [43].

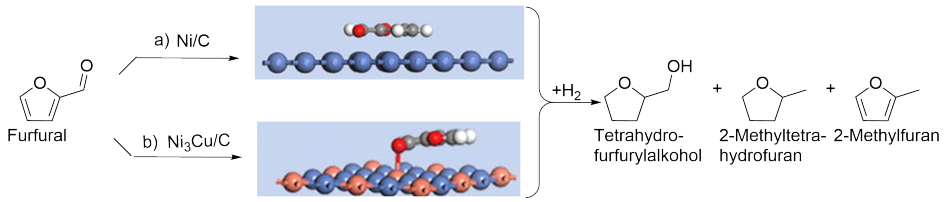


Abbildung 2.3. Energetisch günstigste Bindungsgeometrien von Furfural: a) parallele Adsorptionsgeometrie auf der Nickeloberfläche b) leicht gekippte Adsorptionsgeometrie auf der Ni_3Cu-Oberfläche. Adaptiert aus [43] mit Genehmigung von Elsevier.

Die Hydrierung von Furfural zu Tetrahydrofurfurylalkohol ist eine sehr komplexe Oberflächenreaktion, die verschiedene Oberflächenspezies durchläuft. Daher ist der Einfluss der reinen Desorptionsenergie für Wasserstoff nur schwer quantifizierbar. Da die Dotierung der Oberfläche auch eine Änderung der Vorzugsrichtung des Adsorbats bewirkt, kann eine Aussage über die Wasserstoffdesorption nicht unabhängig getroffen werden.

Furukawa *et al.* [44] beabsichtigen, zusätzlich zu den theoretischen Methoden, einen klaren experimentellen Beweis für die d-Band-Theorie zu liefern und untersuchen daher mittels der dissoziativen Isomerisierung von Wasserstoff die Reaktionskinetiken der Isomerisierungsreaktion von Wasserstoff und Deuterium auf Nickellegierungen. Dabei erhielten sie eine klare Evidenz für den starken Einfluss des d-Band-Zentrums auf die Aktivierungsenergie des Wasserstoff-Deuterium-Gleichgewichts. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen der Valenzbandelektronen für die intermetallischen Verbindungen Ni, Ni_3Sn, Ni_3Nb, Ni_3Ge, Ni_3Ta, Ni_3Ti zeigen die Verschiebung des d-Band-Zentrums zu höheren Bindungsenergien von Nickel zu Ni_3Ti. Unabhängig davon ermittelten sie die Aktivierungsenergie für die Legierungen in der katalytischen Isomerisierung von Wasserstoff. Ansteigende d-Band-Zentren korrelieren direkt

proportional mit steigenden Aktivierungsenergien. Diese Ergebnisse lassen sich sehr gut mit der d-Band-Theorie erklären. Sie konnten allerdings auch klar zeigen, dass die Raumgruppe in der die Legierung kristallisiert, die Dispersion des d-Bands und die spezifische Oberfläche der Legierung keinen Einfluss auf die Aktivierungsenergie haben.

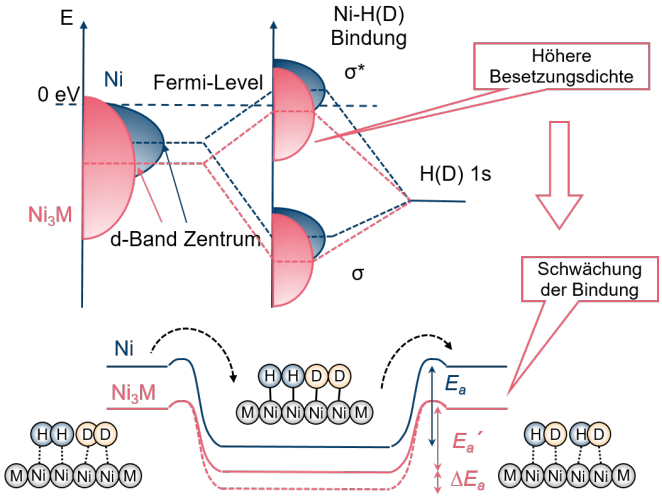


Abbildung 2.4. Darstellung des Energiediagramms für die DOS von Nickel und den intermetallischen Verbindungen nach Wechselwirkung mit dem Wasserstoff(Deuterium)-Atom und der daraus resultierenden Reduktion der Aktivierungsenergie für die dissoziative Isomerisierung von Wasserstoff. Reproduziert aus [44] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Abb. 2.4 zeigt den Erklärungsansatz, den Furukawa *et al.* [44] verfolgen, um die Ergebnisse zu rationalisieren. Wie bereits in Abschnitt 2.1 dargestellt, ergeben sich aus der Wechselwirkung des Nickel-d-Bands mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffs antibindende (σ^*) und bindende (σ) Zustände. Da das d-Band des Nickels nahe an der Fermi-Kante liegt, liegen die σ^*-Zustände oberhalb der Fermi-Kante und werden nach Gleichung (2.2) mit geringer Wahrscheinlichkeit besetzt. Daraus resultiert eine starke bindende Wechselwirkung des Wasserstoffs mit der Nickeloberfläche, da die σ-Zustände vollständig besetzt werden. Folglich sind die dissoziativen Adsorptionsenthalpien für den Wasserstoff auf Nickel hoch und die Aktivierungsenergie für die Desorption entsprechend groß.

Bei Verwendung intermetallischer Verbindungen wie z.B. Ni_3Ti weitet sich das d-Band aus, und das d-Band-Zentrum ϵ_d liegt tiefer. Dementsprechend werden die σ^*- und σ-Zustände durch Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Wasserstoff ebenfalls diffuser und tiefer liegend. Dies führt dazu, dass die σ^*-Zustände nun zu einem größeren Anteil besetzt werden als für reines Nickel und die Bindung zwischen der Oberfläche und Wasserstoff geschwächt wird, was eine geringere Aktivierungsenergie für den Desorptionsschritt bedeutet. Die Reaktion sollte daher auf dieser Oberfläche eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur erzielen. Das ist jedoch nicht der Fall. Die Autoren beobachten für alle intermetallischen Verbindungen eine gegenüber Nickel reduzierte Reaktionsrate r und erklären diese durch zwei

Effekte, die die Reaktionsrate beeinflussen können: Einerseits die Anzahl der exponierten Nickelatome und andererseits die Anzahl von Ni–Ni-Paaren. Durch die Beimischung der Legierungskomponente reduziert sich die Anzahl der Nickelatome auf der Oberfläche in CO-Chemisorptionsexperimenten um 26 bis 48 %. Gleichzeitig reduziert sich in Abhängigkeit der Kristallebene die Anzahl von Ni–Ni-Paaren, auf denen die Wasserstoffdissoziation stattfinden kann [44].

Unter Berücksichtigung der präsentierten Ergebnisse aus exemplarischen Untersuchungen lässt sich feststellen, dass die d-Band-Theorie dazu genutzt werden kann, um die Hydrierungsreaktion von Furfural auf der Ni_3Cu (111)-Oberfläche mithilfe einer tieferen Lage des d-Band-Zentrums zu erklären. Gleichzeitig wird jedoch auch deutlich, dass die d-Band-Theorie nicht zwangsläufig die kinetischen Verhältnisse korrekt beschreibt, da sich die Adsorptionsposition und -geometrie durch die Dotierung ändern können. Im Folgenden werden daher Grenzen in der Anwendung der d-Band-Theorie für die Katalysatorentwicklung dargestellt.

2.4. Jenseits der d-Band-Theorie

Gemäß dem *Sabatier*-Prinzip geht eine hohe Oberflächenbelegung mit einer starken Bindung der Übergangszustände einher (sogenannte Skalierungsbeziehung). Eine erhöhte Desorptionsenergie reduziert allerdings die Anzahl der freien Reaktionszentren und somit die Reaktionsgeschwindigkeit. Wird die TOF gegen die dissoziative Adsorptionsenergie aufgetragen, ergibt sich eine Vulkan-Kurve (engl.: Volcano-Plot), die ein theoretisches Maximum definiert. Dieses Maximum repräsentiert den optimalen Kompromiss zwischen Aktivierung durch starke Adsorption und Reaktionsgeschwindigkeit [45]. Dieser Zusammenhang ist eng mit dem d-Band-Zentrum verknüpft, wie bereits dargelegt wurde.

Wie jedoch schon bei der Hydrierung von Furfural gezeigt wurde, kann die Geometrie der auf der Oberfläche adsorbierten Spezies abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung variieren [43]. Zudem kann die d-Band-Theorie die Kinetik nicht immer korrekt vorhersagen, wie die Beobachtungen beim katalytischen Isotopenaustausch nahelegen [44]. Während ein aus XPS- oder DOS-Daten ermitteltes d-Band-Zentrum einen globalen Effekt über die gesamte Legierung suggeriert, bleibt die Frage offen, wie weitreichend die tatsächlichen Auswirkungen der Dotierung sind. Experimente von Tang *et al.* und anderen Arbeiten haben gezeigt, dass Moleküle als Reaktanden eher eine subatomar auflösende Sonde für elektrische Oberflächeneffekte darstellen und somit sensibel auf lokale elektronische Veränderungen reagieren [43, 46, 47, 48, 49].

Cheng *et al.* [50] untersuchen das Zusammenspiel verschiedener Phasen für die chemische Aktivität in der heterogenen Katalyse und entwickeln ein Modell, das auf drei wesentlichen Erkenntnissen in der heterogenen Katalyse beruht. Zunächst ist der Zusammenhang zwischen chemischer Aktivität (TOF) und der Chemisorptionsenergie zentraler Oberflächenspezies zu nennen, der die klassischen zweidimensionalen Vulkan-Kurven ergibt. Wie bereits ausführlich beschrieben, spielt das d-Band-Zentrum dabei eine zentrale Rolle. Eine weitere wichtige Erkenntnis stellt der lineare Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie für die Dissoziation und der Enthalpieänderung der dissoziativen Adsorption dar, bekannt als das Brönsted-Evans-Polanyi (BEP)-Prinzip. Drittens bauen sie auf der Erkenntnis früherer Studien auf, dass Elementarschritte von Oberflächenreaktionen durch einen hypothetischen

Schritt approximiert werden können und die Aktivierungsenergie für diesen Schritt eine lineare Funktion der gesamten Reaktionsenergie ΔH ist.

Diese Annahmen erlauben es, die komplexe Oberflächenreaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff auf die drei folgenden hypothetischen Elementarschritte zu reduzieren.

$$\mathrm{CO(g)} \longrightarrow \mathrm{C(ads)} + \mathrm{O(ads)} \tag{2.5}$$

$$\mathrm{C(ads)} + 2\,\mathrm{H_2(g)} \longrightarrow \mathrm{CH_4} \tag{2.6}$$

$$\mathrm{O(ads)} + \mathrm{H_2(g)} \longrightarrow \mathrm{H_2O(g)} \tag{2.7}$$

Die entsprechenden Energiediagramme für diese Prozesse sind in Abb. 2.5 dargestellt. Für die drei Hauptreaktionen können die Enthalpieänderungen und Aktivierungsbarrieren anhand der Chemisorptionsenergien berechnet werden, woraus die TOF abgeleitet werden kann. Aus den Chemisorptionsenergien für C und O ergibt sich zusammen mit der TOF ein 3-D-Vulkan-Plot, der in Abb. 2.5 in den unteren Grafiken dargestellt ist.

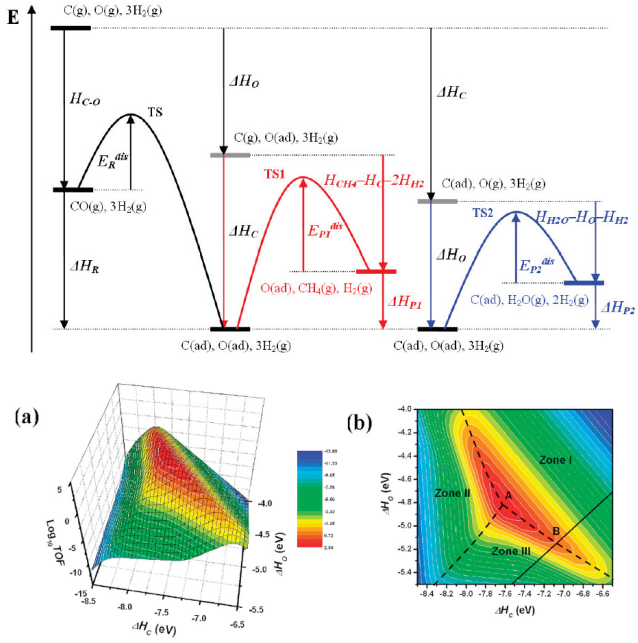


Abbildung 2.5. Das obere Diagramm stellt das Energiediagramm für die CO-Hydrierung mit den drei Schlüsselschritten dar. Die hypothetischen Elementarschritte der CO-Dissoziation, Hydrierung von adsorbiertem Kohlenstoff und der Hydrierung von adsorbiertem Sauerstoff sind in Schwarz, Rot und Blau dargestellt. Im unteren Teil sind der resultierende 3-D-Vulkan-Plot (a) für die dissoziative Chemisorptionsenergie von Sauerstoff und Kohlenstoff gegen die berechnete TOF sowie der Kontourplot (b) abgebildet. Adaptiert mit Genehmigung von [50] Copyright 2008, American Chemical Society

Dieser Vulkan-Plot wird von den Autoren in drei Bereiche eingeteilt. In Zone I) ist die Chemisorption von C und O schwach, woraus sie schließen, dass die CO-Dissoziation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt. In Zone II) ist die O-Chemisorption schwach und die C-Chemisorption stark. In der verbleibenden Zone III) gilt der umgekehrte Fall. Jeweils die stärker gebundene Spezies stellt in der Teilreaktion den limitierenden Faktor für die gesamte TOF der Reaktion dar. Punkt A würde somit das globale Maximum der TOF repräsentieren, während Punkt B das lokale Maximum darstellt, das von Nørskov *et al.* [45] gefunden wurde.

Die Autoren folgern, dass monometallische Katalysatoren und homogene Legierungen durch Skalierungseffekte limitiert sind, da es nicht möglich ist, die Chemisorptionsenergien einzelner Fragmente unabhängig zu variieren. Auch der Ansatz, das d-Band-Zentrum zu variieren, hebt Skalierungseffekte nicht auf. Unter Umständen könnte dies dazu führen, dass lokale Maxima als globale Maxima interpretiert werden, wenn die Berechnungen limitierende Skalierungseffekte nicht ausreichend berücksichtigen. Cheng *et al.* vermuten daher, dass insbesondere chemische Reaktionen von unterschiedlichen Phasen profitieren könnten, wenn Teilreaktionen mit unterschiedlichen Adsorbaten an verschiedenen Positionen stattfinden können. Dies würde ermöglichen, dass Chemisorptionsenergien für die Adsorbate unabhängig variiert werden. Daher spielen verschiedene Phasen in einem Katalysator eine wichtige Rolle, insbesondere bei Reaktionen, bei denen verschiedene Schlüsseladsorbate beteiligt sind [50].

Nwaokorie *et al.* zeigen, dass das Aufbrechen dieser Skalierungsbeziehungen einen Ansatz bietet, um aktivere Katalysatoren zu entwickeln [49]. Die Autoren führen an, dass vorhergehende Arbeiten bereits gezeigt haben, dass Skalierungsbeziehungen durch Wasserstoff-Spillover [48], Strain-Effekte [46] und externe Felder [51] aufgelöst werden können.

Nwaokorie *et al.* fokussieren sich auf die Untersuchung von multimetallischen Oberflächen für die Methan-Reformierung als Testreaktion. Für die theoretischen Berechnungen werden unter anderem das d-Band-Zentrum ϵ_d, die Anzahl der p-Elektronen n_p, das Matrixelement für Adsorbat und Metall d-Zustände V_{ad}^2, die idealisierte Besetzung des d-Bands f_d, sowie einige Faktoren zur Beschreibung der chemischen Umgebung verwendet. So zum Beispiel die d-Band-Besetzung des Nachbaratoms $f_{d,n}$ und p-d-Orbital-Wechselwirkungen zu den Nachbaratomen V_{pd}.

Da keine DFT-Berechnungen notwendig sind, können Adsorptionsenergien in unter einer Sekunde berechnet werden.

Aus 2612 Kombinationen für ein-, zwei- und dreiatomige Cluster auf nahezu allen Übergangsmetallen wurden diejenigen in der Methan-Reformierung untersucht, die eine starke CH_3-Adsorptionsenergie besitzen, bei gleichzeitig geringer Kohlenstoff-Adsorptionsenergie. Während späte Übergangsmetalle der Skalierungsbeziehung folgen, fallen frühe Übergangsmetalle durch die Fähigkeit auf, CH_3 selektiv mittels agostischer Wechselwirkungen zu stabilisieren. Speziell die sogenannten Single Atom Alloy (SAA)-Katalysatoren Ti_1Cu, Ti_1Ag und V_1Cu weisen eine höhere Adsorptionsenergie für CH_3 und geringere Adsorptionsenergie für C als Ruthenium auf, das in dieser Reaktion als Benchmark gilt. Da Kohlenstoff aufgrund seiner Bindungsverhältnisse an mehrere Atome gebunden ist, tendiert es dazu, in die Zwischenräume ("hollow sites") zu koordinieren, während CH_3 auf ein Atom in "on top"-Geometrie koordiniert. Auf einer reinen Pt- oder Ru-Oberfläche sind Kohlenstoff und CH_3 jeweils an Pt oder Ru gebunden. Dadurch wird bei stärkerer Adsorption des Methyls auch Kohlenstoff

stärker gebunden. Im Gegensatz dazu sind bei den multimetallischen Materialien unterschiedliche Bindungsstellen vorhanden. Im Fall von V_1Cu ist das Methylfragment auf dem reaktiveren Vanadiumatom "on top" koordiniert. Durch agostische Wechselwirkungen kann es weiter stabilisiert werden, was sich durch eine nichtzentrische Koordination sowie veränderte C-H-Bindungslängen ausdrückt. Das Kohlenstoffatom hingegen koordiniert in die Zwischenräume und geht mit Kupfer und Vanadium unterschiedlich starke Bindungen ein. Durch die verminderte Bindungsstärke mit Kupfer wird daher eine höhere Verkokungsresistenz des Katalysators erwartet. Detaillierte DFT-Berechnungen der TOF der Katalysatoren in der Methan-Reformierung zeigen, dass die SAA-Katalysatoren nicht den Skalierungsbeziehungen folgen, sondern Ruthenium als optimalen Katalysator um den Faktor 30-80 übertreffen können [49].

Während einige Arbeiten darauf abzielen, das d-Band-Zentrum und die dazugehörigen Parameter mit höherer Genauigkeit vorherzusagen, ist durch die vorgestellten Untersuchungen deutlich geworden, dass das d-Band-Zentrum ein grundlegender Deskriptor für eine erste Abschätzung der Reaktivität sein kann [38, 45, 52, 53]. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Aktivität eines Materials von einer intelligenten Kombination verschiedener Materialien stark profitieren kann, insbesondere wenn es sich um Reaktionen handelt, die über verschiedene Adsorbat-Spezies ablaufen [50, 49, 48, 46, 51, 53, 47, 54]. Besonders hervorzuheben ist dabei das Modell von Montemore *et al.*, das eine Berechnung der Chemisorptionsenergien für C, N, O, OH, H, S, K und F auf 10^7 Reaktionszentren auf 10^6 unterschiedlichen Oberflächen für die Kombinationen nahezu aller Übergangsmetalle zulässt. Da das Modell ohne Dichtefunktional Theorie (DFT)-Berechnungen auskommt, können diese schnell durchgeführt werden und es erlaubt dennoch die physikalische Interpretation der Daten, da strukturelle Faktoren, physikalische Modelle und datengetriebene Methoden kombiniert werden. Die Autoren demonstrieren mit der Anwendung des Modells auf sieben unterschiedliche Reaktionen dessen breite Anwendbarkeit [55].

In Zukunft sind weitere Verfeinerungen und Generalisierungen ähnlicher Modelle zu erwarten, da sie ein effizientes und schnelles Screening einer Vielzahl von unterschiedlichsten Oberflächen und Oberflächenpositionen ermöglichen. Mit dem zunehmenden Verständnis für bimetallische Systeme rücken Trägereinflüsse sowie tri- und multimetallische und metalloxidische Materialkombinationen in den Fokus der Untersuchungen.

2.5. Metall-Träger-Wechselwirkungen

Die Interaktion zwischen Träger und Metall stellt einen wichtigen Aspekt der heterogenen Katalyse dar, da sie für Prozesse wie Sinterung, Agglomeration, Aktivierung und Deaktivierung verantwortlich ist. Mithilfe der Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) können Wechselwirkungen zwischen Metallatomen unterschiedlicher Oxidationsstufen und dem Trägermaterial untersucht werden. Insbesondere bei Kupferkatalysatoren ist in der Literatur der Einfluss der Oxidations- und Reduktionsfähigkeit auf verschiedenen Trägermaterialien erforscht worden. Die Interpretation von TPR-Messungen von Kupferoxid auf Trägern variiert in der Literatur. Oft wird angenommen, dass CuO während der TPR-Messung über Cu_3O_4 und Cu_2O zu elementarem Kupfer reduziert wird, was zu zwei Reduktionspeaks führt [56, 57, 58].

Gervasini *et al.* untersuchten das Oxidations- und Reduktionsverhalten von Cu mit N_2O bei Temperaturen von 30 bis 110 °C. Abhängig vom Trägermaterial ändern sich die Maxima der Reduktionspeaks mit der Temperatur, bei der oxidiert wurde. Auf saurem Silica/Alumina erscheint der Reduktionspeak für Cu_2O bei 180 bis 200 °C, mit einem zweiten Peak bei 400 bis 600 °C. Der erste Peak wird auf Cu_2O an der Oberfläche zurückgeführt. Seine Fläche steigt steil an, wenn die Oxidationstemperatur über 50 °C ansteigt, was laut den Autoren auf die Oxidation tieferliegender Kupferschichten hindeutet. Der zweite Peak im Bereich 400 bis 600 °C könnte möglicherweise auf die Reduktion von Kupferspinell zurückzuführen sein, der durch die Interkalation von Kupferionen in die Aluminatstruktur entsteht [59].

Pei *et al.* stellen aus α–Zellulose einen Kohleträger für kupferbasierte Katalysatoren her, den sie zur Synthese von Dimethylcarbonat aus Methanol und CO verwenden. Die BET-Fläche des Kohleträgers erhöht sich mit steigender Calcinierungstemperatur der Precursoren bis zu 900 °C, wo sie ihr Maximum erreicht. Als Vorläufer für die Kupferpartikel auf der Oberfläche dient imprägniertes Kupfernitrat, das bei 400 °C in einem wasserstoffhaltigen Stickstoffstrom für zwei Stunden reduziert wird. Durch dieses Verfahren erzielen die Autoren durchschnittliche Kupferpartikelgrößen von 12 nm (700 °C) bis 7.7 nm (900 °C) auf dem Kohleträger. Bei einer Behandlungstemperatur von 1000 °C wachsen die Partikel jedoch wieder auf durchschnittlich 13 nm an. In ihrem TPR-Profil identifizieren sie zwei überlagerte Peaks bei etwa 180 °C und 200 °C, die sie auf die stufenweise Reduktion von zweiwertigem Kupferoxid über Kupfer(I)oxid zu elementarem Kupfer zurückführen [56]. Diese schrittweise Reduktion ist in der von den Autoren zitierten Literatur jedoch nicht beschrieben. In der aufgeführten Literaturquelle werden die Reduktionspeaks auf die Reduktion unterschiedlich großer Kupfer(II)oxidpartikel zurückgeführt [60, 61, 62].

Marchi *et al.* untersuchen einen kommerziellen Cu/SiO_2-Schalen-Katalysator mit einer Beladung von 6 wt% für die Dehydrierungsreaktion von Isopropanol zu Aceton. TPR-Messungen (5 % H_2-Ar, 20 ml/min, β =6 K/min) zeigen, dass der frische Katalysator im Bereich von 500 bis 650 K Wasserstoff aufnimmt. Die Autoren erklären dieses Verhalten durch unterschiedliche Partikelgrößen, wobei kleinere Partikel bei niedrigeren Temperaturen und größere Partikel aufgrund von Diffusionslimitierungen bei höheren Temperaturen reduziert werden. In jedem Fall wird jedoch davon ausgegangen, dass die Reduktion von Cu^{2+} direkt zu Cu^0 stattfindet. XPS-Messungen bestätigen diese Annahme, da dort lediglich Signale für Cu^0 und Cu^{2+} gefunden werden. In XRD-Messungen werden ebenfalls nur Reflexe für Cu^0 und CuO detektiert. Die Deaktivierung des Katalysators wird auf Sinterprozesse der Kupferpartikel zurückgeführt, die durch Reoxidation zu Kupferoxid teilweise redispersiert werden können. TPR-Messungen nach der Oxidation der Partikel zeigen einen deutlich höheren Anteil an leicht reduzierbaren Partikeln im Vergleich zum initialen Katalysator [61].

Pei *et al.* ziehen aus den Signalen für Kupfer(I)-Ionen in den *Auger* XPS-Messungen den Schluss, dass eine schrittweise Reduktion stattfindet [56]. Es ist jedoch möglich, dass diese Signale auf eine oberflächliche Oxidation in der Luft zurückzuführen sind, da keine *in-situ*-Messungen der Materialien durchgeführt wurden. Die Autoren führen die höhere Dispersion der Partikel sowie die höhere Reduktionstemperatur im TPR für die Kupferpartikel auf eine stärkere Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche zurück [56]. Vor dem Hintergrund der Tatsache, dass kohlenstoffhaltige Materialien bei derart hohen Temperaturen ihre Oberflächenfunktionalitäten einbüßen [63], scheint es jedoch wahrscheinlicher, dass hier eine einfache Korrelation mit der verfügbaren inneren Oberfläche und den Wechselwirkungen von

Kupferoxid mit Poren unterschiedlicher Größe vorliegt. Die höheren Reduktionstemperaturen im TPR könnten durch Diffusionslimitierungen in kleinen Poren zustande kommen, während bei dem bei 1000 °C calcinierten Material die Reduktionstemperatur möglicherweise sinkt, weil die Zugänglichkeit der Partikel erleichtert wird.

Basu *et al.* gehen ebenfalls von einer schrittweisen Reduktion von Kupfer(II)-oxid über Kupfer(I)-oxid zu Kupfer aus. Obwohl erwähnt wird, dass möglicherweise eine schrittweise Reduktion stattfindet, wird auch berücksichtigt, dass die Porenstruktur die Zugänglichkeit der Kupferpartikel erschweren und dass verschiedene Kupferpartikel abhängig von ihrer Größe unterschiedliche Reduktionsmaxima erreichen können [57]. Dieses Argument wird auch von Choukroun *et al.* [58] angeführt. Sie führen aus, dass durch unterschiedlich große Kupferoxidpartikel eine Peakverbreiterung bzw. zwei getrennte Peaks im TPR erzeugt werden können. Zudem geben die Autoren an, dass Cu_2O ab einer Temperatur von 600 °C in einem breiten Peak reduziert wird. Während hierbei eine quantitative Reduktion ermöglicht wird, finden die Autoren jedoch keine Agglomeration der Partikel unter diesen Bedingungen. Im Kontext von XRD- und Z-Kontrast-Hochwinkel-Dunkelfeld (engl.: high-angle annular dark field) (HAADF)-TEM-Messungen argumentieren die Autoren, dass Kupferoxidpartikel mit Durchmessern zwischen 2 bis 8 nm bei Temperaturen von 150 bis 200 °C reduziert werden. Sie stützen sich dabei auf Erkenntnisse aus der Literatur [64, 65, 66]. Die Reduktion von Cu^{2+}-Ionen, die stark mit dem Träger interagieren, erfolgt jedoch erst bei Temperaturen zwischen 200 bis 300 °C. Größere Kupferoxidpartikel werden bei 375 °C reduziert und weisen damit ein vergleichbares Reduktionsverhalten wie reines Kupferoxid auf [58].

Dandekar *et al.* haben eine eingehende Untersuchung der Einflüsse von Dispersion und Reduzierbarkeit von Kupfer auf unterschiedlichen Kohlenstoffträgern, nämlich graphitischen Kohlefasern, Diamant und Aktivkohle, durchgeführt [63]. Die Materialien wurden mittels CO-Chemisorption, N_2O-Titration, XRD, TEM und diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (engl.: diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) (DRIFTS) umfassend analysiert.

Die hierfür verwendete Aktivkohle wurde auf zwei verschiedene Weisen behandelt: Zum einen wurde sie für 6 h bei 1223 K in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt, um schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindungen zu entfernen (bezeichnet als AC-HTT-H_2). Zum anderen wurde in einem separaten Batch Aktivkohle bei 363 K für 12 h in 12 N Salpetersäure behandelt (bezeichnet als AC-HNO_3). Etwa 5 wt% Kupfer wurden mittels Imprägnierung auf die Aktivkohle, AC-HTT-H_2 und AC-HNO_3 aufgebracht. Die Präkatalysatoren wurden dann für vier Stunden bei Temperaturen von 423 K, 473 K, 573 K und 673 K unter Normaldruck in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt und anschließend charakterisiert.

Die Autoren zeigen anhand der N_2O-Titration, die selektiv Oberflächenatome Cu^0 zu Cu^+ oxidiert und so die Anzahl der Cu^0-Zentren detektiert, dass diese in der Reihenfolge Cu/AC-HNO_3, Cu/AC und Cu/AC-HTT-H_2 abnehmen. Dieser Zusammenhang gilt ebenfalls für die Behandlungstemperaturen mit Wasserstoff: je höher die Behandlungstemperatur bei Cu/AC-HNO_3, desto geringer ist die detektierte Menge an Cu^0 an der Oberfläche. Daher nimmt die aus diesen Daten berechnete Partikelgröße ab. Für Cu/AC und Cu/AC-HTT-H_2 kann Kupfer(0) allerdings erst ab 573 K detektiert werden. Die daraus resultierenden Partikelgrößen entsprechen denen von Cu/AC-HNO_3 bei gleicher Behandlungstemperatur oder sind größer. Im XRD sind die Cu^0-Reflexe bereits ab einer Heliumbehandlung bei 423 K sichtbar. Bei gleicher Reduktionstemperatur mit H_2 sind Cu^+- und Cu^0-Reflexe auf dem

Material vorhanden. Auch hier zeigen sich mit ansteigender Reduktionstemperatur steigende Kupferkristallitdimensionen, die wiederum in der Reihenfolge Cu/AC-HNO_3, Cu/AC und Cu/AC-HTT-H_2 zunehmen.

Aus den TEM-Aufnahmen wurden der zahlen-, flächen- und volumengewichtete Durchmesser der Partikel bei einer Reduktionstemperatur von 573 K ermittelt. Auch hier setzt sich der Trend der zunehmenden Partikelgröße bei unterschiedlicher Behandlung der Materialien fort. Die DRIFTS-Messungen an Materialien, die bei 423 K behandelt und mit CO gesättigt wurden, zeigen, dass auf Cu/AC-HNO_3 bereits kein Cu^{2+} mehr vorhanden ist und bereits Cu^0 und Cu^+ vorliegen. Auf den beiden anderen Aktivkohlematerialien sind bei diesen Temperaturen jeweils Kupfer(II)- und Kupfer(I)-oxid vorhanden. Nach der Behandlung bei 573 K ist auf allen drei Materialien Kupfer(0) vorhanden. Auf Cu/AC und Cu/AC-HTT-H_2 sind jedoch auch noch Kupfer(I)-Ionen vorhanden, die durch die CO-Bande bei 2123 cm^{-1} charakterisiert werden.

Die Autoren führen diese Zusammenhänge auf die modifizierte Oberflächenfunktionalität des Aktivkohlekatalysators zurück. Durch die Behandlung mit Salpetersäure werden Sauerstofffunktionen auf der Oberfläche erzeugt, die die Kupferpartikel stabilisieren, sofern die Reduktionstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur dieser Funktionen liegt. Diese Stabilisierung durch Carboxyl- und Carbonylgruppen erhöht die Dispersion der Kupferpartikel. Die Abwesenheit solcher Funktionen führt dazu, dass die Kupferpartikel auf der Oberfläche mobiler werden und agglomerieren oder sintern. Dies wird besonders deutlich am Material Cu/AC-HTT-H_2, bei dem durch die Hochtemperaturbehandlung in Wasserstoffatmosphäre gezielt solche funktionelle Gruppen entfernt wurden. Durch die Behandlung mit Salpetersäure wird die Oberfläche durch Sauerstofffunktionen saurer, leichter benetzbar und daher eine homogenere Verteilung der Precursorlösung erreicht. Dies führt dazu, dass die Menge an Cu^{2+}, Cu^+ und Cu^0, die nach bestimmten Reduktionstemperaturen noch vorhanden ist, indirekt proportional zur Partikelgröße skaliert. Während die stark dispergierten Partikel auf dem AC-HNO_3 Träger bereits bei 423 K nur noch in den Oxidationsstufen I und 0 vorliegen, ist bei unbehandelter Aktivkohle und AC-HTT-H_2 noch ein großer Anteil der Kupferatome an der Oberfläche als Cu^{2+} vorhanden. In der Reihenfolge AC-HNO_3, AC und AC-HTT-H_2 nimmt dieser Anteil zu [63].

3. Die *Guerbet*-Reaktion

Die *Guerbet*-Reaktion wurde erstmals im Jahr 1899 von dem französischen Chemiker Marcel Guerbet beschrieben. Dabei handelt es sich um die Umsetzung von Alkoholen mit Alkoxiden bei 200 °C, die zu den sogenannten Guerbet-Alkoholen führt. Heutzutage stellen die Guerbet-Alkohole eine eigene Stoffklasse dar, bestehend aus verzweigten Alkoholen, die an der β-Position Substituenten aufweisen. Diese Alkohole werden gemäß der Reaktionsgleichung Gleichung (3.1) durch Homo- oder Heterokupplung aus den Vorläuferalkoholen gebildet, wodurch im Falle der Homokupplung die Anzahl an Kohlenstoffatomen verdoppelt wird.

$$\mathrm{R{-}CH_2{-}OH + R^2{-}OH \rightleftharpoons R{-}CH(-R^2){-}OH + H_2O} \tag{3.1}$$

Im Verlauf der *Guerbet*-Reaktion werden diverse weitere Produkte gebildet, die nicht zu den Guerbet-Alkoholen zählen. Diese entstehen in Nebenreaktionen, die in Abschnitt 3.2 kurz erläutert werden. Obwohl die Guerbet-Reaktion auf den ersten Blick eine recht einfache Reaktion ist, ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus an heterogenen Katalysatoren noch immer Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Ein Überblick über die historische Entwicklung und den aktuellen Stand wird daher in Abschnitt 3.1 gegeben.

In der akademischen Literatur sind zahlreiche heterogene und homogene Katalysatoren für die *Guerbet*-Reaktion bekannt. Dabei steht oft die möglichst selektive Kupplung von Ethanol zu 1-Butanol im Fokus. In der Industrie liegt hingegen das Hauptinteresse auf Katalysatoren für die höheren Alkohole im Bereich von C10 bis C22.

In der industriellen Produktion stellt die Sasol GmbH in großem Maßstab C10- bis C32-Alkohole her, beispielsweise mit einem Produktionsvolumen von 30.000 t/a in Westlake, Louisiana (USA) [67]. Diese Alkohole finden insbesondere als 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol, 2-Octyldodecanol, 2-Decyltetradecanol und 2-Dodecylhexadecanol Anwendung. Guerbet-Alkohole werden in Kosmetika und Körperpflegeprodukten, als Schmiermittel sowie in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt [68]. Der Markt für Guerbet-Alkohole wurde im Jahr 2020 auf 997.2 Mio US$ geschätzt und soll bis 2027 voraussichtlich auf 1303 Mio US$ anwachsen, was einer jährlichen Wachstumsrate von 3.9 % während des Prognosezeitraums entspricht [69].

Die eingesetzten Katalysatoren stammen aus dem Feld der homogenen und heterogenen Katalysatoren. Beide Katalysatorklassen werden in den letzten Jahren zunehmend stärker in der Literatur behandelt. Bezüglich der homogenen Katalysatoren wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [70, 71, 72]. In Kapitel 4 werden die Katalysatoren vorgestellt, die ähnliche Zusammensetzungen wie die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren aufweisen.

Mit der Zunahme der Reaktionsprodukte zeigen die Literaturberichte immer wieder, dass die Katalysatoren unter verschiedenen Bedingungen der Degradation bis hin zur vollständigen Deaktivierung unterliegen. Die wenigen Arbeiten, die diese Umstände untersucht haben, werden in Abschnitt 3.2.5 dargestellt.

3.1. Mechanistisches Verständnis

In der Literatur wurden im Laufe der Zeit unterschiedliche Mechanismen für die Umsetzung von Ethanol zu n-Butanol an heterogenen Katalysatoren vorgeschlagen. Veibel und Nielsen postulierten 1967 einen Mechanismus für die *Guerbet*-Reaktion von Benzylalkohol und Kaliumlactat, der auf drei aufeinanderfolgenden Schritten beruht. Die Reaktion wurde im Batchverfahren durchgeführt, mit kontinuierlicher Entfernung des Reaktionswassers, und lief bei Temperaturen zwischen 130 bis 190 °C ab. Als Katalysatoren dienten Kupferbronze, Raney-Nickel, 10 % Pd/C und Norit.

Der erste Schritt, die Dehydrierung der verwendeten Alkohole Benzylalkohol und Kaliumlactat am Katalysator zu den entsprechenden Aldehyden (Abb. 3.1), stellt die Initialisierung der Reaktionskaskade dar. Dabei verbleibt der Wasserstoff am Katalysator, kann jedoch auch in molekularer Form von der Oberfläche desorbieren.

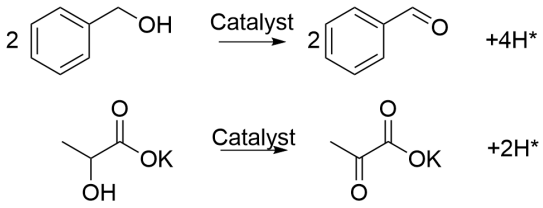


Abbildung 3.1. Initiation des Reaktionsmechanismus durch Dehydrierung der Alkoholfunktionalitäten von Benzylalkohol und Kaliumlactat am Katalysator [73]

Im zweiten Schritt kommt es zur Aldolkondensation der durch Dehydrierung gebildeten Carbonylverbindungen sowie zur Rehydrierung der α,β-ungesättigten Kondensationsprodukte. Die Autoren postulieren, dass die Hydrierung der ungesättigten Kondensationsprodukte durch eine Transferhydrierung der alkoholischen Edukte auf das Kondensationsprodukt stattfindet. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Zugabe des postulierten Zwischenprodukts Kaliumbenzylidenpyruvat (Kalium-2-oxo-4-phenylbut-3-enoat) als Wasserstoffakzeptor die Ausbeute des Kalium-2-hydroxo-4-phenylbutanoats von 3.8 % auf 23 % erhöht.

Nach der Aldolkondensation der Aldehyde erfolgt die Transferhydrierung des Kaliumbenzylidenpyruvats zu Kalium-2-hydroxo-4-phenylbut-3-enoat durch Kaliumlactat, das in Form von Kaliumpyruvat erneut als Edukt zur Verfügung steht, wie in Abb. 3.2 dargestellt. Die Transferhydrierung von Benzylalkohol zu Benzaldehyd und schließlich zum Endprodukt Kalium-2-hydroxo-4-phenylbutanoat schließt den Reaktionszyklus ab [73].

In ihren Experimenten stellten sie fest, dass die Dehydrierung bei Temperaturen zwischen 130 bis 160 °C den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, während bei Temperaturen von 160 bis 180 °C die Aldolkondensation geschwindigkeitsbestimmend ist [73].

Im Jahr 1972 stellten Kibby und Keith Hall fest, dass Hydroxyapatit (HAP)-Katalysatoren mit der Zusammensetzung $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Ca/P=1.67) sowohl die Dehydrierung als auch die Dehydratisierung von Alkoholen katalysieren können. Der unstöchiometrische Katalysator

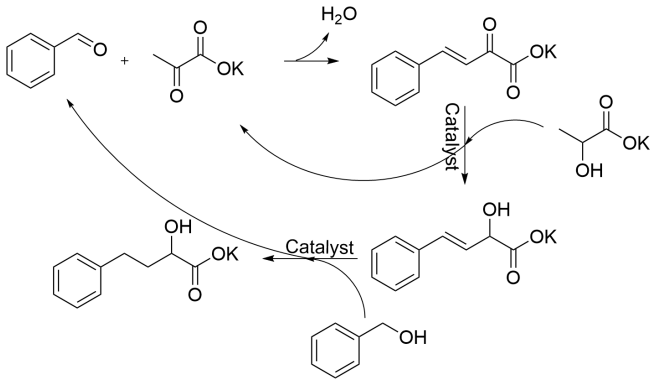


Abbildung 3.2. Reaktionszyklus für die Aldolkondensation und Transferhydrierung nach Veibel et al. [73].

mit einem Ca/P-Verhältnis von 1.58 katalysierte hingegen selektiv die Dehydratisierung, da die Ca-Vakanzen im Gitter durch Protonen ausgefüllt wurden. Die Autoren beobachteten, dass die Dehydrierung bei 400 °C deutlich schneller erfolgte als die Dehydratisierung und die anschließende Aldolkondensation sogar schneller war als die Dehydrierung. Die Autoren schlussfolgern, dass der Übergangszustand wahrscheinlich durch ein Alkoxid-Ion repräsentiert wird. Der Hydridtransfer vom α-C Atom des Alkohols auf die benachbarte $PO_4{}^{3-}$-Gruppe, stellt demzufolge den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar [74]. Diese Ergebnisse widersprechen den von Veibel et al. postulierten geschwindigkeitsbestimmenden Schritten, welche zwischen 130 bis 160 °C liegen [73]. Es ist jedoch zu beachten, dass beide Autorenteams unterschiedliche Edukte und Katalysatoren verwendeten.

1993 untersuchten Yang und Meng die Kondensation von Ethanol zu 1-Butanol auf basischen Zeolithen, die mit Alkaliionen (Li, Na, K, Rb) beladen wurden. Die Autoren vermuteten, dass die Bildung von 1-Butanol nicht über die Aldolkondensation, sondern vielmehr über eine β C-H Aktivierung durch den Zeolithen und die anschließende Kondensation mit Ethanol in einer Dehydratisierungsreaktion erfolgt. Dies ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Die Hypothese, dass die Bildung von 1-Butanol durch die direkte Dimerisierung von Ethanol erfolgt, wird durch Experimente gestützt, bei denen den Ethanol-Feed Zwischenprodukte des Aldolkondensationsweges beigemischt werden. Die Zugabe von Crotonaldehyd zum Edukt-Feed führt zu einer irreversiblen Abnahme der Reaktionsprodukte 1-Butanol, Acetaldehyd, Butyraldehyd sowie der Ethanolumsetzung. Auch die Zugabe von reinem Crotonaldehyd auf den Katalysator führte nicht zur Bildung von 1-Butanol. Daraus schließen die Autoren insgesamt, dass Crotonaldehyd, neben seinen vergiftenden Eigenschaften, kein Zwischenprodukt der Aldolkondensation ist, sondern ein Nebenprodukt. Das Co-Feeding von Ethanol und Acetaldehyd im molaren Verhältnis von 2:1 führt zu einer drastischen Reduzierung der Umsatzraten von Ethanol ($4.47 \cdot 10^{-4}$ mol/(min g) vs. $0.14 \cdot 10^{-4}$ mol/(min g)), der Bildungsrate von Butanol ($0.99 \cdot 10^{-4}$ mol/(min g) vs. Spuren) und der C6-Produkte ($0.86 \cdot 10^{-4}$ mol/(min g) vs 0 mol/(min g)). Die Bildung von Butyraldehyd verringert sich in diesem Versuch um ca. 50 % auf $0.14 \cdot 10^{-4}$ mol/(min g), während lediglich Crotonaldehyd mit $0.08 \cdot 10^{-4}$ mol/(min g)

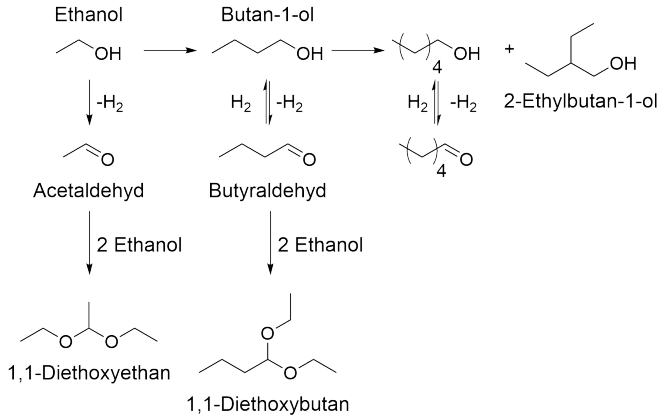


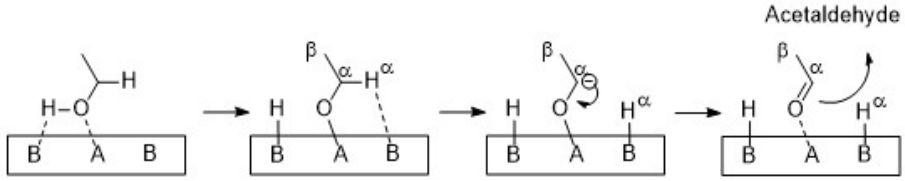
Abbildung 3.3. Reaktionsschema für die Dimerisierung von Ethanol zu 1-Butanol am basischen Zeolithkatalysator. Hierbei unterläuft Ethanol einer direkten Dimerisierung unter Wasserfreisetzung. Die Aldehyde stellen lediglich Nebenprodukte der Dehydrierung dar. Adaptiert aus [75] Copyright ©1993 Academic Press. All rights reserved.

zusätzlich nachgewiesen werden kann. Ein weiteres Argument der Autoren ist, dass mit kürzeren Kontaktzeiten das Verhältnis von Butanal zu 1-Butanol linear abnimmt und die Extrapolation zu kurzen Kontaktzeiten (W/F=1.5 g mol/h) zu dem Ergebnis führt, dass lediglich 1-Butanol gebildet wird [75].

In diesen Untersuchungen wird jedoch das H/O/C-Verhältnis im Vergleich zum Ursprungsversuch stark verändert. Eine höhere Beladung der Katalysatoroberfläche mit ungesättigten Verbindungen begünstigt die Polykondensation, wobei Reaktionsprodukte zur Verkokung und damit zur Deaktivierung des Katalysators führen können.

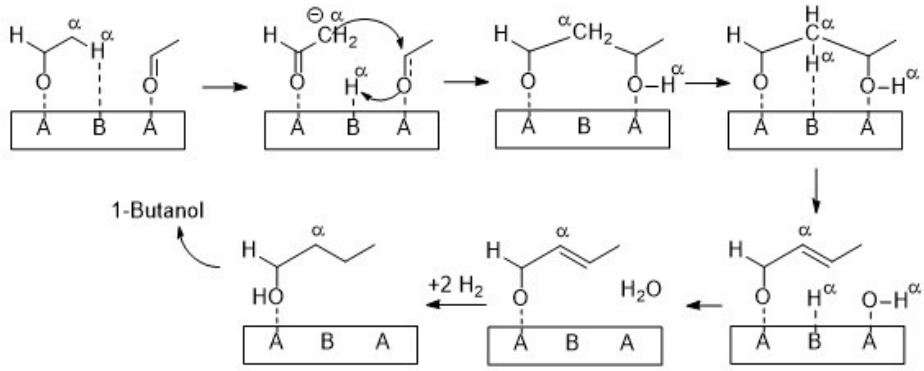
Di Cosimo et al. untersuchten 1998 die Ethanolkupplung auf gemischten Mg/Al-Oxiden [76]. Der Mechanismus für die Bildung von 1-Butanol beginnt mit der Dehydrierung von Ethanol auf dem Metalloxid. Hierbei adsorbiert Ethanol auf der Oberfläche und koordiniert mit dem Sauerstoffatom an der elektrophilen Lewis-Säure (A), die durch Mg^{2+} sowie Al^{3+}-Ionen bereitgestellt werden kann (Schema 3.1). Das stark basische Zentrum (B) wird durch Sauerstoffatome im Metalloxidgitter bereitgestellt, die die OH-Bindung schwächen. Diese liegen als O^{2-}, $Mg^{2+}O^{2-}$-Paare und OH-Gruppen vor, wobei die Zusammensetzung durch den Anteil an Aluminiumionen im $Mg_{1-x}Al_xO$-Mischoxid beeinflusst wird. Dies führt durch die Bildung von Fehlstellen zu ungesättigten Sauerstoffatomen. Die Nähe von Lewis-Säure-Base-Paaren fördert die Bildung eines Alkoxids. Dieses bildet durch die Abstraktion des α-ständigen Protons ein Carbanion, das sich zu Acetaldehyd umlagert. Die Autoren erklären die stark erhöhte Aktivität von MgO, wenn $x < 0,5$ Aluminium vorhanden ist, durch das Zusammenspiel der Säure-Base-Zentren. Reines MgO weist lediglich isolierte stark basische Zentren auf, und die Lewis-Acidität wird durch das Aluminium hinzugefügt.

Für die Aldolkondensation von zwei Acetaldehyd-Molekülen ist eine hohe Dichte an Säure-Base-Paaren auf der Katalysatoroberfläche erforderlich, um die Reaktion zwischen zwei



Schema 3.1 Mechanismus für die Dehydrierung von Ethanol auf Mg/Al-Oxiden. A und B stellen Lewis–Säure bzw. Brönsted–Basen Zentren dar. Entnommen aus [76] ©1998 Academic Press.

Acetaldehyd-Molekülen zu katalysieren. Hierbei koordiniert Acetaldehyd mit seinem Carbonylsauerstoff an ein Lewis-saures Zentrum, während die starke Base das α-H abstrahiert (Schema 3.2). Dies führt zur Bildung eines Carbanions, welches durch Aldoladdition mit dem benachbarten Acetaldehyd-Molekül das β-Hydroxybutanal bildet. Die Eliminierung der Hydroxygruppe wird durch die Wechselwirkung des sauren Protons am α-Kohlenstoff mit der starken Brönsted-Base im Oxid in einem E_{1cB}-Mechanismus induziert. Die Rehydrierung des adsorbierten Crotonaldehyds führt schließlich zum 1-Butanol. Da Di Cosimo et al. das Zwischenprodukt Crotonaldehyd nicht auf der Oberfläche nachweisen konnten, vermuten sie, dass die Rehydrierung des Crotonaldehyds schneller abläuft als dessen Desorption [76].



Schema 3.2 Mechanismus für die Aldolkondensation von Acetaldehyd auf Mg/Al-Oxiden. A und B stellen Lewis–Säure bzw. Brönsted–Basen Zentren dar. Entnommen aus [76] ©1998 Academic Press.

Im Jahr 1998 konnte dieselbe Gruppe um Enrique Iglesia durch Versuche mit isotopenmarkiertem Ethanol zeigen, dass die Bildung von *i*-Butanol auf $K-Cu_yMg_5CeO_x$ Katalysatoren über die Direktkondensation von Ethanol ($^{12}C_2H_5OH$ und $^{13}C_2H_5OH$) stattfinden kann, ohne dass dabei Acetaldehyd in der Gasphase nachgewiesen werden kann. Der Mechanismus verläuft über die Dehydrierung von Ethanol an exponierten Cu-Zentren, gefolgt von einer Aldolkondensation auf der Katalysatoroberfläche. Die Cu-Zentren begünstigen die Desorption von Wasserstoff von der Katalysatoroberfläche. Adsorbierter Wasserstoff führt auf

Katalysatoren ohne reduzierte Cu-Zentren zur Rehydrierung der ungesättigten Edukte für die Aldolkondensation und hindert dadurch die Bildung der Kondensationsprodukte. Daher ist die Desorption des Wasserstoffs an Cu-Zentren förderlich für die Kondensationsreaktion. Durch die Kupferzentren verläuft die Dehydrierung viel schneller als die Kettenverlängerungsreaktionen [77].

Im Jahr 2003 untersuchten Ndou *et al.* die Dimerisierung von Ethanol auf Alkalimetalloxid-Katalysatoren und modifizierten Magnesiumoxid-Katalysatoren bei 450 °C im kontinuierlichen Rohrreaktor. Aus den Messungen der Produktzusammensetzungen für die reinen Zwischenprodukte, die am Katalysator reagieren, schlussfolgerten die Autoren, dass Acetaldehyd zwar Crotonaldehyd (Y=19 %) bildet, aber weil reiner Crotonaldehyd lediglich 1.6 % Butanol erzeugt, ist diese Reaktion nur eine Nebenreaktion und stellt nicht die Hauptreaktion dar. Im Vergleich dazu erzeugt Ethanol unter gleichen Bedingungen 18.4 % 1-Butanol, 0.4 % Crotonaldehyd und 0.3 % Ausbeute an Acetaldehyd. Experimente mit 1:1-Mischungen aus Ethanol und Crotonaldehyd bzw. Butanal zeigen, dass die Hydrierung von Crotonaldehyd im Vergleich zu Butanal zu 1-Butanol erheblich langsamer verläuft. Daher kommen die Autoren, im Einklang mit früheren Literaturquellen, zu dem Schluss, dass die Aldolroute für die Bildung von 1-Butanol nur eine untergeordnete Reaktion darstellt [78]. Die Argumentation der Autoren ist jedoch nicht schlüssig, da auf dem Katalysator keine funktionellen Gruppen vorhanden sind, die eine Hydrierung der Doppelbindung begünstigen, und das höhere C/H-Verhältnis im Vergleichsversuch eine Hydrierung der Doppelbindungen weiter erschwert.

Im Jahr 2014 zeigten Meunier *et al.*, dass auf übergangsmetallfreien oxidischen Katalysatoren bei hohen Temperaturen die Bildung von 1-Butanol über die häufig angenommene Aldolkondensation von zwei Acetaldehydmolekülen mit anschließender Rehydrierung des Kondensationsproduktes nur einen sehr geringen Beitrag zur Gesamtbildungsrate von 1-Butanol in der Reaktion liefert [79, 80].

Für diese Aussage verglichen die Autoren den Reaktionsquotienten Q der Reaktion mit der Gleichgewichtskonstanten K derselben Reaktion. Der Quotient dieser Größen, $\eta = \frac{Q}{K}$, muss zwingend kleiner oder gleich 1 sein, um eine thermodynamisch zulässige Reaktionsgleichung darzustellen. Für das Gemisch aus Acetaldehyd, Wasser, Wasserstoff und Butanol, entsprechend Gleichung (3.2), liegt das thermodynamische Gleichgewicht ab 350 °C auf der linken Seite der Reaktionsgleichung.

$$2\,\text{Acetaldehyd} + 2\,H_2 \longleftrightarrow \text{Butanol} + H_2O \tag{3.2}$$

Der Partialdruck von Acetaldehyd müsste daher am Reaktorausgang über dem von Butanol liegen. Wie auch in Abb. 3.4 sichtbar wird.

Experimentell wird jedoch bei Beladungen von $W/F > 3\,\text{g h/mol}$ bei 400 °C ein höherer Partialdruck an Butanol als an Acetaldehyd am Reaktorausgang gemessen. Die Autoren argumentieren, dass die experimentell gefundenen Konzentrationen den Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen müssen, wenn die Reaktion über Gleichung (3.2) verläuft. Dass Gleichung (3.2) nicht die ablaufende Reaktion darstellen kann, zeigt auch der Quotient η. Der Reaktionsquotient Q liegt bei dieser Reaktion mit $8.8 \cdot 10^4$ um mehrere Größenordnungen über der Gleichgewichtskonstanten K (36.4). Daher kann ausgeschlossen werden, dass die

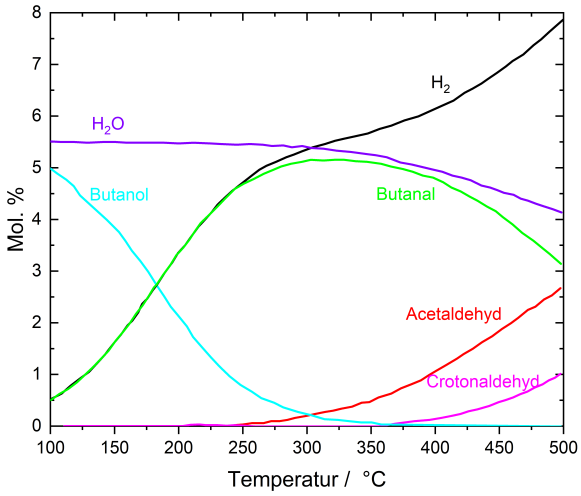


Abbildung 3.4. Thermodynamisches Gleichgewicht für die Guerbet Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur. Adaptiert aus [81] Copyright ©2014 Elsevier B.V. All rights reserved

Reaktion im Temperaturbereich von 350 bis 410 °C über den zuvor angegebenen Aldolkondensationsmechanismus aus Acetaldehyd und anschließender Hydrierung mit Wasserstoff stattfindet. Als möglichen Hauptbildungsweg für 1-Butanol, der mit der Bedingung $\eta \leq 1$ vereinbar ist, schlagen die Autoren die „direkte“ Kupplungsreaktion nach Gleichung (3.3) vor.

$$2\,\text{Ethanol} \longrightarrow \text{Butanol} + \text{H}_2\text{O} \tag{3.3}$$

Die „indirekte“ Umwandlung von Ethanol zu Butanol über mehrere Stufen trägt nur einen sehr geringen Anteil zur Butanolausbeute bei. Diese „indirekte“ Umwandlung verläuft beginnend mit der Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd über Gleichung (3.4) und Gleichung (3.5), wobei Gleichung (3.6), Gleichung (3.7) und schließlich Gleichung (3.8) parallel ablaufen.

$$\text{Ethanol} + \text{Acetaldehyd} \longrightarrow \text{Butenol} + \text{H}_2\text{O} \tag{3.4}$$

$$\text{Butenol} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Butanol} \tag{3.5}$$

$$\text{Ethanol} + \text{Acetaldehyd} \longrightarrow \text{Butandiol} \tag{3.6}$$

$$\text{Butandiol} \longrightarrow \text{Butenol} + \text{H}_2\text{O} \tag{3.7}$$

$$\text{Butenol} + \text{Ethanol} \longrightarrow \text{Butanol} + \text{Acetaldehyd} \tag{3.8}$$

Die Gesamtreaktion $3\,\text{Ethanol} \longrightarrow \text{Butanol} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{Acetaldehyd}$ ergibt für $\eta \ll 1$, was zeigt, dass die Reaktion aus thermodynamischer Sicht möglich ist [80]. Allerdings merken die Autoren explizit an, dass der Butanolsynthese auf Übergangsmetall-haltigen Katalysatoren bei Temperaturen unter 350 °C wahrscheinlich über die klassische Aldolkondensation verläuft [80].

In einem umfassenden Review diskutieren Galadima und Muraza ausführlich die Literatur zu Hydroxyapatit-, Metalloxid- und Zeolith-basierten Katalysatoren [82]. Dabei wird deutlich, dass ein Ca/P-Verhältnis von 1,67 ein Optimum in Bezug auf die Anzahl der basischen und sauren Zentren darstellt. Bei einer Verminderung des Verhältnisses erhöht sich die Anzahl der sauren Zentren, was zur bevorzugten Dehydratisierung von Ethanol führt. Bei höheren Ca/P-Verhältnissen hingegen wird überwiegend Acetaldehyd durch die Dehydrierung von Ethanol erzeugt [82].

Aus den angeführten Untersuchungen könnte geschlussfolgert werden, dass die Bildung von Butanol nicht über die Aldolroute, sondern über die Direktkondensation von Ethanol und Ethoxidspezies erfolgt [79, 83, 80, 74], zitiert in [82]. In neueren Untersuchungen wurden jedoch weitere Argumente für die Butanolsynthese mittels Aldolkondensation gebracht.

Hanspal *et al.* untersuchten ebenfalls die MgO- und HAP-Katalysatoren und postulierten für den Mechanismus einen Aldolkondensationsmechanismus. Sie stützten diese Annahme durch den Nachweis von Enolatspezies auf beiden Oberflächen mittels DRIFTS. Dabei wies der MgO-Katalysator eine um 30 kJ/mol höhere initiale Adsorptionsenergie als der HAP-Katalysator auf. Mit engl.: steady-state isotopic transient kinetic analysis (SSTIKA)-Messungen und einer Fließgeschwindigkeit von 30 mL/min konnte nachgewiesen werden, dass die Beladung der Oberfläche mit Ethanol für beide Katalysatoren ähnlich war (MgO: $5.7 \cdot 10^{-6}$ mol/m^2, HAP: $3.9 \cdot 10^{-6}$ mol/m^2). Allerdings war die Anzahl der Oberflächenadsorbate, die zu 1-Butanol führten, beim HAP-Katalysator deutlich höher als beim MgO-Katalysator (MgO: $8.1 \cdot 10^{-8}$ mol/m^2, HAP: $1.7 \cdot 10^{-6}$ mol/m^2). Die Verweilzeit τ für Acetaldehyd war hingegen beim HAP-Katalysator geringer (4.4 s) als beim MgO-Katalysator (13 s). Im Gegensatz dazu war dies für 1-Butanol umgekehrt (HAP: 117 s, MgO: 53 s). Aufgrund der höheren Dichte an Säure–Base-Paaren auf dem HAP schließen die Autoren, dass die Reaktion über einen Aldolmechanismus verläuft, der über die Säure–Base–Paare katalysiert wird. Dabei findet die Dehydrierung schnell statt und die Aldolkondensation stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar [84].

Ho *et al.* untersuchten 2015 den Reaktionsmechanismus ebenfalls auf dem HAP-Katalysator. Die Autoren weisen darauf hin, dass entgegen der von Scalbert *et al.* vorgebrachten thermodynamischen Argumente, die Hydrierung des Crotonaldehyds stattfinden kann, sofern der *Meerwein-Verley-Pondorf*-Mechanismus berücksichtigt wird. Durch Cofeeding-Experimente von Acetaldehyd und 1-Propanol konnte gezeigt werden, dass die Transferhydrierung schneller stattfand als die Aldolkondensation. Mit steigendem Ethanolpartialdruck (0.1 bis 9.4 kPa) sinkt die Reaktionsordnung für die Bildung von Acetaldehyd von 1 auf 0.3 ± 0.1. Gleichzeitig sinkt die Reaktionsordnung für die Bildung von 1-Butanol von 1 bei Ethanolpartialdrücken unter 0.1 kPa auf 0 für einen Partialdruck von Ethanol von 9.4 kPa. Bei 330 °C finden die Autoren eine negative Ordnungsabhängigkeit für Ethanol, was die direkte Kupplung von zwei Ethanolmolekülen zu 1-Butanol bei einem Langmuir-Mechanismus ausschließt. Die Abbildungen Abb. 3.5 und 3.6 stellen den Mechanismus dar, der den Autoren zufolge auf dem Katalysator stattfindet, nachdem die Dehydrierung an den CaO-Zentren stattgefunden hat [74, 85, 86].

Die Aldolkondensation erfolgt durch die sukzessive Adsorption von zwei Acetaldehydmolekülen an den Ca-Phosphat-Positionen des Katalysators (Schritte I und II). Dabei wird durch einen nukleophilen Angriff des oberflächenstabilisierten Carbanions das Aldoladditionsprodukt gebildet (Schritt III), welches anschließend zum Crotonaldehyd dehydriert (Schritt IV) und

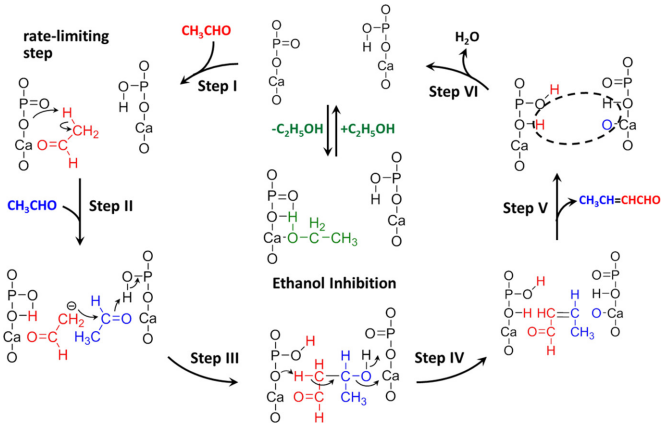


Abbildung 3.5. Reaktionsmechanismus für die Aldolroute auf dem HAP-Katalysator. Entnommen mit Genehmigung aus [86] Copyright ©2015 American Chemical Society

in dieser Form desorbiert werden kann. Da Ogo *et al.* nachgewiesen haben, dass molekularer Wasserstoff an HAP-Katalysatoren nicht in der Lage ist, Crotonaldehyd zu hydrieren [87], erklären die Autoren die hohen Hydrierungsraten von Acetaldehyd mit 1-Propanol durch den in Abb. 3.6 dargestellten *Meerwein-Verley-Pondorf*-Mechanismus.

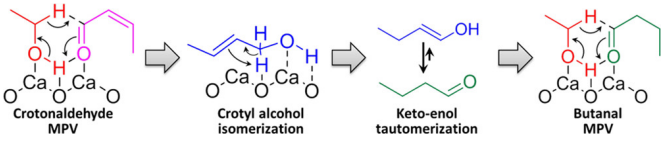


Abbildung 3.6. Reaktionsmechanismus für die Transferhydrierung mittels Meerwein-Verley-Ponndorf Mechanismus auf dem HAP-Katalysator. Entnommen mit Genehmigung aus [86] Copyright ©2015 American Chemical Society

Hierbei reagiert der Crotonaldehyd an den Ca-O-Zentren mit Ethanol zum 2-Buten-1-ol, der durch die Keto-Enol-Tautomerisierung zum Butanal umlagert und anschließend an den Ca-O-Zentren mittels des *MPV*-Mechanismus durch ein Molekül Ethanol zum 1-Butanol hydriert wird. Durch die aus dem Mechanismus abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetze Gleichungen (3.9) bis (3.11) gelingt es den Autoren, die experimentellen Ergebnisse mit erstaunlicher Genauigkeit zu beschreiben [86].

$$r_{AA} = \frac{k_1 K_{EtOH,1} P_{EtOH}}{1 + K_{EtOH,1} P_{EtOH}} \tag{3.9}$$

$$r_{BuOH} = \frac{k_2 K_{AA,2} P_{AA}}{1 + K_{EtOH,2} P_{EtOH}} \tag{3.10}$$

$$r_{BuOH,app} = \frac{1}{L'} \int_0^{L'} r_{BuOH}\, dl = \frac{1}{L'} \frac{k_2 K_{AA,2} P_{AA}}{1 + K_{EtOH,2} P_{EtOH}} \int_0^{L'} P_{AA}\, dL \tag{3.11}$$

Im direkten Vergleich von MgO und HAP wies der HAP-Katalysator eine dreifach höhere Reaktionsrate als MgO für die Ethanolkupplung zu Butanol auf. Aufgrund seines bifunktionalen

Charakters ist der HAP-Katalysator in der Lage, die Dehydrierung und die Aldolkondensation auf der Oberfläche effektiver zu katalysieren. In Experimenten konnte daher die gleiche Reaktionsrate bereits bei 280 °C erreicht werden, während bei MgO dafür 400 °C notwendig waren [88].

Im Jahr 2020 untersuchten de Souza *et al.* die *Guerbet*-Reaktion auf MgO durch die Kombination von DFT-Berechnungen, DRIFTS-Messungen und kinetischen Experimenten [89]. Den Autoren zufolge findet die Aktivierung des adsorbierten Ethanols insbesondere an Oberflächendefekten und unterstöchiometrischen Koordinationsstellen statt. Bei 300 °C konnte kein Crotonaldehyd mittels DRIFTS-Messungen nachgewiesen werden, während bei 400 °C Crotonaldehyd durch die DRIFTS-Messungen nachgewiesen werden konnte und gleichzeitig die Banden für das β-aktivierte Intermediat abnahmen. In Kombination mit den Ergebnissen vorangegangener Studien [78, 90] unterstützen diese Befunde den durch DFT-Berechnungen ermittelten Mechanismus. Bei Temperaturen unterhalb von 300 °C postulieren die Autoren daher die β-Route, die im Wesentlichen der Direktkondensation von Ethanol zu 1-Butanol entspricht. Oberhalb dieser Temperatur findet verstärkt die Aldol-Route statt. Durch die steigenden Temperaturen wird die $C_\beta - H$-Aktivierung unvorteilhaft und die $C_\alpha - H$-Aktivierung überwiegt, wodurch die endergonische Aldolkondensation auch durch die erhöhte Oberflächenkonzentration von Acetaldehyd bevorzugt wird. Diese bildet die Hauptreaktion für die Bildung von 1-Butanol durch die abschließende MPV-Reduktion des gebildeten Crotonaldehyds durch adsorbiertes Ethanol.

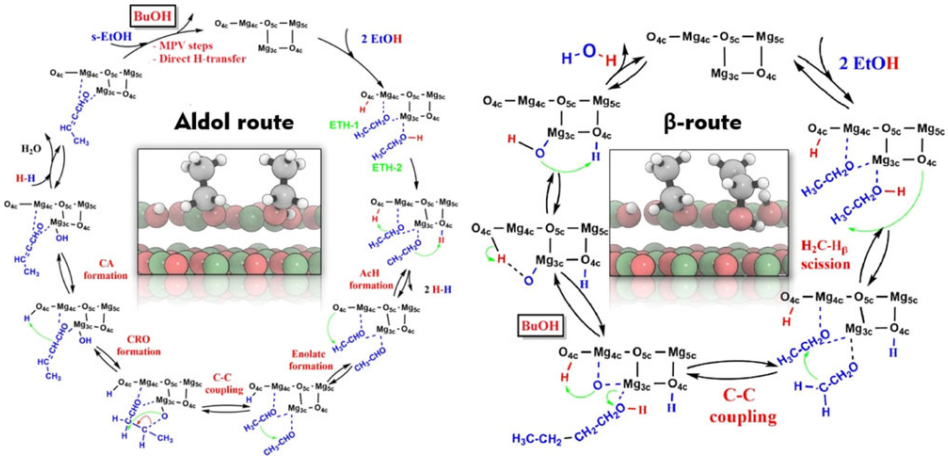


Abbildung 3.7. Postulierter Mechanismus von Souza *et al.* auf MgO als Katalysator. Die β–Route findet bei Temperaturen unterhalb von 300 °C statt, während bei Temperaturen oberhalb 400 °C, die Aldolroute den Hauptreaktionspfad für die Bildung von 1-Butanol stattfindet. Entnommen aus [89] Copyright ©2020 American Chemical Society.

Der Mechanismus für die *Guerbet*-Reaktion wurde häufig ausschließlich an Übergangsmetallfreien Metalloxiden im Temperaturbereich von 350 bis 400 °C untersucht [89, 90, 76, 86, 73, 75]. Panchenko *et al.* hingegen erforschten den Kupplungsmechanismus von 1-Pentanol in

der flüssigen Phase bei 180 °C über einen Zeitraum von 3 bis 6 h mithilfe eines 3 % Pt/C-Katalysators. NaOH wurde im Gewichtsverhältnis von 1:1 zum Katalysator als Base verwendet. In den Versuchen lag die Katalysatorbeladung bei 6.67 g/L. Mit Hilfe von DRIFTS-Messungen konnten die Autoren 3-Hydroxybutanal auf der Katalysatoroberfläche nachweisen. Durch Erhitzen auf 100 °C konnten Absorptionsbanden erkannt werden, die auf Crotonaldehyd zurückzuführen sind, das aus der Dehydratisierung des 3-Hydroxybutanals resultiert [91]. Dieser Mechanismus wird durch zahlreiche Untersuchungen zur Dehydrierung von Ethanol auf Katalysatoroberflächen unterstützt. So sputterten Wang et al. beispielsweise Pt auf Cu(111)-Flächen und beobachteten die Desorptionsraten von Ethanol, Wasserstoff und Acetaldehyd mittels einer Temperaturprogrammierten Reaktion (TPReaction) unter UHV-Bedingungen. Sie stellten fest, dass die Spaltung der OH-Bindung am Platinzentrum den ersten Reaktionsschritt darstellt und infolge eines Ethoxy-Spillovers auf die Cu(111)-Fläche dort zu Acetaldehyd dehydriert wird. Die Adsorption von Ethanol ist auf Pt-Cu(111)-Oberflächen um 0,07 eV stärker als auf Cu(111)-Oberflächen. Attraktive Pt-H-Wechselwirkungen spalten die OH-Bindung, und die resultierende Ethoxy-Spezies wird auf der Cu(111)-Fläche stabilisiert und weiter dehydriert. Das Pt-Zentrum reduziert dabei die Energie für die Rekombination der adsorbierten H-Atome und deren Desorption als H_2 [92].

Diese Experimente belegen, dass bei niedrigen Temperaturen die Aldolreaktion als Hauptmechanismus für die Bildung der *Guerbet*-Alkohole angenommen werden muss. Der Beitrag des *Meerwein-Verley-Ponndorf*-Mechanismus für die Hydrierung der gebildeten Aldolkondensationsprodukte im Vergleich zur direkten Hydrierung dieser Stoffe mit (dissoziativ) adsorbiertem Wasserstoff am elementaren Übergangsmetall bleibt bei diesen Temperaturen unklar.

3.2. Nebenreaktionen

Neben den klassischen *Guerbet*-Alkoholen entstehen in der *Guerbet*-Reaktion auch andere Produkte wie Acetale, Ester, Ketone, Carbonsäuren und Alkane, sowie CO_2 und Wasserstoff. Einige der Reaktionsprodukte, die ausgehend von Ethanol entstehen, sind in Abb. 3.8 dargestellt.

Diese Substanzen entstehen durch verschiedene Nebenreaktionen. Wie in Abschnitt 3.1 erläutert, spielen hierbei die Eigenschaften des Katalysators eine wesentliche Rolle, auf die im Folgenden eingegangen werden soll.

3.2.1. Eliminierungsreaktionen (R1), Etherbildung (R4) und Acetale (R10)

Eliminierungsreaktionen (R1), Etherbildung (R4) und Acetalbildung (R10) haben gemeinsam, dass aus den Eduktmolekülen Wasser freigesetzt wird. Entweder durch direkte Elminierung oder durch die Kondensation zweier oder mehrerer Eduktmolküle. Katalysiert werden diese Nebenreaktionen durch Säure-Basen-Zentren auf der Katalysatoroberfläche.

Eliminierungsreaktionen führen ausgehend vom Alkohol zu Wasser und einer aliphatischen ungesättigten Verbindung und können nach dem E_{1cB} Mechanismus oder dem E_2 Mechanismus

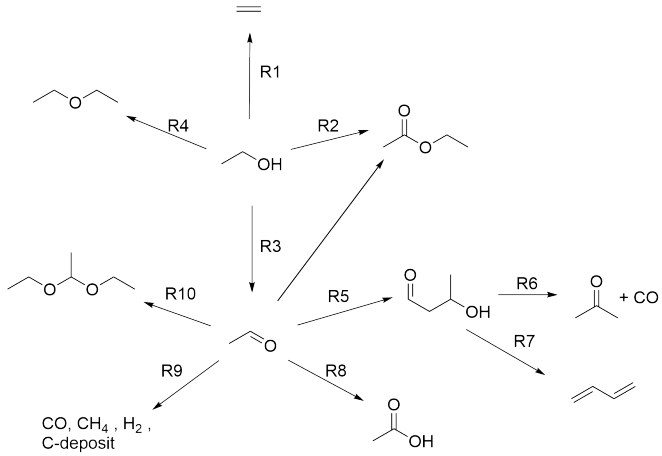
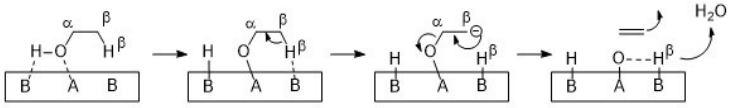


Abbildung 3.8. Produkte der Nebenreaktionen in der *Guerbet*-Reaktion, ausgehend von Ethanol. Adaptiert aus [93]

ablaufen. Die Bildung von Ethen aus verläuft an starken *Lewis*-Säuren oder starken *Brönsted*-Basen [76, 90, 94]. Insbesondere an harten Kationen, die als *Lewis*-Säuren wirken, findet die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen nach dem E_{1cB} Mechanismus statt. In Schema 3.3 ist dieser Reaktionsmechanismus auf einem Magnesium-Aluminiumoxid Katalysator dargestellt. Im E_{1cB} Mechanismus, muss das durch eine *Lewis*-Säure gebildete Alkoxid am β-Kohlenstoff

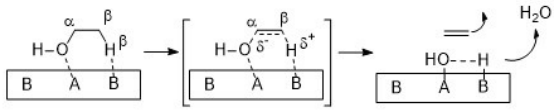


Schema 3.3 E_{1cB} Mechanismus für die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen auf Mg/Al-Oxiden. A und B stellen Lewis–Säure bzw. Brönsted–Basen Zentren dar. Entnommen aus [76] ©1998 Academic Press.

deprotoniert werden. Um die Desorption als Acetaldehyd zu verhindern, muss die *Lewis*-Säure stärker sein als das für die Bildung von Acetaldehyd erforderlich ist, so dass ein Carbanion ausgebildet wird. Die Umlagerung des Carbanions führt dann zur Abspaltung der Hydroxygruppe (-OH) [76].

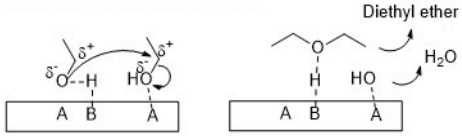
In Schema 3.4 ist die Dehydratisierung zu Ethen dargestellt, wenn sie nach einem E_2-Mechanismus verläuft. Das ist der Fall wenn das Säure-Basen-Paar eine ausgewogene Stärke aufweist, so dass die Bildung eines Carbanions (E_{1cB}) oder eines Carbokations (E_1) unterbleibt und in einem konzertierten Schritt die Abstraktion des β-Protons und der Hydroxygruppe erfolgt [76].

In den Untersuchungen von Di Cosimo *et al.* auf Mg/Al-Oxiden wurde mit zunehmendem Aluminiumgehalt auch die Bildung von Diethylether beobachtet. Dies wird auf die Interaktion zweier benachbarter, an Säure-Basen-Paaren adsorbierten Molekülen Ethanol zurückgeführt.



Schema 3.4 Mechanismus für die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen auf Aluminiumoxid. A und B stellen Lewis–Säure bzw. Brönsted–Basen Zentren dar. Entnommen aus [76] ©1998 Academic Press.

In Schema 3.5 wird der Reaktionsmechanismus dargestellt. Es ist aktuell nicht genau bekannt, welche Art von Säurezentren hier involviert sind [76].

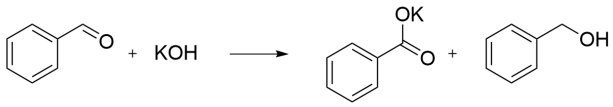


Schema 3.5 Mechanismus für die Dehydratisierung von Ethanol zu Diethylether auf Mg/Al-Oxiden. A und B stellen Lewis–Säure bzw. Brönsted–Basen Zentren dar. Entnommen aus [76] ©1998 Academic Press.

Im Vergleich erzeugt TiO_2 als Katalysator bei 340 °C bei einem Umsatz von 1.9 % Diethylether mit einer Selektivität von 42 % und 7 % Ethan. Die Selektivität für Acetaldehyd beträgt 51 %. Bei Verwendung von MgO als Katalysator wird bei einem Umsatz von 1.4 % Ethen mit einer Selektivität von 12 %, 67 % Acetaldehyd und 21 % 1-Butanol gebildet [88]. Diese Ergebnisse unterstützen die Beobachtungen von DiCosimo *et al.*, dass die Stärke der Säure-Basen-Zentren einen empfindlichen Einfluss auf den vorliegenden Mechanismus und die Produktselektivität hat. Insbesondere die Selektivität wird durch die Verhältnisse der Stärken zwischen Säure- und Basenzentren bestimmt, während der Umsatz durch die Dichte der Basenzentren beeinflusst wird [76]. Zudem konnte gezeigt werden, dass in Abwesenheit von *Brönsted*-Säurezentren die Bildung von Acetalen als Nebenprodukte ausbleibt [30].

3.2.2. Tishchenko (R2) und Canizzarro-Reaktion (R8)

Die Cannizzaro-Reaktion tritt typischerweise an *Lewis*-Säure-Zentren in basischer Umgebung auf. Dabei disproportioniert ein Aldehyd, initiiert durch den nucleophilen Angriff einer Base, in den entsprechenden Alkohol und die Carbonsäure. Im Kontext der *Guerbet*-Reaktion stellt die *Cannizzaro*-Reaktion eine störende Nebenreaktion dar, da sie Carbonsäuren produziert, welche die basischen Zentren neutralisieren und den Aldehyd zum Alkohol reduzieren. Letzterer muss für eine weitere Reaktion wieder oxidiert werden. Schema 3.6 stellt die Disproportionierung der Aldehyde zu Alkohol bzw. Carbonsäure im Sinne einer *Cannizzaro*-Reaktion dar [73]. Unter der Annahme, dass die Bildung von Aldehyden in der Guerbet-Reaktion auch durch den MPV-Mechanismus stattfindet, führt die *Cannizzaro*-Reaktion zum Abbruch des Reaktionszyklus.



Schema 3.6 Abbruch des Katalysezyklus durch Cannizzaro-Reaktion von Benzaldehyd zu Benzylalkohol und Benzoesäure [73].

Die *Tishchenko*-Reaktion erfolgt ebenfalls über *Lewis*-saure Zentren, jedoch wird hierbei ein Ester aus den Disproportionierungsprodukten gebildet. Daher tritt die *Tishchenko*-Reaktion vorrangig in wasserfreien Medien oder bei hoher Acetaldehyd-Bedeckung auf. Industriell wird die *Tishchenko*-Reaktion eingesetzt, um Acetaldehyd an KF/Al_2O_3, Erdalkalimetall-Oxiden oder γ-Al_2O_3 in Ethylacetat umzuwandeln [95]. Diese Reaktion findet primär an Oberflächendefekten (unterkoordinierten Metallzentren) statt, die durch harte Aktivierungsbedingungen, wie beispielsweise 400 °C unter Vakuum, auf der Katalysatoroberfläche entstehen [96, 97]. Produkte der *Tishchenko*- und *Cannizzaro*-Reaktionen werden beispielsweise bei der Umsetzung von Ethanol an Au/TiO_2-Katalysatoren gefunden. Dabei steigt mit zunehmender Temperatur die Selektivität zu Essigsäureethylester und Essigsäure, während die Selektivität der *Guerbet*-Produkte von 15.6 % (250 °C) auf 4.7 % (400 °C) fällt [98]. Es ist möglich, dass die Bildung von Essigsäure und Ethylester durch Gold als Aktivmetall aufgrund seiner Eigenschaften als Oxidationskatalysator begünstigt wird [99].

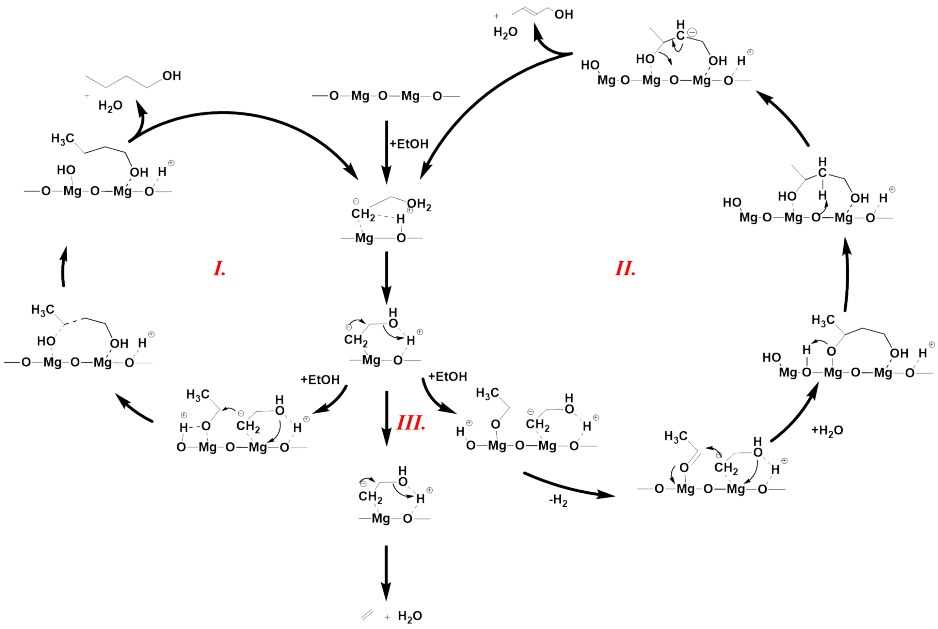
3.2.3. Lebedev-Reaktion (R7)

Die Produkte der *Lebedev*-Reaktion entstehen durch die doppelte Dehydrierung der Aldoladditionsreaktion, insbesondere wird 1,3-Butadien aus Ethanol über die *Lebedev*–Reaktion hergestellt [90, 94]. Chieregato *et al.* haben festgestellt, dass die Produkte der *Guerbet*- und der *Lebedev*–Reaktion sehr ähnlich sind. Laut diesen Autoren wird 1-Butanol durch die direkte Kondensation von Ethanol erzeugt, während die *Lebedev*-Reaktion, unter Verwendung von Magnesiumoxid als Katalysator, 1,3-Butadien aus 2- oder 3-Buten-1-ol produziert [90]. Trotz intensiver Forschungsarbeit ist der *Lebedev*-Mechanismus, ebenso wie der *Guerbet*-Mechanismus, bis heute nicht abschließend geklärt [94].

In ihrer Untersuchung von 2015 haben Chieregato *et al.* die Mechanismen der eng verwandten *Lebedev*- und *Guerbet*-Reaktionen auf reinem basischen MgO mittels Reaktivitätstests, in situ DRIFTS und theoretischen Berechnungen analysiert. Diese Reaktionen finden unter ähnlichen Bedingungen statt, führen jedoch zu unterschiedlichen Produkten: Bei der Reaktion mit Ethanol ist Butadien ein *Lebedev*-Produkt, während 1-Butanol das *Guerbet*-Produkt ist.

Die Reaktivitätstests zeigten, dass Ethanol hauptsächlich zu Acetaldehyd, 1-Butanol und Crotylalkohol umgesetzt wurde. 3-Hydroxybutanal, Crotonaldehyd und 1,3-Butandiol konnten als Zwischenprodukte ausgeschlossen werden, da die Produktzusammensetzung bei der Verwendung dieser Reinstoffe stark von der Zusammensetzung abwich, die bei Verwendung von Ethanol als Ausgangsstoff erhalten wurde. Die Autoren schließen daher den *Meerwein-Ponndorf-Verley*-Mechanismus aus. Bei Verwendung von Crotylalkohol als Ausgangsstoff ergab sich eine Produktmischung, die der aus reinem Ethanol sehr ähnlich war.

Während frühere Literatur Acetaldol und Crotonaldehyd oft als wesentliche gemeinsame Zwischenprodukte ansah, aus denen 1-Butanol und Butadien entstehen, postulieren Chieregato *et al.* Crotylalkohol und 3-Buten-1-ol als Schlüsselprodukte für *Lebedev*-Produkte. Der Mechanismus, den die Autoren vorschlagen, umfasst drei Katalysezyklen, die alle über die Adsorption von Ethanol auf der Katalysatoroberfläche miteinander verbunden sind. Schema 3.7 stellt die drei Reaktionswege in Kombination dar.



Schema 3.7 Katalysezyklus entsprechend des Mechanismusvorschlags nach Chieregato et al. [90]

Der *Guerbet*-Zyklus (I) tritt vorwiegend bei niedrigeren Temperaturen auf und verläuft über die bereits mehrfach zitierte „direkte“ Ethanolkopplung. In diesem Zyklus wird ein in-situ gebildetes Carbanion für den Angriff auf das benachbarte Ethanolmolekül verwendet, wodurch in einem konzertierten Mechanismus 1-Butanol entsteht. Dabei stellt die Umwandlung von Ethanol und der aktivierten Form des Carbanions zu 1-Butanol das kinetische Produkt dar.

Der *Lebedev*-Zyklus (II) hingegen tritt nur bei hohen Temperaturen auf. Hier wird das adsorbierte Ethanol zu Ethoxid umgewandelt und anschließend zu Acetaldehyd dehydriert. Protonen auf der Oberfläche katalysieren die Eliminierungsreaktion des gebildeten 1,4-Butandiols zu 3- und 2-Buten-1-ol, welches anschließend zu Butadien dehydratisiert wird.

Ein dritter Zyklus kann zusätzlich Ethen durch die Dehydratisierung des adsorbierten Ethanols freisetzen [90].

Typische Katalysatoren für die gezielte Herstellung von Butadien aus nachhaltigen Rohstoffen, wie beispielsweise von Zuckern als Butandiol Vorläufer, sind saure Metalloxide wie

Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 und Alumina-Silikate, die bei Temperaturen um 300 °C eingesetzt werden [94]. Weitere typische Katalysatoren für die Lebedev–Reaktion sind $Ag/ZrO_2/SiO_2$ [100], $ZnO-Al_2O_3$ (60:40) [101], Ta-BEA [102], Zn-Y/SiBEA [103]. Es wird deutlich, dass diese Katalysatoren stärkere Lewis-Saure Zentren aufweisen müssen als die *Guerbet*–Katalysatoren, um die Dehydratisierung zu 1,3-Butadien zu katalysieren. Mittels mesoporöser Zeolite konnte gezeigt werden, dass die Porengröße einen starken Einfluss auf die katalytische Aktivität hat [104].

3.2.4. Meerwein-Pondorff-Verley Reduktion (R3)

Die *Meerwein-Ponndorff-Verley* (MPV)–Reaktion stellt im Kontext der *Guerbet*–Reaktion keine Nebenreaktion dar, die unerwünschte Nebenprodukte hervorbringt. Tatsächlich wird die MPV–Reaktion in der Literatur sogar als integraler Bestandteil der *Guerbet*–Reaktion betrachtet (siehe dazu Abschnitt 3.1). Alkohole und Aldehyde sind die Produkte der MPV–Reaktion, da durch die Transferhydrierung eine Redoxreaktion stattfindet. Schema 3.8 illustriert die Teilreaktionen dieser Reaktion.

$$\begin{aligned}
CH_3-CH_2-OH &\longrightarrow CH_3-CH{=}O + 2\,e^- + 2\,H^+ \\
CH_3-CH_2-CH{=}O + 2\,e^- + 2\,H^+ &\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-OH \\
CH_3-CH_2-OH + CH_3-CH_2-CH{=}O &\longrightarrow CH_3-CH{=}O + CH_3-CH_2-CH_2-OH
\end{aligned}$$

Schema 3.8 Ablaufende Teilreaktionen der MPV–Reaktion am Beispiel von Ethanol und Propanal.

Hierbei dient der Alkohol als Reduktionsmittel, um in diesem Beispiel Propionaldehyd zu Propanol zu reduzieren. Der MPV–Mechanismus wird in der *Guerbet*–Reaktion postuliert, weil die Hydrierung der ungesättigten Aldolkondensationsprodukte auf Katalysatoren ohne metallische Zentren in elementarer Form äußerst ungünstig ist. Daher wird postuliert, dass die Hydrierung von Kondensationsprodukten, wie beispielsweise Crotonaldehyd zu Crotylalkohol, mittels MPV–Reaktion abläuft. Die Doppelbindung befindet sich nach Isomerisierung von Crotylalkohol zu 1-Buten-1-ol durch die Keto-Enol-Tautomerisierung mit Butanal im Gleichgewicht, das wiederum mittels MPV–Reaktion zu 1-Butanol hydriert wird [86].

3.2.5. Fragmentierungen (R6) und Katalysatordeaktivierung (R9)

Obwohl die Deaktivierung der Katalysatoren in der Vergangenheit von verschiedenen Autoren dokumentiert wurde, stellten Ezzhelenko *et al.* fest, dass nur wenige Untersuchungen angestellt wurden, um diese Deaktivierungsmechanismen aufzuklären [105]. Im Folgenden wird jedoch deutlich, dass die Fragmentierung der Reaktionsintermediate und Produkte eng mit der Katalysatordeaktivierung verknüpft ist. Hierbei treten Decarbonylierung, Decarboxylierung und die vollständige Zersetzung der Reaktionsintermediate und Produkte in CO, CH_4 und Wasserstoff auf. Insbesondere Wasser spielt dabei eine entscheidende Rolle, wie an $Ni/La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ –Katalysatoren gezeigt werden konnte [106]. Die Zugabe von Wasser während der Flüssigphasenreaktion resultierte in einem starken Anstieg der Gase CO_2 und CH_4, bei gleichzeitiger Reduktion der Selektivität zu höheren Alkoholen. Daher argumentieren die Autoren, dass das Wasser auf dem basischen Lanthanoxid adsorbiert und ein $-OH$–Spillover auf die Nickeloberfläche stattfindet. Diese katalysiert verstärkt

C-C-Bindungsbrüche, was zur Bildung von gasförmigen Produkten führt [107]. Durch die Adsorption von Wasser auf den basischen Zentren erhöht sich die Verweilzeit des Acetaldehyds auf den Nickelflächen, was Zersetzungsreaktionen fördert. Gleichzeitig wird der Katalysator durch die hydrolytische Umwandlung von γ-Al_2O_3 zu Boehmit deaktiviert [106, 108].

Panchenko *et al.* diskutieren ebenfalls das Deaktivierungsverhalten des Pt-basierten Katalysators in Batch-Versuchen für die *Guerbet*-Reaktion mit n-Pentanol. Die Autoren beobachteten ebenfalls einen Anstieg der Partikelgrößen von 1.1 nm auf 1.2 nm. Nach 4 h bzw. 1.5 h bei Reaktionstemperaturen von 140 °C bzw. 180 °C war der Katalysator vollständig deaktiviert. Mittels DRIFTS konnten die Autoren die Oxidation der Katalysatoroberfläche während der Reaktion ausschließen. Darüber hinaus zeigten Messungen der Base NaOH und Platin in der Reaktionslösung, dass die Menge an ausgelaugter Base nur $\frac{1}{20}$ der ursprünglichen Basenkonzentration beträgt. Daher schließen die Autoren, dass das durch die Reaktion gebildete Wasser zwar einen nachteiligen Effekt auf die Reaktion hat, jedoch keine vollständige Deaktivierung des Katalysators verursachen sollte [91]. Aus den Experimenten von Panchenko *et al.* wurde analog zum Vorgehen in Abschnitt 10.4.2 eine Aktivierungsenergie von $37 \pm 27\,\mathrm{kJ/mol}$ berechnet.

Durch Vergiftungsversuche mit CO auf dem Pd/Al_2O_3 Katalysator wurde gezeigt, dass die Anwesenheit von CO in der Gasphase der Reaktion zu einer drastischen Reduzierung der katalytischen Aktivität führt. Ezzhelenko *et al.* führen die Bildung von CO auf die Zersetzungsreaktion von Acetaldehyd zurück. Hierbei bleibt Methan nach Abspaltung auf der Oberfläche zurück und blockiert durch starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche die aktiven Zentren. Die Disproportionierung von CO in CO_2 und Kohlenstoff führt zur irreversiblen Blockierung des Zentrums [105].

Pasel *et al.* zeigen durch zeitaufgelöste Analyse der Produkte (engl.: temporal analysis of products) (TAP)-Messungen, dass beim Pulsen von Ethanol auf den Pt/C-Katalysator Ablagerungen entstehen, die durch ein nachfolgendes Pulsen bei 200 °C mit Sauerstoff als CO_2 und CO wieder entfernt werden können. Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Rückständen um Kohlenstoffablagerungen handelt, die aus der Zerfallsreaktion von Acetaldehyd in Wasserstoff, CO und Kohlenstoff stammen [109].

4. Heterogene Katalysatoren für die *Guerbet*-Reaktion

Die Wiederverwendbarkeit von Katalysatoren und die Beeinflussung ihrer Selektivität durch geometrische und elektronische Eigenschaften der reaktiven Zentren sind zwei Schlüsselaspekte in der Katalysatorforschung.

In der homogenen Katalyse wird dies durch die Kombination von Liganden und die Auswahl des Metallzentrums gesteuert. Ein spezieller Katalysator, der diese Aspekte beleuchtet, besteht aus sterisch anspruchsvollen, stark basischen Nickel- oder Kupferhydroxid-Komplexen, welche eine hohe Ausbeute von 34% (bei 99% Selektivität für n-Butanol, 24h Reaktionszeit, 150 °C) liefern können [70]. Der Katalysator erreicht eine hohe Produktselektivität für n-Butanol durch den hohen sterischen Anspruch der i-Propylliganden, der die Koordination von größeren Molekülen an das basische Kupferzentrum erschwert. Dies verhindert die Bildung von verzweigten Produkten und C6-Alkoholen. Trotz seiner hohen Leistung ist dieser Katalysator aufgrund der Komplexität teuer in der Herstellung, und die Möglichkeit seiner Rückgewinnung ist bisher nicht untersucht worden. Dieses Beispiel eines homogenen Katalysators verdeutlicht die vielfältigen Herausforderungen und Möglichkeiten im Bereich der homogenen Katalysatoren stellvertretend für diese Katalysatorgruppe. Für eine detailliertere Betrachtung dieser Klasse von Katalysatoren in Hydrogen-Borrowing-Reaktionen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [110, 68].

Demgegenüber sind heterogene Katalysatoren häufig einfacher und kostengünstiger in der Synthese und stellen die Hauptgruppe der industriellen Katalysatoren für die Herstellung von Basischemikalien dar. Um die Problematik der Wiederverwendbarkeit von Katalysatoren zu adressieren, wurde eine Reihe heterogener Katalysatoren entwickelt. Diese wurden in mehreren Übersichtsartikeln diskutiert [111, 30, 112, 113] und bilden den Schwerpunkt dieser Arbeit, da hier die Skalierung der Katalysator- und *i*-Butanolsynthese generell einfacher umgesetzt werden kann. Daher werden im Folgenden die repräsentativen Vertreter dieser Katalysatorklassen vorgestellt.

4.1. Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen und Metalloxiden

Katalysatorsysteme bestehen allgemein aus einem oder mehreren basischen Oxiden, darunter MgO, Mg-Al-Oxide, Aluminiumoxide und Hydroxyapatit [114] [30]. In Tabelle 4.1 sind die Katalysatoren aufgelistet, die in der jeweiligen Katalysatorklasse die höchsten Bildungsraten zu *Guerbet*–Alkoholen aufweisen. Die Metalloxide MgO, MgAl-Oxide und CaO, die nur bei sehr hohen Temperaturen Ethanol zu Acetaldehyd dehydrieren können, werden oft als

Tabelle 4.1. Liste der wichtigsten Vertreter der einzelnen heterogenen Metalloxid basierten Katalysatorklassen für die Umsetzung von Ethanol zu 1-Butanol. Sortiert nach absteigender Reaktionstemperatur.

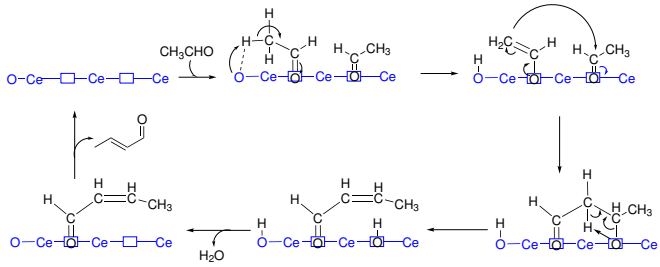
Katalysator	Reaktionstemperatur °C	Bildungrate r nmol/(m^2 s)	Quelle
Rb – LiX	420	4.3[a]	[75]
β–TCP	405	54	[74]
MgO	400	8.2	[78]
Mg – Al–Oxid	400	3.6	[115]
CaO	397	1.1	[74]
K – $CuMg_5CeO_x$[b]	300	0.76	[77]
$HAP_{Sr/P=1,70}$	300	6.47	[87]
$HAP_{Ca/P=1,67}$	298	13	[74]
Cu_3Ce/AC_{Batch}	250	4.97	[116]
$Cu_3Ce/AC_{kontinuierlich}$	250	10.26	[116]
$CuMg_2Al_1$	230	93.40	[117]
Ir/NC	160	2.12	[118]

[a] in µmol/(g s)
[b] $w(K)$ =1 %, $w(Cu)$ =7 %

Vergleichsmaterialien untersucht [78, 115, 74]. Die Hochtemperatursynthese von höheren Alkoholen führt jedoch häufig zur Bildung von gasförmigen und ungesättigten Substanzen, sowie Carbonylverbindungen als Nebenprodukten. In wasserstoffreichen Atmosphären kann deren Bildung zurückgedrängt und eine höhere Bildungsrate für C4-C8 Alkohole beobachtet werden. Wird nur wenig Wasserstoff zugegeben, wird mit Magnesiumoxid als Katalysator dagegen nur n-Butanol als Produkt gefunden. In der Patentliteratur werden basische Oxide als Katalysatoren genannt, die mit Schwermetallen wie Cobalt, Kupfer, Nickel, Eisen, Chrom, Zink, Mangan oder deren Oxiden beladen werden können. Diese können in Konzentrationen zwischen 2 bis 20 % vorliegen. Als basische Träger wurden schon früh Al_2O_3, MgO, Alkalimetalloxide und -hydroxide beschrieben. Als besonders vorteilhaft für die Selektivität zu höheren Alkoholen hat sich ein H_2:Ethanol Verhältnis im Bereich 0.5:1 bis 3:1 und eine Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 1 bis 10 $\frac{g_{Ethanol}}{h*L_{Katalysator}}$ erwiesen [119]. Eine Weiterentwicklung in diesem Bereich ist beispielsweise die Dotierung von mesoporösem MgO mit Cu. Der CuO/MgO/M-Katalysators beinhaltet als Komponente M Oxide aus Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, CeO_x, SiO_2 in unterschiedlichen Mengen [120]. Hauptsächlich beschränken sich neuere Forschungen jedoch auf den Einsatz von unterschiedlichen Übergangsmetallen auf MgO [121, 122, 123], die Untersuchung der Säure–Base Zentren und der Variation der Verhältnisse [124, 125]. Durch die Verwendung von Aktivkohle konnte die spezifische Oberfläche des Magnesiumoxids, das typischerweise geringe spezifische Oberflächen aufweist, von 26 m^2/g auf 578 m^2/g erhöht werden. Dadurch konnte bei gleichen Reaktionsbedingungen die Butanolausbeute von 2 % auf 12 % gesteigert werden [126]. Durch die Beladung von Hydrotalcit basierten Mg-Al-Oxid mit 0.1 bis 0.25 wt% Kupfer, konnte gezeigt werden, dass die isolierten Cu^+ Zentren aktiv für die initiale Dehydrierung der Alkohole sind. Cu-Agglomerate dagegen sind maßgeblich für die Bildung von Nebenprodukten verantwortlich. Die Synthesemethode des

Katalysators (Fällung oder Imprägnierung) zeigen hier große Unterschiede in der Stabilität, Aktivität und Selektivität des Katalysatormaterials [127].

Wie bereits beim MgO Katalysator wurde auch für Ceroxid Aktivkohle als Träger mit hoher spezifischer Oberfläche eingesetzt. Gute Ausbeuten von 21.6 % (55 % Selektivität für n-Butanol, 39.1 % Umsatz Ethanol, 48 h Reaktionszeit, 250 °C) sind beispielsweise mit Ceroxid-stabilisierten Kupferpartikeln, die auf Aktivkohle geträgert wurden, erhalten worden [116]. Untersuchungen an Ceroxid kubischer und Stäbchenförmiger Geometrie deuten darauf hin, dass die katalytische Aktivität in der Aldolkondensation auf die Bildung von Sauerstoffvakanzen auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist. Mit der Absicht einen Bezug zwischen Sauerstoff-Fehlstellen und katalytischer Aktivität herzustellen, synthetisieren Liang *et al.* kubische und stäbchenförmige CeO_2-Partikel und reduzieren diese bei 400 °C für 2 h mit Wasserstoff in einem absatzweise betriebenen Rührkessel, um den Einfluss der erzeugten Sauerstoff-Fehlstellen mit den oxidierten, also fehlstellenfreien CeO_2-Partikeln zu vergleichen [128]. Durch Korrelation der mittels XPS-Messung bestimmten Konzentration an Sauerstoff-Fehlstellen mit der Ausbeute an Kondensationsprodukten, konnte eine lineare Korrelation gezeigt werden, während eine negative Korrelation mit der Dichte von basischen Zentren gefunden wurde. Mit Umsätzen von 68 % für die reduzierten kubischen CeO_2-Partikel wurde bei 200 °C nach 12 h Reaktionsdauer hauptsächlich Crotonaldehyd (S=88.3 %) gefunden [128]. Aus diesen Erkenntnissen postulieren die Autoren, dass die Fehlstellen des Ceroxids wesentlich zur Aktivität in der Aldolkondensation beitragen. Dabei weist – wie in Schema 4.1



Schema 4.1 Der von Liang *et al.* vorgeschlagene Mechanismus postuliert, dass die Sauerstoff-Fehlstellen als aktive Zentren in der Aldolkondensation einen wesentlichen Beitrag zur Katalysatoraktivität beitragen [128]. In blau dargestellt die Ceroxid Oberfläche. Die Kästchen symbolisieren Sauerstoff-Fehlstellen.

dargestellt – das Fehlstellen behaftete CeO_2, dimere vicinaler Sauerstoffvakanzien auf, in die der Carbonylsauerstoff zweier Moleküle Acetaldehyd koordiniert. Durch die Kombination von *Lewis*-sauren Sauerstoff-Fehlstellen und *Lewis*-basischem Sauerstoff im Metalloxid, wird nach Abstraktion des aciden Protons am α-C-Atom, wird das Enolat gebildet. Durch die Koordination eines weiteren Moleküls Acetaldehyd in der vicinalen Fehlstelle, erfolgt der nucleophile Angriff des Enolats unter Bildung des koordinierten 3-Hydroxybutanal. Begünstigt durch die Koordination in der Fehlstelle wird sofort Crotonaldehyd gebildet, der als solcher desorbiert. Die Fehlstellen werden durch die Desorption von Wasser wieder freigesetzt. Das Wassermolekül bildet sich aus dem an basischem Sauerstoff adsorbierten Oberflächen-Proton und dem in der Fehlstelle koordinierten Hydroxyl-Anion.

Ebenso wie Magnesiumoxid basierte Katalysatoren wurde der HAP intensiv in der Literatur untersucht [129, 30] und stellt daher ein wohl definiertes Vergleichssubtrat dar. Es zeigte sich dass insbesondere das Ca/P Verhältnis einen starken Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des HAP in der *Guerbet*–Reaktion hat. Der stöchiometrische Hydroxyapatit mit der Zusammensetzung $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ und einem Ca/P Verhältnis von 1.67 erzielt die höchsten Ausbeuten [129, 130, 74]. Auf dem HAP, A0312711 finden die Autoren eine höhere Aktivierungsenergie von 133 kJ/mol für die Aktivierung von Ethanol als bei Acetaldehyd (88 kJ/mol) [83]. Ogu *et al.* steigerten durch den Austausch von Ca gegen das besser polarisierbare Sr das Sr/P Verhältnis bis auf 1.70 und erreichten damit bei 300 °C einen Umsatz von 11.3 % an Ethanol. Die Selektivität stieg bei dem höchsten Sr/P Verhältnis von 1.70 bis auf 86.4 % Butanol. [87]

Für die technische Anwendung werden die Prozesse so ausgelegt, dass C3-C32 Alkohole nahezu quantitativ zu den verzweigten Produkten umgesetzt werden [131, 132, 133, 134]. Der Einsatz einer Base für die Kondensationsreaktion in Kombination mit geträgerten, sowie ungeträgerten Edelmetallen (Pt, Ru, Pd, Rh) ermöglicht den Umsatz primärer linearer Alkohole, sowie sekundärer Alkohole mit Kettenlängen von C3-C22 bei Reaktionstemperaturen von 80 bis 300 °C in hohen Ausbeuten [131, 132, 133, 134]. Ein Patent der Firma Exxon Chemical Patents Inc. beschreibt einen Prozess die *Guerbet*-Reaktion von C3-C22 Alkoholen in Gegenwart einer Base wie KOH oder NaOH bei Temperaturen von 175 bis 210 °C und 0.0008 bis 0.0032 wt% eines 5 % Pt/C Katalysators. Die Masse der Base beträgt 1.4 bis 6.8 wt%. Bei einer Reaktionszeit von 1 bis 5 h werden mindestens 85 % Umsatz erreicht [132]. Entstehendes Reaktionswasser wirkt sich störend auf die katalytische Aktivität aus und wird bei Reaktionen in flüssiger Phase durch azeotrope Destillation [131, 133] oder den Einsatz von Molsieb [106] entfernt. Neuere Untersuchungen von Faba *et al.* mit unterschiedlichen Säure/Base Eigenschaften der oxidischen Trägermaterialien HAP, MgFe, MgZr, Mg_3Al, Mg_2Al und MgCaAl zeigen in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, dass Wasser die Katalysatoren mit starken *Lewis*–Basen durch dissoziative Adsorption an stark *Lewis*-basischen Zentren stark deaktiviert. Die Übergangsmetalle Cu, Ru, Pd, und Pt verlagern das Produktgemisch durch die erhöhten Dehydrierungsraten am Katalysator hin zu den höheren Alkoholen mit C6 und C8. Insbesondere der Cu/Mg_2Al_1 Katalysator führt zu Umsätzen 2.68 $g_{EtOH}/g_{Katalysator}/h$ mit einer Selektivität zu den höheren Alkoholen (C4=81.9 %, C6=15.7 %,C8=2.4 %) [117]. Der Katalysator weist eine außerordentlich hohe flächenspezifische Aktivität von 93.40 nmol/(m^2 s) auf.

4.2. bimetallische Katalysatoren für die Guerbet–Reaktion

Wu *et al.* legen anhand der experimentellen Ergebnisse von Riitonnen *et al.* nahe, dass die Aktivität des Übergangsmetalls mit seinem d-Band-Zentrum korreliert [30]. Zusammen mit der Erkenntniss, dass die De-/Rehydriereigenschaften des Übergangsmetalls einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität besitzen ist es daher bemerkenswert, dass nur wenige bimetallische Katalysatoren für die *Guerbet*–Reaktion dokumentiert sind. In der Veröffentlichung von Goulas et al. werden Pd, Cu und PdCu als Aktivmaterial auf Hydrotalcit und Aktivkohle geträgert und als Katalysatoren in der Kondensation von Mischungen aus Aceton, Butanol und Ethanol sowie der Guerbet-Reaktion von 1-Octanol untersucht. Insbesondere für die

Guerbet-Reaktion von 1-Octanol konnte gezeigt werden, dass die bimetallischen Katalysatoren eine besonders niedrige Neigung hatten, Decarbonylierungsprodukte zu erzeugen. Die Autoren führen das auf die selektive Vergiftung der für die Decarbonylierungsreaktion verantwortlichen Pd-Zentren mit Kohlenstoffmonooxid zurück. Durch Verwendung von Aktivkohle als Trägermaterial konnte der Umsatz bei 230 °C, 3 h Reaktionszeit und einer Beladung von 0.769 kg/L Katalysator (Beladung Metall/Oktanol=18.46 mg/mL) auf 50 % gesteigert werden. Die Selektivität lag beim CuPd-Katalysator bei >99 % zum Kondensationsprodukt und im Verhältnis 7:1 für das Verhältnis aus Kondensationsprodukt:Ester [135].

Matsuda et al. verwenden Cu/Ni-Katalysatoren mit dem Mischungsverhältnis von 1/9 bis 9/1 für die Dehydrierung in der *Guerbet*-Reaktion. Sie konnten dabei erheblich niedrigere Temperaturen für die Reaktion anwenden als bei monometallischen Katalysatoren üblich. Für die langkettigen Alkohole (Dodecanol, Decanol, Octanol) sind Temperaturen von 180 bis 230 °C in der Umsetzung verwendet worden. Die Selektivitäten sind gut bis sehr gut (80 bis 90 %) und die Ausbeuten liegen bei 80 bis 96 %. Die Reaktion wurde bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt. Für den CuNi/Al_2O_3-Katalysator wurde für die Reaktion von 1-Decanol zu 2-Octyl-1-dodecanol nach drei Stunden bei 220 °C im Batchverfahren eine Ausbeute von 89.9 % und eine Selektivität von 95.0 % erhalten [134].

Die Offenlegungsschrift CN110711587A beschreibt für die *Guerbet*-Reaktion unter anderem Katalysatoren mit der Aktivmetallzusammensetzung von NiPt in unterschiedlichen Verhältnissen. In den Patentansprüchen wird ein geträgerter Katalysator beschrieben, der für die Synthese höherer Alkohole geeignet ist. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass der Katalysator aus einem Träger (Aktivkohle, mesoporöser Kohlenstoff, Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphen, AcetylenBlack), einem metallischen Anteil im elementarem Zustand sowie einem Oxid der Lanthanoide besteht. Der metallische Anteil setzt sich aus einem Übergangsmetall (Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer) und einem Edelmetall zusammen. Das Edelmetall kann einen Anteil von 0.1 bis 100 % des metallischen Anteils betragen. Im Batch-Verfahren wurde bei 230 °C und 24 h ein Umsatz von 35.4 % für den PtNi-LaO_2/AC-Katalysator erreicht. Die Beladung war 10 % der eingesetzten Ethanolmenge. Die Selektivität zu C4-C8 Produkten lag bei 87.0 % [136].

Für die verwandte nichtoxidative Dehydrierung von Ethanol, die den ersten Schritt für die Aktivierung von Ethanol in der *Guerbet*–Reaktion darstellt, wurden eine Reihe an heterogenen bimetallischen Katalysatoren untersucht. Zur Steigerung der Aktivität von reinem Palladium, wurden die Legierungen verschiedener Metalle untersucht. PdZn Legierungen auf Hydrotalcit als Träger bildeten eine Schalenstruktr aus, bei der die Metallpartikel eine Schale aus PdZn ausbildeten, die den Palladiumkern umschloss. Im Vergleich zum PdZn/ZnO Katalysator konnte die Wechselzahl mit dem Hydrotalcit geträgerten Katalysator um einen Faktor zwei gesteigert werden. Allerdings deaktivierte der Katalysator rasch durch vollständige Verkokung der Aktivmetallpartikel [137]. Mittels Dotierung von Cu mit Ag auf Graphit mit großer Oberfläche, konnten hochdisperse Kupferpartikel erzeugt werden und durch Silber vor Reagglomeration geschützt werden. Allerdings deaktivierte auch dieser Katalysator bei 250 °C rasch [138]. Legierungen aus Kupfer mit sehr geringen Mengen an Nickel wiesen eine Selektivität von 100 % zu Acetaldehyd auf und auch hier hinderte die Zugabe von Nickel das Sintern der Kupferpartikel. Die Aktivierungsenergie für die Dehydrierung betrug auf der CuNi–Legierung lediglich 45 kJ/mol während diese beim reinen Kupferkatalysator um 25 kJ/mol höher bei 70 kJ/mol liegt [139]. Es zeigte

sich, dass die Behandlung des Katalysators einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur und Zusammensetzung des Katalysators hat. Durch die Behandlung des Katalysators in Wasserstoff verlor er innerhalb 40 h vollständig die Aktivität, während eine Behandlung in Sauerstoff dazu führt, dass Nickeloxid gebildet wird und der Katalysator im gleichen Zeitraum lediglich 15 % der Aktivität einbüßte. Zudem wurde festgestellt, dass der Katalysator rasch durch Verkokung von Nickelzentren Deaktivierung unterliegt. Ein zweiter aber langsamerer Deaktivierungsprozess ist die daraus folgende Agglomeration von Kupferpartikeln. In Summe führen diese Deaktivierungsmechanismen zur Aktivitätsreduktion des Katalysators [140, 141].

4.3. Katalysatoren für die Synthese von i–Butanol

Im Unterschied zur Synthese höherer Alkohole aus Synthesegas [142], offenbart die Patentliteratur bereits 1932 einen Prozess für die Synthese von *i*-Butanol. In diesem Prozess wird ein Gemisch aus Methanol- und Ethanoldampf über einen MgO-Katalysator bei Normal- und Überdruck und Temperaturen zwischen 200 bis 400 °C geleitet. Die Aktivität des Magnesiumoxids kann durch Zugabe von Th, Pb, Ag, U, Cd, Sn, Cr, Mn, Zn, Fe, Ni, Co, Cu, deren Oxiden oder Mischungen dieser Komponenten erhöht werden. Dabei werden unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Methanol, Ethanol und Wasserstoff beschrieben [119].

Carlini *et al.* beschreiben die Synthese von *i*-Butanol aus Methanol und Propanol mithilfe von Cu-Chromit Katalysatoren und einem auf Hydrotalcit basierenden Mg-Al Träger mit verschiedenen Zusammensetzungen. Dieser Träger ist wassertolerant und zeigt bei 300 °C eine gute Ausbeute mit nahezu quantitativer Selektivität zu *i*-Butanol [143]. In nachfolgenden Arbeiten konnte durch den Einsatz von Cu-MgAl Katalysatoren die Reaktionstemperatur bei gleicher Selektivität und Ausbeute um 100 °C gesenkt werden [144].

Tsuchida et al. präsentieren eine ausführliche Untersuchung der Anwendung von auf Calciumphosphat basierten Katalysatoren mit unterschiedlichen Ca/P-Verhältnissen, die entweder Hydrotalcite oder Hydroxyapatite sein können. Als Beispiel wird ein Gemisch aus Methanol und Ethanol im Verhältnis 1:1 mit einem Anteil von 20 vol% in der Gasphase bei einer Kontaktzeit von 1 s auf einen Hydroxyapatit-Katalysator bei Temperaturen von 100 bis 500 °C und Normaldruck aufgebracht. Bei 155 °C ergibt sich dabei ein Ethanolumsatz von 0.1 %, während die Selektivität zu 1-Propanol 43.3 % beträgt. Ungesättigte C4-Alkohole werden mit einer Selektivität von 44.8 % erzeugt, wohingegen die Bildung von 1-Butanol und *i*-Butanol Selektivitäten von 9.3 % bzw. 0 % aufweisen. Bei steigenden Temperaturen von 357 bis 509 °C nehmen die Selektivitäten für die Alkohole zugunsten von Olefinen und Aromaten ab. Bei 509 °C beträgt die Selektivität für Olefine 17.0 % und für Aromaten 17.4 %, da die Eliminierungsreaktion bevorzugt wird. Wie erwartet, wird bei dieser Temperatur ein sehr hoher Umsatz von 95.1 % für Methanol und 99.9 % für Ethanol beobachtet. C6- und C7-Alkohole werden mit Selektivitäten von 4 % bzw. 0.2 %, erst ab Temperaturen von 257 °C und C8-Alkohole mit einer Selektivität von 1.5 %, ab 308 °C gefunden. Ein höherer Methanolanteil im Ausgangsstoff reduziert den Anteil an $C5^{+}$-Alkoholen im Produkt. Mit zunehmendem Anteil höherer Alkohole im Eingangsstrom steigt erwartungsgemäß die Selektivität zu höheren Alkoholen. Bei 150 °C bilden lineare Alkohole 82.6 % beim Hydroxyapatit-Katalysator und 83.4 % beim Hydrotalcit-Katalysator den Hauptanteil der Produktzusammensetzung. Die Selektivität

zu linearen Alkoholen ist damit außerordentlich hoch. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die Selektivität zu linearen Alkoholen ab. Dennoch können die Produktmischungen als interessante Ausgangspunkte für Kraftstoffe und chemische Grundstoffe dienen [130].

Hydrotalcitbasierte Katalysatoren, die die Metalle Co, Ni, Cr und Pt in unterschiedlichen Zusammensetzungen enthalten, wurden von Kourtakis et al. hergestellt. Gasförmige Methanol/-Ethanol-Mischungen wurden bei Temperaturen zwischen 300 bis 400 °C und Drücken zwischen 0.1 bis 20.7 MPa über das Katalysatorbett geleitet. Die besten Umsätze von Ethanol wurden beim Pt-Hydrotalcit-Katalysator erreicht, mit Werten von 76.6 % bei 300 °C und bis zu 91.7 % bei 400 °C [145]. Die *i*-ButOH Selektivität sinkt dabei von 13.4 % auf 8.3 % und zeigt eindrücklich, dass die Reaktionstemperatur umgekehrt proportional zur Selektivität zu *i*-Butanol ist, während der Umsatz von Ethanol mit steigender Temperatur zunimmt.

Nur ein Patent beschreibt die Synthese und den Prozess zur Herstellung von *i*-Butanol an bimetallischen Katalysatoren auf basischen Trägermaterialien wie MgO, ZrO_2, TiO_2, MgAl-Hydrotalcit, Flourapatit, ZnO, SrO, BaO und CeO_2. Die Metalllegierungen bestehen aus einem oder mehreren der Metalle Pd, Ni, Rh, Pd, Co, Cu, Pt, Mo und W. Beispielsweise wird der PtNi/MgO-Katalysator mit einer Metallbeladung von 5 bis 10 % und einem Verhältnis Pt:Ni zwischen 3:1 und 5:1 erwähnt. Bei Temperaturen von 350 bis 450 °C werden Ethanolumsätze von 65 % erreicht. Die Selektivität zum *i*-Butanol beträgt bis zu 75 % bei einem MetOH:EtOH Verhältnis von 5:1, sowie einer Raumgeschwindigkeit der Flüssigphase (engl.: liquid hourly space velocity) (LHSV) von 1/h [146].

Eine Gruppe von Veröffentlichungen beschreibt die kombinierte Umsetzung von Ethanol und Methanol in Gegenwart von Synthesegas. Großporige Mordenite, die mit Edelmetallen und Alkalimetallen beladen sind, werden für die Synthese von *i*-Butanol aus Ethanol und Methanol in Gegenwart von Syngas eingesetzt. Es wird ebenfalls offengelegt, dass das molare Verhältnis von Ethanol zu Methanol einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung hat. Der Ethanolanteil sollte bei diesem Prozess zwischen 5 bis 25 mol% betragen, um die Bildung von n-Butanol zu unterdrücken. Mit dem mit Li-Ionen ausgetauschten Katalysator ($Li-PdMn_{1,8}Zn_{1,17}ZrO_{8,2}$) werden Umsätze von Ethanol bis zu 96 % mit einer Selektivität zum *i*-Butanol von 60.96 % erreicht. Nebenprodukte sind 7.4 % n-Propanol, 7.7 % gasförmige Kohlenwasserstoffe und 8.4 % andere höhere Alkohole (C4+). Die Reaktionstemperatur beträgt in diesem Fall 351 °C, das H_2/CO-Verhältnis ist 0.9, und die GHSV beträgt 8450/h [147].

In US 5,811,602A offenbaren die Autoren die Synthese eines MnZrZn-Oxid-Katalysators, der mit Pt und Pd dotiert ist. In der Gasphasenreaktion werden bei Anwesenheit von Synthesegas Methanol und Ethanol am Katalysator im Verhältnis von 50:1 bis 4:1, bevorzugt jedoch 12:1 bis 6:1, bei 103 bar (10 350 kPa) und 330 bis 355 °C zu *i*-Butanol umgesetzt. Das H_2-zu-CO-Verhältnis beträgt 0.8 bis 1.2 bei einem Partialdruck von 5600 bis 6600 kPa. Bei höheren Verhältnissen von Methanol zu Ethanol werden bevorzugt Kopplungsprodukte aus Ethanol und Propanol gefunden. In den experimentellen Beispielen werden mit dem $Pd-Mn_{0,38}Zn_{0,26}Zr_{0,30}Li_{0,06}$-Katalysator Ethanolumsätze von bis zu 99.5 % bei 380 °C beschrieben. Die Reaktion wurde bei 6500 kPa mit einer Synthesegasmischung von 44 % CO, 39.4 % H_2, 6.6 % CO_2 und 10 % Ar durchgeführt. Dabei wurde bei einer LHSV von 0.8/h eine Gasmischung aus 90 wt% Methanol, 9.56 wt% Ethanol und 0.44 wt% Wasser zugegeben. Die Zusammensetzung der Flüssigphase betrug 62.1 % Methanol, 30.8 % *i*-Butanol, 2.1 % Methylbutanole, 0.4 % Ethanol und 1.9 % n-Propanol. C4-Komponenten sind *i*-Butanol und n-Butanol. C5-Komponenten sind 3-Methyl-2-butanol, 3-Pentanol, 3-Methyl-1-butanol und

2-Methyl-1-butanol. C6-Komponenten sind 4-Methyl-1-pentanol und 2-Methyl-1-pentanol. C7-Komponenten sind 2,2-Dimethyl-3-pentanon und 2,2-Dimethyl-3-pentanol [148].

Es wurden bisher nur wenige Untersuchungen zur Synthese von *i*-Butanol in der flüssigen Phase mit heterogenen Katalysatoren durchgeführt. Liu *et al.* präsentieren einen Ir@YSMCNs-Katalysator, der eine "Yolk-shell" Struktur besitzt. Diese Struktur umfasst einen inneren Kern aus mesoporösem Kohlenstoff sowie eine dünnere, ebenso mesoporöse Schale. Mittels Templatsynthese wurden in dieser aus mesoporösem Kohlenstoff erzeugten Struktur Iridiumoxid-Cluster mit einer Größe von 2 nm homogen und monodispers auf die Oberfläche des Kohlenstoffträgers verteilt. Der Katalysator erreicht bei 170 °C und einer Katalysatorbeladung von 0.034 mol% eine TON (turnover number) von 9259/h und eine TOF (turnover frequency) von 257/h nach 36 h. Als Base wurde KOH mit einem Massenanteil von 7.3 % (8.4 g) verwendet. Die Reaktion erfolgt in Wasser als Lösungsmittel und erreicht eine Ausbeute von 95 % (EtOH 6.9 g, i-ButOH 10.5 g). Der Katalysator wurde von den Autoren für die Methylierung von aliphatischen primären, sekundären und zyklischen Alkoholen eingesetzt und erzielte durchweg hohe Ausbeuten von 70 bis 95 % sowie hohe Selektivitäten für die Methylierungsprodukte (58 bis 99 %). Insbesondere die aliphatischen primären Alkohole wurden mit den höchsten Umsätzen und Selektivitäten konvertiert. Auch phenyl- und benzylsubstituierte Alkohole, sowie Glykole wurden mit sehr hohen Umsätzen (z.T. >99 %) methyliert. Die Autoren führen die hohe Methylierungsselektivität auf die Nanoskaligkeit der IrOx-Partikel zurück [149].

Siddiki *et al.* verwenden ebenfalls NaOH als gelöste Base für die Methylierung von Alkoholen, Ketonen und Indolen mit Methanol in einer Flüssigphasenreaktion, allerdings mit Pt/C als heterogenem Katalysator. Der Katalysator mit 5 % Pt/C zeigt im Vergleich zu anderen kohlegeträgerten Übergangsmetallkatalysatoren die höchste Bildungsrate für alle Verbindungsklassen. Die Methylierungsrate in Einheiten von $\mathrm{mol/mol_{metal}h}$ als Funktion der Wasserstoff-Adsorptionsenergie in eV zeigt einen Anstieg von Re<Ru=Ni<Pd<Rh<Pt im Bereich von −3.2 bis −2.8 eV. Mit Adsorptionsenergien von −2.8 bis −2.6 eV nimmt die Bildungsrate in der Reihenfolge Pt>Ir>Cu ab [150]. Die grafische Darstellung ergibt eine Vulkan-Kurve für die Aktivität der Metalle, was für die *Bell-Evans-Polanyi* (BEP)-Beziehung typisch ist [45].

Teil III.

Experimentelle Methoden

5. Chemikalien und Materialien

Alle verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Wenn nicht anders vermerkt, werden die Chemikalien ohne weiteren Aufreinigungsprozesse verarbeitet. Alle Glasgeräte werden nach den Reaktionen grob gereinigt und in der Laborspülmaschine gereinigt.

Tabelle 5.1. Liste der verwendeten Chemikalien.

Verbindung	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Acetaldehyd	CH_3CHO		
Aceton	CH_3COCH_3	Sigma Aldrich	p. A.
Aktivkohle	C	Sigma Aldrich	p. A.
Allylalkohol	C_3H_6O	Acros Organics	
Ammoniak 30 %	NH_3	VWR	p. A.
Butan-1-ol	$C_4H_{10}O$	Alfa Aesar	99 % trocken
Butan-2-ol	$C_4H_{10}O$	Alfa Aesar	99 % trocken
3 % Kupfer auf Aktivkohle	Cu/C	Sigma Aldrich	
Crotonaldehyd	C_4H_6O	Sigma Aldrich	99.5 %
Diethylether	$(C_2H_5)_2O$	VWR	Ph. Eur.
n-Decan	$C_{10}H_{22}$	Acros Organics	99 %
n-Dodecan	$C_{12}H_{26}$	Merck	zur Synthese
Eisen(III)nitrat-Nonahydrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$	Honeywell	ACS >97 %
Ethanol	C_2H_6O	Merck	ACS, absolut
Ethylacetat	$C_4H_8O_2$	Bernd Kraft	99.5 %
2-Ethylbutan-1-ol	$C_6H_{14}O$	Alfa Aesar	99 %
Ethylformiat	$C_3H_6O_2$	Alfa Aesar	97 %
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	Alfa Aesar	99 %
Helium	He	Air Products	99.9999 %
1-Heptanol	$C_7H_{16}O$	Alfa Aesar	99 %
2,4-Hexadienal	C_6H_8O	Alfa Aesar	95 %
1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	Acros Organics	99 % trocken
1 % Iridium auf Aktivkohle	Ir/C	Alfa Aesar	
Isobuttersäuremethylester	$C_5H_{10}O_2$	Acros Organics	99 %
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	Merck	>98 %
Isooctanol	$C_8H_{18}O$	Alfa Aesar	99 %
Kupfernitrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	Merck	p. A.
Methanol	CH_3OH	Honeywell	99.93 %
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	Alfa Aesar	99 %
2-Methylpropan-1-ol	$C_4H_{10}O$	Acros Organics	99 %, trocken

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.1 Liste der verwendeten Chemikalien - Fortsetzung

Verbindung	Summenformel	Hersteller	Reinheit
2-Methylpropan-2-ol	$C_4H_{10}O$	Acros Organics	99 %, trocken
Nickel(II)nitrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	Acros Organics	p. A.
1-Octanol	$C_8H_{18}O$	Alfa Aesar	99 %
5 % Palladium auf Aktivkohle	Pd/C	Alfa Aesar	50 % water wet
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	Acros Organics	99 %
5 % Platin auf Aktivkohle	Pt/C	Alfa Aesar	50 % water wet
Propanal	C_3H_6O	Acros Organics	99 %
Propan-1-ol	C_3H_8O	Alfa Aesar	99 %, trocken
Propan-2-ol	C_3H_8O	Alfa Aesar	99 %, trocken
5 % Rhodium auf Aktivkohle	Rh/C	Alfa Aesar	trocken
5 % Ruthenium auf Aktivkohle	Ru/C	Alfa Aesar	50 % water wet
Salpetersäure (69.4 %)	HNO_3	Merck	p. A.
2.05 % O_2 in He		Linde	
Salzsäure (37 %)	HCl	VWR	Reag. Ph Eur
Schwefelsäure	H_2SO_4	Merck	96 %
Stickstoff	N_2	Air Products	4.8
Tetraaminplatin(II)nitrat	$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$	Thermo Scientific	99.995 %
1.99 % H_2 in Ar		Linde	
Quarzwolle	SiO_2	Carl Roth	chemisch rein

6. Präparation der Katalysatormaterialien

6.1. Katalysatorsynthese mittels Kapillarimprägnierung

Die Katalysatorsynthese wird wie in Häulser *et al.* durchgeführt [151]. Das Volumen der Imprägnierlösung wird anhand der Wasseraufnahmekapazität der Aktivkohle ermittelt. Hierfür wird die Menge Wasser bestimmt, die eine entsprechende Menge Aktivkohle aufnehmen kann. Für die Imprägnierlösung werden ca. 2 mL benötigt. Hierfür werden die Metallsalze in entsprechender Menge in deionisiertem Wasser aufgelöst. Für die Herstellung von 5 g Katalysatoren werden 5 g Aktivkohle (*Merck KGaA*) als Trägermaterial in ein *SCHOTT*-Gefäß eingewogen. In kleinen Portionen wird die Imprägnierlösung auf die Aktivkohle mit einer Pasteurpipette aufgetropft und durch kräftiges Schütteln homogenisiert. Nach der Imprägnierung wird am Rotationsverdampfer bei 40 mbar und 40 °C Wasserbadtemperatur für eine Stunde mit 6 rpm getrocknet und anschließend in Portionen von 1 bis 2 g in Quarzglasschalen im Rohrofen N_2-Strom von 0.5 g/min bei 500 °C für 4 h calciniert. An die Calcination schließt sich die Reduktion der Katalysatoren in 2 % H_2 in N_2 für 1 h bei 250 °C an. In Tabelle B.10 sind die auf diese Weise erhaltenen Katalysatoren aufgelistet.

6.2. Synthese der Fällungs-Imprägnierungs-Katalysatoren

Die Katalysatorsynthese wird wie in Pasel *et al.* durchgeführt [152] Für die bimetallischen Fällungs-Imprägnierungs-Katalysatoren wird eine 0.1 M $Ni(NO_3)_2$-Salzlösung verwendet, in der das Trägermaterial suspendiert ist. Die Fällung erfolgt durch Zugabe von 0.1 M NaOH (ACS, 97 %) mithilfe des *Metrohm Titrando 808*. Nach 60 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird gefiltert und mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Filtrats weniger als 400 µS/cm beträgt (gemessen mit dem *Metrohm 913 pH Meter*). Der Katalysatorvorläufer wird anschließend im Rotationsverdampfer bei 40 °C, 6 RPM und 40 mbar getrocknet.

Auf den getrockneten Katalysatorvorläufer wird mittels Imprägnierung die Pt-Lösung aufgebracht. Dazu wird das maximale Lösungsvolumen basierend auf der Wasseraufnahmekapazität des Trägers berechnet.

Je nach gewünschter Beladung und molarem Verhältnis (siehe Anhang C.6.1) wird die Platinlösung durch auflösen von $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ in deionisiertem Wasser hergestellt und auf das benötigte Volumen verdünnt. Die Zugabe der Platinsalzlösung zur beladenen Aktivkohle erfolgt gemäß Abschnitt 6.1.

Der vollständig beladene Katalysatorvorläufer wird erneut im Rotationsverdampfer bei 40 °C, 6 RPM und 40 mbar getrocknet und anschließend im Rohrofen bei 500 °C unter einem

Stickstoffstrom von 0.5 g/min für 4 h calciniert. Anschließend erfolgt die Reduktion der Katalysatoren in 2 % H_2 in N_2 bei 250 °C für 1 h. In Tabelle B.11 sind die auf diese Weise erhaltenen Katalysatoren aufgelistet.

6.2.1. Quantifizierung des Nickelverlustes während der Präparationsschritte

Zur Quantifizierung der Nickelverluste, wurde der 10 %$Ni_{95}Pt_5$@C Katalysator dreimal hergestellt. Für die Quantifizierung des Nickelverlustes über die Präparationsschritte wurde jeweils ein Aliqout von 12 mL der 0.1 M $Ni(NO_3)_3$-Salzlösung, des Filtrats das beim Absaugen des Katalysatormaterials anfällt und der Waschlösung des Filterkuchens mittels induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)-Atomemissionsspektroskopie (engl.: optical emission spectrometry) (OES) analysiert. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der ICP-OES Messungen und der auf dem Katalysator verbleibende Nickelanteil aufgelistet.

Tabelle 6.1. Tabellierte Ergebnisse der Nickelverluste in den Präparationsschritten der Katalysatorherstellung für drei identische 10 %$Ni_{95}Pt_5$@C Katalysatoren

Versuch	Probe	$\beta(Ni)$ mg/L	$V_{Lösung}$ L	$m(Ni_{absolut})$ mg	Nickelverlust %
1	$Ni(NO_3)_2$-Lsg.	4900 ± 100	0.1	492.00	0
	Filtrat	0.60 ± 0.02	0.253	0.15	0.003
	Waschlösung	3.00 ± 0.03	2.4	8.30	1.686
			kummulierter Nickelverlust in %		1.689
2	$Ni(NO_3)_2$-Lsg.	5800 ± 50	0.1	577.00	0
	Filtrat	0.80 ± 0.02	0.25	0.19	0.003
	Waschlösung	11.00 ± 0.06	2.39	27.27	4.736
			kummulierter Nickelverlust in %		4.739
3	$Ni(NO_3)_2$-Lsg.	5800 ± 30	0.1	578.00	0
	Filtrat	0.800 ± 0.008	0.253	0.19	0.003
	Waschlösung	20.00 ± 0.02	2.46	37.86	6.550
			kummulierter Nickelverlust in %		6.553

7. Verfahren zur Aktivitätstermittlung der Katalysatoren

7.1. Aufbau des Autoklavenreaktors



Abbildung 7.1. Aufbau des Autoklavenreaktors für experimentelle Untersuchungen der Katalysatoren. V_R =100 mL

Der Autoklav ist ein Batchreaktor der Firma *Parr*, wie in Abb. 7.1 dargestellt. Durch die Softwaresteuerung können die Rührgeschwindigkeit, Reaktionstemperatur und ein Abschaltdruck eingestellt werden. Zusätzlich werden die Ist-Werte für Temperatur, Rührerdrehzahl und Druck aufgezeichnet. Der Reaktortopf besteht aus einer *Inconel 600*-Legierung und hat ein Nennvolumen von 100 mL. Die Reaktoreinbauten, wie der Kühlfinger, Impellerrührer, Thermofühler und das Tauchrohr mit einem innenliegenden 1/16-inch Kapillarrohr, sind ebenfalls aus dem gleichen Material gefertigt. Der Reaktorkopf besteht aus *T316* Edelstahl und zeigt während des Versuchslaufs keine Korrosionserscheinungen. Der Innendruck des Autoklaven wird über einen am Manometer angeschlossenen Drucksensor aufgezeichnet.

Der Autoklav wird entweder mit N_2 oder, im Falle der Reduktion, mit H_2 über das Tauchrohr beaufschlagt. Die Probennahme erfolgt durch Öffnen des Absperrventils des Kapillarrohrs. Durch das angeschlossene Nadelventil kann der Reaktor in den drucklosen Zustand überführt werden, indem die Abluftleitung hinter die Abzugswand führt.

Die Beheizung des verschlossenen Autoklaven erfolgt mittels Mantelheizung. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung durch den internen Kühlfinger mit deionisiertem Wasser gekühlt. Vor Versuchsbeginn wird der Kühlfinger mit Druckluft trocken geblasen.

7.2. Standardreaktion

Für die Herstellung der Reaktionslösung werden wie bereits publiziert 1.8 g NaOH ($n_{\mathrm{NaOH}} = 45\,\mathrm{mmol}$, $c_{\mathrm{NaOH}} = 450\,\mathrm{mmol/L}$, 0.75 Äq) und 2.7642 g Ethanol ($n_{\mathrm{EtOH}} = 60\,\mathrm{mmol}$, $c_{\mathrm{EtOH}} = 600\,\mathrm{mmol/L}$, 1 Äq) in einem 100 mL Messkolben in Methanol gelöst. Zusätzlich wurde n-Decan ($c_{\text{n-Decan}} = 15\,\mathrm{mmol/L}$, $m_{\text{n-Decan}} = 0.2134\,\mathrm{g}$) als interner Standard hinzugefügt [153].

Im Autoklaven werden 70 mL der Reaktionslösung und 250 mg des trockenen Katalysators ($\varnothing_{\mathrm{Partikel}} < 75\,\mu\mathrm{m}$) eingewogen. Der Autoklav wird verschlossen und dreimal mit 6 bar Stickstoff beaufschlagt, um die Atmosphäre auszutauschen. Anschließend wird der Impellerrührer bei 1000 RPM eingeschaltet und die Reaktionstemperatur erreicht. Die Reaktionsdauer beträgt 4 h und beginnt mit Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur.

Während des gesamten Reaktionsverlaufs von 4 h werden Vergleichsproben aus der Stammlösung und dem befüllten Autoklaven entnommen. In regelmäßigen Abständen von 30 Minuten werden Proben zur Bestimmung des Reaktionsfortschritts entnommen. Die Proben werden gemäß der Vorgehensweise in Abschnitt 7.4 für die Analyse behandelt.

7.3. Reduktion der Katalysatoren im Autoklavenreaktor

Zur Aktivierung der Katalysatoren im Autoklavenreaktor wird zunächst 250 mg Katalysator in den Autoklaven der Firma Parr eingewogen und der Autoklav verschlossen. Der Gasraum wird dreimal mit Stickstoff auf 6 bar aufgedrückt. Nach dem dritten Mal wird der Druck auf 40 bar erhöht, indem eine angeschlossene N_2-Flasche verwendet wird. Sobald der Druck erreicht ist, wird die Flasche vom Autoklaven getrennt. Um die Dichtheit des Autoklaven zu überprüfen, muss nach 30 min eine Druckdifferenz $\Delta p < 0.5$ bar eingehalten werden.

Anschließend wird der drucklose Autoklav auf 250 °C erhitzt und bei Erreichen der Temperatur langsam mit Wasserstoff auf 20 bar befüllt. Der Katalysator wird für 60 min bei 250 °C und 1000 RPM behandelt. Nach der Behandlung wird der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt und der Druck langsam abgelassen, um ein Austreten des Katalysators zu verhindern.

Durch dreimaliges Aufdrücken und Entspannen des Autoklaven mit Stickstoff wird verbliebener Wasserstoff ausgetragen, und anschließend wird die Reaktionslösung über ein Septum zugegeben. Die Reaktion wird dann analog zu Abschnitt 7.2 durchgeführt.

7.4. Aufarbeitung und Messung der Proben aus dem Reaktionsansatz

Die Probenaufbereitung erfolgt je nach Messmethode unterschiedlich und wurde mehrfach publiziert [153, 151, 152]. Bei Proben, bei denen NaOH als gelöste Base verwendet wird, wird die Vollverdampfungsmethode angewendet, um sicherzustellen, dass kein NaOH in die Chromatographiesäule gelangt. Hierbei wird die Probe nach der Filtration mit einem Spritzenvorsatzfilter (Porenradius=0.45 µm, PTFE-Membran, VWR™) in einem 3 mL GC-Vial aufgefangen.

Für vollständig verdampfbare Proben hingegen erfolgt die Messung nach Filtration mittels der Vollverdampfungsmethode.

Vollverdampfungsmethode

Aus dem entnommenen Probenvolumen von 1.00 mL werden 3.00 µL mit einer *Eppendorf*-Pipette in ein 21 mL Headspace-Vial überführt und verschlossen. Zur Messung wird die so hergestellte Probe für 4 min bei 100 °C im Probenofen des Gaschromatographen temperiert. Mit Hilfe des *PAL HTS*-Autosamplers wird mit einer gasdichten Spritze (*Hamilton*, 2.5 mL, Spritzentemperatur = 110 °C, Füllgeschwindigkeit = 100 µL/s, Pull-up delay = 100 ms, Einspritzgeschwindigkeit = 500 µL/s, pre/post-delay = 500 ms, Spülzeit = 20 s, Spülgas: N_2) 0.5 mL in den Gaschromatographen eingespritzt. Für die Analyse wird ein *Agilent* 8890 Gaschromatograph mit einer 122-7032 UI DB-Wax Säule (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Filmdicke: 0.25 µm) und einem 5977 B GC/MSD Massenspektrometer verwendet.

Das Temperaturprogramm wird mit Helium 6.0 als Trägergas und einer Flussrate von 1.2 mL/min gefahren. Es startet bei 35 °C, wird für 4 min gehalten, dann mit einer Aufheizrate von 20 K/min auf 200 °C erhöht und für 4 min gehalten.

Der interne Standard zur Kalibrierung ist n-Decan. Die Menge des Analyten wird mit Hilfe der Gleichung 7.1 berechnet:

$$n_A = \frac{n_S \cdot A_A}{m \cdot A_S} \tag{7.1}$$

Hierbei stehen n_A und n_S für die Stoffmenge des Analyten und des internen Standards. A_A und A_S beschreiben die Fläche der Peaks des Analyten und des internen Standards, die von der Auswertungssoftware berechnet werden.

Flüssiginjektion

Für die Flüssiginjektion werden 1 mL Probenvolumen direkt aus dem Autoklaven über die Kapillare in eine 2 mL Spritze mit einem aufgesetzten Spritzenvorsatzfilter (*VWR International*, Porengröße: 0.2 µm, Polyethersulfonmembran) abgefüllt und in ein 2 mL GC-Vial filtriert. Die Messung erfolgt mit dem zuvor beschriebenen Gaschromatographen mit einem Injektionsvolumen von 0.5 µL und dem bereits genannten Temperaturprogramm. Bei der Messung der Flüssiginjektionen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, nur eine Konzentration von 7.5 mmol/L n-Decan als Standard einzusetzen.

8. Charakterisierungsmethoden

8.1. REM

Die Aufnahmen werden gemäß Häusler *et al.* erstellt [153]. Raster-Elektronenmikroskopie (REM)-Bilder werden mit einem Zeiss Gemini-Gerät (Oberkochen, BW, Deutschland) aufgenommen, und das EDX-Mapping wird mit einem Oxford Ultimax-Detektor durchgeführt. Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung werden mindestens drei Spektren von Bereichen von mindestens 250 µm in x- und y-Richtung aufgenommen.

8.2. TEM

Die Aufnahmen werden gemäß Häusler *et al.* erstellt [153]. Pulverproben werden auf einem Probenhalter aus Kupfer (Cu-TEM Grid) fixiert. Für die Aufnahme von HAADF und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Energy dispersive X-ray Analysis) (EDX)-Aufnahmen wird ein abberationskorrigiertes FEI Titan G2 80 bis 200 TEM-Feldemissionselektronenmikroskop in Verbindung mit einem Super-X EDX-System bei 200 eV verwendet [154]. Für niedrigere Auflösungen wird ein FEG TEM Hitachi HF5000 mit einer Beschleunigungsspannung von 200 eV verwendet.

8.3. XRD

Die auf Si-Einkristallträger aufgebrachten Proben werden wie bereits publiziert am Diffraktometer *D8 Advance* der Firma *Bruker* ($K_\alpha(Cu)$, λ=1.5419 Å und Ni als $K_\beta(Cu)$-Filter) in *Bragg-Brentano*-Geometrie gemessen [151]. Der Winkelbereich von 20° bis 90° wird mit einer Schrittweite von $0,008°$ bis $0,02°$ und einer Integrationszeit von 1 bis 4 h abgebildet. Für die Phasenanalyse mittels *Rietveld*-Verfeinerung wird die Software *Profex* der Version 5.0.1 verwendet [155]. Zur Kalibrierung der gerätespezifischen Linienverbreiterung wird der Standard LaB_6 der Firma *LGC Standards* verwendet. Die Ergebnisse der *Rietveld*-Analyse sind in Anhang B.8 aufgelistet.

8.4. ICP-OES-Messungen

Zur Vorbereitung werden etwa 4 mg des Katalysatormaterials in einem Reagenzglas mit 0.5 mL konzentrierter Schwefelsäure (95 %, p.A. Suprapur®) versetzt und vorsichtig mit dem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt. In die siedende Suspension wird tropfenweise 0.2 mL

Salpetersäure (65 %, p.A. Suprapur®) gegeben und weiterhin zum Sieden gebracht. Falls keine nitrosen Gase auftreten, wird die Flüssigkeit in der Flamme auf etwa 0.5 mL eingedampft und erneut Schwefelsäure und dann Salpetersäure hinzugefügt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Die Lösung wird quantitativ in einen 20 mL Messkolben überführt und mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

Alternativ können die Messungen wie in Häusler *et al.* durch die Auslaugung zweier Aliquote von 50 mg mit 4 mL Königswasser bei 80 °C für 18 h ausgelaugt werden und die Lösung auf 50 mL aufgefüllt und vermessen werden [151].

Für Leachinguntersuchungen werden, wie bereits in [153] veröffentlicht, 5 mL Reaktionslösung, die durch einen Spritzenvorsatzfilter (Porengröße: 0.45 ţm, PTFE-Membran, VWR™) gefiltert wurde, eingedampft und mit 1 mL Königswasser (3:1 V_{HCl}/V_{HNO_3}) aufgenommen [153]. Die erhitzte klare Lösung wird quantitativ in einen 20 mL Messkolben überführt und mit 1 %iger HNO_3-Lösung aufgefüllt.

Die Probelösungen werden zusammen mit einer Blindprobe am, mit Multistandard kalibrierten, ICP-OES-Gerät der Firma *Thermo Fisher Scientific* von Mitarbeitern des ZEA-3 am Forschungszentrum Jülich GmbH vermessen. Für die Messungen werden je zwei Parallelverdünnungen der Proben (2000-fach, 1000-fach, 100-fach und 10-fach) hergestellt und gemessen.

8.5. Bestimmung der BET-Oberfläche

Die BET-Oberfläche wird gemäß Häusler *et al.* am Gerät *Autosorb iQ* der Firma *Quantachrome* unter Verwendung von N_2 bestimmt [153]. Etwa 100 mg Probe werden in eine tarierte Messzelle überführt und bei 150 °C unter einem Druck von $10 \cdot 10^{-3}$ mbar entgast, bis eine Massenkonstanz erreicht ist. Anschließend wird die entgaste Probe gewogen und die Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit jeweils 18 Messpunkten im Intervall von 0.1 bis 0.95 p/p0 aufgenommen. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit der Software *TouchWin*^{TM} Version 5.20.17081 der Firma *Quantachrome*.

8.6. Temperaturprogrammierte Methoden

Die temperaturprogrammierten Methoden werden wie bereits publiziert, am Gerät *TPDRO1100* der Firma *FisherScientific* durchgeführt, das mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ausgestattet ist [153, 151]. Ein Massenspektrometer (*ThermoStar QMG 220, Pfeiffer Vacuum*) wird zur Differenzierung des Reaktionsgases verwendet. Für die Durchführung der Messungen am TPDRO wird im Innenrohr des Reaktors eine 0.5 cm-Quarzwolle eingefüllt und 80 mg Katalysatormaterial werden abgewogen. Anschließend wird eine weitere 0.5 cm-Quarzwolle verwendet, um das Material zu fixieren, und der Volumenverdrängerzylinder wird eingeführt, durch dessen Bohrung die Messkapillare für das Thermoelement in das Katalysatorbett eingesetzt wird.

Für die Kalibrierung der WLD-Wasserstoffsensitivität werden 13.00 mg CuO (99.9995 %, Alfa Aesar) in den Reaktor gefüllt und mit Helium-Strom (30 ml/min) bei Raumtemperatur gespült,

bis das Signal stabil ist. Anschließend wird mit Wasserstoff in Argon (2 %, c_{H_2} =2 %) bei einer Heizrate von β =10 K/min und einer Flussrate von F =30 ml/min von 35 °C bis 800 °C aufgeheizt. Der Wasserstoffverbrauch wird mithilfe des WLD und des Massenspektrometers gemessen, und die Fläche der Signaländerung wird mit der stöchiometrisch benötigten Menge an Wasserstoff aus Gleichung (8.1) korreliert.

$$Cu^{II}O + H_2 \longrightarrow Cu^0 + H_2O \tag{8.1}$$

Der Kalibrierfaktor wird durch drei unabhängige Versuche wie in Anhang C.1 berechnet.

Zur Bestimmung des Volumens der Pulsschleife V_{Puls} wird der Reaktor ohne Katalysator eingesetzt. Mit einer Puls-Methode wird das Gerät im Argon-Strom (30 ml/min) bei Raumtemperatur und definiertem Umgebungsdruck 10-mal im Abstand von jeweils 5 min mit H_2 gepulst. Zwischen den Pulsen des TPDRO werden mit einer gasdichten Spritze (500 µL) über das Septum am TPDRO1100 0.200 ml H_2 eingespritzt. Aus den Flächenverhältnissen wird das Volumen der Pulsschleife zu V_{Puls} =0.2056 ml bestimmt.

8.6.1. Temperaturprogrammierte Reduktion

Für die TPR-Messung werden wie bereits publiziert, 80 mg Probenmaterial in den Reaktor des TPDRO1100 eingewogen. Zur Trocknung wird die Probe im Argonstrom (30 ml/min) bei 150 °C für 60 min ausgeheizt [153]. Anschließend wird die Probe unter Argonatmosphäre abgekühlt und von 35 °C auf 800 °C mit einer Heizrate von β =10 K/min im Gasstrom (1.99 Vol% H_2 in Argon, 30 ml/min) aufgeheizt und für 30 min gehalten.

8.6.2. H_2-Chemisorption

Für die H_2-Chemisorption werden 80 mg Probenmaterial in den Reaktor eingewogen und im Argonstrom ausgeheizt [153]. Anschließend wird die Probe unter Argonatmosphäre abgekühlt und im Argonstrom (30 ml/min) mindestens 15 Pulse von 100 Vol% H_2 mit einem Abstand von 10 min bei 35 °C über die Probe geleitet. Der adsorbierte Wasserstoff wird berechnet, indem der Quotient aus der Summe der verminderten Pulsflächen $A_{vermindert}$ und der Summe der zu erwartenden unverminderten Pulsflächen $A_{unvermindert}$ mit dem Kalibrierfaktor C_f des WLD multipliziert wird.

$$n_{H_2} = \frac{\sum A_{vermindert}}{\sum A_{unvermindert}} \cdot C_f \tag{8.2}$$

8.6.3. H_2-TPD und Desorptionsenergien

Das Probenmaterial wird nach der Trocknung gemäß Abschnitt 8.6.2 im Argonstrom (30 ml/min) mit Wasserstoff beladen [153]. Zur Desorption des physisorbierten Wasserstoffs wird die Probe anschließend 15 min lang mit Argon gespült. Von 35 °C bis 800 °C wird mit einer Heizrate von β =10 K/min im Argonstrom (30 ml/min) aufgeheizt und für 30 min gehalten.

8.6.4. Titration von Oberflächensauerstoff

Zur Bestimmung der Metalloberfläche von Kupfer wird normalerweise mit N_2O titriert. Da dieses nicht zur Verfügung stand, wurde der Katalysator bei 250 °C für 1 h in 1.99 Vol% H_2 in Argon (F =30 ml/min) reduziert und bei gleichbleibender Temperatur für 15 min im Argonstrom ausgeheizt. Bei 50 °C wurde eine Mischung von 2.05 Vol% O_2 in Helium (F =30 ml/min) für 30 min über den reduzierten Katalysator geleitet und bei 60 °C im Argonstrom physisorbierter Sauerstoff desorbiert. Durch Zugabe von 15 Pulsen reinen Wasserstoffs aus der kalibrierten Pulsschleife wird bei 400 °C das gebildete Kupfer(II)oxid quantitativ reduziert und die Stoffmenge an Sauerstoff bestimmt. Aus einer stöchiometrischen Verhältnis von 1 für Cu:O wird die Stoffmenge an Oberflächenatomen Kupfer berechnet.

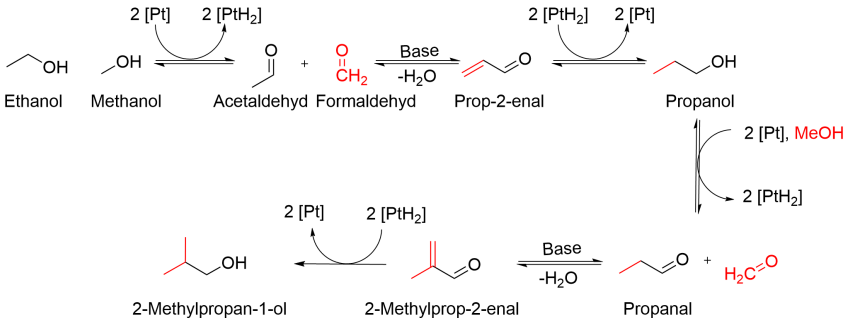
Teil IV.

Ergebnisse und Diskussion

9. Grundlegendes zum Reaktionsverlauf der C-Methylierung von Ethanol

Dieses Kapitel stellt grundlegende Versuche zur Produktselektivität in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration dar, die als Basis für die nachfolgende Optimierung der Katalysatoren dienen. Darüber hinaus wird erläutert, welche Herausforderungen bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse auftreten und wie diese in der vorliegenden Arbeit behandelt werden.

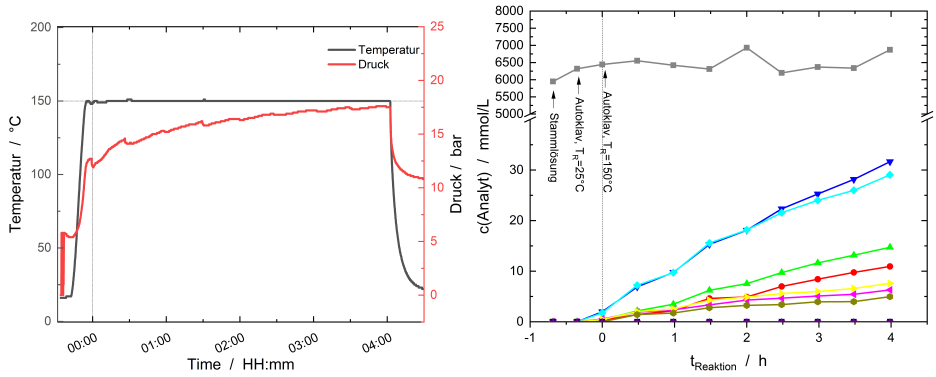
Für die Synthese von 2-Methylpropan-1-ol (*i*-Butanol) wird auf die Arbeiten von Siddikki *et al.* aufgebaut. Dabei werden monometallische Katalysatoren in einem absatzweise betriebenen Rührkessel (Batch-Reaktor) für eine 2-Phasenreaktion eingesetzt, um verschiedene Ausgangsstoffe einer sogenannten C-Methylierung mit Methanol zu unterziehen [156]. Der Mechanismus der Reaktion ist in Schema 9.1 dargestellt. Als Base wird Natriumhydroxid



Schema 9.1 Reaktionsmechanismus für die C-Methylierung von Ethanol zu 2-Methylpropanol. In rot dargestellt sind die neu hinzukommenden, aus dem Methanol stammenden C-C-Bindungen. In Anlehung an [109] CC 4.0, © 2020 Pasel *et al.*

verwendet, welches in Methanol gelöst wird. Das Methanol fungiert dabei sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel. Zunächst werden Ethanol und Methanol zu Aldehyden an der Katalysatoroberfläche dehydriert und unterlaufen anschließend eine hetero-Aldolkondensation. Das resultierende Produkt Propenal wird zu 1-Propanol an der Katalysatoroberfläche hydriert und durchläuft wieder die Schritte der Dehydrierung, Aldolkondensation und Rehydrierung, bis schließlich 2-Methylpropan-1-ol als Endprodukt entsteht.

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion in einem batchweise betriebenen Autoklavenreaktor durchgeführt. Die Abb. 9.1a zeigt links die Druck- und Temperaturkurven als Funktion der Versuchsdauer. Rechts ist der zeitliche Verlauf der Ethanol- und Produktkonzentrationen für denselben Versuch dargestellt.



(a) Temperatur- und Druckprofil im Verlauf der Reaktion.

(b) Produktkonzentration in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration an Ethanol.

Abbildung 9.1. Einfluss des Ethanol zu Methanol Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung. Reaktionsbedingungen: Katalysator Pt/C,$m_{Kat,trocken} = 250\,\text{mg}$, $w_{Pt} = 5\,\%$, $\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu\text{m}$, $t_R = 4\,\text{h}$, $T_R = 150\,^\circ\text{C}$, $c_{EtOH} = 5900\,\text{mmol/L}$, $c_{NaOH} = 450\,\text{mmol/L}$, $c_{n-Decan} = 15\,\text{mmol/L}$, $V_R = 70\,\text{ml}$. ■ Ethanol, ● 1-Propanol, ▲ 2-Methylpropan-1-ol, ▼ 1-Butanol, ■ 2-Methylbutan-1-ol, ◀ 2-Ethylbutan-1-ol, ▶ 2-Methylpentan-1-ol, ● 1-Hexanol, ■ 2-Ethylhexan-1-ol, ★ 1-Octanol

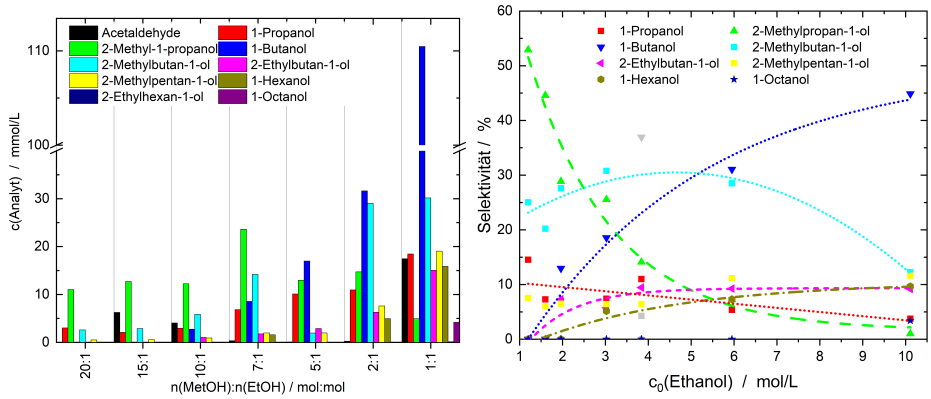
Die Diagramme veranschaulichen den Ablauf des experimentellen Aufbaus. Das Druck-Temperatur-Diagramm auf der linken Seite zeigt, dass eine Aufheizphase von etwa 20 min notwendig ist, um die Reaktionstemperatur zu erreichen. Diese Aufheizphase ist in der Reaktionsdauer t_R nicht eingerechnet, da sie je nach Zieltemperatur variiert. Die Reaktionsdauer beginnt daher per Definition mit dem Erreichen der Reaktionstemperatur T_R und endet nach der festgelegten Reaktionszeit. Um schon bei niedrigen Temperaturen Proben entnehmen zu können, wird der Reaktor mit etwa 5 bar Stickstoff beaufschlagt. Während der Reaktionszeit bildet sich dann ein autogener Innendruck im Reaktor, der je nach Katalysator variieren kann. Eine Analyse der Gasphase war experimentell nicht möglich. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wird der Autoklavenreaktor abgekühlt.

Das Konzentrations-Zeit-Diagramm rechts (Abb. 9.1b) veranschaulicht die Methodik der Probenentnahme. Für Vergleichszwecke wurde die frisch hergestellte Stammlösung beprobt. 70 mL dieser Lösung wurden zusammen mit dem Katalysatorpulver in den Autoklavenreaktor gegeben und ebenfalls bei Raumtemperatur beprobt. Dies stellt den zweiten Messpunkt im Diagramm dar.

Hier zeigt sich bereits ein Anstieg der Ethanolkonzentration im Vergleich zur Stammlösung. Dies wird auf Adsorptionsprozesse des n-Decans am Katalysatorpulver sowie auf den Spülvorgang zurückgeführt, bei dem die Luft im geschlossenen Autoklaven durch Stickstoff ersetzt wird. Der dritte Messpunkt repräsentiert die Anfangsprobe bei Erreichen der Reaktionstemperatur. Hier ist bereits eine geringe Produktbildung zu beobachten, da die Aufheizphase etwa 20 min in Anspruch nimmt. Ab diesem Zeitpunkt werden regelmäßig alle 30 min Proben entnommen, um die Konzentrationsverläufe über die Reaktionszeit nachvollziehen zu können.

Über die Reaktionsdauer zeigt sich für die Ethanolkonzentration ein Bereich, der sich nicht mit der Stöchiometrie der Produktbildung korrelieren lässt. Aufgrund dieser Konzentrationsschwankungen konnte die Ethanolkonzentration in dieser Arbeit nicht als Bezugsgröße für den Umsatz verwendet werden. Umsätze werden daher aus der Konzentration der flüssigen Reaktionsprodukte und der anfangs eingesetzten Ethanolkonzentration berechnet.

Wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, finden in der *Guerbet*-Reaktion Aldolkondensationen nicht nur zwischen Ethanol und Methanol statt, sondern es kommt auch zur Homoaldolkondensation von Ethanol und zur Reaktion zwischen den Folge- und Zwischenprodukten. Diese Tatsache hat zur Folge, dass die Ethanol-Konzentration maßgeblich das resultierende Produktspektrum beeinflusst. Dieser Zusammenhang erklärt das breite Produktspektrum von linearen und verzweigten C4-C6 Alkoholen, das in Abb. 9.1b dargestellt wird. In Abb. 9.2a(links) sind die Produktzusammensetzungen als Balkendiagramm für verschiedene Stoffmengenverhältnisse von Methanol zu Ethanol dargestellt. Dabei ist eindrucksvoll zu sehen, wie stark die Endkonzentration von *i*-Butanol zunimmt, bis sie bei einem Verhältnis von 7:1 (c_0(Ethanol)=2 mmol/L) ihren Höchststand erreicht und dann zugunsten von 1-Butanol und 2-Methylbutanol abnimmt.



(a) Einfluss des Ethanol zu Methanol Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung.

(b) Produktkonzentration in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration an Ethanol nach vier Stunden Reaktionsdauer.

Abbildung 9.2. Reaktionsbedingungen: Katalysator Pt/C, $m_{Kat,trocken} = 250\,\text{mg}$, $w_{Pt} = 5\,\%$, $\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu\text{m}$, $t_R = 4\,\text{h}$, $T_R = 150\,°\text{C}$,$c_{EtOH} = 5900\,\text{mmol/L}$, MeOH:EtOH=2:1, $c_{NaOH} = 450\,\text{mmol/L}$, $c_{n-Decan} = 15\,\text{mmol/L}$,$V_R = 70\,\text{ml}$.

Abb. 9.2b veranschaulicht eindrucksvoll die Abhängigkeit der Produktselektivität von der anfänglichen Ethanolkonzentration. Zwei Experimente mit geringer bzw. hoher Anfangskonzentrationen an Ethanol zeigen diesen Effekt deutlich: Bei einer Konzentration von 1.2 mol/L Ethanol in Methanol wird *i*-Butanol mit einer Selektivität von 53 % gebildet. Bei einer Konzentration von 10 mol/L Ethanol in Methanol wird hingegen n-Butanol mit einer Selektivität von 44 % gebildet, während die Selektivität zu *i*-Butanol auf 1 % reduziert wird. Als Reaktionsprodukte werden typischerweise gesättigte Alkohole gefunden, in Ausnahmefällen auch Acetaldehyd. Obwohl Schema 9.1 einige ungesättigte Zwischenprodukte postuliert, konnten diese in den hier durchgeführten Experimenten nicht nachgewiesen werden.

Mit steigendem Ethanolanteil werden Homokupplungen zu 1-Butanol wahrscheinlicher und die Methylierungsreaktion zu *i*-Butanol wird stärker unterdrückt. Folglich entsteht ein Gemisch aus C4-C8 Alkoholen, wie es bereits aus der klassischen *Guerbet*-Reaktion bekannt ist [114, 30, 157, 125, 158].

Wie bereits erwähnt, ist die Selektivität stark von der Ethanolkonzentration abhängig. Die Darstellung zeigt, dass die Gesamtausbeute mit zunehmender Ethanolkonzentration nicht signifikant erhöht wird. Jedoch reagiert die Ausbeute und Selektivität zu *i*-Butanol sehr sensibel darauf und nimmt rasch ab. Daher hat sich für diese Arbeit, in der insbesondere Katalysatoren für die Synthese von *i*-Butanol untersucht werden sollen, eine maximale Konzentration von 1.5 mmol/L Ethanol in Methanol als optimal herausgestellt. Ethanolkonzentrationen oberhalb von 3 mmol/L zu Reaktionsbeginn führen dazu, dass die Homokupplung von Ethanol zu höheren Kondensationsprodukten dominiert und die Methylierungsprodukte unterdrückt werden. Für die Synthese höherer Produkte, wie zum Beispiel 2-Ethylbutanol oder 1-Oktanol, sind Ethanolkonzentrationen oberhalb von 3 mmol/L zu empfehlen. Die ermittelten Faktoren für die Ausgleichsfunktionen zur Produktselektivität am Ende der Reaktionsdauer sind im Anhang in Tabelle B.1 aufgelistet.

10. Der Einfluss des Aktivmetalls auf die Guerbet Reaktion

Nachdem das vorhergehende Kapitel die Methodik und resultierenden Einschränkungen der Versuche dargelegt hat, wird nun in den folgenden Kapiteln der Einfluss der verwendeten Übergangsmetalle auf die Methylierung von Ethanol erläutert. Im Abschnitt Abschnitt 10.1 erfolgt eine Charakterisierung der kommerziellen Katalysatormaterialien mittels Techniken wie XRD, N_2-Physisorption, TEM, REM und H_2-Temperatur-programmierte Desorption (TPD). Dabei werden die ermittelten Partikelgrößen aus den TEM und TPD Analysen verglichen und eine Dispersion der Metallpartikel berechnet.

In Abschnitt Abschnitt 10.2 werden die Ergebnisse der katalytischen Experimente mit den zuvor charakterisierten Materialien präsentiert. Zudem werden die TOF der einzelnen Katalysatoren in Verbindung mit dem d-Band ermittelt und zusammen mit den berechneten Dispersionswerten diskutiert.

Der Abschnitt 10.3 beinhaltet eine Diskussion der erzielten Ergebnisse im Licht der bestehenden Literatur und beleuchtet potenzielle Weiterentwicklungsmöglichkeiten der Katalysatoren für die folgenden Kapitel. Abschnitt 10.1 bis Abschnitt 10.3 wurden bereits im Rahmen einer vorherigen Veröffentlichung publiziert [153].

10.1. Charakterisierung der monometallischen Katalysatoren

Eingangs werden kommerziell verfügbare monometallische Katalysatoren in der Synthese für *i*-Butanol eingesetzt. Hierfür werden Materialien verwendet, bei denen die Übergangsmetalle Palladium, Platin, Ruthenium, Iridium und Kupfer auf Kohlenstoff geträgert sind. Die Katalysatoren werden mittels Stickstoff-Physisorption analysiert und die Berechnung der Oberfläche erfolgte unter Anwendung der BET-Methode [159]. Alle Katalysatoren zeigen sehr ähnliche Typ-IV-Isothermen. Dies deutet auf eine komplexe Porenstruktur, verursacht durch Mikroporen, hin [160].

Wie aus Tabelle 10.1 zu entnehmen ist, weist der Cu/C-Katalysator die größte spezifische Oberfläche auf. Für die Katalysatoren Ir/C, Pt/C und Rh/C liegen diese Werte in einem Bereich von 800 bis 1000 m^2/g. Der Ru/C-Katalysator mit 6.6 m^2/g und einem Porenvolumen von 0.01 mL/g fällt dabei durch seine sehr viel geringeren Werte auf. Die mittels der BJH-Methode bestimmten mittleren Porenradien aller Katalysatoren befanden sich im Bereich von 18 ± 1 Å.

Die Aufnahmen in Abbildung 10.1 zeigen, dass der Kohlenstoffträger im Falle von Pd/C aus einer Kombination aus scharfkantigen Nadeln, die eine Länge von bis zu etwa 110 µm aufweisen, und kleineren Partikeln, die bis in den Submikrometerbereich reichen, besteht.

Tabelle 10.1. Ergebnisse der N_2–Physisorptionsmessungen. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Catalyst	**BET** m^2/g	**Total Pore Volume** mL/g	**Pore Radius** Å
5% Pd/C	980.06	0.68	18.13
5% Pt/C	805.1	0.59	16.99
5% Ru/C	6.61	0.01	18.11
1% Ir/C	1013.17	0.72	19.36
5% Rh/C	803.22	0.56	19.28
3% Cu/C	1270.9	1.01	19.31

Die größeren Partikel präsentieren einen T-förmigen Querschnitt, wobei der mittlere Steg ungefähr 1.6 µm Breite aufweist und senkrecht zur 20 µm breiten Grundplatte steht. Bei Vergrößerungen ab 5.000-fach wird ersichtlich, dass die Partikel über eine glatte Oberfläche und scharfe Kanten verfügen und eine plattenförmige Gestalt aufweisen. Die Partikelstärke beträgt 1.6 µm, während die Oberfläche der Partikelseite in Relation zur längsten Partikelachse abgestuft ist. Es sind keine Poren bei einer Vergrößerung von bis zu 10.000-fach erkennbar (vgl. Abb. 10.1d).

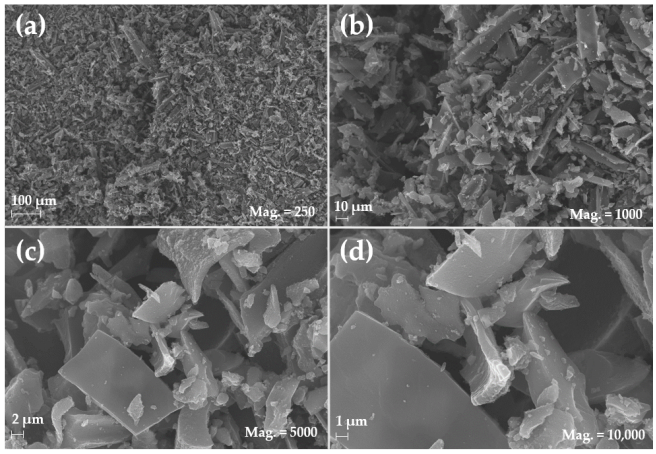


Abbildung 10.1. REM-Bilder von 5% Pd/C in Vergrößerungen von 250 bis 10.000. Alle Bilder wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: EHT=20.0 kV, WD=8.5 mm, SingalA= InLens. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Die Partikel des Pt/C-Katalysators ähneln stark den bereits beschriebenen Partikeln des Pd-Katalysators (Abb. 10.2 a-d). Längliche, schmale Partikel mit einer Länge von etwa 100 µm und einer Breite von 8 µm sind dabei deutlich häufiger vertreten. Darüber hinaus sind die bereits erwähnten T-förmigen Partikel stärker ausgeprägt, wie in Abb. 10.2d dargestellt. Hierbei beträgt die Dicke der senkrechten Wand ebenfalls 1.6 µm. Die Kanten der Partikel sind glatt und selbst bei höchster Vergrößerung sind keine Poren erkennbar.

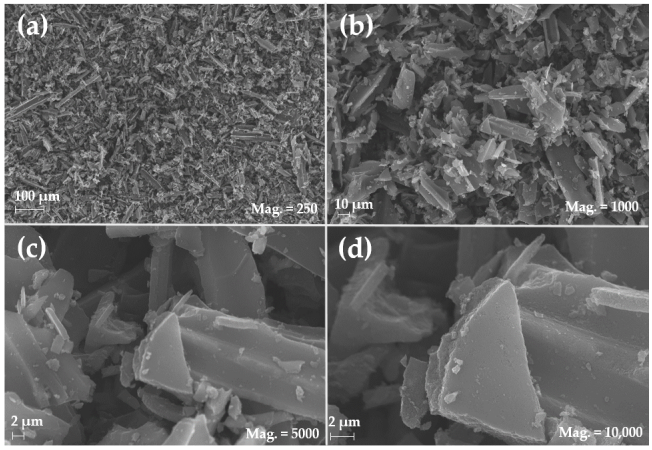


Abbildung 10.2. REM-Bilder von 5% Pt/C in Vergrößerungen von 250 bis 10.000. Alle Bilder wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: EHT=20.0 kV, WD=8.5 mm, SingalA= InLens. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Die REM-Aufnahmen des Rh/C liefern in Abb. 10.3a-b ein homogenes Bild. Eine präzise Bestimmung der Korngrößen ist jedoch schwierig, da die Partikel ausgefranste Kanten aufweisen und stark agglomeriert sind. Selbst bei einer Vergrößerung von 5000 sind die meisten Dimensionen nicht bestimmbar, da zahlreiche kleine Partikel im Größenbereich von 3.6 bis 6.6 µm zusammenballen. Bei einer Vergrößerung von 10.000 zeigt sich, dass das Material aus noch kleineren Partikeln besteht, die eine recht enge qualitative Größenverteilung aufweisen (siehe Abb. 10.3c-d). Bei der höchsten Vergrößerung von 100.000 werden kraterartige Strukturen an der Partikeloberfläche sichtbar, die möglicherweise Porenöffnungen im Größenbereich von 25 bis 100 nm darstellen. Insgesamt weist dieses Material die kleinsten Partikel im Vergleich zu allen anderen untersuchten Katalysatormaterialien auf.

Die REM-Bilder von Ru/C stehen in deutlichem Kontrast zu den zuvor beschriebenen Partikeln. Bereits bei der niedrigsten Vergrößerungsstufe zeigen sich die Partikel in ihrer Struktur und Größe als einheitlich. Eine höhere Vergrößerung offenbart stärker abgerundete Kanten und stark hierarchische Agglomeration (siehe Abb. 10.4b, oben rechts, c und d). Die Partikel weisen eine rundere Form mit einem geschätzten Durchmesser von ungefähr 75 µm auf (Abb. 10.4b, oben links). Bei maximaler Vergrößerung sind keine Poren sichtbar, jedoch sind die hierarchischen Agglomerate deutlich zu erkennen. Diese Agglomerate setzen sich zusammen aus Basispartikeln mit unregelmäßiger Form (ungefähr 9.6 µm x 26.4 µm) und kleineren, unregelmäßig geformten Partikeln (4 bis 6 µm), die auf den Oberflächen der größeren Partikel zu finden sind (Abb. 10.4c-d).

Die Bilder des Cu/C-Katalysators sind in Abb. 10.5a dargestellt. Auffallend sind Partikel mit unterschiedlichen Formen und Größen, die sich im Bereich von 36 bis 181 µm bewegen und deutlich von den kleineren Partikeln abheben. Diese kleineren Einheiten setzen sich aus unregelmäßig geformten, zerklüfteten Teilchen im Größenbereich von 22 bis 36 µm und noch kleineren Partikeln zusammen (Abb. 10.5b). Bei höheren Vergrößerungsstufen offenbart

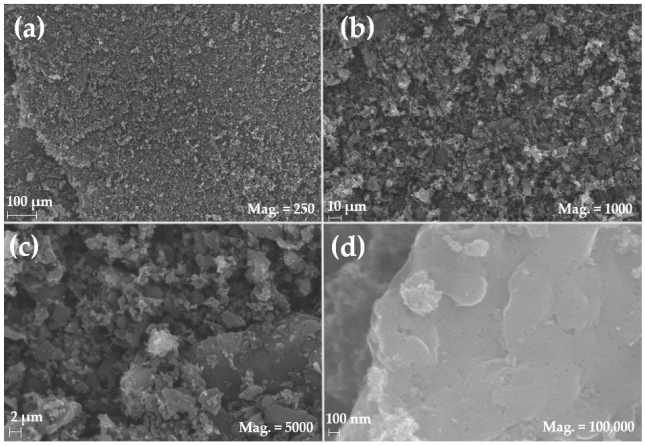


Abbildung 10.3. REM-Bilder von 5% Rh/C in Vergrößerungen von 250 bis 100.000. Alle Bilder wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: EHT=20.0 kV, WD=8.5 mm, SingalA= InLens. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

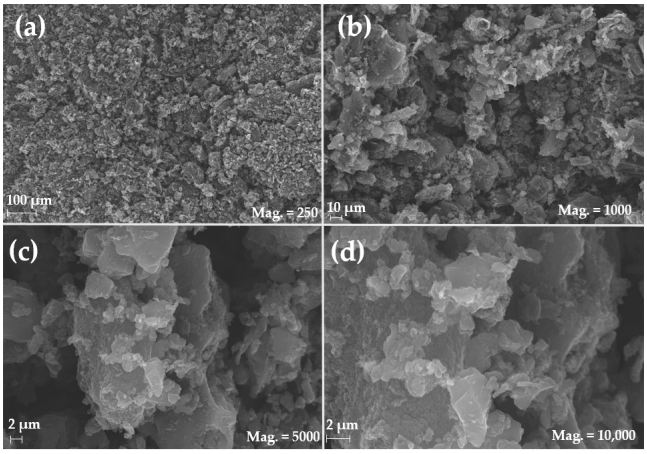


Abbildung 10.4. REM-Bilder von 5% Ru/C in Vergrößerungen von 250 bis 10.000. Alle Bilder wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: EHT=20.0 kV, WD=8.5 mm, SingalA= InLens. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

sich eine plattenförmige Struktur der Partikel, die insbesondere bei einer 50.000-fachen Vergrößerung deutlich wird. Die Partikelränder zeigen dabei eine schieferartige Ausfransung. Poren sind selbst bei einer Vergrößerung von bis zu 100.000 nicht sichtbar.

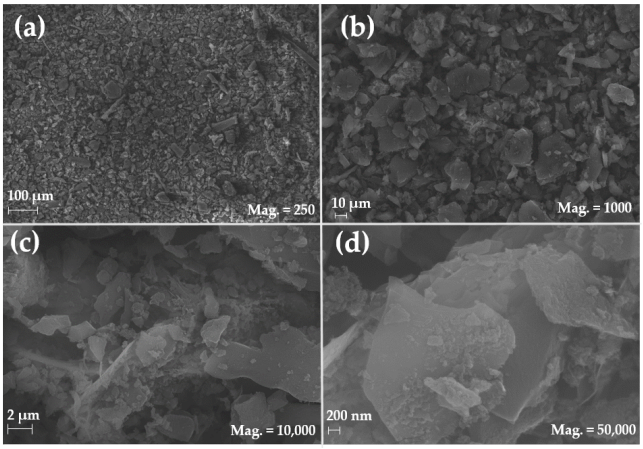


Abbildung 10.5. REM-Bilder von 3% Cu/C in Vergrößerungen von 250 bis 50.000. Alle Bilder wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: EHT=20.0 kV, WD=8.5 mm, SingalA= InLens. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Die REM-Bilder des Ir/C-Katalysators (Abb. 10.6) offenbaren eine homogene Verteilung von unregelmäßig geformten Partikeln mit einer einheitlichen Größenverteilung im Bereich von 9 bis 25 µm. Mit steigender Vergrößerung wird eine raue Oberflächenstruktur sichtbar, insbesondere bei Teilchen mit Längen von 25 bis 32 µm und Breiten von 14 µm. Bei Vergrößerungen von 50.000 und 100.000 nimmt diese raue Oberfläche das Erscheinungsbild von Kratern an. Die Dimensionen dieser kraterartigen Strukturen variieren zwischen 125 bis 458 nm und können als Poren interpretiert werden (Abb. 10.6 4d).

In der heterogenen Katalyse repräsentiert die spezifische Oberfläche eines Katalysators hauptsächlich den für die Reaktion zugänglichen Bereich. Deshalb muss sie bei der Gegenüberstellung verschiedener Katalysatoren berücksichtigt werden, besonders wenn diese signifikante Unterschiede aufweisen, wie es etwa beim Ru/C-Katalysator der Fall ist. Aufgrund der geringeren Oberfläche dieses Katalysators kann davon ausgegangen werden, dass die Bildungsrate für *i*-Butanol im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren, erheblich niedriger ist.

EDX-Messungen erlauben eine oberflächensensitive Elementaranalyse der Katalysatormaterialien. Tabelle 10.2 fasst die Ergebnisse der EDX-Messungen zusammen.

Die nominalen Beladungen der Katalysatoren Pd, Ru, Ir und Rh stimmen sehr genau mit den mittels EDX-Mapping ermittelten Werten überein. Allerdings zeigen die nominalen Beladungen der Katalysatoren Pt und Cu signifikante Abweichungen von den mittels EDX ermittelten Werten.

Um die Morphologie und die Verteilung der auf der Nanopartikel auf den frischen Katalysatoren zu analysieren, wurde die Z-Kontrast Hochwinkel-Dunkelfeld STEM-Methode zusammen

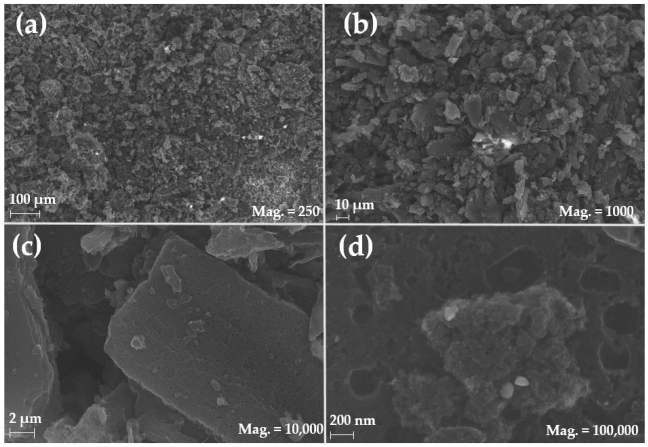


Abbildung 10.6. REM-Bilder von 1% Ir/C in Vergrößerungen von 250 bis 100.000. Alle Bilder wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: EHT=20.0 kV, WD=8.5 mm, SingalA= InLens. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Tabelle 10.2. Ergebnisse des EDX-Mappings. Adaptiert aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

	EDX (Gew.%)		
Katalysator	**C**	**O**	**Metall**
5 % Pd/C	89.85 ± 0.47	6.24 ± 0.13	4.19 ± 0.36
5 % Pt/C	83.93 ± 0.24	7.95 ± 0.23	7.03 ± 0.08
5 % Ru/C	86.80 ± 0.32	8.20 ± 0.32	4.45 ± 0.17
1 % Ir/C	92.37 ± 0.12	5.72 ± 0.19	1.29 ± 0.08
5 % Rh/C	87.93 ± 0.39	5.46 ± 0.19	6.05 ± 0.20
3 % Cu/C	86.40 ± 0.33	11.49 ± 0.11	1.6 ± 2.1

mit energiedispersiven Röntgenbildern (EDX) verwendet. Die resultierenden Graphiken sind in Abb. 10.7 dargestellt.

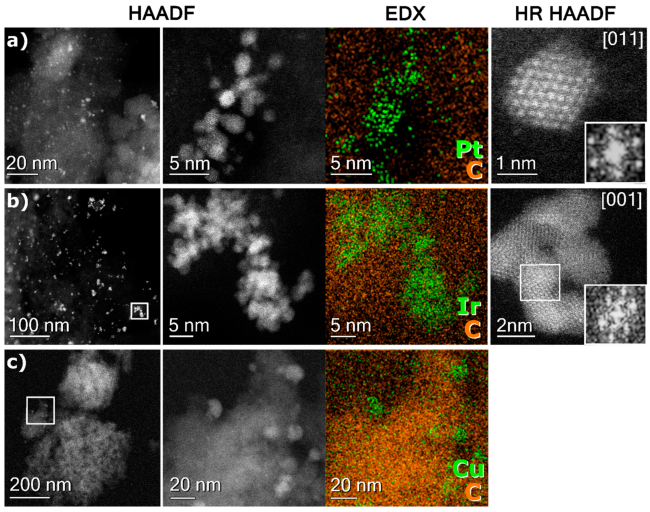


Abbildung 10.7. HAADF-STEM-Übersichtsbilder neben Übersichtsbildern der entsprechenden EDX-Elementkarten von: (a) frischem Pt/C-Katalysator (oberer Teil); (b) frischem Ir/C-Katalysator (mittlerer Teil); und (c) frischem Cu/C-Katalysator (unterer Teil). Die Metalle sind in den EDX-Karten in Grün und der C-Träger in Orange dargestellt. HR-HAADF-STEM-Bilder für Pt/C und Ir/C zeigen eine Nahaufnahme von Nanopartikeln mit Fast-Fourier-Transform (FFT)-Mustern in den Einschüben. Entnommen mit Genehmigung aus [109], CC 4.0, ©2020 Pasel *et al.*

Die Metallatome werden durch die höhere Elektronendichte im Vergleich zum Trägermaterial als helle Punkte in den HAADF-Bildern dargestellt und mittels EDX-Mapping identifizert. Reihe a) bietet einen Gesamtüberblick der leicht aggregierten Pt-Nanopartikel auf dem frischen Pt/C-Katalysator mit einer Größe von etwa 2 nm. Die Ir-Nanopartikel im Ir/C-Katalysator weisen eine ähnliche Verteilung innerhalb des Kohlenstoffträgers auf (siehe Zeile b). Hierbei wurden Agglomerate aus Nanopartikeln mit ca. 2.5 nm Durchmesser festgestellt. Im Gegensatz dazu tendieren die Pt-Nanopartikel weniger zur Aggregation. Fast-Fourier-Transform (FFT)-Muster in den vergrößerten Ausschnitten, deuten auf die für Pt- und Ir-Nanopartikel typische kubisch flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur auf. Die Messungen wurden entlang der [011]- und [001]-Zonenachsen aufgenommen [161]. Reihe c) zeigt die Aufnahmen des Cu/C-Katalysators. Die Kontraste für die ca. 2 nm großen Metallpartikel sind nicht so ausgeprägt, wie bei den Pt/C und Ir/C Katalysatoren. Im EDX-Mapping ist jedoch eine signifikante Cu- und C-Anreicherung in den für das Mapping ausgewählten Bereichen.

Abb. 10.8 präsentiert Z-Kontrast-HAADF-STEM-Bilder in Verbindung mit EDX-Elementkarten, welche die Verteilung der Nanopartikel der Rh-, Ru- und Pd-Katalysatoren auf dem C-Träger verdeutlichen. Dabei ist jede Reihe einem spezifischen Katalysator gewidmet, beginnend mit Rh/C in Reihe a), gefolgt von Ru/C in Reihe b), und endend mit Pd/C in Reihe c). In den linken Abbildungen ist jeweils ein Überblick über die Verteilung der Katalysator-Nanopartikel

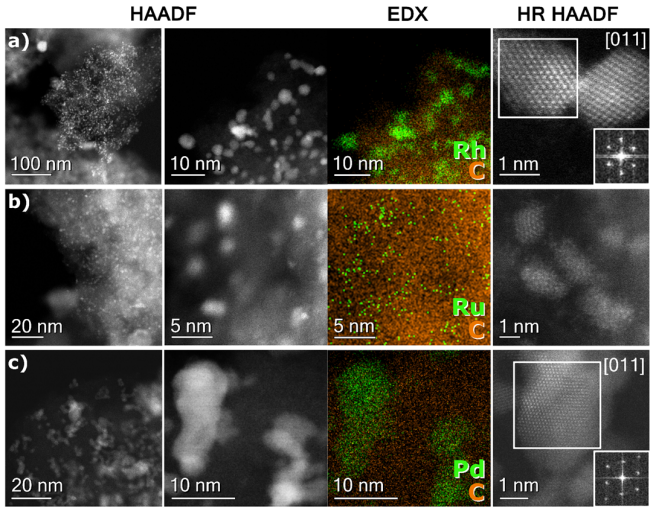


Abbildung 10.8. HAADF-STEM-Aufnahmen der monometallischen Katalysatoren Rh/C, Ru/C und Pd/C zeigen die Verteilung des Katalysators auf dem C-Träger. Daneben zeigen die Übersichtsbilder und entsprechenden EDX-Elementkarten den orangefarbenen C-Träger mit den grün gefärbten Metallen des Rh/C-Katalysators in Reihe a), des Ru/C-Katalysators in Reihe b) und des Pd/C-Katalysators in Reihe c). Die HR-HAADF-STEM-Bilder von Einzelkatalysator-Nanopartikeln sind auf der rechten Seite dargestellt, mit Fast-Fourier-Transform-Mustereinblendungen für Rh und Pd. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

auf dem C-Träger dargestellt. In der Mitte sind jeweils HAADF-Bilder gemeinsam mit den zugehörigen EDX-Karten abgebildet. Dabei repräsentieren helle Kontraste in den Z-Kontrast-HAADF-STEM-Bildern die metallreichen Nanopartikel (Rh, Ru und Pd), welche auf den EDX-Karten grün markiert sind. Der rechte Abschnitt zeigt hochaufgelöst (engl.: high resolution) (HR)-HAADF-Ausschnitte zusammen mit den zugehörigen schnelle Fourier-Transformation (engl.: fast fourier transform) (FFT)-Diagrammen. Sowohl Rh- als auch Pd-Nanopartikel zeigen eine kubisch flächenzentriert (fcc) Kristallstruktur, und die zugehörigen Bilder wurden entlang der [011]-Zonenachse aufgenommen. Im Gegensatz dazu zeigen die Ru-Nanopartikel eine geringere Kristallinität [161].

Trotz der Herausforderungen, die bei der Bestimmung der Oberfläche durch Chemisorptionsmethoden entstehen, wurde die Oberfläche der Katalysatoren mittels Puls-Chemisorption von Wasserstoff bestimmt. Für den Pt/C-Katalysator ergab sich eine durchschnittliche Teilchengröße von 2.2 nm. Dieser Katalysator zeigte eine gute Dispersion von 46 % und hatte die größte Metalloberfläche im Vergleich zu den anderen eingesetzten monometallischen Katalysatoren. Ru/C und Rh/C zeigten eine geringere Dispersion mit durchschnittlichen Partikeldurchmessern von 2.5 nm und 4.5 nm.

Unter der Annahme eines stöchiometrischen Verhältnisses von dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff zu Oberflächenmetallatomen von eins zu eins, wurden Partikelgrößen errechnet, die gut mit den durch TEM ermittelten Partikelgrößen übereinstimmen. Für den Ir/C-

Tabelle 10.3. Ergebnisse der H-Chemisorptionsversuche. Als stöchiometrischer Faktor für H*:Ms wurde 1 gewählt. Die Daten für Cu/C wurden durch Sauerstofftitration ermittelt. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Katalysator	Spezifische Fläche Metall		D	$d_{chemisorption}$	d_{TEM}
	m^2/g_{Probe}	m^2/g_{Metall}	%	nm	nm
Pt/C	8.97	127.5	46	2.2	2.3
Ru/C	8.58	192.8	36	2.5	2.1
Rh/C	6.54	108.2	24	4.5	2.6
Ir/C	2.59	200.7	53	1.3	2.3
Pd/C	7.07	168.7	38	3	3.2
Cu/C	0.63	39.2	6	17.1	6.1

Katalysator waren die berechneten durchschnittlichen Partikelgrößen mit einem Durchmesser von 1.3 nm am kleinsten und somit kleiner als die bei der TEM-Untersuchung gefundenen. Dies liegt wahrscheinlich an der Verwendung eines stoichiometrischen Verhältnisses von adsorbiertem Wasserstoff zu Oberflächenmetall von 1. Almithn und Hibbitts berechneten die stoichiometrischen Faktoren für die Wasserstoffadsorption für Ir und Pt als 1.84 bzw. 3.63 für durchschnittliche Teilchengrößen von 2.4 bis 0.8 nm [162]. Sie zeigten in ihren DFT-Berechnungen, dass für diese Metalle keine Bulk-H*-Spezies zu erwarten sind, sondern dass vor allem untergesättigte Atome an mehr als ein Wasserstoffatom binden. Bei kleineren Partikeln steigt daher der stöchiometrische Faktor. Dies ist auch konsistent mit mehreren experimentellen Befunden [163, 164].

Bei Pd/C ist die Interpretation der Wasserstoffadsorption bei Raumtemperatur aufgrund der bekannten Bildung von Wasserstoffspezies von Bulk-Hydriden erschwert. Obwohl die Bildung

von Wasserstoffspezies an der Oberfläche bei 130 K kinetisch begrenzt ist, können sie das H:MS-Verhältnis erhöhen. Dies wiederum kann zu einer Unterschätzung der Partikelgröße führen [165]. Mit einer Differenz der gemessenen Partikelgrößen für die Chemisorption und die TEM-Messungen von 0.2 nm, ist das Messergebnis jedoch realistisch.

Es ist bekannt, dass O_2 auf Kupferoberflächen mit sehr niedrigen Energiebarrieren leicht dissoziiert [166]. Daher wurde die frisch reduzierte Cu/C-Oberfläche bei 323 K mit Sauerstoff gesättigt und die Desorption des physisorbierten Sauerstoffs im strömenden Argon bei 333 K durchgeführt, um die Bulk-Oxidation zu vermeiden [166, 59]. Zur Rücktitration der oxidierten Kupferatome wurden Pulse mit festen Mengen reinen Wasserstoffs bei 673 K verwendet. Die Berechnungen ergeben einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 17 nm. Diese Ergebnisse weichen stark von den TEM-Messungen ab, stimmen jedoch mit früher veröffentlichten TEM-Ergebnissen überein [109]. Die Abweichung lässt sich durch die lokale Bildung großer Cu-reicher Agglomerate erklären. Während im TEM nur kleine Ausschnitte der Katalysatoroberfläche von wenigen nm^2 untersucht werden, werden in der Chemisorptionsmethode ca. 101 m^2 beprobt. Aufgrund der geringen Anzahl an Partikeln, haben große Partikel einen starken Einfluss auf die ermittelte Partikelgröße (siehe hierzu Abb. D.10). Durch die geringe Beladung des Katalaysators wird die repräsentative Messung mittels TEM erschwert, da bei inhomogenen Partikelgrößenverteilungen die Partikelanzahl für eine repräsentative Statistik viel höher liegen müsste.

10.2. Katalytische Experimente

In allen katalytischen Versuchen, die in Tabelle 10.4 zusammengefasst sind, wurde *i*-Butanol in unterschiedlichen Mengen produziert. Aufgrund der Abwesenheit starker saurer oder basischer Zentren im Kohlenstoffträger wurden Acetale, Ether und Ester im Experiment nicht nachgewiesen, obwohl sie in der Literatur als häufige Nebenprodukte beschrieben werden und stark mit den in den verwendeten Katalysatorträgern oder Basen vorhandenen basischen Stellen korrelieren [167, 30]. Unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen neigen diese Produkte nur in geringem Maße zur Bildung und werden im Falle von Acetalen und Estern durch Natriumhydroxid zersetzt. Die Ausbeute an *i*-Butanol war sehr gering, da differenzielle Reaktionsbedingungen gewählt wurden, um Informationen über die Deaktivierung des Katalysators im Laufe der Zeit zu erhalten, die weiter unten diskutiert wird.

Basierend auf den bei der Reaktion gebildeten flüssigen Produkten bot Pt/C nach der Reaktionszeit die höchste Ausbeute an *i*-Butanol bei guter Selektivität (89 %) für *i*-Butanol. Ru/C zeigte ebenfalls eine vergleichbare Ausbeute an *i*-Butanol, allerdings mit einer etwas geringeren Selektivität. Beide Katalysatoren bildeten während der Reaktion ähnliche Mengen an n-Propanol. Die berechneten Raumzeitausbeute (engl.: Space Time Yield) (STY), normalisiert auf die verwendeten Katalysator-Trockengewichte, zeigten klar eine höhere Effizienz des Pt/C-Katalysators im Vergleich zum Ru/C-Katalysator. Dies wurde auch durch die TOF bestätigt.

Rh/C und Pd/C erzielten ebenfalls gute Ausbeuten an *i*-Butanol, wobei die Selektivität des Rh/C-Katalysators niedriger war. Dies war auf die Bildung von n-Butanol und Crotonaldehyd mit sehr geringen Ausbeuten und Selektivitäten zurückzuführen. Diese sind Produkte der Ethanol-Homokupplung, die nur bei den Versuchen mit dem Rh/C-Katalysator beobachtet wurden.

Ir/C erzielte beachtliche Ausbeuten an *i*-Butanol und eine gute STY, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass die Beladung des Katalysators nur 1.29 % betrug. Aus Tabelle 10.3 geht hervor, dass die Dispersion der Ir-Teilchen unter allen Katalysatoren am höchsten war. Dies führte dazu, dass die Ir-Atome an der Oberfläche einen hohen Grad an Zugänglichkeit aufwiesen. Die TOF des Ir/C für die Bildung von *i*-Butanol betrug 6.8 1/h. Lediglich Cu/C produzierte weniger *i*-Butanol (Y=0.1 %; S=19 %), wies aber die höchsten Ausbeuten an Acetaldehyd mit hoher Selektivität (80 %) auf. Cu zeichnet sich in der Ethanoldehydrierung häufig aufgrund seiner hohen Selektivität zu Acetaldehyd aus [168, 169, 170, 171, 172].

Tabelle 10.4. Ergebnisse der katalytischen Experimente. Reaktionsbedingungen: $t_{Reaktion}$=4 h, T =150 °C, m(Katalysator, feucht)=250 mg, c(NaOH)=450 mmol/L, c(EtOH)=600 mmol/L. Adaptiert aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Entry	**Catalyst**	**EDX**	ϵ_d[a]	STY	TOF	**Yield (Selectivity[b]) in %**			
		wt%	**eV**	mmol/(h g)	1/h	Acetaldehyd	Propanal	n-Propanol	***i*-Butanol**
1	5% Ru/C	4.45	-1.41	1.47	9.29	–	–	0.27 (13.36)	**1.77 (86.64)**
2	5% Rh/C[c]	6.05	-1.73	0.04	2.62	–	0.21 (27.89)	–	**0.69 (60.94)**
3	5% Pd/C	4.19	-1.83	0.1	6.44	–	–	0.31 (28.01)	**0.81 (71.44)**
4	5% Pt/C	7.03	-2.25	2.72	16.25	–	–	0.25 (11.07)	**1.99 (88.93)**
5	1% Ir/C	1.29	-2.11	0.34	9.58	0.03 (8.53)	–	–	**0.27 (91.47)**
6	1% Ir/C[d]	1.29	-2.11	0.14	2.1	0.04 (22.85)	–	–	**0.15 (77.15)**
7	3% Cu/C	1.6	-2.67	0.07	4.83	0.54 (79.51)	0.002 (0.25)	0.01 (1.40)	**0.13 (18.85)**
8	3% Cu/C[d]	1.6	-2.67	0.06	3.96	0.14 (66.16)	–	–	**0.07 (33.84)**

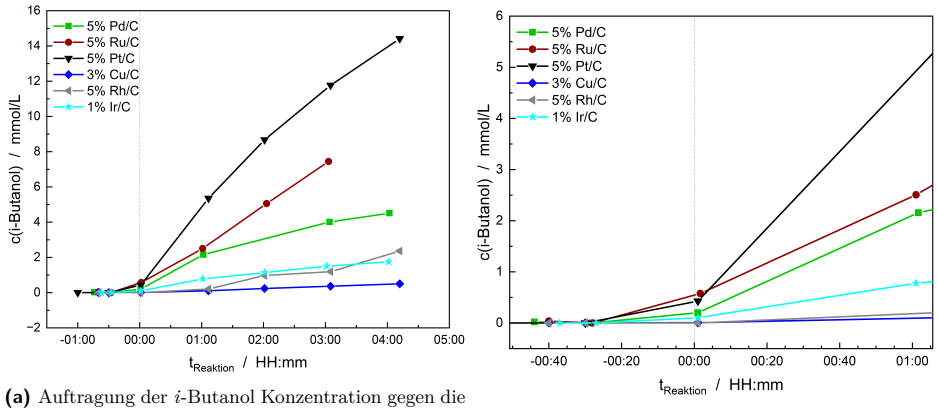
[a] d-band Zentrum Werte aus [38].
[b] Die Selektivität wird nur auf der Grundlage des Anteils der flüssigen Produkte berechnet.
[c] Rh/C: Ausbeute (Selektivität) von n-Butanol: 0.04(5.13)%; Crotonaldehyd: 0.05(6.02)%
[d] Katalysatoren vor Verwendung im Autoklaven reduziert; p(H2) = 40 bar; $t_{Reduktion}$ = 1 h; $T_{Reduktion}$ = 250 °C

Die EDX-Mappings der Ir/C- und Cu/C-Katalysatoren zeigten höhere Sauerstoffkonzentrationen innerhalb der metallreichen Partikel. Um die Möglichkeit auszuschließen, dass die geringe Aktivität von Cu/C und Ir/C auf das Vorhandensein von Metalloxiden zurückzuführen ist, wurden beide vor den katalytischen Tests reduziert (bei 250 °C für 1 h unter einer 40 bar Wasserstoffatmosphäre) (siehe Tabelle 10.4, Einträge 6 und 8). Nach dieser Vorbehandlung wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt. Der Reaktor wurde anschließend über ein Septum mit der Reaktionslösung beschickt und das Standardreaktionsprotokoll angewandt. Obwohl eine Reduktion der Metalle unter diesen Bedingungen erwartet wurde, nahm die Aktivität der Katalysatoren nicht zu, sondern sank weiter.

Beim Ir/C-Katalysator war die *i*-Butanol-Ausbeute ohne Wasserstoff-Vorbehandlung fast doppelt so hoch und nur eine geringe Menge an n-Propanol konnte nachgewiesen werden. Die Selektivität für *i*-Butanol lag bei 89.03 % für den unbehandelten Katalysator und bei 77.15 % für den reduzierten Katalysator. Zudem wurde beim reduzierten Katalysator kein n-Propanol festgestellt. Im Gegenzug stieg die Ausbeute an Acetaldehyd beim vorreduzierten Katalysator, was zu einer Selektivität von 22.85 % für Acetaldehyd führte. Dasselbe Verhalten zeigte sich beim reduzierten Cu/C-Katalysator. Durch die Wasserstoffbehandlung sank die *i*-Butanol-Ausbeute von 0.13 % auf 0.07 %. Im Unterschied zum Ir/C-Katalysator konnten beim Cu/C-Katalysator geringe Mengen an Propanal nachgewiesen werden, und es wurde eine hohe Selektivität für Acetaldehyd (79.51 %) ohne Wasserstoffvorbehandlung festgestellt. Die TOF des reduzierten Cu/C-Katalysators nahm nur leicht ab.

Bei beiden Materialien verringerte sich der resultierende TOF im Vergleich zu den unbehandelten Katalysatoren. Es kann daher geschlossen werden, dass die geringe Aktivität von Kupfer und Iridium auf die Oxidbildung zurückzuführen ist. Obwohl nicht auszuschließen ist, dass dadurch die Sinterung der Partikel bei der Vorbehandlung begünstigt wird ist es unwahrscheinlich, dass darin der Hauptgrund für die reduzierten TOFs liegt. Borsay et al. zeigten, dass auf Kohlenstoff geträgerte Cu-Nanopartikel mit Durchmessern von mehr als 8 nm bis zu 320 °C stabil sind und in reduzierenden Atmosphären teilweise redispergiert werden [173]. Die in den TEM-Messungen beobachteten Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von 6 nm und die Partikel der Chemisorption waren etwa 17 nm groß und sollten daher unter den Vorbehandlungsbedingungen stabil gegen Sinterung sein. TEM-Messungen zeigen, dass Ethanol und Methanol an Cu(111)- und Cu(110)-Oberflächen adsorbieren und die anschließende Dehydrierung durch Oberflächensauerstoff oder Wasser gefördert wird. Eine Vorreduktion der Oberfläche verringert daher die Geschwindigkeit der Ethanol- und Methanol-Dehydrierung [174, 175, 176, 177]. Daraus lässt sich schließen, dass die verringerte TOF auf die Reduktion von Oberflächenoxiden zurückzuführen ist, welche die Ethanol-Dehydrierung auf Cu-Oberflächen fördern und während des Vorbehandlungsprozesses entfernt werden. Im Einklang mit den Berechnungen von Wanke et al. ist das Sintern von Ir-Partikeln unter diesen Bedingungen noch unwahrscheinlicher, da die Selbstdiffusionskoeffizienten niedriger und die Aktivierungsbarrieren für die Oberflächendiffusion aufgrund des höheren Schmelzpunkts von Iridium im Vergleich zu Kupfer höher sind [178]. Darüber hinaus wurden Ir-Partikel mit einem Durchmesser von 2 nm sogar bei 800 °C auf einem Kohlenstoffträger über einen Zeitraum von 3 Stunden synthetisiert [179], und Xu et al. fanden heraus, dass die überlegene Aktivität ihrer Katalysatoren auf Ir-Oxid-Spezies zurückzuführen ist [149].

Abb. 10.9 zeigt die Konzentration von *i*-Butanol aufgetragen gegen die Reaktionszeit in Stunden. Die Versuche wurden auf 0.100 g Trockenmasse des Katalysators normiert. Auf diese Weise konnten die mit verschiedenen Katalysatormassen erzielten Konzentrationen verglichen werden.



(a) Auftragung der *i*-Butanol Konzentration gegen die gesamte Reaktionszeit

(b) Vergrößerter Ausschnitt zur Darstellung der *i*-Butanolkonzentration während der Aufheizphase

Abbildung 10.9. Auftragung der *i*-Butanol Konzentration gegen die Reaktionszeit für alle monometallischen Katalysatoren. t(Reaktion) =4 h, T =150 °C, N=1000 RPM, V=70 mL und m(Katalysator)=0.1 g. Die gestrichelte Linie markiert den Punkt, an dem 150 °C erreicht wurden. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Abb. 10.9 zeigt im linken Graph einen Überblick über die gesamte Reaktionszeit. Wie ebenfalls in der Abbildung zu sehen ist, stieg die *i*-Butanolkonzentration für den Pt/C Katalysator steil an. Mit fortschreitender Reaktionszeit nahm die Rate nach 2 Stunden Reaktionszeit deutlich ab. Da die Reaktion unter Differenzbedingungen durchgeführt wurde, lag der Umsatz unter 2 %, was bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt kein Gleichgewicht erreicht werden konnte. Pt/C erreicht die höchste Konzentration von *i*-Butanol bei 14.4 mmol/L nach 4 h Reaktionszeit, mit einer anfänglichen STY von 3.10 ± 0.14 mmol/h/g, die im Laufe von 4 h auf 2.33 ± 0.05 mmol/h/g sinkt. Ir/C und Pd/C zeigen ähnliche Deaktivierungstendenzen mit niedrigeren mittleren STYs als Pt/C. Wie in der rechten Abb. 10.9 zu sehen ist, bilden Pt/C, Ru/C, Pd/C und Ir/C bereits während der Aufheizphase *i*-Butanol. Bei 150 °C zeigte Pd/C zunächst einen guten Anstieg der *i*-Butanol-Konzentration, doch dann kam es zu einer starken Abnahme der Bildungsrate, die nach 4 Stunden Reaktionszeit eine Ausbeute von 0.80 % *i*-Butanol erreichte. Bei Pd/C war die Abnahme der STY mit einem Rückgang von 1.30 ± 0.03 mmol/h/g nach 1 h auf 0.74 ± 0.02 mmol/h/g nach 4 h Reaktionszeit ausgeprägter, während bei Ir/C nur eine allgemeine Abnahme von 0.44 ± 0.03 mmol/h/g auf 0.28 ± 0.03 mmol/h/g zu verzeichnen war. Bei Pt/C konnte eine Ablagerung von kohlenstoffhaltigem Material auf dem Katalysator nachgewiesen werden, indem der Katalysator unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen mit Ethanol bepulst wurde [109]. Unter Berücksichtigung der Druckunterschiede ist anzunehmen, dass Verkokungsprozesse eine mögliche Ursache für die Deaktivierung des Katalysators sind. Die detaillierte Untersuchung dieser Deaktivierungsprozesse wird ein Ziel zukünftiger Forschungsarbeiten sein, insbesondere da

Ru/C, Rh/C und Cu/C diese Prozesse nicht aufzeigten. Zum Zeitpunkt $t_{Reaktion} = 60\,\text{min}$ erzielte der Ru/C-Katalysator eine STY von $1.31 \pm 0.23\,\text{mmol/h/g}$. Mit Berücksichtigung der Fehlergrenze blieb die STY nach 3 h gleich ($1.57 \pm 0.04\,\text{mmol/h/g}$) und kann somit als konstant betrachtet werden. Da die Reaktionslösung des Ru/C-Katalysators nach der Reaktion eine leichte Braunfärbung aufwies, wurden ICP-OES-Messungen der feststofffreien Reaktionslösung durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Lösung Rutheniumionen enthält. Cu- und Rh-basierte Katalysatoren zeigten eine Initiierungsphase, in der kein *i*-Butanol nachgewiesen wurde. Nach zwei Stunden konnte *i*-Butanol für alle Katalysatoren nachgewiesen werden.

Zur Korrelation der chemischen Eigenschaften der Metalle mit ihren elektronischen Strukturen ist die TOF gegen die berechneten d-Band-Zentren in Abb. 10.10 aufgetragen. Bei den d-Band-Zentren der Metalle handelt es sich um die von Hammer und Nørskov berechneten Werte [38].

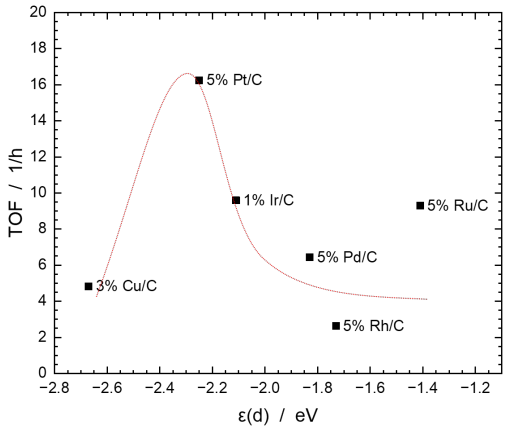


Abbildung 10.10. Resultierende Vulkankurve für die Umschlagshäufigkeit (TOF) der monometallischen Übergangsmetallkatalysatoren in der *i*-Butanol-Synthese. Die rote Kurve wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit eingezeichnet. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

Die TOF der Metalle, aufgetragen gegen die d-Band-Zentren, ergibt eine Vulkankurve, wobei Platin das Maximum dieser Kurve darstellt. Die Reihenfolge der Aktivität der Metalle für die *i*-Butanol-Synthese lautet wie folgt: Cu < Pt > Ir > Pd > Rh, wobei das d-Band-Zentrum von Cu zu Rh zunimmt. Der Ruthenium-Katalysator folgt diesem Trend nicht exakt. Da Ruthenium in der Reaktionslösung des Versuchs mit dem Ru/C-Katalysators nachgewiesen wurde, ist die Berechnung der TOF auf der Basis der Oberflächenmetallatome überschätzt. Eine Redispersion oder katalytische Aktivität der gelösten Ruthenium-Ionen kann nicht ausgeschlossen werden. Die rote Linie in der Grafik verdeutlicht den Trend der Reaktivität entlang des d-Band-Zentrums.

10.3. Zusammenfassung

Wie die Messungen in Kapitel 10 mit monometallischen Übergangsmetallkatalysatoren zeigen, ergibt sich eine Vulkan-Kurve der TOF der einzelnen Katalysatoren, wenn diese gegen das d-Band-Zentrum der Metalle aufgetragen werden. Wie in der Einleitung beschrieben, korreliert das d-Band-Zentrum mit der Bindungsstärke eines Oberflächenadsorbats [37]. Bei der Synthese von *i*-Butanol entstehen verschiedene Zwischenprodukte durch Spaltung von Bindungen (O-H, H-H, C-H) und Bildung neuer Bindungen (C-C, C-H, O-H) [150, 109]. Jedes Zwischenprodukt weist unterschiedliche Molekülorbitalenergien auf. Die Überlappung der entsprechenden Molekülorbitale mit den Orbitalen der Metalloberfläche resultiert in bindenden und antibindenden Zuständen. Das niedrigere d-Band von Kupfer führt zu antibindenden Zuständen, die näher am *Fermi*-Niveau liegen und eine höhere Besetzung aufweisen. Dies führt zu einer schwächeren Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Molekülen und bewirkt, dass nur wenige Moleküle aktiviert werden. Der Übergang zu höheren d-Band-Zentren führt zu einer geringeren Besetzung der höher liegenden antibindenden Zustände, was die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche verstärkt. Dadurch erhöhen sich die Desorptionsenergien der Zwischenprodukte, was die Anzahl der freien Oberflächenplätze verringert und somit die TOF aufgrund stärker adsorbierter Spezies reduziert. Platin verfügt in dieser Katalysatorreihe über das optimale d-Band-Zentrum, was eine effektive Metall-Molekül-Wechselwirkung ermöglicht, ohne dass die aktiven Stellen durch stärker adsorbierte Spezies blockiert werden. Dieser Zusammenhang wird auch in den Literaturdaten bestätigt. Die Korrelation der TOF mit den d-Band-Zentren für die monometallischen Katalysatoren von Siddiki et al. bei der Methylierung von Phenylethanol zeigt den gleichen Trend [150]. In Abb. 10.11 sind die berechneten TOFs gegen das d-Band-Zentrum der Übergangsmetalle aufgetragen.

Die Ergebnisse aus Abb. 10.11 legen nahe, dass bei der β-Methylierung von 2-Phenylethanol nach Siddiki et al. die Übergangsmetalle dem gleichen Trend folgen. Trotz ähnlicher TOF für den Platinkatalysator weisen Cu, Ir, Pd und Ru in Siddikis Messungen niedrigere TOFs auf. Obgleich der allgemeine Trend gut mit den hier dargestellten Ergebnissen übereinstimmt, sollten zwei Hauptfaktoren berücksichtigt werden, die die quantitativen Abweichungen erklären.

Erstens können die Unterschiede in den absoluten Werten der TOF durch Varianzen im Substrat erklärt werden. Siddiki et al. beobachteten verschiedene Umsätze für unterschiedliche Substrate. Üblicherweise zeigen stärker saure Substrate wie Phenylalkohole größere Umsätze als weniger saure wie aliphatische Alkohole. Zweitens wurden unsere Experimente bei niedrigeren Basenkonzentrationen und höheren Temperaturen durchgeführt als die von Siddiki. Siddiki erklärte die Aktivitätstrends der Übergangsmetalle anhand der berechneten Adsorptionsenergie für Wasserstoff in einer μ_3-überkappenden Position auf der stabilsten Metalloberfläche [150]. Die Größeneffekte der Metallteilchen wurden hierbei nicht berücksichtigt, obwohl die Adsorptionsenergie mit der Bindungsposition und der Teilchengröße variiert [162]. Durch das Auftragen der TOF gegen das d-Band-Zentrum des Metalls kann der Einfluss der Partikelgröße vernachlässigt werden, da das d-Band-Zentrum unabhängig von der Partikelgröße ist. Es ändert sich nicht aufgrund der Größe, sondern aufgrund der Orbitalüberlappung [34]. Insbesondere war Ni/C durch das Auftragen der Wasserstoffadsorptionsenergien gegen

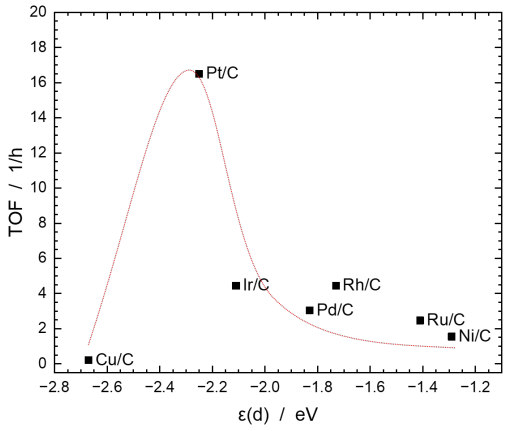


Abbildung 10.11. Resultierendes Vulkandiagramm für die TOF der Übergangsmetallkatalysatoren bei der β-Methylierung von 2-Phenylethanol. T=120 °C, 1,5 Äquivalente NaOH und t(Reaktion) = 24 h. Die rote Kurve wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit gezeichnet. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.*

die TOF bei Siddiki *et al.* nicht gut beschrieben. Ein Auftragen der TOF gegen das d–Band führte zu einer besseren Übereinstimmung.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Adsorption von Wasserstoff in der Methylierungsreaktion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Gemäß dem *Sabatier*–Prinzip korreliert die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methylierung mit dem geschwindigkeitslimitierenden Adsorptionsprozess.

Veibel *et al.* zeigen, dass in der *Guerbet*–Reaktion je nach Reaktionstemperatur entweder die Aldolkondensation oder die Rehydrierung (160 bis 180 °C), oder die Dehydrierung (160 bis 180 °C) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reaktion von Benzylalkohol und Kaliumlactat ist [73]. In den bisher vorgestellten Experimenten wurde für keinen der Katalysatoren eine Anreicherung der Aldoladditions– oder -kondensationsprodukte festgestellt, sodass die Rehydrierung nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Die Aldolkondensation als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt würde zu einer Anreicherung von Aldehyden führen, die ebenfalls nicht in großen Mengen beobachtet wurden. Daher erscheint plausibel, dass die Dehydrierung in den vorliegenden Experimenten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Bei der Synthese von *i*-Butanol haben sich Pt/C-Katalysatoren als besonders effizient erwiesen, obwohl ihre Aktivität im Laufe der Reaktionszeit leicht abnahm. Im Rahmen dieser Versuchsreihe übertraf Pt/C die Leistung der anderen getesteten Katalysatoren. Aufgrund seiner Instabilität unter den Versuchsbedingungen wurde Ru/C nicht weiter berücksichtigt. Trotz der Tatsache, dass Cu/C die höchste Acetaldehyd-Ausbeute erzielte, waren die *i*-Butanol-Konzentrationen extrem niedrig. Darüber hinaus führte die Reduktion der Ir/C- und

Cu/C-Katalysatoren zu einer negativen Auswirkung auf die *i*-Butanol-Syntheseaktivität und resultierte in minimalen Ausbeuten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Beobachtung, dass die Ethanol- und Methanol-Dehydrierung auf sauberen Cu-Oberflächen eine höhere Aktivierungsbarriere aufweist.

Die Versuche zeigten, dass das Auftragen der TOFs der Übergangsmetalle gegen ihre d-Band-Zentren eine Vulkankurve ergibt, wobei das Maximum bei Platin liegt. Ähnliche Trends, wenn auch mit geringen Abweichungen, wurden bereits in der Literatur berichtet [150]. Durch die Gegenüberstellung der TOF mit dem d-Band-Zentrum konnte die Aktivität der Katalysatoren Ni/C, Pd/C und Ru/C besser erklärt werden als durch eine Korrelation mit der Wasserstoff-Adsorptionsenergie. Dies könnte darauf hindeuten, dass nicht nur die Wasserstoffadsorption, sondern auch die Wechselwirkungen der Intermediate und Übergangszustände mit der Metalloberfläche vom d-Band-Zentrum besser erfasst werden, als bei der Korrelation mit der Wasserstoffadsorption.

In Abschnitt 10.4 werden daher kinetische Experimente mit dem Pt/C Katalysator vorgestellt, auf deren Basis in Kapitel 11 bimetallische Katalysatoren hergestellt und untersucht werden.

10.4. Detailuntersuchungen zum Pt/C Katalysator

In den vorgelagerten Screening Experimenten wurden kommerziell erhältliche monometallische Katalysatoren eingesetzt, die in der Synthese von i–Butanol unterschiedlichen Ausbeuten und Selektivitäten aufwiesen. Der Pt/C Katalysator zeichnete sich in dieser Gruppe durch die höchsten Bildungsraten an i–Butanol aus. Die ermittelte TOF lag für den Pt/C Katalysator bei $16.25\,h^{-1}$ ebenfalls am höchsten. Aus diesen Gründen wird der Pt/C Katalysator als Vergleichsfall für weitere Katalysatorentwicklungen in den folgenden Kapiteln detailliert untersucht. In Abschnitt 10.4.1 werden für die Synthese von i–Butanol Experimente zur Bestimmung der Reaktionskinetik vorgestellt. Da beim Pt/C Katalysator eine leichte Abnahme der Bildungsrate an i–Butanol über den Versuchszeitraum festgestellt werden konnte, wird in Abschnitt 10.4.2 eine Aktivierungsenergie für die Deaktivierung berechnet. In Abschnitt 10.4.3 wird der Pt/C–Katalysator nach der Reaktion mittels TEM detailliert untersucht. Abschließend werden in Abschnitt 10.4.4 die Ergebnisse der vorhergehenden Kapitel zusammengefasst.

10.4.1. Kinetische Untersuchung mit Pt/C

Um einen Einblick in die Kinetik der Reaktion zu erhalten und den Einfluss von Temperatur und Startkonzentration von Ethanol in der Reaktionsmischung genauer zu untersuchen, wurden mit dem kommerziellen Pt/C–Katalysator, die in Tabelle 10.5 aufgelisteten Versuche durchgeführt. Hierfür wurde jeweils bei den Temperaturen 120 °C, 150 °C, 165 °C und 180 °C und einer anfänglichen Ethanolkonzentration von 100 mmol/L, 400 mmol/L, 500 mmol/L und 600 mmol/L durch die zweifache Methylierung von Ethanol i–Butanol hergestellt.

In Abb. 10.12 sind die Konzentrationsverläufe von i–Butanol als Funktion der Reaktionszeit t_R und der Startkonzentration von Ethanol $c_0(EtOH)$ dargestellt. In Abb. 10.12 ist für 120 °C die Konzentration von i–Butanol über den gesamten Versuchszeitraum nahezu unabhängig von der Startkonzentration an Ethanol. Die Produktkonzentration für i–Butanol steigt zum Ende der Reaktionsdauer bei einer Startkonzentration von 400 mmol/L Ethanol, erst ab 3.5 h Reaktionszeit über 0.5 mmol/L. Mit steigender Anfangskonzentration Ethanol reduziert sich dieser Zeitraum auf 2 h für 500 mmol/L Ethanol bzw. 1.5 h für 600 mmol/L Ethanol. Die maximale Endkonzentration von i–Butanol wird nach vier Stunden Reaktionsdauer mit 0.80 mmol/L, für die höchste Anfangskonzentration Ethanol erreicht. Bei 150 °C Reaktionstemperatur sind die Konzentrationen von 0.5 mmol/L i–Butanol in der Reaktionslösung bereits nach 60 min überschritten, wenn die Ethanolkonzentration zu Beginn der Reaktion bei 100 mmol/L liegt. Bei 400 mmol/L Ethanolkonzentration wird diese Konzentration an i–Butanol bereits nach 30 min Reaktionsdauer überschritten. Die höchste Konzentration an i–Butanol wird bei einer Startkonzentration an Ethanol von 400 mmol/L gemessen. Hier werden nach drei Stunden 15.34 mmol/L ermittelt. Ethanol Startkonzentrationen von 500 mmol/L und 600 mmol/L liegen hier mit maximal 15.01 mmol/L und 14.48 mmol/L etwas niedriger. Der Anstieg der i–Butanolkonzentration weicht bei 150 °C deutlich von einem zu erwartenden linearen Verhalten ab. Dieses Phänomen wird deutlicher, wenn die Ethanolkonzentration zu Beginn der Reaktion höher liegt. Beispielsweise werden bei einer Startkonzentration von 500 mmol/L Ethanol in der ersten Stunde 7.12 mmol/L i–Butanol gebildet. Nach zwei Stunden Reaktionsdauer beträgt die Konzentration an i–Butanol lediglich 10.63 mmol/L. In den darauffolgenden weiteren zwei

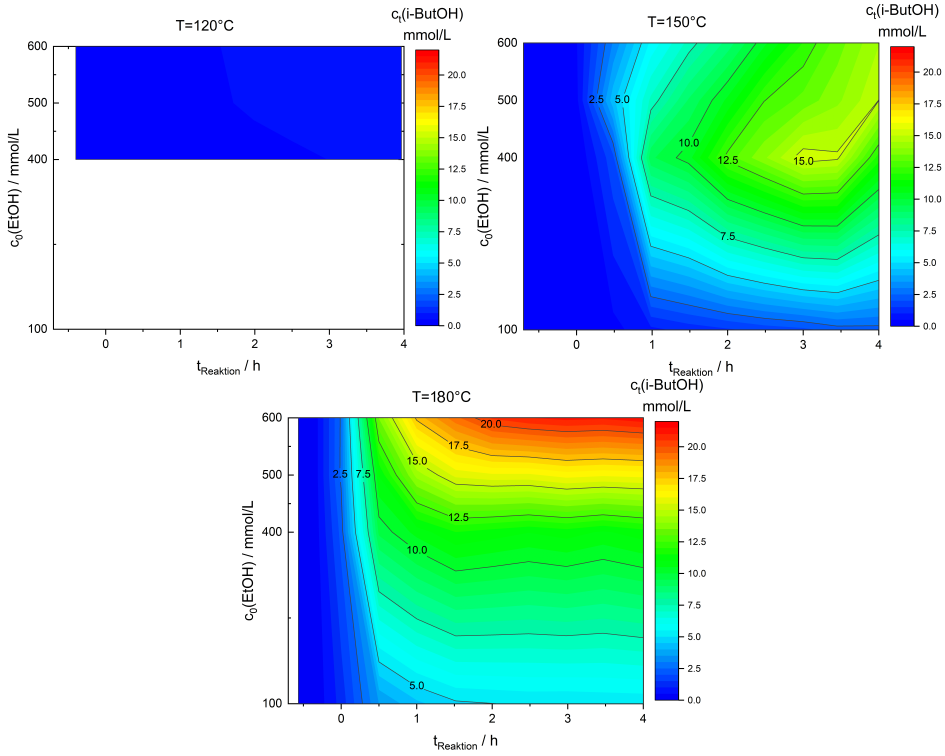


Abbildung 10.12. Zeitabhängige Konzentrationsverläufe von i–Butanol über die Reaktionszeit in Abhängigkeit der Reaktionstemperaturen 120 °C, 150 °C und 180 °C und Ethanolkonzentration 100 mmol/L, 400 mmol/L, 500 mmol/L und 600 mmol/L. Eingesetzt wurde der Pt/C–Katalysator. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml. Zur Besseren Vergleichbarkeit wurde bei allen Diagrammen der gleiche Skalierungsbereich verwendet. In weiß gehaltenen Bereichen wurden keine Experimente durchgeführt. Datentabelle im Anhang Tabelle B.2

Tabelle 10.5. Auflistung der katalytischen Experimente mit dem 5 wt% Pt/C–Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen und Startkonzentrationen Ethanol. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml

Nr.	T °C	c_0^{EtOH} mmolL^{-1}	$v_0^{i-ButOH\,a}$ mmolL^{-1}h^{-1}	$STY_{t=0}{}^{b}$ mmolg^{-1}h^{-1}	$S_{i-ButOH}$ %	$Y_{i-ButOH}$ %	X_{EtOH} %
1	180	601.11	27.48	7.69	90.92	3.56	3.91
2	180	500.17	25.75	7.21	83.47	3.24	3.55
3	180	400.11	30.94	8.66	89.74	2.82	3.14
4	180	100.26	6.79	1.90	100.00	5.13	5.81
5	150	599.61	12.12	3.39	89.33	2.41	2.70
6	150	499.93	8.12	2.27	53.46	3.00	5.58
7	150	400.11	13.62	3.81	90.92	2.93	3.38
8	150	51.03	0.89	0.25	76.79	4.46	5.81
9	150	1599.74	7.98	2.23	100.00	0.49	0.49
10	120	600.02	0.48	0.14	3.32	0.13	4.01
11	120	499.89	0.43	0.12	58.49	0.16	4.62
12	120	400.24	0.48	0.13	2.88	0.14	4.78

[a] Normiert auf 0.25 g Katalysator trocken, Δm =0.0001 g
[b] Normiert auf m(Katalysator trocken) und Reaktionsvolumen V_R =70 ml,ΔV_R =0.1 mL

Stunden steigt die i–Butanolkonzentration auf maximale 15.01 mmol/L. Die Deaktivierung des Katalysators ist bei 180 °C noch stärker ausgeprägt. Für alle Versuche gilt, dass der Katalysator nach 1 bis 2 h Reaktionszeit den größten Anteil der Produktausbeute erzeugt hat. Interessanterweise läuft die Deaktivierung bei einer Startkonzentration an Ethanol von 600 mmol/L langsamer ab als bei den geringeren Startkonzentrationen Ethanol. Der Katalysator ist hier erst nach zwei Stunden Reaktionszeit nahezu vollständig deaktiviert, während dies bei den geringeren Konzentrationen schon nach einer Stunde Reaktionsdauer der Fall ist. Wie bereits bei den vorhergehenden Versuchen steigt die Konzentration an i–Butanol mit der Reaktionsdauer und der Startkonzentration von Ethanol. Bei allen Versuchen werden 2.5 mmol/L bereits nach weniger als 0.5 h erreicht. Die maximale Konzentration an i–Butanol wird bei 600 mmol/L mit 21.38 mmol/L erreicht.

Mit den Diagrammen in Abb. 10.12 wird deutlich, dass die Temperatur und die Anfangskonzentration an Ethanol einen großen Einfluss auf die Bildungsraten von i–Butanol hat. Bei Temperaturen bis 150 °C wird nur sehr wenig i–Butanol gebildet. Die Steigerung der Reaktionstemperatur von 150 °C auf 180 °C steigert die maximale Konzentration an i–Butanol von 15.01 mmol/L auf 21.38 mmol/L. Diese Tatsache spiegelt sich im untersuchten Parameterraum auch wieder, wenn Ethanolumsatz, Ausbeute von i–Butanol, die Selektivität hierfür und die STY für i–Butanol als Funktion von Reaktionstemperatur und Startkonzentration an Ethanol dargestellt werden. Aufgrund der gewählten Auftragung lässt sich an dem Verlauf der Höhenlinien auch eine qualitative Abschätzung der Effektstärke dieser Einflussgrößen machen. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 10.13 zum Zeitpunkt t_R=4 h, also zum Reaktionsende dargestellt.

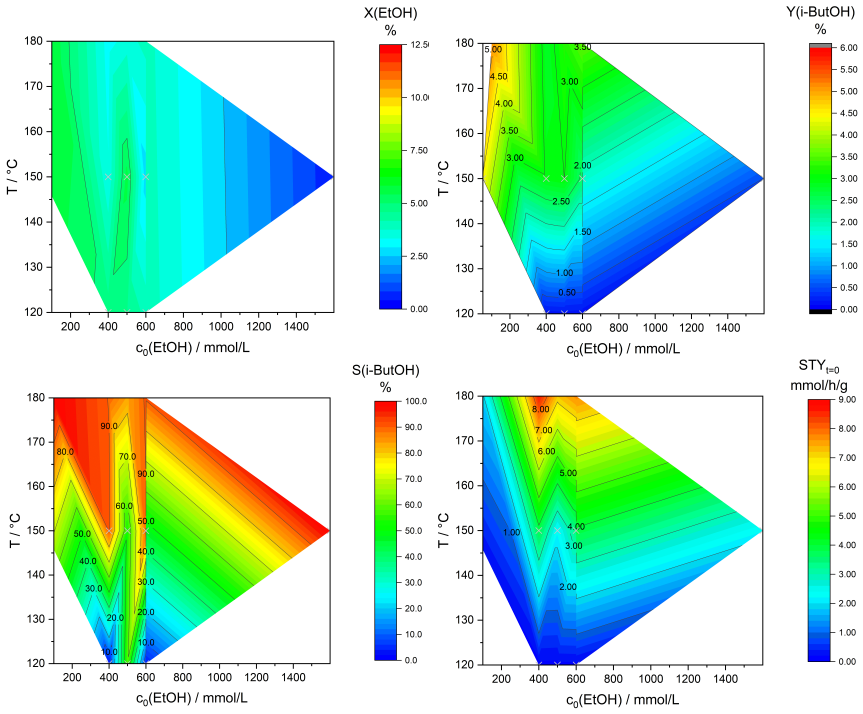


Abbildung 10.13. Ethanolumsatz, Ausbeute und Selektivität als Funktion der Reaktionstemperatur und der Startkonzentration Ethanol. Die STY ist im gleichen Parameterfeld dargestellt. Die Kennzahlen wurden zum Ende der Reaktionsdauer ermittelt. Messpunkte wurden als graue Kreuze dargestellt. Zwischen den Messpunkten wurde linear interpoliert. Eingesetzt wurde der kommerzielle Pt/C–Katalysator. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml

Betrachtet man das Zusammenspiel von Reaktionstemperatur, Anfangskonzentration Ethanol und dem Ethanolumsatz der Reaktion, zeigt sich, dass der Umsatz an Ethanol indirekt proportional zur Ausgangskonzentration ist. Da die Höhenlinien im Graphen nahezu parallel zur Ordinate verlaufen, ist der Einfluss der Temperatur auf den Umsatz sehr gering. Besonders für geringe Startkonzentrationen von Ethanol werden daher Umsätze von bis zu 5.81 % erreicht. Diesem Zusammenhang liegt zugrunde, dass zwar die höheren Ethanolkonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit leicht steigern, aber bei höheren Temperaturen auch die Deaktivierung der Katalysatoren verstärkt abläuft und infolgedessen die Stoffmenge an umgesetztem Ethanol zwar höher ist, aber prozentual 5.81 % nicht übersteigt.

Das Diagramm für die Ausbeute an i–Butanol zeigt einen ähnlichen Verlauf. Hier verlaufen die Höhenlinien in einem spitzen Winkel zur Abszisse, der bei Anfangskonzentrationen von ca. 500 mmol/L in einen stumpfen Winkel übergeht. Während bei niedrigen Temperaturen von 120 bis 140 °C und 200 bis 600 mmol/L die Temperatur den größeren Einfluss auf die Ausbeute hat, wird bei Temperaturen über 150 °C die Anfangskonzentration an Ethanol ausschlaggebend für die maximale Ausbeute. Die maximal erreichte Ausbeute an i–Butanol beträgt 5.13 % bei 180 °C und $c_0(EtOH)$ =100 mmol/L.[1]

Bei der Selektivität zu i–Butanol zeigt sich jedoch ein anderes Bild. Hier verlaufen die Höhenlinien stärker parallel zur Abszisse, was bedeutet, dass die Temperatur maßgeblich ist für die Produktselektivität. Im Temperaturbereich bis 150 °C ist eine mäßige maximale Selektivität zu i–Butanol von bis zu 53 % zu beobachten. Die Produkte neben i–Butanol setzen sich hauptsächlich aus Acetaldehyd und Propanol zusammen. Ab 150 °C werden im Bereich von 300 bis 500 mmol/L gute bis exzellente Selektivitäten von 90 bis 100 % erreicht.

Da in allen Versuchen mit 250 mg Katalysator gearbeitet wurde, lässt sich die Raumzeitausbeute des Katalysators im Parameterraum untersuchen. Im Einklang mit den vorherigen Erkenntnissen steigt mit der Temperatur die STY. Allerdings hat die Ethanolkonzentration bei Ethanolkonzentrationen bis 400 mmol/L einen größeren Effekt als die Reaktionstemperatur. Ab 400 mmol/L kehrt sich dies um und die Reaktionstemperatur hat einen stärkeren Effekt auf die STY als die Ethanolkonzentration. Die maximale STY von 8.66 mmol/(h g) wurde bei 400 mmol/L Startkonzentration Ethanol und 180 °C gefunden.

Die kinetische Betrachtung der ermittelten Reaktionsparameter erfolgt über die Isoliermethode zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeiten v_0. Die lineare Regression der i–Butanolkonzentration führt zu einem schlechten R^2, da aufgrund der Deaktivierung des Katalysators die Bildungsrate von i–Butanol am Katalysator abnimmt. Um die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln, wurde daher ein exponentieller Ansatz gewählt. Die Konzentrationsverläufe konnten mit der empirischen Funktion Gleichung (10.1) mit minimalen Abweichungen gefittet werden.

$$c_t(i-ButOH) = c_{max}(i-ButOH) + A \cdot e^{R_0 \cdot t} \tag{10.1}$$

Dabei ist $c_t(i-ButOH)$ die Konzentration i–Butanol am Zeitpunkt t, $c_{max}(i-ButOH)$ die maximal erreichbare i–Butanolkonzentration für den Katalysator bei gegebener Ethanolkonzentration und Reaktionstemperatur, t ist die Reaktionsdauer in Stunden. A und R_0 sind

[1] Im vorherigen Absatz wurde am gleichen Punkt ein Umsatz von 5.81 % beschrieben. Die Selektivität wird am gleichen Punkt mit 100 % zum Zeitpunkt t_R =4 h angegeben. Die Abweichung zwischen Umsatz und Ausbeute kommt daher, dass die Reaktion zu Beginn eine geringere Selektivität zu i–Butanol aufweist. Zum Zeitpunkt t_R =4 h sind jedoch keine Nebenprodukte nachweisbar.

Faktoren, die die Deaktivierung des Katalysators in Abhängigkeit der Zeit, Temperatur und Startkonzentration an Ethanol beschreiben. Das Deaktivierungsverhalten und mögliche Mechanismen werden in Abschnitt 10.4.2 genauer diskutiert.

In Abb. 10.14 sind für die Versuche aus Tabelle 10.5 die logarithmierten Anfangsgeschwindigkeiten v_0 anhand der Bildung von i–Butanol, gegen den natürlichen Logarithmus der Startkonzentration von Ethanol $c_0(EtOH)$ aufgetragen. Ethanol stellt den limitierenden Faktor in der Reaktion dar. Methanol hingegen ist als Lösungsmittel und Reaktionsedukt in großem Überschuss vorhanden, sodass dessen Konzentration als konstant angenommen wird. Durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten wird der komplexe Reaktionsmechanismus vereinfacht zu der Reaktionsgleichung:

$$2\,CH_3OH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2OH \tag{10.2}$$

Daher kann nur eine Pseudo–Reaktionsordnung bestimmt werden. Für die jeweiligen Temper-

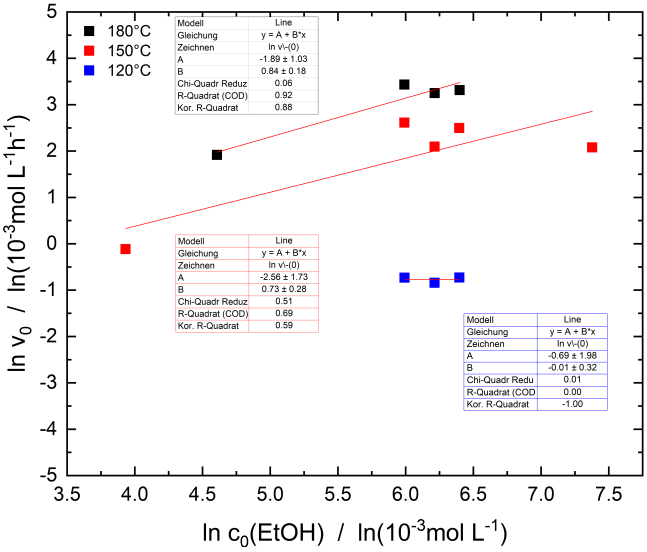


Abbildung 10.14. Anfangsgeschwindigkeiten v_0 der Bildung von i–Butanol in Abhängigkeit der Startkonzentration von Ethanol für die Temperaturen 120 °C, 150 °C und 180 °C. Methanol stellt Reaktand und Lösungsmittel dar, weshalb dessen Konzentration als konstant betrachtet wird. Die Geraden wurden mittels linearer Regression ermittelt.

aturen wurde mittels linearer Regression die Reaktionsordnung aus der Steigung der Geraden für die Gesamtreaktion bestimmt. Als Zielgröße wurde hier i–Butanol definiert. Die lineare Regression ergibt für jede Gruppe an Versuchen bei konstanter Temperatur eine Gerade mit der Gleichung $lnv_0 = lnk + n \cdot lnc_0(Ethanol)$. k stellt die Reaktionskonstante und n die Pseudo–Reaktionsordnung dar. Nach Potenzieren werden drei Gleichungen für die anfängliche

Bildungsrate v_0 für i–Butanol erhalten.

$$T = 120\,^{\circ}\mathrm{C} \qquad v_0 = 0,5016h^{-1} \cdot c_0(Ethanol)^{-0,01} \tag{10.3}$$

$$T = 150\,^{\circ}\mathrm{C} \qquad v_0 = 0,0777h^{-1} \cdot c_0(Ethanol)^{0,73} \tag{10.4}$$

$$T = 180\,^{\circ}\mathrm{C} \qquad v_0 = 0,1516h^{-1} \cdot c_0(Ethanol)^{0,84} \tag{10.5}$$

Tabelle 10.6. Tabelle der aus den Experimenten ermittelten kinetischen Parameter n und k in Abhängigkeit der Temperatur. Um die Anfangsgeschwindigkeit v_0 zu bestimmen, wurde die empirische Funktion $y = y_0 + A \cdot e^{R_0 \cdot x}$ bei x=0 differenziert.

T °C	T K	1/T K^{-1}	k Faktor A	n Faktor B	R^2
120	393.15	0.00254	0.50 ± 0.68	-0.01 ± 0.32	0.002
150	423.15	0.00236	0.08 ± 0.34	0.73 ± 0.28	0.69
180	453.15	0.00221	0.15 ± 0.29	0.84 ± 0.18	0.92

Es werden Pseudo–Reaktionsordnungen gefunden, die eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. Bei 120 °C wird eine Pseudo-Reaktionsordnung von -0.01 ± 0.31 gefunden. Das liegt an der schlechten Reproduzierbarkeit der Messungen bei dieser Temperatur. Aufgrund der geringen Selektivitäten bei 120 °C ist die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich aus der Konzentration von i–Butanol mit großen relativen Fehlern behaftet, was sich in Tabelle 10.6 bei Verwendung einer linearen Funktion durch das Bestimmtheitsmaß von 0.16 % der Messpunkte widerspiegelt. Für die höheren Reaktionstemperaturen wird eine größere Produktausbeute erhalten, welche die relativen Fehler reduziert. Analog dazu steigt das Bestimmtheitsmaß der linearen Anpassung und die Fehlerintervalle für die Faktoren k und n sinken. Eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnung würde bedeuten, dass der Mechanismus für die Bildung von i–Butanol abhängig von der Reaktionstemperatur ist. Aus der oben angeführten Betrachtung erscheint jedoch plausibler, dass die ermittelten Pseudo-Reaktionsordnungen nicht korrekt sind, sondern in dem Bereich der hier untersuchten Reaktionstemperaturen identisch sind. Hier ist jedoch keine abschließende Aussage möglich, da aus Abschnitt 3.1 bekannt ist, dass der Mechanismus der *Guerbet*-Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen andere Schlüsselintermediate aufweist. Folglich wird dann, abhängig von der Temperatur, eine andere Reaktionsordnung für den Mechanismus ermittelt[2].

Aus den ermittelten kinetischen Parametern wurde die Aktivierungsenergie mit vier verschiedenen Ansätzen zu ermitteln versucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.7 aufgelistet. Wie in Tabelle 10.7 deutlich wird, werden für die Aktivierungsenergie der C-Methylierung stark unterschiedliche Werte erhalten. In Zeile 1 ist das Ergebnis des rein exponentiellen Ansatzes dargestellt. Hier wurden die vorhergehend ermittelten Reaktionskonstanten mittels

[2] Es ist wichtig nochmals auf die Berechnung der Umsätze, v_0 und Selektivität hinzuweisen. Ethanol als Reagenz konnte nicht quantifiziert werden. Die Schwankung der gemessenen Konzentrationen im Reaktionsansatz lagen bei ±20%! Dadurch konnte die Konzentrationsänderung $\frac{dc(EtOH)}{dt}$ nicht bestimmt werden. Infolgedessen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit v_0 mit der Bildungsrate von i–Butanol $\frac{dc(iButOH)}{dt}$ bestimmt.

Tabelle 10.7. Ermittelte Aktivierungsenergien aufgrund unterschiedlichen Annahmen für die Berechnung. Zeile 1 rein exponentieller Ansatz. Zeile 2 rein exponentieller Ansatz ohne 120 °C, Zeile 3 linearer Ansatz für 120 °C, exponentieller Ansatz für 150 °C und 180 °C. Zeile 4: rein polynomischer Ansatz

Nr.	A 1/h	Ea kJ/mol
1	$5.8 \cdot 10^{-4}$	-20 ± 32
2	1895.02	35.17
3	$2.45 \cdot 10^{14}$	130 ± 79
4	$(2.46 \pm 23.04) \cdot 10^{10}$	96.02 ± 0.08

Arrheniusdarstellung ermittelt. In Zeile 2 ist derselbe Ansatz dargestellt, allerdings wurde der Wert für $k_{120\,^\circ C}$ nicht berücksichtigt, da die experimentellen Daten durch eine Gerade nur mangelhaft bestimmt werden konnten. Durch diesen Ansatz sind lediglich zwei Punkte für die Ermittlung der Aktivierungsenergie vorhanden, weshalb kein Fehlerintervall angegeben wurde. In Zeile 3 wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen bei 120 °C aus mit einer linearen Anpassung aus den experimentellen Daten ermittelt. Dieser Ansatz wurde gewählt, da zu Beginn der Reaktion zwar eine sehr starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wird, die dann aber im weiteren Reaktionsverlauf nahezu konstant bleibt. Die anfänglich rasche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann auf die Deaktivierung hochreaktiver Zentren hindeuten oder auf die niedrigen i–Butanolkonzentrationen zurückzuführen sein, die sich am Anfang der Reaktion nahe an der Quantifizierungsgrenze bewegen. Eine Anpassung mit einer linearen Funktion gewichtet den linearen Anstieg im quantifizierbaren Messbereich stärker und liefert zuverlässigere Messdaten. Bei den Reaktionen bei den Temperaturen von 150 °C und 180 °C wurde der exponentielle Ansatz verwendet, um die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Dieser Ansatz wurde gewählt, da eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit über den gesamten Reaktionszeitraum beobachtet wurde. Erst nachdem keine weitere Bildung von *i*-Butanol festgestellt wurde, konnte ein linearer Bereich identifiziert werden. Im Fall des gemischten Auswerteansatzes wird ein präexponentieller Faktor A von $2.45 \cdot 10^{14}$ und eine Aktivierungsenergie von 130 ± 79 kJ/mol gefunden. Die geringste Fehlerbreite wird für die Aktivierungsenergie erhalten, wenn ein polynomischer Ansatz für die Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gewählt wird. Hier wird ein Wert von 96.02 ± 0.08 kJ/mol berechnet. Demgegenüber steht der ungenügend genau bestimmte präexponentielle Faktor.

Zusätzlich kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden, ohne die Reaktionsordnung n, die Geschwindigkeitskonstante k_T und den präexponentiellen Faktor A zu bestimmen. Hierfür wird der folgende Ansatz für die aus dem exponentiellen Ansatz ermittelten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten verwendet. Mit dem logarithmierten Geschwindigkeitsgesetz und der Arrhenius–Gleichung folgt:

$$ln(V_0) = ln(k) + n \cdot ln(c_0(EtOH)) \tag{10.6}$$

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{10.7}$$

$$ln(V_0) = ln(A) - \frac{E_a}{RT} + n \cdot ln(c_0(EtOH)) \tag{10.8}$$

Da $ln(A)$ und $n \cdot ln(c_0(EtOH))$ Konstanten sind, wenn die Anfangskonzentration von Ethanol bei verschiedenen Temperaturen gleich bleibt, können diese zusammengefasst werden zu C daraus folgt:

$$ln(V_0) = C - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{10.9}$$

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 10.8 aufgelistet.

Tabelle 10.8. Ermittelte Aktivierungsenergien für gleichbleibende Anfangskonzentrationen an Ethanol für den Pt/C–Katalysator

$c_0(EtOH)$ mmol/L	C	Ea kJ/mol
600	30 ± 8	101 ± 30
500	30 ± 6	101 ± 21
400	31 ± 9	104 ± 31

Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Bildung von i-Butanol liegen in einer vergleichbaren Größenordnung wie die zuvor bestimmte Aktivierungsenergie mithilfe des gemischten Ansatzes zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Experimente ergaben Aktivierungsenergien im Bereich von 100 bis 130 kJ/mol. Die Bestimmung dieser Aktivierungsenergie wurde allerdings durch eine signifikante Verringerung der Bildungsrate von i-Butanol über die Reaktionsdauer sehr komplex. Insbesondere bei höheren Temperaturen tritt dieser Effekt stärker auf. Dieses zeitliche Verhalten des Katalysators motiviert eine detailliertere Untersuchung, die im folgenden Unterabschnitt behandelt wird.

10.4.2. Kinetik der Deaktivierung des Pt/C-Katalysators

Die Aktivität des Katalysators wird von zwei wesentlichen Hauptfaktoren beeinflusst: Einerseits die Anzahl an aktiven Zentren, die für die Reaktion zur Verfügung stehen. Diese Anzahl ist zeitabhängig für den Fall, dass im Katalysator Restrukturierungen oder Deaktivierungen stattfinden. Zweitens ist die intrinsische Aktivität der Aktiven Zentren, die sogenannte TOF maßgeblich. Aus diesen Faktoren ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz. Dieses ist in Abschnitt 10.4.1 in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen in den Gleichungen (10.3) bis (10.5) für $t_R = 0$ ermittelt worden, da hier davon auszugehen ist, dass die Deaktivierung des Katalysators noch einen unwesentlichen Einfluss auf die Bildungsrate für i–Butanol hat. In Abb. 10.15 sind die i-Butanol-Konzentrationen über die Reaktionsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen.

Die experimentellen Werte der i-Butanol-Konzentration sind als ausgefüllte Symbole dargestellt. Die Abweichung von einem linearen Konzentrationsanstieg werden hier sehr deutlich. Das ist der Fall, da die Deaktivierung des Katalysators mit einer gewissen Deaktivierungsrate unterliegt, die durch $R0$ berücksichtigt wird. Diese verringert die Bildungsrate von i-Butanol über die Reaktionsdauer t_R.

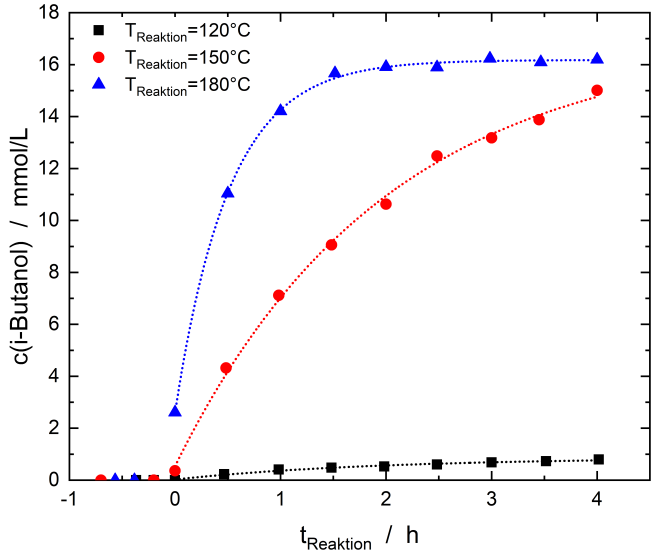


Abbildung 10.15. Auftragung der gemessenen Konzentrationen von i–Butanol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Die Beschreibung des Konzentrationsverlaufs unter Berücksichtigung mit der exponentiellen Funktion $y = y_0 + A * exp(R_0 * x)$ ist als gepunktete Linie dargestellt. Die Fitparameter sind in Tabelle B.3 aufgelistet. $m_{\mathrm{Pt/C}} = 250\,\mathrm{mg}$, $w_{Metall} = 5\,\%$,$\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu\mathrm{m}$, $c_0(EtOH) = 500\,\mathrm{mmol/L}$, $c_{NaOH} = 450\,\mathrm{mmol/L}$, $c_{n-Decan} = 15\,\mathrm{mmol/L}$,$V_R = 70\,\mathrm{ml}$, $t_R = 4\,\mathrm{h}$

Die Funktion Gleichung (10.10) beschreibt den experimentellen Konzentrationsverlauf sehr gut, da die Deaktivierung des Katalysators berücksichtigt wird.

$$c_t(i-ButOH) = c_{max}(i-ButOH) + A \cdot e^{R_0 \cdot t} \tag{10.10}$$

$c_t(i-ButOH)$ ist die Konzentration i–Butanol am Zeitpunkt t, $c_{max}(i-ButOH)$ die maximal erreichbare i–Butanolkonzentration für den Katalysator bei gegebener Ethanolkonzentration und Reaktionstemperatur. Dieser Wert muss aus den experimentellen Daten ermittelt werden und erlaubt keine Vorhersage für andere Reaktionsbedingungen. t ist die Reaktionsdauer in h. A ist ein präexponentieller Faktor und R_0 ein Faktor der die Deaktivierungsrate des Katalysators in Abhängigkeit der Zeit, Temperatur und Startkonzentration an Ethanol modelliert. A und R_0 sind negativ.

Typischerweise folgen Deaktivierungen dem exponentiellen Ansatz.

$$D = e^{-d_k \cdot t} \tag{10.11}$$

d_k ist die temperaturabhängige Deaktivierungsrate. D kann interpretiert werden als Anteil der aktiven Zentren. Für $t = 0$ ist $D = 1$. Alle aktiven Zentren des Katalysators sind aktiv. Für $t \to \infty$ gilt $D \to 0$. Findet keine Reaktivierung statt, ist der Katalysator nach dieser Zeit vollständig deaktiviert. Die Reaktionsrate r kann also in Zusammenhang mit Gleichungen Gleichungen (10.3) bis (10.5) beschrieben werden als:

$$r = v_0 \cdot D = k \cdot c_0(Ethanol)^n \cdot e^{-d_k \cdot t} \tag{10.12}$$

Damit gilt für die Konzentrationsverläufe von i–Butanol:

$$c_t(i-ButOH) = \frac{k \cdot c_0(Ethanol)^n}{d_k} \cdot \left(1 - e^{-d_k \cdot t}\right) \tag{10.13}$$

In Tabelle B.3 sind die Fitparameter der Exponentialfunktionen angegeben, die für die Regression der i–Butanolkonzentration mit Gleichung (10.10) ermittelt wurden. Hier zeigt sich mit den guten R^2–Parametern, dass die Auswahl der Funktionen für die Regression die Realität gut widerspiegelt.

Es kann daher gezeigt werden, dass $R0 = -d_k$ und $c_{max}(i-ButOH) = \frac{k \cdot c_0(Ethanol)^n}{d_k}$. Der Term $A = -\frac{k \cdot c_0(Ethanol)^n}{d_k}$.

Mit den im vorherigen Kapitel erhaltenen Reaktionsordnungen kann nun der Konzentrationsverlauf für alle Reaktionsbedingungen vorhergesagt werden. Da in der Aufheizphase bereits i–Butanol gebildet wird, wird diese Anfangskonzentration durch den Term y_0 gefittet um den Rechenaufwand zu reduzieren. y_0 selbst ist berechenbar durch den Zusammenhang $f(c(i-ButOH)) = \iint r(t,T)\,dt\,dT$. Die Ermittlung der Reaktionsordnung selbst ist nicht möglich, da die Korrelation zwischen der Reaktionsordnung und der Reaktionskonstante nahe eins liegt.

Für alle Versuche aus Abschnitt 10.4.1 wurde der d_k-Wert gegen die inverse Temperatur aufgetragen und so Abb. 10.16 erhalten. Aus dem so erhaltenen Arrheniusdiagramm ergibt sich somit für die Deaktivierung ein präexponentieller Faktor k von $294 \cdot 10^3$/h und eine Aktivierungsenergie von 44 ± 12 kJ/mol.

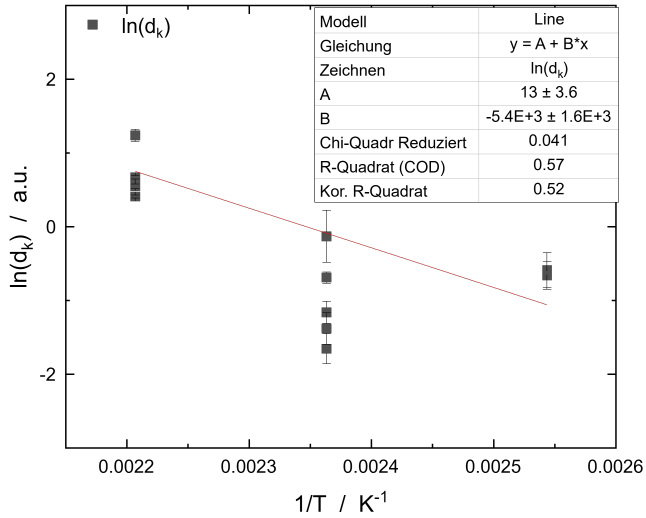
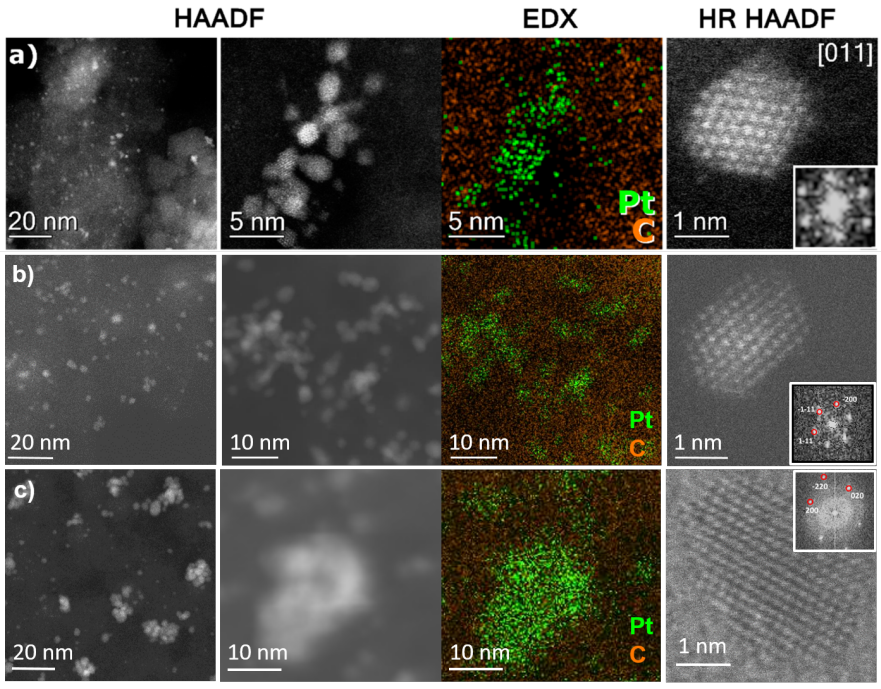


Abbildung 10.16. Arrheniusdiagramm für die Deaktivierungsrate d_k des Pt/C-Katalysators aus den Daten von Tabelle B.1

10.4.3. Mikroskopische Untersuchung des Pt/C Katalysators nach der Reaktion

Im vorherigen Kapitel wurde lediglich eine Deaktivierung des Katalysators über die Reaktionsdauer beobachtet, es wurde aber keine Beobachtung darüber angestellt auf welchem Weg die Deaktivierung stattfindet. Um die Deaktivierung genauer zu untersuchen, wurde der Katalysator mittels mikroskopischen Methoden untersucht und mit den Charakteristika des unbenutzten Katalysators aus Abschnitt 10.1 verglichen. In Abb. 10.17 sind die TEM–Messungen des frischen und des gebrauchten Katalysators nach einem Versuchslauf bei 120 °C und 180 °C nebeneinander dargestellt. Die ersten beiden Spalten sind HAADF-TEM Aufnahmen, die in der dritten Spalte mit EDX–Messungen ergänzt werden. In den Kontrastaufnahmen der ersten Reihe (a) handelt es sich um den frischen Pt/C–Katalysator, der bereits in Abb. 10.7 dargestellt. Die Partikel sind statistisch verteilt und unterliegen nur wenig Agglomeration. Agglomerate bestehen aus ca. 2 nm großen Partikeln, die getrennt voneinander vorliegen. In der zweiten Reihe (b) sind von links nach rechts (Bild 1 bis 4) ein Übersichtsbild, die Vergrößerung mit entsprechendem EDX–Mapping und ein HR–HAADF–TEM des gebrauchten Katalysators dargestellt, der in der C-Methylierung bei 120 °C für 4 h Reaktionsdauer eingesetzt wurde. Im Übersichtsbild (b, Bild 1) zeigt sich, dass die Partikel ebenfalls statistisch verteilt sind, jedoch eine signifikant höhere Anzahl an Agglomeraten aufweist. In Bild 2 wird deutlich, dass diese Agglomerate wiederum aus einzelnen Partikeln zusammengesetzt sind, diese jedoch größer sind und nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind. Die HR–HAADF–Aufnahme bestätigt, dass der aus der B_z–Richtung [011] aufgenommene, monokristalline Partikel aus Platin besteht. In Zeile (c) sind die Bilder des gebrauchten Katalysators dargestellt, der in der C-Methylierung bei 180 °C für 4 h Reaktionsdauer eingesetzt wurde. In Bild 1 fallen jetzt Agglomerate von bis zu 20 nm



ht

Abbildung 10.17. HAADF-STEM und EDX-Messungen von: (a) frischem Pt/C-Katalysator (oberer Teil) Entnommen mit Genehmigung aus [109], CC 4.0, ©2020 Pasel *et al.*; (b) Pt/C-Katalysator nach 4 h Reaktionsdauer bei 120 °C (mittlerer Teil); und (c) Pt/C-Katalysator nach 4 h Reaktionsdauer bei 180 °C (unterer Teil). Platin ist in den EDX-Karten in Grün und der C-Träger in Orange dargestellt. HR-HAADF-STEM-Bilder zeigen eine Nahaufnahme von Nanopartikeln mit Fast-Fourier-Transform (FFT)-Mustern.

auf, die mit großer Häufigkeit auftreten. Diese Agglomerate sind selbst wieder aus kleineren Partikeln zusammengesetzt. Die Agglomerate übersteigen in Häufigkeit und Größe deutlich die Ausmaße, die in den Vergleichsbildern der Zeilen (a) und (b) auftreten. FFT–Aufnahmen zeigen die fcc Reflexe des Platinpartikels entlang der B_z–Richtung [001].

Die TEM–Aufnahmen lassen vermuten, dass der Katalysator während der Reaktion einer Umstrukturierung unterliegt, die dazu führt, dass die Partikelgrößen anwachsen. Abb. 10.18 stellt Partikelgrößenverteilungen der Katalysatormaterialien als Box–Plot dar. Hierbei wird

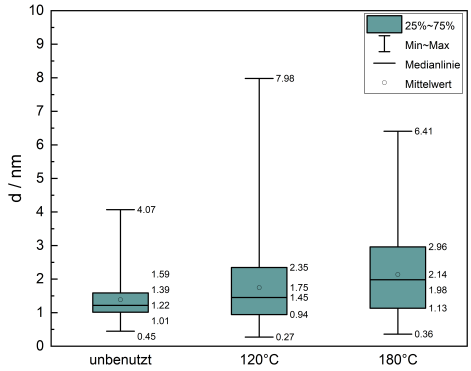


Abbildung 10.18. Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für den Pt/C Katalysator vor und nach der Reaktion. In der Box ist das zweite und dritte Quartil und der Median angegeben. Der Mittelwert wird durch ein Kästchen dargestellt. Die Wisker stellen die Extrema der Partikelgrößen dar. Reaktionsbedingungen: $t_R = 4\,\mathrm{h}$, $m_{Katalysator} = 250\,\mathrm{mg}$, $V_R = 70\,\mathrm{mL}$, $c_{EtOH} = 600\,\mathrm{mol/dm^3}$. Stichprobengröße $N_{frisch} = 107$, $N_{120°C} = 410$, $N_{180°C} = 635$.

deutlich, dass die Partikelgrößenverteilung des unbenutzten Katalysators im Bereich von 0.45 bis 4.07 nm liegt. Das erste und dritte Quartil erstreckt sich von 1.01 bis 1.59 nm. Der Median der Partikelgröße liegt bei 1.22 nm (N=107). Bei dem Katalysator, der in der Reaktion bei 120 °C eingesetzt wurde, erstrecken sich die Extremwerte der Partikelgrößen von 0.27 bis 7.98 nm. Das erste und dritte Quartil liegt deutlich weiter auseinander als bei dem frischen Katalysator und erstreckt sich von 0.94 bis 2.35 nm. Der Median ist im Vergleich zum frischen Katalysator mit 1.45 nm (N=410) nur geringfügig erhöht. Die Streuung der Partikelgrößen setzt sich zum Katalysator, der in der Reaktion bei 180 °C eingesetzt wurde, fort. Die maximale Partikelgröße ist mit 6.41 nm zwar geringer als bei 120 °C, die Quartile liegen nun jedoch in einem Bereich von 1.13 bis 2.96 nm mit einem Median von 1.98 nm (N=635).

Aus dem Box-Plot lässt sich ein Trend erkennen, der vermuten lässt, dass die Partikelgrößen mit der Reaktionstemperatur ansteigen. Die Hypothese wurde mit dem *Kruskal-Wallis*–Test überprüft. Die ermittelten p–Werte sind in Abschnitt 10.4.3 aufgelistet.

Der p–Wert beschreibt hier, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Stichproben aus der gleichen Probe stammen können (Nullhypothese). Mit dem typischen Level von p=0.05 muss davon ausgegangen werden, dass es sich zwischen dem frischen und dem bei 120 °C um keinen statistisch signifikanten Zuwachs der Partikelgrößen handelt (p=0.59). Bei 120 °C kann daher

Tabelle 10.9. Ergebnisse des mittels *OriginPro*™2019 durchgeführten *Kruskal-Wallis*–Test für die Signifikanz der Unterschiedlichkeit der Stichproben für den Pt/C Katalysator nach 4 h Reaktionszeit. Anzahl der Freiheitsgrade=60.

Katalysator	frisch	120 °C	180 °C
frisch	–	χ^2=56.84 p=0.59	χ^2=106 p=$2.32 \cdot 10^{-4}$
120 °C	χ^2=56.84 p=0.59	–	χ^2=71.33 p=0.15
180 °C	χ^2=106 p=$2.32 \cdot 10^{-4}$	χ^2=71.33 p=0.15	–

kein Unterschied zum frischen Katalysator festgestellt werden. Das Niveau des Katalysators bei 180 °C gegenüber dem frischen Katalysator liegt jedoch bei p=$2.32 \cdot 10^{-4}$. Was bedeutet, dass die Nullhypothese verworfen werden muss und sich die Partikelgrößen im statistischen Sinne signifikant verändert haben. Bei dem Vergleich der benutzten Katalysatoren bei 120 °C und 180 °C ergibt sich ein p=0.15. Der Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren ist wiederum nicht signifikant unterschiedlich. Die Entwicklung hin zu kleinerem p-Werte zeigt jedoch, dass die Partikel vom frischen Katalysator zum benutzten Katalysator bei 120 °C und 180 °C anwachsen.

10.4.4. Zusammenfassung

Die Aktivität des Katalysators bei einer C-Methylierungsreaktion wird von zwei Faktoren beeinflusst. Einerseits der Anzahl aktiver Zentren und andererseits deren Deaktivierungsrate. Konzentrations– und Temperaturvariationen zeigten, dass die Reaktionsrate stärker von der Temperatursteigerung beeinflusst wird als dies bei der Steigerung der Ethanolkonzentration der Fall ist. Mit der Funktion $y = y_0 + Ae^{R_0 t}$ konnte eine treffende Beschreibung der Konzentrationsverläufe an i–Butanol erreicht werden. Daher wurde diese Gleichung verwendet, um die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln.

Insbesondere bei höheren Temperaturen zeigte der Platinkatalysator während der Versuche eine rasche Deaktivierung mit einer Aktivierungsenergie für die Deaktivierung von 37 ± 12 kJ/mol. TEM–Messungen zeigten, dass der Median der Partikeldurchmesser von 1.22 nm, für den unbenutzten Katalysator, auf 1.98 nm, für den bei 180 °C eingesetzten Katalysator, ansteigt und dieser Zuwachs an Partikeldurchmesser statistisch signifikant ist. Die Beobachtungen decken sich mit dem Deaktivierungsverhalten, das von Panchenko *et al.* für den Pt/C Katalysator in der *Guerbet*–Reaktion mit n-Pentanol gefunden wurde [91]. Die Autoren finden ebenfalls einen Anstieg der Partikelgrößen und eine vollständige Deaktivierung des Katalysators nach 4 h und 1.5 h bei Reaktionstemperaturen von 140 °C und 180 °C [91]. Die Aktivierungsenergie für die Deaktivierung ist mit 37 ± 27 kJ/mol in guter Übereinstimmung mit dem eigenen experimentell ermittelten Wert. Ebenso wie Panchenko *et al.* vermutet, aber nicht abschließend aufklären kann, muss daher davon ausgegangen werden, dass die Deaktivierung auf „Vergiftungsmechanismen“ der Platinzentren zurückgeht. Das wird durch die Versuche von Pasel *et al.* plausibler, da in Versuchen mittels TAP

gezeigt werden konnte, dass das Pulsen von Ethanol auf den Platinkatalysator dazu führte, dass Kohlenstoffablagerungen entstehen, die leicht mittels Sauerstoff wieder entfernt werden können und die Aktivität des Katalysators vor der Reaktion wiederhergestellt wird [109].

Daher ist davon auszugehen, dass die Deaktivierung des Katalysators auf zwei Mechanismen zurückzuführen ist: Einerseits findet eine Agglomeration des Katalysators statt, was durch die Bildung größerer Platinpartikel zur Reduktion von aktiven Zentren führt. Andererseits werden die Platinpartikel durch die Reaktion mit Kohlenstoffablagerungen blockiert, sodass der Katalysator seine Aktivität vollständig verliert.

11. Variation des d-Band Zentrums durch Dotierungsexperimente

Nach der Untersuchung der monometallischen Katalysatoren im vorhergehenden Kapitel und der Korrelation zwischen dem d-Band Zentrum und der TOF, fokussiert sich dieses Kapitel auf die experimentellen Ergebnisse der durch Dotierung hergestellten bimetallischen Katalysatoren. Bei den monometallischen Katalysatoren wurde die maximale TOF bei 5% Pt/C mit einem d-Band Zentrum von $\epsilon_d = -2.25\,\text{eV}$ erreicht [153]. Basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 10 wurden daher Materialkombinationen ausgewählt, die ein berechnetes d-Band Zentrum in dem Bereich von -2.24 bis $-2.82\,\text{eV}$ aufweisen.

In Abschnitt 11.1 werden die Synthese, Charakterisierung und katalytischen Experimente der Katalysatormaterialien vorgestellt. Es wird untersucht, wie sich die Materialzusammensetzung auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren auswirken und mit deren theoretisch vorhergesagten d-Band Zentren korreliert. Ein Teil dieser Arbeiten wurden im Rahmen eines vom Verfasser betreuten studentischen Praktikums durchgeführt. Die Ergebnisse des Kapitels wurden bereits in verkürzter Form publiziert [151].

Der Fokus in Abschnitt 11.2 verlagert sich auf die Detailuntersuchungen zu $Ni_{99}Pt_1/C$. Dabei werden sowohl die Einflüsse von Konzentration und Temperatur im Rahmen von kinetischen Experimenten untersucht. Zudem wird die Metalloberfläche nach der Reaktion analysiert. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden vorab publiziert [152].

Schließlich wird in Abschnitt 11.3 der Einfluss des NiPt-Verhältnisses und der Beladung auf die katalytische Aktivität erörtert. In verkürzter Form sind die Ergebnisse vorab publiziert worden [180].

11.1. Synthese, Charakterisierung und katalytische Experimente mit dotierten Katalysatoren

Im Folgenden wird die Charakterisierung der bimetallischen Katalysatoren, die durch die Dotierung eines Basismetalls (Cu, Ni und Fe) mit einem Dotiermetall (Fe, Pd, Pt, Ni) hergestellt wurden, beschrieben. Die Namensgebung der Katalysatormaterialien folgt der unten aufgeführten Nomenklatur. Die nominal angestrebte Metallbeladung der Katalysatoren beträgt 5 %. Das Stoffmengenverhältnis x zwischen Basis- und Dotiermetall von 99:1 wird in den Indizes angegeben. Die Langform „5 % $\text{Basismetall}_{99}\text{Dotiermetall}_{1/}$C“kann auch als „BasismetallDotiermetall“abgekürzt werden. Ein Beispiel dafür ist der 5 % $Cu_{99}Ni_{1/}$C-Katalysator, der einfach als „CuNi“bezeichnet wird.

Ruban *et al.* berechneten d-Band-Zentren für die Materialien CuNi, CuFe, NiPt, FePd und FePt im Bereich von −2.01 bis −2.40 eV, wenn die Oberfläche des Basismetalls (Cu, Ni, Fe) mit einem Prozent des Dotiermetalls (Ni, Fe, Pt, Pd) dotiert ist [41]. Sollten Monolagen gebildet werden, liegen die Werte für die Materialien im Bereich von −2.24 bis −2.82 eV. Die folgenden Abschnitte präsentieren die Charakterisierungsergebnisse für die Katalysatormaterialien, gruppiert nach den Basismetallen Cu, Ni und Fe.

11.1.1. Charakterisierung der Cu-Katalysatoren

In diesem Abschnitt werden die Katalysatoren beschrieben, die Kupfer als Basismetall enthalten. Hierfür werden die XRD–Messungen qualitativ untersucht, eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt und die Partikelgrößen berechnet.

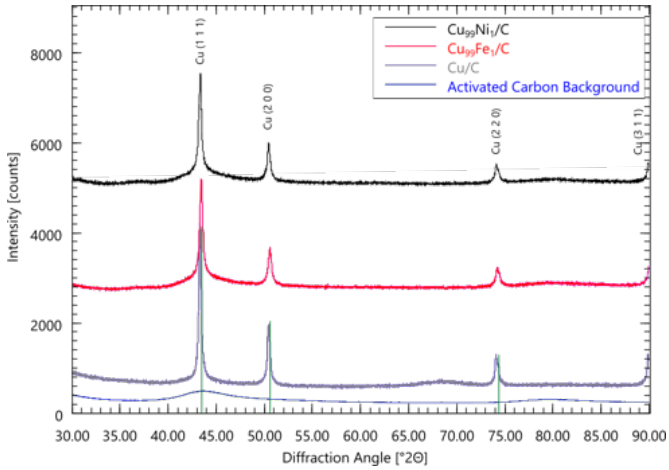


Abbildung 11.1. Diffraktogramm der Kupfer basierten Katalysatormaterialien, die durch Imprägnierung nach Calcinierung bei 500 °C erhalten werden. Gemessen wurde im Bereich von 10 bis 90° 2Θ mit Cu_α–Strahlung. Von oben nach unten dargestellt sind; $Cu_{99}Ni_1/C$ schwarz, $Cu_{99}Fe_1/C$ rot, Cu/C grau und Aktivkohle (blau) als Untergrund. Indizies stellen die angestrebte chemische Zusammensetzung in Atomprozent dar. Der Untergrund ist in den Graphen nicht subtrahiert. In grün dargestellt sind die Cu-Reflexe mit Indexierung. Entommen aus [151] CC 4.0, ©2024 Häusler *et al.*

Für die Cu–basierten Katalysatoren wurde ein Massenanteil von 5 % Beladung angestrebt. Die Katalysatoren wurden mittels Imprägnierung auf den Kohleträger hergestellt und nach der Calcinierung im Rohrofen unter dynamischer Stickstoffatmosphäre bei 500 °C für 4 h, mittels XRD charakterisiert. Alle Katalysatoren wurden so hergestellt, dass möglichst das angestrebte Atomverhältnis Cu:M von 99:1 erreicht wird. M beschreibt dabei die Dotiermetalle Fe und Ni. In Abb. 11.1 sind die erhaltenen Diffraktogramme über den Bereich von 30° bis 90° aufgetragen. Aktivkohle wurde als Untergrund für spätere Phasenanalysen herangezogen und ist in blau im Diagramm dargestellt. Die Aktivkohle weist dabei keine Reflexe auf, die aus kristallinem sp^3–hybridisiertem Kohlenstoff, oder aus kristallinen graphitischen Phasen

hervorgehen würden. Es wird lediglich bei 43.5°, sowie 80° ein breiter amorpher Peak gefunden. Für Kupfer als metallische Hauptbestandteil des Katalysatormaterials sind die berechneten Reflexe für die Kristallebenen (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) und (3 1 1) dargestellt [181]. Im Vergleich findet Shkvarina jedoch leicht geringere Gitterkonstanten als Lihl *et al.* und Ng *et al.*, was die leichte Verschiebung der berechneten Reflexe erklärt [182, 183, 184].

Der Cu/C–Katalysator dient als Referenzmaterial für die nachfolgend beschriebenen Kupfer basierten Katalysatoren die mit nominal einem Atomprozent Eisen bzw. Nickel dotiert wurden. Für den Cu/C–Katalysator werden lediglich die Cu–Reflexe gefunden, wobei die Reflexpositionen zu leicht höheren Winkeln verschoben sind. Es werden keine oxidischen oder carbidischen Phasen gefunden. In der Literatur werden für Kupferpulver Zellparameter von 0.3615 nm angegeben [182, 183, 184]. Für den Cu/C–Katalysator wird ein Zellparameter von $0.361\,65 \pm 0.000\,12$ nm ermittelt. Im Vergleich zu dem ungeträgerten Kupferpulver ist keine Aufweitung der Zellkonstanten erkennbar. Die kristallinen Metalldomänen betragen im Mittel 37.4 ± 1.9 nm entlang der <100> Kristallrichtungen (Permutationen der Richtung [100]). Die ausgebildeten Kristallite sind damit isotrop und weisen keine bevorzugte Raumrichtung auf.

Die Phasenanalyse ergibt für den $Cu_{99}Fe_1$/C Katalysator (CuFe/C) eine reine Kupferphase, in der kein Eisen enthalten ist. Abb. 11.1 zeigt das Diffraktogramm des CuFe/C Katalysators mit den charakteristischen Reflexen für Kupfer bei 43.3079° für den (1 1 1) Reflex, 50.4386° für den (2 0 0) Reflex, 74.1089° für den (2 2 0) Reflex und 89.9148° für den (3 1 1) Reflex. Bei ca. 25°, 43° und 80° sind breite amorphe Reflexe zu erkennen, die ebenfalls bei der reinen Aktivkohle gefunden werden. Die mittlere Kristallitgröße wurde mittels *Rietveld*–Verfeinerung auf 34.64 ± 0.61 nm entlang der Kristallrichtungen <100> ermittelt.

Die Phasenanalyse wurde mit einer eisendotierten Kupferphase durchgeführt und der Anteil an Eisen in der Kupferphase verfeinert um die angestrebte chemische Zusammensetzung der Kupferlegierung widerzuspiegeln. Ausgehend von einem Stoffmengenanteil von 20 mol % wurde die Substitution von Kupfer in der Struktur durch Eisen zugelassen. Die stabile Lösung der Verfeinerung wurde dabei sehr anfällig auf den *Debye-Waller*–Faktor (TDS in BGMN) für die Atome auf der Position x=y=z=0.000. Der Faktor stellte sich bei der Struktruverfeinerung auf einen Wert von 0.02 ein, während der Besetzungsfaktor p unter der Bedingung $Cu = p, Fe = 1 - p$ den Wert 0.000 erhielt. Diese stabile Lösung würde bedeuten, dass die Probe ausschließlich Eisen enthält. Eine Begrenzung des *Debye-Waller*–Faktors auf 0.01 führte zu der physikalisch sinnvollen Lösung von p=1. Das bedeutet, dass in den XRD Messungen kein Eisen in der Kupferphase gefunden werden konnte. Für den Gitterparameter a wird mit $0.361\,570 \pm 0.000\,014$ nm ein leicht abweichender Wert erhalten, der im Vergleich zum Ausgangswert mit 0.361 460 nm leicht erhöht ist. Im Vergleich mit dem Cu/C–Katalysator wird kein veränderter Zellparameter gefunden und stimmt mit Literaturwerten überein [182, 183, 184]. Der Fit weist insgesamt eine geringe Differenz zur Messung auf, was durch χ^2 =1.24 ausgedrückt wird (Akzeptanzlimit χ^2 =1.50). Dieses Ergebnis spiegelt sich ebenfalls in der Differenz der berechneten und gemessenen Elektronendichte des kristallinen Materials wider.

Da das Cu–Fe System entsprechend der nominal eingestellten Dotiermengen von Eisen in dem ausgewählten Bereich in fcc-Struktur kristallisiert [182, 185, 186] ist davon auszugehen, dass die Dotierung der Kupferpartikel erfolgreich war. Für vergleichbare Konzentrationen, werden in der Literatur ebenfalls keine fcc-Reflexe für Eisen gefunden, da die Partikel zu klein sind um

ausreichend starke Reflexe zu verursachen [187]. Durch Segregation und Agglomeration von Eisen zu größeren Partikeln, würde es ansonsten in Eisenphasen mit mehr als 6 Atomlagen zur Restrukturierung in die Fe-bcc Kristallstruktur kommen und es würden die entsprechenden Reflexe auftauchen [188, 185, 189, 190]. Die Oberfläche der Kupferpartikel kann jedoch aufgrund der Segregationsbestrebungen eine erhöhte Eisenkonzentration aufweisen, die durch die Legierungsfähigkeit der beiden Metalle in der ersten Atomlage bis zu 22 at% Eisen erreichen kann [186, 189]. Möglicherweise sind dabei Eisencluster unter der Oberfläche eingebettet [191], sehr wahrscheinlich jedoch auf der Oberfläche vorhanden [192, 193].

Die Phasenanalyse des $Cu_{99}Ni_1$/C–Katalysator (CuNi/C) ergab ebenfalls eine reine Kupferphase. Für die Verfeinerung wurde von einer Kupfer-Nickel-Legierung ausgegangen, die 5 % Nickel enthält. Wie in Abb. 11.1 ersichtlich ist, sind hier ebenfalls nur Reflexe für die Kupferphase zu erkennen. Um auszuschließen, dass ebenfalls Nickel(II)oxid auf dem Material vorhanden ist, wurde eine Nickeloxid–Phase berücksichtigt. Deren stärkster Reflex (1 -1 2) liegt bei 43.29°. An dieser Position befindet sich ebenfalls der (1 1 1)–Reflex der metallischen Kupferphase. Da stärkeren Reflexe des NiO an den Positionen 37.12°, 37.66°, 62.51°,63.25° können im Grundrauschen nicht eindeutig erfasst werden können. Es ist davon auszugehen, dass nur sehr geringe Mengen Nickeloxid vorhanden sind. Der Phasenanteil an NiO beträgt zwischen 2 bis 6 %. Die Kristallitgröße wird entlang der Kristallrichtungen <1,0,0> zu 42.44 nm berechnet. Für den CuNi/C–Katalysator werden entsprechend der Reflexe 93.7 ± 4.2 wt % für eine reine Cu-Phase errechnet. Der Zellparameter a wurde zu $0.361\,57 \pm 0.000\,29$ nm berechnet und liegt wiederum bei den Zellparametern die bereits bei den vorhergehenden Materialien berechnet wurden. Die Kristallitgrößen betragen entlang der Kristallrichtungen <1,0,0> zu 28.4 ± 2.6 nm. Die ermittelte chemische Zusammensetzung des kristallinen Materials beträgt 93.70 % Kupfer, 1.29 % Nickel und 1.11 % Sauerstoff.

Da in der Synthese dieser Katalysatoren $Cu(NO_3)_2$ und $Ni(NO_3)_2$ als Precursoren auf Aktivkohle imprägniert wurden, muss während der Calcinierung bei 500 °C das Nitrat zersetzt werden. Dabei bilden sich typischerweise die Oxide aus, die dann mit der Aktivkohle über mehrere Reaktionsstufen reduziert werden.

$$Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta T} CuO \xrightarrow[-CO]{+C} Cu_2O \xrightarrow[-CO]{+C} Cu \tag{11.1}$$

$$Ni(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta T} Ni_2O_3 \xrightarrow[-CO]{+C} NiO \xrightarrow[-CO]{+C} Ni \tag{11.2}$$

Zum Zeitpunkt der Calcinierung liegen die Metalle teilweise in oxidischer Form vor, was dazu führt, dass in teilweise gebildeten Cu–Ni–Partikeln Kupfer als Kupferoxid zur Oberfläche der Partikel segregiert, darunterliegendes Ni^{2+} wird dann selbst in der späteren reduzierenden Umgebung als solches stabilisiert, wie in DFT–Berechnungen und XPS–Untersuchungen von Janvelyn *et al.* gezeigt wurde [141]. Es erscheint daher plausibel anzunehmen, dass die in der *Rietveld*–Verfeinerung gefundenen Nickel(II)oxid Phase, tatsächlich vorhanden ist und nicht nur aufgrund eines mathematischen Modells unter den prominenten Cu(111)–Reflex gelegt wird. Gleichzeitig bedeutet diese Erkenntnis auch, dass eine erfolgreiche Dotierung von Kupfer mit Nickel stattgefunden hat. In Tabelle 11.1 sind die ermittelten Zusammensetzungen der Cu-Katalysatoren aufgelistet.

Mittels TPR–Messungen wurde der Anteil an reduzierbaren Verbindungen in den Katalysatormaterialien Cu/C, $Cu_{99}Fe$/C und $Cu_{99}Ni$/C untersucht. Hierfür wurde das bei 500 °C calcinierte Katalysatormaterial in einem H_2/Ar Gasgemisch mit einem Volumenanteil von 2 %

Tabelle 11.1. Ergebnisse der Phasenanalyse der XRD Messungen der Kupferkatalysatoren. Entommen aus [151] CC 4.0, ©2024 Häusler *et al.*

Material	Phase	a=b=c nm	w(Phase) %	d(Kristallit) nm
Cu/C	Cu	$0.361\,65 \pm 0.000\,12$	100	37.4 ± 1.9
$Cu_{99}Ni/C$	NiO	–	2-6	42.44 ± 0.26
	$Cu_{100}Ni_0$	$0.361\,57 \pm 0.000\,29$	93.7 ± 4.2	28.4 ± 2.6
$Cu_{99}Fe/C$	Cu	$0.361\,570 \pm 0.000\,014$	100	34.64 ± 0.61

Wasserstoff, von 35 bis 750 °C behandelt. In Abb. 11.2 sind die Reduktionskurven für die Kupfer basierten Katalysatormaterialien dargestellt.

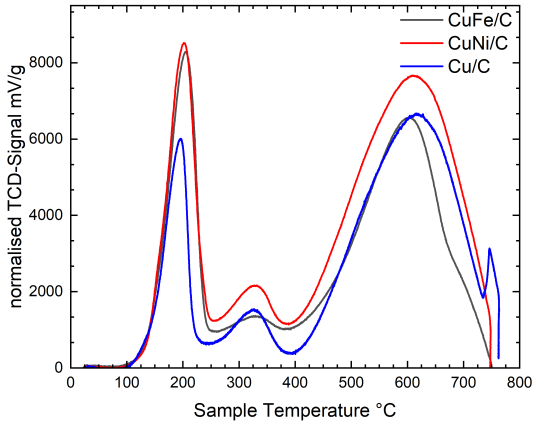


Abbildung 11.2. TPR Messungen der durch Imprägnierung hergestellten Kupferkatalysatoren Cu/C, CuFe/C und CuNi/C. Dargestellt ist das massennormierte Signal des WLD. Messbedingungen: 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Entommen aus [151] CC 4.0, ©2024 Häusler *et al.*

Für alle drei Materialien werden bei 180 °C, 320 °C und 600 °C drei promimente Reduktionspeaks gefunden. Diese Temperaturen werden als Startpunkt der *Gauss*–Funktionen verwendet, mit denen die Peakflächen durch nichtlineare Anpassung ermittelt werden. Aus den errechneten Flächen, werden die verbrauchten Mengen Wasserstoff errechnet. Die Graphen mit den Fitparametern für die *Gauss*–Funktionen sind im Anhang in Abb. D.1 bis D.3 dargestellt. In Tabelle 11.2 sind die erhaltenen Peakpositionen, deren Flächen und die daraus berechnete Menge Wasserstoff angegeben. Eine gewisse Unsicherheit besteht in der Literatur nach wie vor in der Auswertung der TPR-Messungen von Kupferoxiden die auf unterschiedlichen Materialien geträgert sind. Da der Einfluss des Trägermaterials, die Dispersion und die Reduktionsbedingungen einen großen Einfluss auf die stattfindenden Reduktionsprozesse haben, müssen Annahmen getroffen werden um die Daten zu interpretieren.

Tabelle 11.2. Ermittelte Peakpositionen für die TPR Messungen der Kupferkatalysatoren, die durch die Zerlegung mittels Gauss Funktionen erhalten werden. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Entommen aus [151] CC 4.0, ©2024 Häusler *et al.*

Material	Peak	T_{max} °C	H_2-Verbrauch $\frac{mmol}{g}$	A_i/A_{ges} %		Cu $\frac{mmol}{g}$	Cu wt%
Cu/C	I	188	0.1627	14.64	$CuO \longrightarrow Cu$	0.1627	4.42
	II	313	0.0740	6.67	$CuO \longrightarrow Cu$	0.0740	
	III	607	0.8748	78.69	$Cu_2O \longrightarrow Cu$	0.4374	
$Cu_{99}Ni/C$	I	197	0.2828	18.44	$CuO \longrightarrow Cu$	0.2828	6.32
	II	318	0.1120	7.30	$CuO \longrightarrow Cu$	0.1120	
	III	602	1.1391	74.25	$Cu_2O \longrightarrow Cu$	0.5696	
$Cu_{99}Fe/C$	I	198	0.2628	23.34	$CuO \longrightarrow Cu$	0.2628	4.93
	II	328	0.1169	10.37	$CuO \longrightarrow Cu$	0.1169	
	III	590	0.7463	66.29	$Cu_2O \longrightarrow Cu$	0.3732	

Der Cu/C Katalysator weist Reduktionspeaks bei 188 °C, 313 °C und 607 °C auf. Mit dem Kalibrierfaktor f_{WLD} werden für diese Peaks 0.1627 mmol/g, 0.0740 mmol/g und 0.8748 mmol/g Wasserstoffaufnahme gefunden. Da die Temperaturen bei 188 °C und 313 °C der Umwandlung von kleinen und größeren CuO–Partikeln in elementares Kupfer entsprechen, kann angenommen werden, dass der Cu/C Katalysator nach dem Calcinierschritt 0.2367 mmol/g Kupfer als CuO enthält [58]. 14.64 % des Wasserstoffs entfällt dabei auf Partikel, die fein dispergiert vorliegen und eine Größe von ca. 2 bis 8 nm aufweisen. Die Menge an Kupfer(II)oxid-Partikeln, die reduziert werden und einen größeren Partikeldurchmesser aufweisen, ist ungefähr halb so groß und findet von 250 bis 400 °C statt. Bei 607 °C erfolgt die Reduktion von Cu_2O zu elementarem Kupfer in einem sehr breiten Peak, was vermuten lässt, dass die Größe dieser Partikel einer großen Streuung unterliegt [58, 194]. Der größte Anteil des reduzierbaren Kupfers liegt nach der Calcinierung als Kupfer(I)oxid vor. Die Oxidation von elementarem Kupfer verläuft Schrittweise von elementarem Kupfer über Kupfer(I) zu Kupfer(II) [194]. Die Reduktion von Kupfer(II) erfolgt in Abhängigkeit der Reaktionsparameter entweder direkt von Cu^{2+} zu Cu^0 oder über die thermodynamisch weniger stabilen Verbindungen Cu_2O und Cu_3O_4. In der Reduktion von CuO mit Wasserstoff wird zuerst Wasserstoff im Oxidgitter eingebaut, der dann mit dem Sauerstoff reagiert und als entweichendes Wasser Fehlstellen im Kupferoxidgitter hinterlässt. Diese metastabilen Suboxide (CuO_{1-x} $0 < x < 0.5$) lagern sich durch die Aktivierungsbarriere nur dann zu Kupfer(I)oxid um, wenn hierfür genügend Zeit und Energie zur Verfügung steht. Bei hohem Wasserstoffangebot ist die Reduktion dieser metastabilen Suboxide so rasch, dass vorher keine Umlagerung stattfindet [195]. Aus den angeführten Erkenntnissen aus der Literatur ist es daher schwer festzulegen, ob das Kupfer(I)oxid aus der schrittweisen Reduktion, der Reduktion durch Aktivkohle oder der thermischen Zersetzung von CuO zu Cu_2O und 0.5 O_2 beim Calciniervorgang stammt [195]. Aus der Summe der Reduktionspeaks ergibt sich mit dem angegebenen Reduktionsschritten ein Massenanteil Kupfer von 4.42 %.

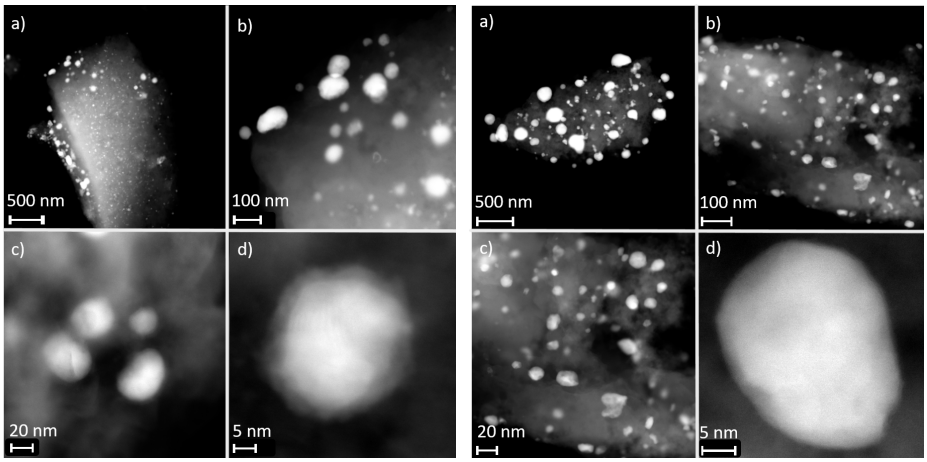
Für die dotierten Katalysatormaterialien verschiebt sich der erste Reduktionspeak um 9 K für $Cu_{99}Ni/C$ und um 10 K für $Cu_{99}Fe/C$ zu höheren Werten. Zudem steigt der prozentuale Flächenanteil des Peaks für die dotierten Katalysatoren um ca. 4 % bzw. 9 % an. Deutlich

wird das auch für den massenbezogenen Wasserstoffverbrauch. Während für den ersten Reduktionspeak von Cu/C 0.1627 mmol/g Wasserstoff verbraucht werden, erhöht sich dieser Wert beim $Cu_{99}Ni$/C Katalysator auf 0.2828 mmol/g und beim $Cu_{99}Fe$/C Katalysator auf 0.2628 mmol/g. Für den zweiten Peak um 313 °C wird der selbe Effekt wie beim ersten Peak beobachtet. Auch hier findet eine Verschiebung zu höheren Werten statt. Während diese für den $Cu_{99}Ni$/C Katalysator sehr gering ausfällt, ist sie mit 15 K beim $Cu_{99}Fe$/C Katalysator deutlich ausgeprägter. Auch die relativen Peakflächen für diesen Reduktionsschritt steigen im Vergleich zum Cu/C Katalysator an und es werden 0.1120 mmol/g ($Cu_{99}Ni$/C) bzw. 0.1169 mmol/g Wasserstoff verbraucht. Da es sich bei diesem Schritt um die Reduktion von Kupfer(II)oxid handelt [196], sind diese Stoffmengen äquivalent zur Stoffmenge Kupfer das als Kupfer(II)oxid vorliegt. Der dritte Peak ist bei allen drei Katalysatoren am stärksten vertreten und macht 66.29 bis 78.69 % der gesamten Peakflächen aus. Die größte verbrauchte Menge Wasserstoff beläuft sich beim $Cu_{99}Ni$/C Katalysator auf 1.1391 mmol/g, während dieser Verbrauch beim Cu/C und $Cu_{99}Fe$/C Katalysator ähnlich groß ausfällt. Eine Entsprechung für diesen Peak ist in der Literatur nicht explizit ausgeführt. Es kann sich hierbei jedoch um tieferliegende Kupfer(II)oxide [195], oder Kupfer(I)oxid [64, 65, 66, 58] handeln. Da für diese Daten lediglich die WLD–Signale zur Verfügung stehen, ist denkbar, dass bei diesen hohen Temperaturen ebenfalls Freisetzung von beispielsweise CO_2 aus Oberflächenfunktionalitäten wie Carboxyl- oder Carbonylgruppen stattfindet. Da CO_2 und CO eine höhere Wärmekapazität haben, kann mittels WLD nicht unterschieden werden zwischen einem Wasserstoffverbrauch und der Freisetzung von Molekülen mit höherer Wärmeleitfähigkeit.

Aus den angenommenen Umwandlungen entsprechend Tabelle 11.2 ergeben sich Massenanteile an Kupfer, die in der Nähe der angestrebten Beladung von 5 % liegen. Um detaillierte Einblicke in die lokale Morphologie der Katalysatoren zu erhalten wurden TEM Aufnahmen der reduzierten Katalysatoren aufgenommen.

Abb. 11.3a und Abb. 11.3b zeigen eine repräsentative Auswahl der TEM–Aufnahmen für die Kupfer basierten Katalysatormaterialien nach Calcinierung und Reduktion im Rohrofen. Für den $Cu_{99}Ni_1$/C Katalysator werden dabei Metallpartikel mit einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung erhalten. Die Partikel nehmen Durchmesser von 9.76 bis 94.39 nm ein. Die Hälfte aller Partikel befindet sich jedoch bei kleineren Werten in dem Bereich von 18.83 bis 43.03 nm. Der Median der Partikeldurchmesser liegt bei 26.31 nm. In Abb. 11.3a zeigt sich, dass die Metallpartikel auf dem Kohleträger nicht sehr homogen verteilt vorliegen, sondern an bestimmten Punkten mit einer größeren Konzentration vorliegen. An diesen Punkten agglomerieren die Metallpartikel zu größeren Partikeln. Metallpartikel mit einem Durchmesser kleiner als 30 nm sind jedoch homogen über den Kohlenstoffträger verteilt. Die Nahaufnahme von Partikeln mit 20 nm zeigt, dass diese Partikel keine kristallinen Domänen aufweisen. Vielmehr erscheint es so als ob der Partikel einen dichten Kern enthält und von einer weniger dichten Schale umgeben ist (Abb. 11.3a d)). Hierbei handelt es sich möglicherweise um eine Oxidschicht, die sich durch die Lagerung des Katalysatormaterials an Luft ausgebildet hat. TEM–EDX–Messungen zeigten keine Signale für Nickel, sodass keine Segregationen für die zwei Komponenten anzunehmen ist.

Für den $Cu_{99}Fe_1$/C Katalysator werden ebenfalls Metallpartikel mit einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung erhalten. Die Partikel nehmen nun Durchmesser von 3.77 bis 117.33 nm ein. Die Hälfte aller Partikel befindet sich in dem Bereich von 15.08 bis 31.76 nm. Der Median der Partikeldurchmesser liegt bei 22.30 nm. In Abb. 11.3b zeigt sich, dass die Metallpartikel



(a) TEM-Aufnahmen des $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld.

(b) TEM-Aufnahmen des $Cu_{99}Fe_1/C$ Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld.

Abbildung 11.3. TEM-Aufnahmen der Cu-basierten Katalysatoren. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

auf dem Kohleträger im Vergleich zum $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysator sehr viel mehr homogen verteilt vorliegen. Dies trifft insbesondere für die großen Partikel zu, die über den Träger gleichmäßiger Verteilt sind. Die Nahaufnahmen Abb. 11.3b b) und c) weißen Partikel auf, deren Projektion ein inhomogenes Muster darstellt. Einige Stellen dieser Partikel besitzen über die Ausdehnung des Partikels geringere Kontraste. Besonders im Zentrum der Partikel, ist meist eine höhere Elektronendichte vorhanden, was daraufhin deutet, dass auch hier die Partikel teilweise mit einer Oxidschicht umgeben sind und diese den Kern des Partikels vor Weiteroxidation geschützt hat. In der Nahaufnahme eines 80 nm Partikels zeigt sich, dass dieser keine kristallinen Domänen aufweist. TEM–EDX–Messungen zeigten keine Signale für Eisen, sodass keine Segregation der zwei Komponenten anzunehmen ist.

Zusammenfassend bestätigt sich das Bild, das bereits aus Abb. 11.1 angenommen wurde. Da im XRD lediglich Cu–Reflexe gefunden werden und keine Phasentrennungen für die einzelnen Dotiermetalle gefunden werden können, weist die XRD–Analyse der Materialien folglich daraufhin, dass die Dotierung des Kupfers gelungen ist und homogen dotierte Materialien erhalten wurden. Lediglich für den $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysator ist eine kleine Nickeloxidphase beobachtet worden, die wahrscheinlich auf Nickeloxid hinweist, dass unter einer Schicht von metallischem Kupfer stabilisiert und daher nur schwer reduziert wird. Die TEM–EDX–Messungen deuten jedoch auf Legierungen hin, die nicht segregiert sind und keine Anreicherungen enthalten. Die Partikeldurchmesser des $Cu_{99}Ni_1/C$ besitzen eine etwas geringere Streuung als die des $Cu_{99}Fe_1/C$ Katalysators, wobei jedoch die Hälfte der Partikel für den $Cu_{99}Fe_1/C$ Katalysator in einem kleineren Streubereich gefunden wird, der zudem bei geringeren Werten liegt als der $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysator.

11.1.2. Charakterisierung der Ni-Katalysatoren

Im folgenden wird der NiPt–Katalysator der Zusammensetzung 5 %$Ni_{99}Pt_1$/C (NiPt/C) behandelt. Nach der Imprägnierung wird dieser Katalysator, wie die zuvor beschriebenen ebenfalls bei 500 °C für vier Stunden im Stickstoffstrom calciniert. In Abb. 11.4 sind die Diffraktogramme für die Katalysatormaterialien mit jeweils 5 wt% Beladung dargestellt. Wie bereits

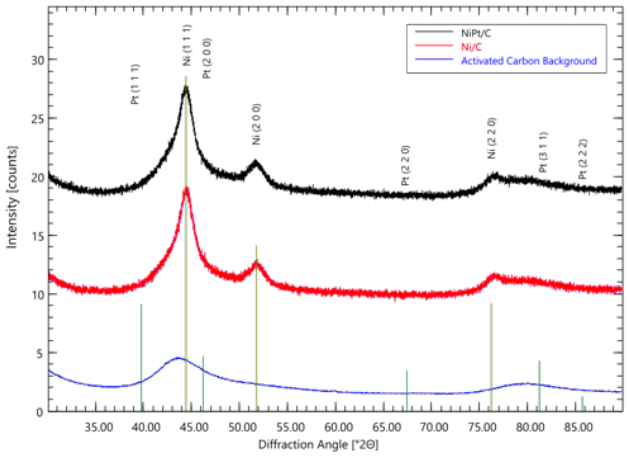


Abbildung 11.4. Diffraktogramm der nickelhaltigen Katalysatormaterialien nach Calcinierung bei 500 °C für vier Stunden im Stickstoffstrom. Messbereich: von 10° bis 90° 2Θ mit Cu–K_α Strahlung λ=0.154 06 nm. Von oben nach unten: $Ni_{99}Pt_1$/C in schwarz, Ni/C in rot und Aktivkohle als Untergrund in blau. Die Nickel und Platinreflexe sind in grün dargestellt. Entommen aus [151] CC 4.0, ©2024 Häusler *et al.*

zuvor beschrieben, weist die Aktivkohle als Trägermaterial bei 44.8° und 80° breite Peaks auf, die durch amorphe Bestandteile hervorgerufen werden. Es sind jedoch keine Kristallinen Reflexe für Graphit oder Diamant erkennbar. Wird die Aktivkohle mit 5 wt% Nickel beladen, werden die Nickel (111) 44.52°, (200) 51.88° und (220) 76.43° Reflexe gemessen. Das entspricht Abständen von 2.0334 nm, 1.7609 nm und 1.2452 nm für die entsprechenden Ebenen. Die aus dem Fit errechneten Gitterparameter a betragen 0.3522 ± 0.0016 nm und es wird lediglich die fcc–Struktur des elementaren Nickels gefunden. Kristalline Phasen an Nickeloxiden, oder –carbiden können nicht detektiert werden. Die breiten Reflexe deuten auf kleine kristalline Domänen hin. Die Partikelgrößen werden anhand der Reflexe berechnet und sind anisotroper Natur. Die kristallinen Domänen sind 5.25 ± 0.47 nm groß. Der Debye–Waller Faktor wurde isotrop verfeinert und erhielt den Wert 0.026 ± 0.010 Durch Freigabe des Debye–Waller Faktors konnte der Ni(220)–Reflex vollständig gefittet werden, der zuvor etwas überbewertet wurde. Dadurch konnte die maximale Abweichung der $F_{obs} - F_{calc}$ auf 0.23 minimiert werden. Auf den Gitterplätzen der Nickelatome wird etwas zu viel Elektronendichte berechnet, während die Gitterlückenplätze in der Messung leicht höhere Elektronendichten aufweisen. Für die Rietveldverfeinerung wurde ein χ^2=0.0049 berechnet.

Der $Ni_{99}Pt_1$/C–Katalysator wurde durch Beimischung von einem Atomprozent Platin hergestellt. Im Diffraktogramm, weist dieser jedoch dieselben Reflexe wie der Ni/C-Katalysator auf. Die Abwesenheit der Platin–Reflexe lässt darauf schließen, dass keine kristalline Phase an Platin vorhanden ist. Das χ^2=0.0042 und eine maximale Abweichung der Elektronendichte $F_{obs} - F_{calc}$ auf 0.18 , sprechen dafür, dass keine Phase unberücksichtigt wurde. Die Reflexe entsprechen der reinen Nickelphase. Der (111) Reflex wird nun bei 44.53° gefunden. Das entspricht einem Gitterebenenabstand der (111)-Ebenen von 2.0332 nm, 1.7608 nm und 1.2451 nm.Die Zusammensetzung der $Ni_{1-x}Pt_x$–Phase wird mit x=0 berechnet. Kristallographisch ergibt sich daher eine reine Nickelphase. Die kristallinen Domänen sind isotrop und mit 5.10 ± 0.73 nm ähnlich groß wie beim Ni/C–Katalysator.

In Übereinstimmung mit der Literatur, werden lediglich fcc–Phasen detektiert. Da das angestrebte molare Verhältnis Ni:Pt=99:1 angestrebt wurde, befindet sich das System in dem Bereich, der nach Popov *et al.* eine ungeordnete fcc–Phase aufweisen sollte [197]. Die bimodale Partikelgrößenverteilung, lässt darauf schließen, dass die Partikel sich aus kleinen und großen Partikeln zusammensetzen. Aufgrund der Synthesemethode ist eine enge Partikelgrößenverteilung nicht zu erwarten. Für die nasschemische Synthese „monodisperser“Partikel müssen Liganden verwendet werden, welche die Kristallisationseigenschaften gezielt beeinflussen [198]. In der angewendeten Synthesemethode sind keine Liganden verwendet worden, weshalb lediglich die Interaktion mit der Trägeroberfläche und thermodynamische Größen das Partikelwachstum und die Geometrie beeinflussen. Lokal höhere Beladungen des Trägermaterials führen daher zu einer lokal größeren Anzahl an Partikeln, die im Calcinierungsschritt koaleszieren können. Dies wiederum führt zu größeren Metallpartikeln auf der Oberfläche. Aus den XRD–Messungen lässt sich daher nicht schließen welche tatsächliche Geometrie die Partikel besitzen. Der gemittelte Wert von 5.10 ± 0.73 nm kann daher für runde oder auch würfelförmige Partikel gelten. Entlang der [111]–Richtung würden würfelförmige Partikel eine Länge von 8.8 ± 1.3 nm aufweisen. Da auch in [111]–Richtung die Partikelgröße ein Wert von 5.10 ± 0.73 nm berechnet wird, ist davon auszugehen, dass mit über 95 % annähernd runde Partikel vorliegen. Partikel neigen zudem dazu bei gegebener Calcinierungstemperatur die Anzahl an energiereichen Kanten und Ecken zu reduzieren, weshalb Dodecaeder stabiler als kubische Partikel sind [199, 200]. Im Vergleich zu den Neutronenmessungen an Nickel von Kresch *et al.* [201] sind die Gitterparameter für Ni/C und $Ni_{99}Pt_1$/C im Rahmen der Messungenauigkeiten unverändert. Es findet also keine Ebenenaufweitung durch Spannungen oder Intercalation von Fremdatomen statt, die messbare Veränderungen zeigen. Anhand der Literatur ist davon auszugehen, dass die Pt–Atome der ungeordneten Legierung aufgrund der Oberflächensegregation an den Oberflächen der Partikel zu erwarten sind [198, 202, 200]. Diese Segregationseigenschaften können mittels XRD–Messung nicht nachgewiesen werden, weshalb TEM–Messungen durchgeführt wurden.

In Abb. 11.5 ist eine Auswahl repräsentativer Aufnahmen dargestellt. Im TEM werden elektronenreiche Metallpartikel als helle Punkte wiedergegeben, der Kohlenstoffträger hingegen wird weniger kontrastreich dargestellt. In Teilbild a) ist ein Kohlenstoffpartikel mit Dimensionen von 470x700 nm abgebildet, der eine homogene Verteilung von Metallpartikeln aufweist. Die Metallpartikel weisen eine enge Größenverteilung auf, wie durch den Boxplot in Abb. 11.11 gezeigt wird, liegen die Metallpartikel in einem Bereich von 0.69 bis 12.94 nm Durchmesser, wobei 50 % der Metallpartikeldurchmesser in dem engen Bereich von 3.36 bis 7.13 nm mit einem Mediandurchmesser von 5.31 nm liegen. Die Geometrie der Metallpartikel ist nahezu rund. Gelegentlich weißen einzelne Partikel kristalline Domänen auf. In Abb. 11.5 d) sind diese

Domänen am Partikelrand durch die Ausbildung streifenförmiger Kontrastwechsel erkennbar. Die größere kristalline Domäne erstreckt sich auf dem 11 nm Partikel über einen Bereich von 5.5 nm mal 2.5 nm. TEM–EDX–Messungen waren nicht in der Lage Platin in den Partikeln zu detektieren. Das lässt darauf schließen, dass der Anteil an Platin in den Partikeln sehr gering ist und unter der Nachweisgrenze von einem Massenprozent liegt. Anreicherungen von Platin an bestimmten Positionen in den Nanopartikeln, konnten nicht detektiert werden.

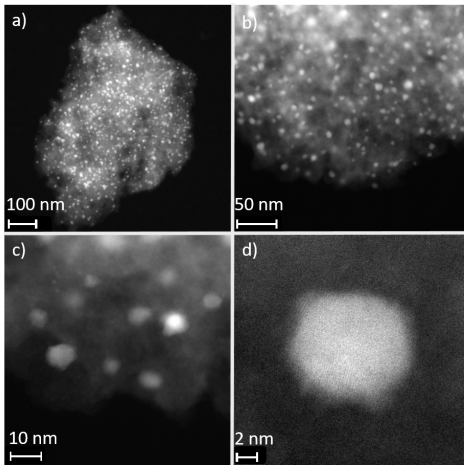


Abbildung 11.5. TEM-Aufnahmen des $Ni_{99}Pt_1/C$ Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld.Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Obwohl die Synthesemethode der Imprägnierung keine monodisperse Partikelverteilung erwarten lässt, wurden sehr enge Partikelgrößenverteilungen erreicht. Hierzu trägt die starke Wechselwirkung von Nickel und Kohlenstoff, sowie dessen Oberflächenfunktionalitäten einen wesentlichen Teil bei [194]. Die TEM–Aufnahmen bestätigen die aus der XRD–Messung abgeleitete Vermutung, dass es sich um runde Partikel handelt. Wie bereits oben angeführt, erklärt sich die runde Geometrie der Partikel durch die Stabilität dieser geometrischen Form bei den Calcinierbedingungen. [200, 199] Es ist daher davon auszugehen, dass diese Partikel näherungsweise als runde Partikel behandelt werden können, die eine gleichmäßige Dotierung mit Platin aufweisen.

Mittels TPR–Messungen wurde der reduzierbare Anteil an vorliegenden Metallverbindungen charakterisiert. In Abb. 11.6 sind die massennormierten WLD–Signale für die mittels Imprägnierung hergestellten Nickelkatalysatoren 5 wt% Ni/C und 5 wt% $Ni_{99}Pt_1/C$, sowie den Fällungskatalysator 5 wt% $Ni_{99}Pt_1$@C dargestellt. Die Messkurven wurden mittels Peakzerlegung durch *Gauss*–Funktionen untersucht. Die daraus resultierenden Graphen sind in Abb. D.4 bis D.6 detailiert dargestellt. 5 wt% Ni/C stellt den Vergleichsfall für das undotierte Material dar. Die Reduktionskurve konnte mittels nichtlinearer Kurvenanpassung in vier *Gauss*–Funktionen zerlegt werden (siehe Abb. D.4). In Tabelle 11.3 sind die errechneten Daten aufgelistet. Für den ersten Peak bei 238 °C werden 0.1902 mmol/g Wasserstoff verbraucht. Dieser Peak wird der Reduktion von $Ni_2O_3 \longrightarrow Ni$ zugeordnet [203, 204]. Die geringe Breite des Peaks deutet auf eine enge Partikelgrößenverteilung hin. Die Peaks bei 278 °C und 448 °C

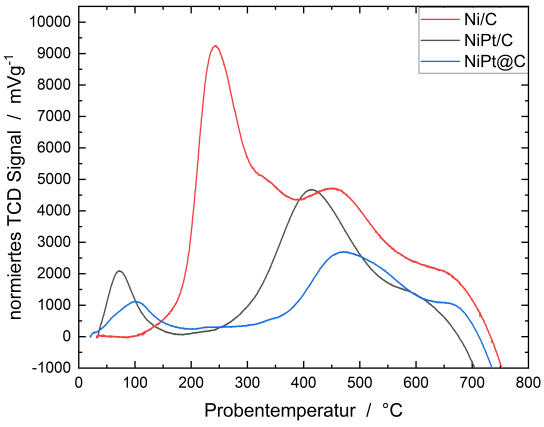


Abbildung 11.6. TPR Messungen der durch Imprägnierung hergestellten Nickelkatalysatoren Ni/C, NiPt/C und NiPt@C. Dargestellt ist das Massennormierte Signal des WLD. Messbedingungen: 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

entsprechen der Reduktion von größeren und kleineren NiO–Partikeln. Die größeren Partikel besitzten eine geringere Wechselwirkung mit dem Trägermaterial und werden dadurch bereits im Bereich von 278 °C in einem breiten Peak reduziert. Die Partikelgrößenverteilung für die kleineren NiO–Partikel ist demnach sehr breit und wird mit einem breiten *Gauss*–Peak gefittet. Der vierte Peak bei 650 °C wird der Teilreduktion von Aktivkohle zugeordnet. Hierbei werden aromatische und aliphatische Verbindungen, sowie Carbonylfunktionalitäten der Aktivkohle hydriert. Es ist jedoch anzunehmen, dass hier eine Überlagerung verschiedener Oberflächenprozesse stattfindet. Dies wird dadurch deutlich, dass das Reduktionsprofil unter den Startwert von 0 mV/g abfällt. Das kann beispielsweise dadurch hervorgerufen werden, dass das Trägermaterial zunehmend auch wieder dehydriert, decarbonyliert und dehydratisiert wird [194]. Die Steigerung der Wärmeleitfähigkeit durch frei werdenden Wasserstoff, CO_2 und H_2O kann dann zu einem negativen WLD–Signal führen. In Summe wird über den Wasserstoffverbrauch ein Massenanteil an Nickel von 6.65 % errechnet. Angestrebt werden bei der Herstellung des Katalysators 5 % Nickelanteil. Zusammen mit dem im XRD nachgewiesenen Anteil an elementarem Nickel ergibt sich eine signifikante Überschreitung der angestrebten Konzentration.

Im Vergleich zum Reduktionsprofil des Ni/C–Katalysators zeigt sich für den dotierten $Ni_{99}Pt_1$/C–Katalysator eine stark abweichende Reduktionskurve. Anders als beim Ni/C Katalysator ist die Gesamtfläche des Reduktionsprofils deutlich kleiner. Zudem kann das Profil über lediglich drei *Gauss*–Funktionen angenähert werden. Der erste Peak tritt mit 76 °C bei deutlich geringeren Temperaturen auf. In diesem Reduktionsschritt werden 0.1902 mmol/g Wasserstoff verbraucht. Der Peak weist eine hohe Symmetrie auf und deutet aufgrund der geringen Breite auf eine enge Partikelgrößenverteilung hin. Es kann hier keine Entsprechung

im Ni/C Vergleichsfall gefunden werden. Daher wird angenommen, dass dieser Peak auf den Zusatz von Platin zurückzuführen ist. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, dass es sich um lediglich 11 % des Wasserstoffverbrauchs handelt. Es ist vorstellbar, dass es sich dabei um die Platinkatalysierte Reduktion von Ni_2O_3 handelt. Wasserstoff dissoziiert an bereits reduziert vorliegenden Platinatomen und reduziert dann angrenzende Ni_2O_3 Partikel.Der zweite Reduktionspeak bei 420 °C ist ebenfalls symmetrisch ausgeprägt und weist eine deutlich größere Breite auf. Im Vergleich zum Ni/C(i)–Katalysator fällt der Peak mit dem Reduktionspeak III des Ni/C–Katalysators zusammen, ist jedoch um 28 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Aufgrund der Position wird dieser Peak der Reduktion von kleinen NiO Partikeln zugeordnet, die eine symmetrische Partikelgrößenverteilung aufweisen. Insgesamt wird ein Anteil an reduzierbarem Metall von 3.06 % berechnet.

Das Reduktionsprofil für den mittels Fällung hergestellten Katalysator $Ni_{99}Pt_1$@C ist dem $Ni_{99}Pt$/C Katalysator sehr ähnlich. Auch hier kann das Profil über drei *Gauss*–Funktionen angenähert werden. Die Positionen der Peaks liegen im Vergleich zum $Ni_{99}Pt$/C Katalysator bei leicht höheren Werten. Der erste Peak liegt demnach beim $Ni_{99}Pt_1$@C Katalysator bei 103 °C und macht einen Wasserstoffverbrauch von 0.0535 mmol/g aus. Der zweite Peak weist eine starke Asymmetrie auf und liegt mit 489 °C um 69 K höher als der vergleichbare Peak II des $Ni_{99}Pt$/C Katalysator und um 41 K höher als der vergleichbare Peak III des Ni/C Katalysators. Diese Verschiebung zu höheren Werten bedeuten, dass kleinere Partikel vorliegen, die eine stärkere Wechselwirkung mit dem Trägermaterial eingehen. Die Synhtese verläuft bei diesem Katalysator über die Fällung von Nickelnitrat als Nickelhydroxid auf das Trägermaterial. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung kleiner Nickelhydroxidpartikel gewährleistet. Nach dem Trocknen wird auf dieses Material dann das Tetraamminplatin(II)nitrat als Vorläufer imprägniert. Durch den hohen Anteil reaktiver Hydroxidgruppen findet eine verstärkte Wechselwirkung zwischen negativ geladenen Nickelhydroxy-Gruppen und Platinionen statt, wodurch eine hohe Dispersion des Platins erreicht wird. Diese Partikel werden im Wasserstoffstrom sukzessive reduziert und besitzen aufgrund der kleinen Partikeldurchmesser eine stärkere Wechselwirkung mit der Oberfläche. Folglich werden die Reduktionspeaks für den gefällten Katalysator im Vergleich zum imprägnierten Katalysator zu höheren Temperaturen verschoben.

11.1.3. Charakterisierung der Fe-Katalysatoren

Analog zu den vorhergehenden Beschreibungen, werden nun die Messungen für die Eisenbasierten Katalysatormaterialien $Fe_{99}Pt_1$/C und $Fe_{99}Pd_1$/C dargestellt und abschließend diskutiert. Die Materialien wurden ebenfalls mittels Kapillarimprägnierung hergestellt und nach der Trocknung im Rotationsverdampfer bei 500 °C für 4 h im Stickstoffstrom calciniert. Dem schloss sich eine Reduktionsphase von einer Stunde in 2 Vol % H_2 in Stickstoff bei 250 °C an. Die XRD–Messungen in Abb. 11.7 zeigen die Diffraktogramme für die Materialien Fe/C in grau, $Fe_{99}Pt_1$/C in schwarz und $Fe_{99}Pd_1$/C in rot für einen Bereich von 30 bis 90°. Auch hier ist Aktivkohle als Untergrund gemessen worden und im Diagramm in blau dargestellt.

Fe/C stellt den Vergleichsfall für das undotierte Katalysatormaterial dar. Die Diffraktogramme weisen schwach ausgeprägte Reflexe auf die sehr breit ausfallen. Die Reflexe liegen an den Positionen 35.80°, 43.52° und 63.23°. Diese Reflexe konnten einer Eisenoxidphase zugeordnet werden. Es handelt sich dabei um das gemischte Oxid Magnetit mit den Reflexen (311) bei

Tabelle 11.3. Ermittelte Peakpositionen für die TPR Messungen der Nickelkatalysatoren, die durch die Zerlegung mittels Gauss Funktionen erhalten werden. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 · 10^{-8} mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Material	Peak	T_{max} °C	H_2-Verbrauch $\frac{mmol}{g}$		Metall $\frac{mmol}{g}$	w(Metall) wt%
Ni/C	I	238	0.1902	$Ni_2O_3 \longrightarrow Ni$	0.1268	6.65
	II	278	0.3078	$NiO \longrightarrow Ni$	0.3078	
	III	448	0.6990	$NiO \longrightarrow Ni$	0.6990	
	IV	650	0.0997	Aktivkohle		
$Ni_{99}Pt/C$	I	76	0.0709	$Ni_2O_3(Pt) \longrightarrow Ni$	0.0473	3.06
	II	420	0.4736	$NiO \longrightarrow Ni$	0.4736	
	III	583	0.0885	Aktivkohle		
$Ni_{99}Pt@C$	I	103	0.0535	$Ni_2O_3(Pt) \longrightarrow Ni$	0.0357	2.09
	II	489	0.3210	$NiO \longrightarrow Ni$	0.3210	
	III	654	0.0349	Aktivkohle		

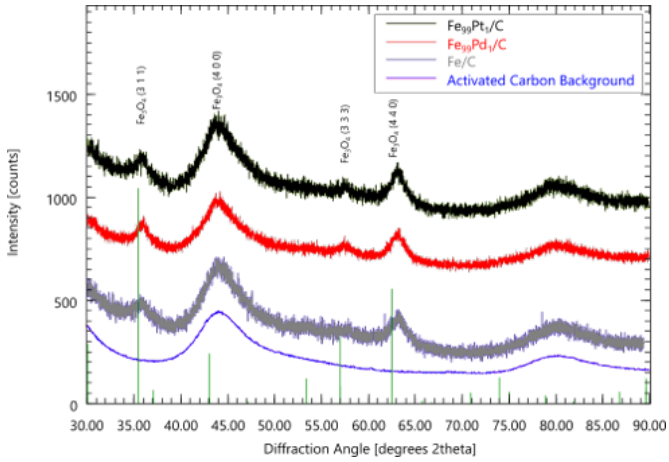


Abbildung 11.7. Diffraktogramm der eisenhaltigen Katalysatormaterialien nach Calcinierung bei 500 °C für vier Stunden im Stickstoffstrom. Messbereich: von 10° bis 90° 2Θ mit Cu–K_α Strahlung λ=0.154 06 nm. Von oben nach unten: $Fe_{99}Pt_1/C$ in schwarz, $Fe_{99}Pd_1/C$ in rot, Fe/C in grau und Aktivkohle als Untergrund in blau. Die Reflexe für Fe_3O_4 sind in grün dargestellt. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

35.80°, (400) bei 43.52° und (440) bei 63.23°. Eine Phase für α-Fe konnte nicht festgestellt werden. Die Reflexe bei den Winkeln 44.14°, 64.62° und 81.79° können nicht gesondert detektiert werden. Die Phasenanteile für α-Fe und Magnetit werden mit $0 \pm 28\,\%$ und $100 \pm 28\,\%$ berechnet. Diese große Unsicherheit wird durch die geringen Peakintensitäten hervorgerufen. Das hat zur Folge, dass die Kurvenanpassung selbst bei dem Mindestsatz der Freiheitsgrade zu einer instabilen Lösung führt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein geringer Anteil an Eisenpartikeln in reduzierter Form vorliegt. Jedoch findet eine starke Überlagerung der Reflexpositionen statt. Die Kristallitgrößen werden isotrop mit $2.577 \pm 0.042\,\text{nm}$ für die Magnetitphase berechnet.

Für den $Fe_{99}Pt_1$/C Katalysator zeichnet sich ein sehr ähnliches Diffraktogramm ab, wie für den Fe/C Vergleichsfall. Die Reflexe liegen an den Positionen 35.80°, 43.52°, 57.34° und 63.23°. Diese Reflexe wurden ebenfalls der Magnetitphase zugeordnet. In der *Rietveld-Verfeinerung* wurde eine $Fe_{90}Pt_{10}$ Phase als Ausgangswert für die Kurvenanpassung neben der Magnetitphase verwendet. Es ergibt sich ein Massenanteil von $15 \pm 10\,\%$ für die Eisenplatinphase mit einer verfeinerten Zusammensetzung von $Fe_{95}Pt_5$. Für die Verfeinerung der Zusammensetzung wurde eine Maximalkonzentration von 5 wt% für Platin zugelassen. Bei fehlender Begrenzung des Parameters, tendiert das Gleichungssystem dazu eine chemisch abwegige Zusammensetzung von Fe_0Pt_{100} einzustellen. Der Phasenanteil für die Magnetitphase beträgt $85 \pm 10\,\%$ und stellt damit den größeren Anteil des kristallinen Katalysatormaterials. Für beide Phasen werden Kristallitgrößen mit 3.97 nm errechnet. Die $Fe_{95}Pt_5$-Phase besitzt eine Gitterkonstante a von $0.291 \pm 0.004\,\text{nm}$, was im Rahmen der Fehlertoleranz identisch zum Ausgangswert von 0.2916 nm ist.

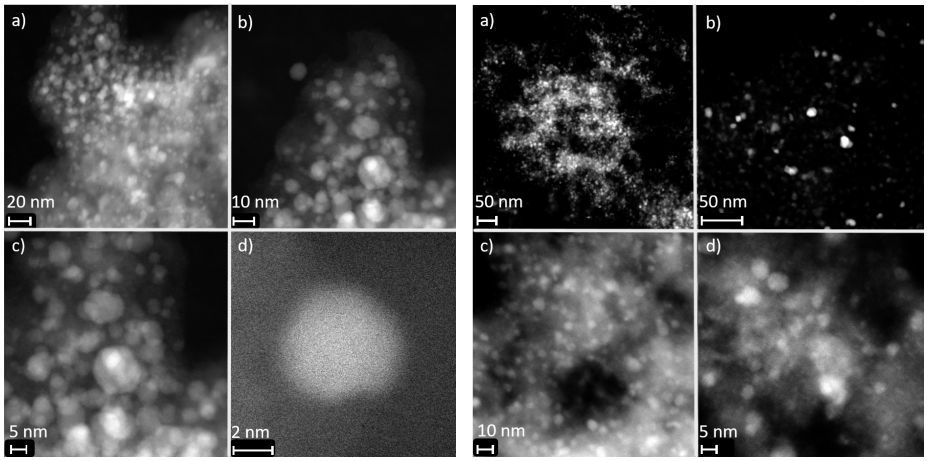
Für den $Fe_{99}Pd_1$/C-Katalysator wird das gleiche Diffraktogramm erhalten, wie für die zuvor beschriebenen Materialien. Die Magnetitphase stellt $86 \pm 11\,\%$ des kristallinen Anteils dar. Die Kristallitpartikel für diese Phase betragen 4.29 nm. Für die reduzierte $Fe_{99}Pd_1$-Phase wurde eine $Fe_{97}Pd_3$-Phase als Ausgangspunkt verfeinert. Der Anteil der Eisenpalladium-Phase liegt bei $14 \pm 11\,\%$ und es wird eine Kristallitgröße von 3.98 nm berechnet. Die Gitterkonstante erhält mit $a = 0.291\,001\,\text{nm}$ einen Wert, der vom Ausgangswert der $Fe_{97}Pd_3$-Phase aus das obere Limit der zugelassenen Gitteraufweitung erreicht. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass aufgrund des geringen Phasenanteils der reduzierten Komponente die Kurvenanpassung einen instabilen Wert erreicht. Durch die kleinen Kristallite werden sehr breite Reflexe mit niedriger Intensität gemessen. Daher ergeben sich weniger definierte Peakpositionen, die zu großen Unsicherheiten in der Bestimmung der Gitterkonstanten führen.

Repräsentative TEM–Aufnahmen des $Fe_{99}Pt_1$/C–Katalysators sind in Abb. 11.8a dargestellt. Die Metallpartikel liegen in diesem Material nicht gut isoliert vor. Erst bei höheren Vergrößerungen ist es möglich, einzelne Partikel auszumachen. Die Partikel sind kontrastarm und daher schwer zu unterscheiden. Zudem sind sie in hoher Konzentration gleichmäßig auf dem Träger verteilt. Aufgrund der hohen Überschneidung der annähernd runden Partikel ist es schwierig zu differenzieren, ob hier Agglomerate vorliegen oder die Partikel auf unterschiedlichen Ebenen in der Aktivkohle übereinanderliegen.

Das Auszählen der Partikel ergab eine Spannbreite der Partikeldurchmesser von 0.29 bis 15.26 nm. Die Hälfte der Partikel ist 3.42 bis 7.03 nm groß mit einem Median von 4.95 nm. In Abb. 11.8a d) ist ein isolierter, 4 nm großer Partikel dargestellt, der exemplarisch genauer betrachtet wurde, um die Kristallebenenabstände analysieren zu können. Dabei zeigte sich

jedoch, dass dieser Partikel sehr rasch vom Elektronenstrahl geschädigt wurde, sodass keine Kristallebenen erkannt werden konnten.

Das EDX–Mapping ergab lediglich Eisen und Sauerstoff, jedoch keine Signale für Platin. Es ist daher davon auszugehen, dass der Platinanteil gleichmäßig in den Partikeln verteilt ist und keine lokalen Segregationen der Legierungsbestandteile vorliegen. Der große Sauerstoffanteil unterstreicht jedoch die XRD–Messungen, in denen eine Magnetitphase gefunden wurde. Dies erklärt auch den vergleichsweise schwachen Kontrast der Partikel, da durch den hohen Sauerstoffanteil die Elektronendichte in den Partikeln im Vergleich zum reinen Metall stark reduziert wird.



(a) TEM-Aufnahmen des $Fe_{99}Pt_1$/C Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld.

(b) TEM-Aufnahmen des $Fe_{99}Pd_1$/C Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld.

Abbildung 11.8. STEM-Aufnahmen der Fe-basierten Katalysatoren. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Für den $Fe_{99}Pd_1$/C Katalysator sind die TEM–Aufnahmen in Abb. 11.8b und Abb. 11.9 dargestellt. In Abb. 11.8b wird auch hier deutlich, dass die Partikel auf dem Kohlenstoffträger lokal in hohen Konzentrationen vorliegen, die nur schlecht aufgelöst sind. Es ist jedoch ebenfalls zu erkennen, dass lokal isolierte Partikel vorliegen, die einen hohen Kontrast aufweisen und von annähernd runder Geometrie mit einem durchgehend hohen Kontrast sind.

Die Partikelgrößenverteilung ergibt eine sehr enge Verteilung der Partikel in einem Bereich von 1.56 bis 8.41 nm. Die Hälfte der Partikel liegt jedoch in dem sehr engen Bereich von 4.75 bis 5.53 nm mit einem Median von 4.75 nm. Die enge Verteilung ist jedoch auch der schlechten Auflösung der einzelnen Partikel geschuldet. Dadurch konnten nur Partikel gezählt werden, die bei hohen Vergrößerungen aufgelöst dargestellt werden konnten. Große Partikel sind in der Statistik daher unterrepräsentiert. In TEM–EDX Messungen für diskrete Partikel konnten die Elemente Eisen und Palladium mit unterschiedlichen Konzentrationen gemessen werden.

In Abb. 11.9 ist ein 4 nm großer Partikel mit Elementmapping dargestellt. Abb. 11.9 a) zeigt die Kontrastaufnahme im Dunkelfeld. Der Partikel ist von runder Geometrie und besitzt ausgeprägte Kristallinität, sodass auch die einzelnen Atomlagen aufgelöst dargestellt werden konnten. Die Abstände der einzelnen Atomlagen besitzen einen Abstand von 0.2162 nm und entsprechen einer leichten Aufweitung der (100) und (200) Ebene des Fe_3Pd–Kristalls, der im $AuCu_3$–Typ kristallisiert. In Abb. 11.9 c) und d) sind die Mappings der Metalle Eisen und Palladium einzeln dargestellt, während in b) eine Überlagerung der einzelnen Metalle im gesamten Partikel dargestellt sind. Für Eisen ist die Elementverteilung hauptsächlich auf den Partikel selbst beschränkt, wobei in direkter Nachbarschaft ebenfalls hohe Konzentrationen an Eisen gefunden werden. Möglicherweise rührt das von einem Eisenoxidpartikel, der aufgrund der geringeren Elektronendichte im Kontrastbild nur kaum wahrnehmbar abgebildet wird. Das Signal für Palladium besitzt ebenfalls ein Grundrauschen über den gesamten Bildausschnitt, jedoch ist die höchste Dichte für das Palladiumsignal auf den Bereich konzentriert, der im Kontrastbild für den Metallpartikel eingenommen wird. In der Überlagerung der Elementsignale wird nochmals deutlich, dass die Hauptkonzentration an Palladium auf den Metallpartikel konzentriert ist und zum großen Teil mit dem Eisensignal zusammenfällt. Der Massenanteil an Eisen beträgt 67 % und der für Palladium 33 %. Diese Konzentration ist weit entfernt von der angestrebten Konzentration von 99:1 Atomprozent (Fe=98.11 wt%, Pd=1.89 wt%).

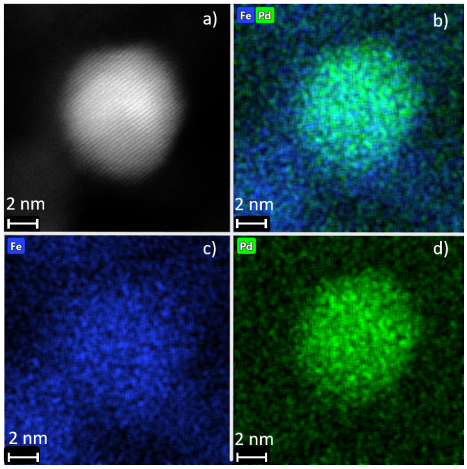


Abbildung 11.9. TEM-EDX-Aufnahmen des $Fe_{99}Pd_1/C$ Katalysators. Dargestellt ist die STEM-Aufnahme im Dunkelfeld (a), die Überlagerung der EDX-Mappings von Fe und Pd (b), sowie die Elementmappings für die Signale von Fe (c) und Pd (d). Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Diese Anreicherung von Palladium in einzelnen Partikeln (siehe auch Abb. D.14) zeigt, dass lokal hohe Konzentrationsunterschiede für die Legierungsbestandteile vorliegen und dementsprechend palladiumfreie Bereiche vorliegen müssen. Hierdurch kann auch die große Abweichung der im XRD ermittelten Gitterkonstanten erklärt werden. Durch die Ab/Anreicherung von Palladium an verschiedenen Metallpartikeln ändert sich deren chemische Zusammensetzung. Da eine dezidierte Trennung für die einzelnen Phasen mit der *Rietveld*–Verfeinerung

aufgrund der geringen Signalintensität nicht möglich ist, wird daher die Gitterkonstante nur ungenau bestimmt und kann erheblich abweichen.

Mittels TPR–Messungen wurde der reduzierbare Anteil an vorliegenden Metallverbindungen charakterisiert. In Abb. 11.10 sind die massennormierten WLD–Signale für die mittels Imprägnierung hergestellten Eisenkatalysatoren 5 wt% Fe/C und 5 wt% $Fe_{99}Pd_1$/C und 5 wt% $Fe_{99}Pt_{1/}C$ dargestellt. Die Messkurven wurden mittels Peakzerlegung durch *Gauss*–Funktionen untersucht. Die daraus resultierenden Graphen sind in Abb. D.7 bis D.9 detailliert dargestellt. Den Vergleichsfall bildet der Fe/C Katalysator, dessen Reduktionsprofil in

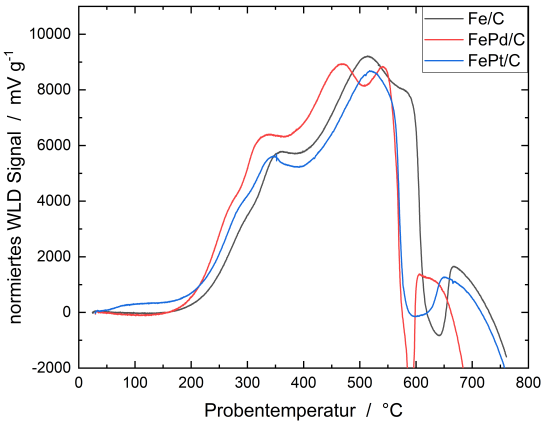


Abbildung 11.10. Massennormiertes Reduktionsprofil der TPR-Messungen für die durch Imprägnierung hergestellten Eisenkatalysatoren Fe/C, $Fe_{99}Pd_1$/C und $Fe_{99}Pt_1$/C. Dargestellt ist das massennormierte Signal des WLD. Messbedingungen:2 % H_2 in Argon, $\dot{V} = 30\,\mathrm{mL/min}$, $\beta = 10\,\mathrm{K/min}$. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Abb. 11.10 als Funktion des WLD–Signals gegen die Probentemperatur in schwarz aufgetragen ist. Die Kurve weist einen steilen Anstieg ab 200 °C auf, der bei circa 325 °C eine Schulter bildet. Das Maximum ist bei 500 °C erreicht, gefolgt von einer weiteren Schulter bei 600 °C, bevor das Detektorsignal dann steil abfällt und unterhalb der Nulllinie kurzzeitig ein lokales Maximum bei 700 °C erreicht. Mittels Peakzerlegung konnte das Reduktionsprofil mit fünf *Gauss*–Funktionen mit einem R^2=1 sehr gut nachgebildet werden. Hierfür wurden drei Funktionen mit positivem Flächeninhalt und zwei mit negativem Flächeninhalt verwendet. Das T_{max} für den ersten Peak liegt bei 338 °C und besitzt einen Flächenanteil von 20.11 % der positiven Funktionsfläche. Der zweite Peak bei 523 °C weist mit 77.36 % den größten Anteil der reduzierbaren Spezies auf. Dem folgt ein stark überlagerter Peak bei 595 °C mit einem Flächenanteil von lediglich 2.53 %. Bei 626 °C wird eine negative *Gauss*–Funktion mit einem Wasserstoffäquivalent von $-0.016\,\mathrm{mmol/g}$ berechnet. Dem folgt ein weiterer sehr breiter *Gauss*–Funktion mit einem Wasserstoffäquivalent von $-0.030\,\mathrm{mmol/g}$. Wie in Tabelle 11.4 dargestellt, werden diese negativen Effekte der Aktivkohle zugeordnet, wie später detailiert

erläutert wird. Diesem Verlauf folgen die dotierten Materialien $Fe_{99}Pd_1/C$ und $Fe_{99}Pt_1/C$ ebenfalls in der Gesamtheit. Besonders für den $Fe_{99}Pd_1/C$ Katalysator ist bei 200 °C ein steilerer Anstieg des Reduktionsprofils zu beobachten als beim reinen Eisenkatalysator. Zudem sind die lokalen Maxima im Reduktionsprofil stärker ausgeprägt und treten bei deutlich niedrigeren Temperaturen auf. Das T_{max} liegt bei diesem Katalysator für den ersten Peak bei 312 °C mit einem um 4.8 % höheren Flächenanteil als beim Fe/C Katalysator. Der zweite Peak tritt um 47 K früher auf, mit einem um sechs Prozent reduzierten Flächenanteil der positiven Peaks auf. Bei 548 °C ist das Maximum des dritten Reduktionspeaks mit einem Flächenanteil von 4.01 % zu finden. Mit 586 °C tritt der negative Gauss Peak im Vergleich zum Fe/C Katalysator ebenfalls bereits um 40 K früher auf. Das Reduktionsprofil fällt jedoch im Vergleich zum Fe/C Katalysator steiler ab und erreicht negative Detektorwerte von −266 mV bei 600 °C und −837 mV kurz bevor die Temperatur konstant bei 800 °C gehalten wird. Diese Verschiebung zu geringeren Temperaturmaxima für die einzelnen Reduktionspeaks trifft auch auf den $Fe_{99}Pt/C$–Katalysator zu, wobei die Verschiebungen hier jedoch nicht so stark sind und die Ähnlichkeit dem Fe/C Katalysator größer ist. Der erste Peak tritt bei 342 °C nahezu gleich mit dem Peak des Fe/C Katalysators auf, macht jedoch 32.9 % der Reduktionsfläche aus. Der zweite Peak tritt ebenfalls bei einer dem Fe/C Katalysator sehr ähnlichen Temperatur von 529 °C auf, macht jedoch mit 64.13 % einen um sieben Prozent reduzierten Anteil der Reduktionspeakfläche auf als im Fe/C Material. Bei 43 K niedrigerer Temperatur als im Fe/C Material ist dann der dritte Peak mit einem ebenfalls geringen Anteil von 2.94 % zu finden.

Tabelle 11.4. Ermittelte Peakpositionen für die TPR Messungen der Eisenkatalysatoren, die durch die Zerlegung mittels *Gauss*-Funktionen erhalten werden. Der Kalibrierfaktor $f_{WLD} = 9.192 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mmol\,s/mV}$ wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Material	Peak	T_{max} °C	H_2-Verbrauch $\frac{mmol}{g}$	A_i/A_{ges} %		n(Fe) $\frac{mmol}{g}$
Fe/C	I	338	0.028	20.11	$Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4$	1.877
	II	523	0.108	77.36	$Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$	3.609
	III	595	0.004	2.53	$FeO \longrightarrow Fe$	0.039
	IV	626	-0.016		Aktivkohle	
	V		-0.030			
$Fe_{99}Pd/C$	I	312	0.020	24.98	$Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4$	2.2381
	II	476	0.057	71.01	$Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$	3.181
	III	548	0.003	4.01	$FeO \longrightarrow Fe$	0.060
	IV	586	-0.006		Aktivkohle	
	V		-0.103			
$Fe_{99}Pt/C$	I	342	0.038	32.93	$Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4$	2.8071
	II	529	0.075	64.13	$Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$	2.733
	III	558	0.003	2.94	$FeO \longrightarrow Fe$	0.042
	IV	590	-0.023		Aktivkohle	
	V		-0.013			

In guter Übereinstimmung mit der ausführlichen Untersuchung von Jozwiak *et al.* wird der erste Peak der Reduktion von Hämatit (Fe_2O_3) in Magnetit (Fe_3O_4) zugeordnet. Dieser

Vorgang findet bei Jozwiak *et al.* im Bereich von 380 °C sein Maximum und bildet den ersten Schritt der komplexen Phasenumwandlungen die während der Reduktion stattfinden [205]. Die Reaktionsgleichungen Gleichungen (11.3) bis (11.6) stellen die einzelnen Prozesse vereinfacht dar.

$$3\,Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + H_2O \tag{11.3}$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3\,FeO + H_2O \tag{11.4}$$

$$4\,FeO \longrightarrow Fe_3O_4 + Fe \tag{11.5}$$

$$FeO + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O \tag{11.6}$$

Da die Reduktionsparameter wie Flussrate, Heizrate und Menge an reduzierbarem Material die Lage, Höhe und die Auflösung der Peaks beeinflusst, ist hier kein identisches Reduktionsprofil mit den Literaturdaten für Bulk-Eisenoxide zu erwarten. Dennoch lässt sich das komplexe Reduktionsprofil mit fünf *Gauss*–Funktionen sehr gut annähern. Die *Gauss*–Funktionen der Peaks I bis III lassen sich die Phasenumwandlungen Gleichungen (11.3), (11.4) und (11.6) zuordnen. Eine quantitative Berechnung der vorliegenden Menge an oxidiertem Eisen ist nicht möglich, da sich mehrere Effekte überlagern und teilweise auslöschen. Da Wüstit sich bei Temperaturen oberhalb von 570 °C anhand von Gleichung (11.5) in Magnetit und elementares Eisen umwandelt ohne dabei Wasserstoff zu verbrauchen wird hierfür im Reduktionsprofil kein Signal gefunden. Die *Gauss*–Funktionen mit negativen Flächen stellen Prozesse dar in denen Wasserstoff oder andere gasförmige Moleküle mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit vom Katalysatorträger freigesetzt werden. Dies kann beispielsweise durch Dehydrierungen der Oberflächenfunktionalitäten oder Decarbonylierungsreaktionen, sowie der Dehydrierung der aliphatischen Systeme und Kondensation der aromatischen Systeme zu polyaromatischen Systemen geschehen. Dieser Anteil an freigesetztem Wasserstoff überlagert sich mit der Menge an Wasserstoff, die in der Reduktion von Magnetit und Wüstit aufgebraucht wird. Zudem kann ebenfalls der Kohleträger selbst bei hohen Temperaturen als Reduktionsmittel für die Eisenoxide auftreten, wodurch eine quantitative Auswertung nicht ohne detaillierte Aufklärung der Zusammenhänge möglich ist.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang der Einfluss der Dotiermetalle auf die Reduzierbarkeit der Katalysatormaterialien. Die leicht reduzierbaren Metalle Palladium und Platin verschieben die Reduktionsprofile bereits bei den angestrebten Konzentrationen von 1 at% zu niedrigeren Temperaturen. Diese Verschiebung wird in der Literatur durch die erleichterte Reduktion des Oxids infolge der erleichterten Dissoziation von Wasserstoff auf den Dotiermetallen und anschließendem Wasserstoffspillover, oder durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen, erklärt. Untersuchungen von Hensley *et al.* zeigen, dass durch die Beimischung von Palladium zu Fe_2O_3, Elektronendichte vom Dotiermetall auf das Eisenoxid übertragen wird, wodurch die Sauerstoff-Eisen-Bindung geschwächt und die Reduktion bei geringeren Temperaturen ermöglicht wird [206]. Zusätzlich wirkt die reduzierte Bindungsstärke von Sauerstoff an der Eisenoberfläche als Schutz gegen die Vergiftung der Oberfläche durch Sauerstoff [206]. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn man berücksichtigt, dass das Trägermaterial Aktivkohle Sauerstoff-haltige Funktionalitäten besitzt, die einerseits die Dispersion der Metalle positiv beeinflussen, aber andererseits bei höheren Temperaturen dehydrieren oder unter TPR-Bedingungen einer Hydrodeoxygenierung unterliegen können. Da hierfür elementares Eisen vorliegen muss, verschiebt die Dotierung und der Schutz gegen die Vergiftung der Oberfläche durch Sauerstoff die negativen *Gauss*-Funktionen mit denen die TPR–Peaks gefittet wurden, zu geringeren Werten.

Für die Dotierung von Fe_2O_3 mit 0.001 bis 1 wt% Platin zeigen Fröhlich und Sachtler, dass auch hier die frühere Reduktion auf den elektronischen Beitrag von Platin und nur zu einem vernachlässigbaren Anteil auf Wasserstoffspillover zurückzuführen ist. Das Eisenoxid reagiert dabei empfindlich auf die Anwesenheit von Platinatomen, was zu einer Reduktion bei geringeren Temperaturen führt [207]. Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, dass die Dotierung von Eisen mit Platin und Palladium erfolgreich war. Dies zeigt sich in der Tatsache, dass die Reduktionstemperaturen für die dotierten Materialien im Vergleich zum reinen Fe/C reduziert werden konnten. Es zeigt sich jedoch auch, dass die im XRD gefundenen Eisenoxid-Phasen größtenteils als Magnetit vorliegen und nur eine geringe Menge an elementarem Eisen nach der Reduktion bei 250 °C vorhanden ist.

11.1.4. Abschließender Vergleich der charakterisierten Katalysatoren

Die Kupferkatalysatoren weisen insgesamt keine signifikante Abweichung der Gitterparameter vom Literaturwert für Kupfermetall auf. Die Partikeldurchmesser, die im XRD ermittelt werden, liegen für Cu/C (37.4 nm), CuFe/C (28.4 nm) und CuNi (34.6 nm) bei vergleichbaren Werten, wie sie mittels TEM aus der Partikelgrößenverteilung durch Berechnung des Medians erzielt werden. Wie in Abb. 11.11 deutlich dargestellt ist, sind die Partikelgrößenverteilungen für die Kupfer-basierten Katalysatoren im Vergleich zu den Nickel- und Eisen-basierten Materialien am breitesten.

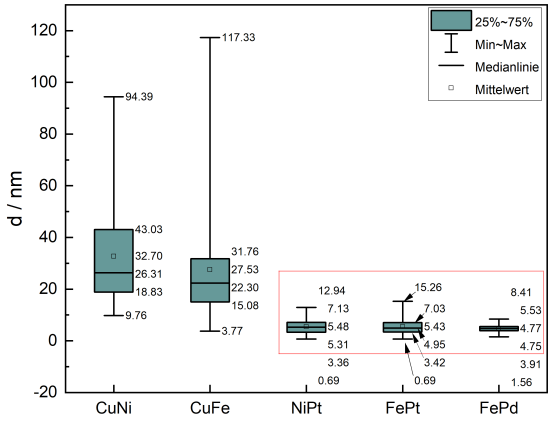


Abbildung 11.11. Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für die Katalysatoren $Ni_{99}Pt_{1/}C$,$Cu_{99}Ni_{1/}C$,$Cu_{99}Fe_{1/}C$,$Fe_{99}Pt_{1/}C$ und $Fe_{99}Pd_{1/}C$. In der Box ist das zweite und dritte Quartil und der Median angegeben. Der Mittelwert wird durch ein Kästchen dargestellt. Die Wisker stellen die Extrema der Partikelgrößen dar. Der rote Kasten ist vergrößert in Abb. D.16 dargestellt. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Die größere Differenz der Durchmesser des CuFe/C-Katalysators aus XRD (34.6 nm) und TEM-Messungen (22.3 nm) ist auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen. Die Partikelgrößenverteilung wird im XRD als Mittelwert berechnet und ergibt einen Kristallitdurchmesser, während die TEM-Messungen lediglich eine sehr geringe Auswahl an Partikeln betrachten und den Median der gefundenen Partikeldurchmesser errechnen. Die TPR-Messungen bestätigen jedoch den Trend, dass die Partikeldurchmesser für den dotierten Fall geringer sind als für den undotierten Cu/C-Katalysator. TEM und TPR-Messungen legen zudem nahe, dass die Metallpartikel von einer Oxidschicht überzogen sind, wobei kleinere Partikel möglicherweise vollständig als Oxid vorliegen. Wie in Tabelle 11.5 aufgeführt, liegen die mittels ICP-OES ermittelten Beladungen für die bimetallischen Materialien nahe den angestrebten 5 wt%, während die Dotiermetalle nur in einem sehr viel geringeren Stoffmengenanteil vorhanden sind. Alle Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass ein gleichmäßig dotiertes Material vorliegt, das hauptsächlich aus elementaren Kupferpartikeln besteht.

Für den imprägnierten $Ni_{99}Pt$/C-Katalysator wurde mittels ICP–OES wurde eine Beladung von 3.61 ± 0.03 % für gefunden, die dem angestrebten Nominalwert von 5 % nahe kommt. Die Zusammensetzung des Katalysators beläuft sich auf $Ni_{99.77}Pt_{0.23}$/C. Wie bei der Auswertung der XRD-Messung dargestellt wird, decken sich diese Ergebnisse gut mit der im XRD gefundenen nahezu reinen Nickelphase. Aufgrund des geringen Anteils von Platin ist auch keine Segregation zu erwarten. Die ICP–OES–Messungen bestätigen den Verdacht, dass in den TEM–EDX–Messungen aufgrund der geringen lokalen Konzentration kein Platin nachgewiesen werden konnte. Der Katalysator weist runde, Partikel mit einem Mediandurchmesser von 5.31 nm auf, die in einer engen Partikelgrößenverteilung und teilweise kristallin und in elementarer Form vorliegen, wie die Dotierung mit Platin in TPR–Messungen zeigt. Die

Tabelle 11.5. Durch ICP-OES ermittelte Stoffmengenverhältnisse der Imprägnierungs-Katalysatoren. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Nr	Zusammensetzung	w_{Metall}	x_{Metall} in %				
	SOLL	%	Ni	Cu	Fe	Pt	Pd
1	5% $Cu_{99}Ni_1$/C	3.86 ± 0.05	0.03	99.97	–	–	–
2	5% $Cu_{99}Fe_1$/C	4.51 ± 0.27	–	99.94	0.06	–	–
3	5% $Ni_{99}Pt_1$/C	3.61 ± 0.03	99.77	–	–	0.23	–
4	5% $Fe_{99}Pd_1$/C	4.06 ± 0.37	–	–	99.62	–	0.38
5	5% $Fe_{99}Pt_1$/C	3.48 ± 0.15	–	–	99.59	0.41	–

ICP–OES–Messungen für die $Fe_{99}Pt_1$/C und $Fe_{99}Pd_1$/C–Katalysatoren zeigen, dass die angestrebte Beladung von 5 wt% nahezu erreicht wird, das Verhältnis von Fe:Pt und Fe:Pd jedoch lediglich 99.62:0.38 und 99.59:0.41 Atomprozent beträgt. Die Katalysatoren liegen nach der Behandlung in Wasserstoff bei 250 °C jedoch hauptsächlich in oxidierter Form vor und sind mittels TEM nur schwer differenzierbar.

Die Ergebnisse der Charakterisierung werden verwendet um die Aktivität der Katalysatoren in Relation zueinander und den monometallischen Katalysatoren zu setzen.

11.1.5. Katalytische Experimente

Mit den hergestellten und charakterisierten Katalysatoren wurden im Autoklavenreaktor die katalytischen Aktivitäten der Materialien untersucht. Hierfür wurden ca. 250 mg der Fraktion d<75 µm Katalysatormaterial in den Autoklavenreaktor eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre mit 70 mL einer 1600 mM methanolischen Ethanol Lösung versetzt, in der NaOH mit einer Konzentration von 450 mmol/L als Base gelöst wurden. In Tabelle 11.6 sind die Ausbeuten und Selektivitäten dieser Experimente für die vorhergehend beschriebenen Katalysatormaterialien aufgelistet.

Tabelle 11.6. Tabellarische Auflistung der Ausbeuten und Selektivitäten der Hauptprodukte aus den katalytischen Experimenten für die per Imprägnierung hergestellten bimetallischen Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: t_R=4 h, c_{EtOH} =1600 mmol/L, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L, T =150 °C. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Nr	Katalysator	X_{EtOH}	Selektivität (Ausbeute) in %			
		%	Acetaldehyd	1-Propanol	*i*-Butanol	2-Methylbutan-1-ol
1	Cu/C		–	–	–	–
2	$Cu_{99}Ni_1/C$[a]	0.35	–	7.64 (0.03)	53.62 (0.19)	31.09 (0.11)
3	$Cu_{99}Fe_1/C$[b]	0.41	7.96 (0.03)	–	24.40 (0.10)	62.25 (0.25)
4	Ni/C	0.07	57.53 (0.04)	23.57 (0.02)	18.90 (0.01)	–
5	$Ni_{99}Pt_1/C$[c]	0.60	–	4.37 (0.03)	52.95 (0.32)	21.74 (0.13)
6	Fe/C		–	–	–	–
7	$Fe_{99}Pd_1/C$	0.08	70.02 (0.06)	–	29.98 (0.03)	–
8	$Fe_{99}Pt_1/C$[d]	0.09	41.36 (0.04)	20.85 (0.02)	20.18 (0.02)	–

[a] Aceton: S=7.65 %, Y=0.03 %
[b] Aceton: S=5.39 %, Y=0.02 %
[c] 2-Ethylbutan-1-ol: S=15.03 %, Y=0.09 %, 1-Butanol:S=5.90 %, Y=0.04 %
[d] Ethylformiat: S=17.61 %, Y=0.02 %

Cu/C bildet den Vergleichskatalysator für die kupferbasierten Katalysatoren. Der Katalysator erzeugte unter Versuchsbedingungen keinen messbaren Umsatz[1].

Der $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysator erreicht am Ende der Reaktionszeit eine Konzentration von *i*-Butanol von 3.02 mmol/L und stellt damit die höchste Konzentration an gewünschtem Produkt für die Kupferkatalysatoren dar. Der Ethanolumsatz berechnet sich zu 0.35 %. Die Selektivität ist für *i*-Butanol mit 53.62 % die höchste für die gebildeten Produkte. 31.09 % entfallen auf 2-Ethylbutan-1-ol und jeweils 7.6 % auf die Produkte Aceton und 1-Propanol. Der maximale Druck stellt sich auf einen konstanten Wert von 12.9 bar während der Reaktionszeit ein. Am Ende der Reaktionszeit wurde im Autoklav ein rosafarbener Niederschlag von Kupfer auf den Einbauten und der Reaktorwand gefunden, sodass festzuhalten ist, dass dieser Katalysator Auflösungs– und Abscheidungsvorgängen unter Reaktionsbedingungen unterliegt. Der $Cu_{99}Fe_1/C$ Katalysator bildet über den gleichen Reaktionszeitraum lediglich 1.60 mmol/L *i*-Butanol, was lediglich 53 % der Konzentration an *i*-Butanol beim $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysator darstellt. Der Umsatz an Ethanol hingegen liegt mit 0.41 % geringfügig höher als im vorhergenden Versuch. Die Selektivitäten verteilen sich jedoch zu 7.96 % auf Acetaldehyd,

[1] Im Vergleich wurde in Kapitel 10 in Tabelle 10.4 für den Cu/C Katalysator ein geringer Umsatz an Ethanol festgestellt. Hier wurde jedoch ein selbst hergestellter Katalysator mit 5 % Metallbeladung verwendet.

5.39 % auf Aceton und lediglich 24.40 % auf *i*-Butanol. Das Produkt mit der höchsten Selektivität stellt hier 2-Methylbutan-1-ol mit 62.25 % dar. Der Druck steigt für diesen Katalysator auf 13.4 bar konstantem Maximaldruck während der Reaktionszeit.

Der Ni/C Katalysator erzeugt über die Reaktionsdauer 0.21 mmol/L *i*-Butanol. Der Umsatz ist mit 0.07 % sehr gering. Mit 57.53 % Selektivität wird Acetaldehyd als Hauptprodukt gebildet. 1-Propanol wird mit einer Selektivität von 23.57 % gebildet, während 1-Butanol nach vier Stunden Reaktionsdauer nicht nachgewiesen werden kann. *i*-Butanol wird jedoch mit einer Selektivität von 18.90 % gebildet. Der Reaktordruck stellte sich auf 12.8 bar ein. Demgegenüber steht der dotierte Katalysator $Ni_{99}Pt_1$/C, der einen Umsatz von 0.60 % und eine Endkonzentration von 5.12 mmol/L *i*-Butanol aufweist. Hier wird kein Acetaldehyd am Ende der Reaktionszeit gefunden und 1-Propanol lediglich mit einer Selektivität von 4.37 % gebildet. *i*-Butanol stellt das Hauptprodukt dar, das mit einer Selektivität von 52.95 % gebildet wird. 1-Butanol (S=5.90 %) reagiert offensichtlich zu den höheren Produkten 2-Methylbutan-1-ol (S=21.74 %) und 2-Ethylbutan-1-ol (S=15.03 %) weiter. Der sich über den Reaktionsverlauf einstellende Druck betrug konstant 13.3 bar. Der reine Nickel Katalysator wird also durch die Dotierung mit einem Atomprozent Platin zu einem potenten Katalysator. Die Produktselektivität verschiebt sich von der stark bevorzugten Dehydrierung bei der Acetaldehyd das Hauptprodukt darstellt, zu der Aldolkondensation und Rehydrierung der Reaktionsprodukte. Das wird durch die höhere Selektivität der höheren Alkohole 1-Butanol, 2-Methylbutan-1-ol und 2-Ethylbutan-1-ol deutlich.

Bei den Eisen basierten Katalysatoren weist der Fe/C Katalysator keinen Ethanolumsatz auf. Der $Fe_{99}Pd_1$/C Katalysator erreicht eine Endkonzentration von *i*-Butanol von 0.40 mmol/L und einen Ethanolumsatz von 0.08 %. Die höchste Selektivität weist Acetaldehyd mit 70.02 % auf. *i*-Butanol stellt mit einer Selektivität von 29.98 % das einzige weitere Produkt dar. 1-Propanol und höhere Alkohole können nicht detektiert werden. Mit einem geringfügig höheren Umsatz von 0.09 % weist der $Fe_{99}Pt_1$/C Katalysator eine Endkonzentration für *i*-Butanol von 0.29 mmol/L dar. Die Selektivität beträgt hier 20.18 %. Zusätzlich zum Acetaldehyd (S=41.36 %) wird ebenfalls 1-Propanol (S=20.85 %) am Ende der Reaktionszeit detektiert.

Wie in den Abschnitte 11.1.1 bis 11.1.3 dargestellt, liegen für die bimetallischen Materialien detaillierte Daten für die Charakterisierung der Materialien vor. Um zu überprüfen, ob durch die Dotierung eine Steigerung der TOF erfolgt, wurde diese Kenngröße anhand der Konzentration von *i*-Butanol berechnet. Hierfür wurden unterschiedliche Berechnungsansätze gewählt, die in Anhang C.7 hergeleitet und erklärt werden. Die Berechnungen gehen von den Partikelgrößen aus, die in den TEM– und XRD–Messungen ermittelt wurden. Die TOF ist definiert als:

$$TOF = \frac{N_{i-ButOH}}{N_{Oberflächenatome} \cdot t_{Reaktion}} \tag{11.7}$$

Hierbei bezeichnet $N_{i-ButOH}$ die Anzahl an Molekülen *i*-Butanol im Reaktionsansatz, $N_{Oberflächenatome}$ die Anzahl an Oberflächenatomen auf der Menge des eingesetzten Katalysators und $t_{Reaktion}$ die Reaktionsdauer von 4 h. Die Anzahl an Produktmolekülen errechnet sich aus der Stoffmengenkonzentration an *i*-Butanol zum Ende der Reaktion $c_{t_R}^{i-ButOH}$, dem Reaktionsvolumen V_R und der *Avogadro*–Konstante N_A.

$$N_{i-Butanol} = c_{t_R}^{i-ButOH} \cdot V_R \cdot N_A \tag{11.8}$$

Da die TOF sich auf die Anzahl an Oberflächenatomen in der Reaktion bezieht, können verschiedene Annahmen für deren Berechnung getroffen werden. TOF_{XRD} und TOF_{TEM} geben die TOF wieder, die aus der Annahme berechnet wurde, dass es sich um sphärische Partikel handelt. Hierbei wird nur die äussere Atomlage der Partikel berücksichtigt und die Kernatome des Partikels als inaktiv angesehen. Gleichung (11.9) ist die Berechnungsformel für diesen Fall. (Herleitung, siehe Anhang C.7)

$$TOF = \frac{c_{t_R}^{i-ButOH} \cdot V_R}{\frac{m_{Kat} \cdot w_{ICP}}{M_{Partikel}} \cdot \left(1 - \frac{(d_{Partikel} - 4r_{Atom})^3}{d_{Partikel}^3}\right) \cdot t_{Reaktion}} \tag{11.9}$$

Die unterschiedlichen Ergebnisse für TOF_{XRD} und TOF_{TEM} ergeben sich aus den unterschiedlichen Partikeldurchmessern $d_{Partikel}$, die mit TEM bzw. XRD–Messungen ermittelt wurden. Die Ergebnisse dieser Berechnungsmethoden sind in Tabelle 11.7 dargestellt.

Tabelle 11.7. TOF´s für die bimetallischen imprägnierungs Katalysatoren. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

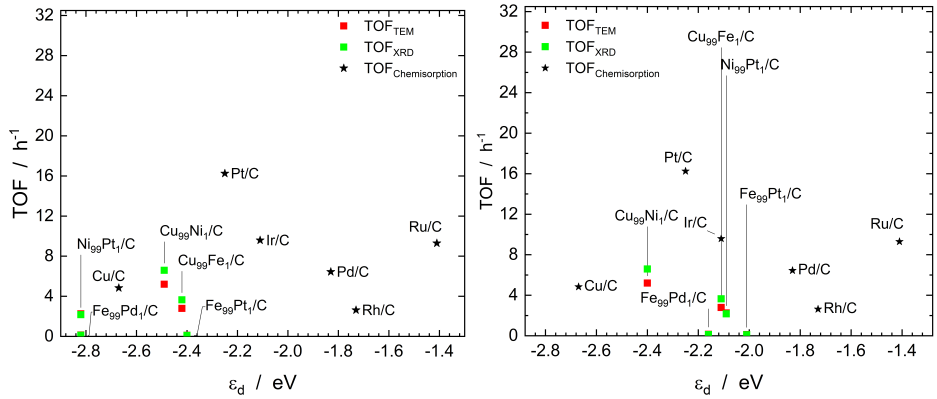
Nr	Katalysator	ϵ_d[a]	ϵ_d[b]	d_{XRD}	d_{TEM}[c]	$c_{i-ButOH}$	TOF in 1/h	
		eV	eV	nm	nm	mmol/L	XRD	TEM
1	CuNi/C	−2.40	−2.49	28.40	22.30	3.01	6.59	5.20
2	CuFe/C	−2.11	−2.42	34.64	26.31	1.60	3.65	2.78
3	NiPt/C	−2.09	−2.82	5.10	5.31	5.12	2.16	2.24
4	FePd/C	−2.16	−2.24	3.98	4.95	0.40	0.11	0.14
5	FePt/C	−2.01	−2.40	3.97	4.75	0.30	0.10	0.11

[a] Berechnung von [41] für den Fall einer 1%igen Oberflächendotierung.
[b] Berechnung von [41] für den Fall einer Monolage des Fremdmetalls auf der Partikeloberfläche.
[c] Median

Die Kupfer basierten Katalysatoren $Cu_{99}Ni_1$/C und $Cu_{99}Fe_1$/C weisen eine vergleichsweise gute Endkonzentration an *i*-Butanol von 3.02 mmol/L und 1.60 mmol/L auf. Durch die großen Metallpartikel von 22.30 bis 34.64 nm ergeben sich hier für die Berechnungen der TOF mit jeder Berechnungsmethode die größten Werte. Bei dem $Cu_{99}Ni_1$/C Katalysator wird je nach Berechnungsmethode ein Wert zwischen 5.20 bis 6.59/h ermittelt. Der $Cu_{99}Fe_1$/C Katalysator hingegen bildet über die Reaktionszeit lediglich 1.60 mmol/L und erreicht eine TOF von 2.78 bis 3.65/h. Aufgrund der vergleichsweise großen Metallpartikel steht hier eine geringere Anzahl an Metallatomen in der Reaktion zur Verfügung, sodass selbst bei der niedrigen Endkonzentration von *i*-Butanol TOFs erreicht werden, die höher liegen als für den $Ni_{99}Pt_1$/C Katalysator. Der $Ni_{99}Pt_1$/C Katalysator weist eine sehr enge Partikelgrößenverteilung auf und erreicht mit den Partikeln von 5.12 bis 5.31 nm eine Endkonzentration von *i*-Butanol von 5.10 mmol/L. Dies stellt den höchsten erreichten Wert an *i*-Butanol am Reaktionsende in dieser Versuchsgruppe dar. Die TOF fällt aufgrund der hohen Dispersion der Metallpartikel mit 2.16 bis 2.24/h geringer aus als für die Kupfer basierten Katalysatoren. Die Eisen basierten Katalysatoren $Fe_{99}Pd_1$/C und $Fe_{99}Pt_1$/C weisen geringe Partikelgrößen und sehr geringe *i*-Butanol Konzentrationen auf. Dementsprechend fällt die TOF für den $Fe_{99}Pd_1$/C mit 0.11 bis 0.14/h und den $Fe_{99}Pt_1$/C mit 0.10 bis 0.11/h niedrig aus. Obwohl ein wesentlicher

Teil des Katalysators als Magnetitphase vorliegt, sind dennoch Legierungspartikel in den TEM–Messungen gefunden worden, die aktive Zentren in der Reaktion darstellen können. Der Anteil der metallischen Partikel konnte jedoch nicht quantifiziert werden, sodass keine gesicherte Aussage über deren spezifische TOF möglich ist.

Abb. 11.12 stellt die ermittelten TOFs aus Tabelle 11.7 gemeinsam mit den TOFs dar, die in Kapitel 10 für die monometallischen Katalysatoren ermittelt wurde. Die ermittelten TOFs der Katalysatoren werden hierfür gegen die mit dem von Ruban *et al.* berechneten Werten der d-Band Zentren aufgetragen. Abb. 11.12a stellt die Auftragung für die berechneten d-Band Zentren dar für den Fall, dass die Katalysatoren eine Monolage des Dotiermetalls auf der Oberfläche der Partikel aufweisen. Die monometallischen Katalysatoren die bereits in



(a) Darstellung für den Fall, dass das Dotiermetall eine Monolage auf dem Basismetall ausbildet.

(b) Darstellung für den Fall, dass das Dotiermetall 1 % der Oberfläche des Basismetalls darstellt.

Abbildung 11.12. Darstellung der errechneten TOF für die bimetallischen Imprägnier–Katalysatoren gegen das theoretisch vorhergesagte d-Band Zentrum ϵ_d. Die Indizies *XRD*, *TEM* beschreiben die Methode für die Berechnung der Partikelgrößen. Vergleiche Anhang C.7. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.*

Abschnitt 10.2 untersucht wurden, weisen einen Volcano-Plot auf und sind in Abb. 11.12 jeweils als Sterne dargestellt. Die TOF wurde hier anhand der tatsächlich für Adsorptionsprozesse zur Verfügung stehenden Atome berechnet. Für die bimetallischen Katalysatoren wurden die in Tabelle 11.7 angegebenen TOFs aus den TEM, beziehungsweise XRD-Messungen errechnet.

Aus der Erkenntnis, dass die monometallischen Katalysatoren ein *Sabatier*-typisches Verhalten zeigen das sich in Form einer Vulkan-Kurve widerspiegelt, wenn die TOF gegen das d-Band aufgetragen wird, wurde die Hypothese aufgestellt, dass das d-Band Zentrum als Deskriptor für die katalytische Aktivität eines Metalls verwendet werden kann. Auf dieser Hypothese begründet wurden die bimetallischen Katalysatoren ausgewählt und hergestellt, die in Tabelle 11.7 gelistet sind. Diese Hypothese würde untermauert, wenn die bimetallischen Katalysatoren sich in dem Bereich der erwarteten TOF befänden, die durch die monometallischen Katalysatoren vorgegeben werden.

Da das d-Band Zentrum von der chemischen Umgebung abhängt, werden zwei verschiedene Fälle berücksichtigt. Abb. 11.12a stellt die TOFs für den Fall dar, dass eine Monolage des Dotiermetalls auf dem Metallpartikel vorliegt. Es zeigt sich, dass die TOFs der hergestellten bimetallischen Katalysatoren zum Teil hinter der zu erwartenden TOF zurückbleibt, die durch die monometallischen Katalysatoren zu erwarten wären. Insbesondere die eisenbasierten Katalysatoren weichen stark von diesem Verhalten ab. Dies ist wohl mitunter auf deren lokale chemische Zusammensetzung, sowie deren mangelhafte Reduktion unter den Herstellungsprozessen zuzuordnen. Der $Cu_{99}Fe_1/C$ Katalysator liegt ebenfalls unterhalb einer zu erwartendend TOF von circa $12\,h^{-1}$, die zu erwarten wäre, wenn der Katalysator eine Monolage Eisen auf der Oberfläche aufweist und dem simplen Zusammenhang zwischen TOF und d-Band Zentrum folgen würde. Der $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysator hingegen liegt mit der TOF von 5.20 bis $6.59\,h^{-1}$ in dem Bereich der entsprechend der Arbeitshypothese zu erwarten wäre, wenn die TOF von Cu/C über $Cu_{99}Ni_1/C$ nach Pt/C einem linearen Zusammenhang mit dem errechneten d-Band Zentrum folgt und eine Monolage von Nickel auf den Metallpartikeln ausgebildet wird. Auch der $Ni_{99}Pt_1/C$ Katalysator fügt sich in dieses Bild gut ein und liegt in dem zu erwartenden Bereich der TOF.

Abb. 11.12b stellt die Auftragung der berechneten TOFs für den Fall dar, dass die Metallpartikel auf den Katalysatormaterialien eine gleichmäßige statistische Verteilung der Atome des Dotiermetalls im Kern und an der Oberfläche des Metallpartikels aufweisen. Hier sind wiederum alle monometallischen Katalysatoren an der gleichen Position mit unverändertem d-Band-Zentrum aufgetragen. Die bimetallischen Katalysatoren erfahren jetzt durch die veränderte chemische Struktur eine Verschiebung zu höher liegenden d-Band-Zentren ohne deren vertikale Position zu verändern. Sie rücken dadurch weiter in die Mitte der Vulkan-Kurve. Der Unterschied zwischen den d-Band-Zentren für den $Cu_{99}Ni_1/C$–Katalysator ist am geringsten. Dessen d-Band-Zentrum wird nun zu $-2.40\,eV$ berechnet, anstatt $-2.49\,eV$. Dadurch liegt dieser Katalysator immer noch im Bereich der erwarteten TOF. Der $Cu_{99}Fe_1/C$ Katalysator, der nun mit einem d-Band-Zentrum von Iridium zusammenfällt, sollte demnach dieselbe TOF aufweisen, bleibt jedoch mit maximal $3.65\,h^{-1}$ hinter Iridium zurück. Iridium auf Aktivkohle weist eine TOF von $9.58\,h^{-1}$ auf. Ebenso weist der $Ni_{99}Pt_1/C$ Katalysator bei einem d-Band-Zentrum von $-2.09\,eV$ lediglich einen Maximalwert der TOF von $2.24\,h^{-1}$ auf, während ein Wert im Bereich von $12.2\,h^{-1}$ erreicht werden sollte.

11.1.6. Zusammenfassung

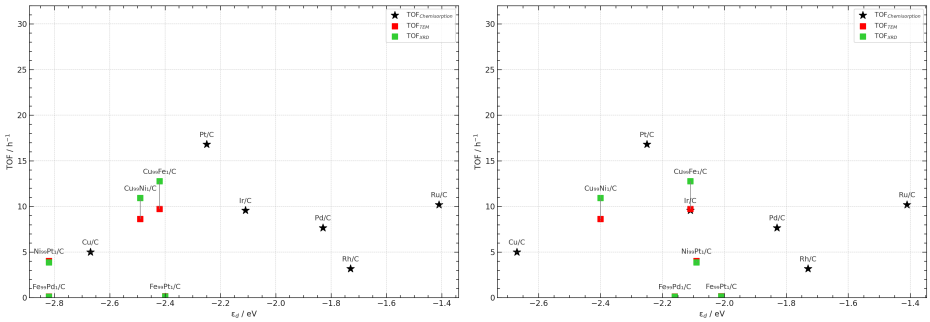
Die katalytischen Experimente der Katalysatoren zeigten, dass die Endkonzentration an i–Butanol für die dotierten Katalysatormaterialien deutlich von den undotierten Katalysatormetallen abweicht und die Dotierung einen Effekt auf die Endkonzentration hat. Die höchste Konzentration an *i*-Butanol erreicht der $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysator mit einer guten Selektivität von 53.62 %. Jedoch unterliegt dieser Katalysator Auflösungs-/Abscheidungsprozessen, die ihn für den weiteren Einsatz unbrauchbar machen. Demgegenüber ist der mit Eisen dotierte Kupferkatalysator diesbezüglich zwar unauffällig, erzeugt jedoch lediglich die Hälfte der *i*-Butanol Konzentration. Die ermittelten TOFs für die dotierten Kupferkatalysatoren liegen mit 5.20 bis 6.59/h ($Cu_{99}Ni_1/C$) und 2.78 bis 3.65/h ($Cu_{99}Fe_1/C$) aufgrund der großen Metallpartikel trotz der geringeren Endkonzentration an i–Butanol über der TOF des

$Ni_{99}Pt_{1/}C$–Katalysators. Die Eisen basierten Katalysatoren zeigen eine extrem geringe Aktivität in der Reaktion. Die Charakterisierung der Katalysatoren eingangs zeigt, dass für keinen der dotierten Katalysatoren davon ausgegangen werden kann, dass durch die Synthese eine Monolage des Dotiermetalls ausgebildet wurde. Lediglich im Falle des $Fe_{99}Pd_{1/}C$–Katalysators konnte eine Anreicherung von Palladium in einigen Eisenpartikeln festgestellt werden. Für die anderen Katalysatormaterialien ist jedoch das Dotiermetall mittels EDX–Messung nicht nachweisbar. Unter Reaktionsbedingungen unterliegen diese Materialien jedoch dynamischen Umlagerungsprozessen, wie z.B. die Anreicherung von Nickel an der Oberfläche, aus der Kupfer-Nickel Phase, wenn reduzierende Bedingungen herrschen [208, 141]. Da diese Bedingungen durch den Reaktionsmechanismus des *Hydrogen–Borrowing* in der *Guerbet*–Reaktion ebenfalls erfüllt werden, ist davon auszugehen, dass die Oberflächen des $Cu_{99}Ni_{1/}C$–Katalysators unter Reaktionsbedingungen eine Nickelanreicherung erfahren. Für die Oberfläche des $Cu_{99}Fe_{1/}C$–Katalysators, stellt sich die Vorhersage der aktiven Katalysatoroberfläche in Reaktionsbedingungen noch schwerer dar. Der Eisenanteil ist zwar gering und führt daher zu einer thermodynamisch stabilen Legierung [186], allerdings bewirkt das Eisen als Dotiermetall bereits bei Raumtemperatur Oberflächenrestrukturierungen und liegt möglicherweise in Form von Fe_4–Clustern auf der Oberfläche vor [191, 192, 193]. D-Band Berechnungen von Ruban *et al.* berücksichtigen diese Phänomene nicht [41]. Für den $Ni_{99}Pt_{1/}C$–Katalysator wurde zwar in der Literatur regelmäßig eine Anreicherung von Platin auf den Ecken und Kanten der hergestellten Metallpartikel gefunden werden [198, 200, 199], diese Eigenschaften zeigen sich jedoch nicht in den eigenen Experimenten. In folge muss davon ausgegangen werden, dass die Katalysatoroberfläche mit einem Atomprozent der Dotiermetalle angereichert wurde, obwohl nur in situ Messungen des tatsächlich bestehenden d–Bandes mittels Ultraviolet Photon scattering (UPS) und XPS–Untersuchungen Aufschluss in die real vorliegenden Oberflächeneigenschaften gibt.

Die Eisen basierten Katalysatoren können aufgrund der schlechten Oxdiationsstabilität nicht abschließend bewertet werden, da der größte Anteil des Metalls als Magnetit vorliegt. Die Zusammensetzung der verbleibenden Metallpartikel zeigt insbesondere beim $Fe_{99}Pd_{1/}C$–Katalysator hohe lokale Anreicherungen von Palladium in den Eisenpartikeln. Aus den Abb. 11.12a und 11.12b wird deutlich, dass der Zusammenhang zwischen d–Band Zentrum und katalytischer Aktivität für bimetallische Systeme nicht bestätigt werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, dass typischerweise Vulkan–Kurven für diatomare Testmoleküle erstellt werden und dabei häufig gute Korrelationen erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde daher bewusst eine komplexe Reaktion gewählt, um die Robustheit des d–Band Ansatzes zu prüfen.

Durch die Komplexität der Reaktion kann *i*–Butanol nicht als einzige Bestimmungsgröße der TOF verwendet werden. Berücksichtigt man für die TOF nicht die Anzahl an Umsetzungen zu *i*–Butanol, sondern die Anzahl an durchgeführten Alkylierungen pro Oberflächenatom der Katalysatoren zeigt sich ein anderes Bild. Insgesamt steigen damit für alle Katalysatoren die TOF. Bei den monometallischen Katalysatoren ist dieser Einfluss aufgrund des geringen Anteils an Nebenprodukten gering. Für die bimetallischen Katalysatoren unterscheidet sich das Ergebnis aufgrund der geringen Selektivität zu i-Butanol signifikant. Die so ermittelten TOFs sind in Tabelle B.4 aufgelistet und in Abb. 11.13 dargestellt.

Abgesehen von den schlecht reduzierten Fe-basierten Katalysatoren ergibt sich in beiden Fällen ein guter Zusammenhang des d-Band Zentrums mit der Alkylierungsaktivität der



(a) Darstellung für den Fall, dass das Dotiermetall eine Monolage auf dem Basismetall ausbildet.

(b) Darstellung für den Fall, dass das Dotiermetall 1 % der Oberfläche des Basismetalls darstellt.

Abbildung 11.13. Darstellung der errechneten TOF aufgrund der durchgeführten Alkylierungen für die bimetallischen Imprägnier–Katalysatoren gegen das theoretisch vorhergesagte d-Band Zentrum ϵ_d. Die Indizies *XRD*, *TEM* beschreiben die Methode für die Berechnung der Partikelgrößen. Vergleiche Anhang C.7.

Katalysatoren. Im Fall des $Ni_{99}Pt_{1}/C$–Katalysator ist das berechnete d-Band Zentrum für die Monolage des Fremdatoms, diejenige die zu einer besseren Vorhersage der katalytischen Aktivität führt. Dass Platin möglicherweise auf der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen angereichtert wird, wurde bereits dargestellt. Untersuchungen des $Ni_{99}Pt_{1}/C$–Katalysators nach der Reaktion ließen diese Aussage nicht gesichert zu. Für die Cu-basierten Katalysatoren sind beide Berechnungsmodelle geeignet um die Alkylierungsaktivität vorherzusagen. Die Alkylierungsaktivität bedeutet in diesem Zusammenhang, die Anzahl an Alkylierungen, die im Rahmen der Guerbet-Reaktion umgesetzt wurden und zu Guerbet-Produkten führten. In Abschnitt 3.1 wurde bereits ausführlich dargestellt, dass Uneinigkeit darüber herrscht, welcher Mechanismus gültig ist. Die obigen Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass die Dehydrierungen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind und die Aldolkondensation nicht limitierend ist. Daher ist es möglich die Aktivität der Katalysatoren als Dehydrierungsaktivität zu beschreiben. In weiterführenden Arbeiten sollten daher insbesondere die Schlüsselschritte der Reaktion detaillierter untersucht werden um die Adsorbtionsenergien der einzelnen Adsorbate zu ermitteln und den Katalysator daraufhin zu optimieren.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Arbeitshypothese, dass das d-Band einen Deskriptor für die TOF des bimetallischen Katalysators darstellt, nicht erhärten, wenn lediglich die Bildung von *i*–Butanol berücksichtigt wird. Für die Dehydrierungsrate der Alkohole wird jedoch ein guter Zusammenhang gefunden. Die Darstellung des d-Bands Zentrums als Deskriptor für die katalytische Aktivität von Metallpartikeln ist daher ein wichtiger Deskriptor, wenn die am Katalysator ablaufende Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Dieser Zusammenhang findet sich in modifizierter Form in der Auflösung von Skalierungsbeziehungen wieder [49, 51, 53]. Zudem unterstützen die Ergebnisse, dass der Mechanismus über eine geschwindigkeitslimitierende Dehydrierung der Alkohole am Metallzentrum zu den Aldehyden stattfindet.

Der $Ni_{99}Pt_{1}/C$–Katalysator aus den dargestellten Versuchen weist die höchste STY auf und wird daher in den folgenden Kapitel detaillierter untersucht.

11.2. Detailuntersuchungen zu $Ni_{99}Pt_1/C$

Da der $Ni_{99}Pt_1/C$ Katalysator in der Reaktion die größte Konzentration an *i*-Butanol hervorbrachte, wird in den folgenden Kapiteln detaillierter das Zusammenspiel zwischen der Reaktionsbedingungen und der katalytischen Aktivität untersucht. In Abschnitt 11.2.1 werden für die Synthese von *i*-Butanol Experimente zur Bestimmung der Reaktionskinetik vorgestellt, die in Abschnitt 11.2.2 ausgewertet werden. Da beim Pt/C Katalysator eine Deaktivierung mit Restrukturierungen über den Versuchszeitraum festgestellt werden konnte, wird in Abschnitt 11.2.3 der $Ni_{99}Pt_1/C$ Katalysator nach der Reaktion mittels TEM detailliert untersucht. Abschließend wird in Abschnitt 11.2.4 der Einfluss der Katalysatorsynthese im Bezug auf die katalytische Aktivität in ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Kapitel wurden bereits vorab publiziert [152].

11.2.1. Konzentrations- und Temperatureinflüsse auf die Reaktion mit dem $Ni_{99}Pt_1/C$ Katalysator

Um einen Einblick in die Kinetik der Reaktion zu erhalten und den Einfluss von Temperatur und Startkonzentration von Ethanol in der Reaktionsmischung genauer zu untersuchen, wurden mit dem mittels Imprägnierung hergestellten $Ni_{99}Pt_{1/}C$–Katalysator, die in Tabelle 11.8 aufgelisteten Versuche durchgeführt. Hierfür wurde jeweils bei den Temperaturen 120 °C, 150 °C, 165 °C und 180 °C und einer anfänglichen Ethanolkonzentration von 100 mmol/L, 400 mmol/L, 500 mmol/L und 600 mmol/L durch die zweifache Methylierung *i*-Butanol hergestellt. In Abb. 11.14 sind die Konzentrationsverläufe von *i*-Butanol als Funktion der Reaktionszeit t_R und der Startkonzentration von Ethanol $c_0(EtOH)$ dargestellt.

Im Versuchszeitraum ist bei 120 °C die Konzentration von *i*-Butanol fast unabhängig von der Startkonzentration an Ethanol (Abb. 11.14a). Bei dieser Temperatur beträgt die maximale Endkonzentration von *i*-Butanol 0.55 mmol/L, ausgehend von 500 mmol/L Ethanol zu Reaktionsbeginn[2].

Bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 150 °C, sind jedoch höhere Endkonzentrationen an *i*-Butanol im gleichen Reaktionszeitraum möglich, wenn die Ethanolkonzentration zu Beginn der Reaktion über 400 mmol/L liegt (Abb. 11.14b). Besonders bei einer Startkonzentration von 500 mmol/L zeigt sich jedoch eine geringere Bildungsrate für *i*-Butanol.

Diese Tendenz setzt sich bei einer Reaktionstemperatur von 165 °C fort. Bei dieser Temperatur wird die i–Butanolkonzentration von 5 mmol/L selbst bei einer Startkonzentration von 100 mmol/L bereits nach 2.75 h erreicht (Abb. 11.14c). Eine erhöhte Ethanolkonzentration bewirkt dabei eine höhere Bildungsrate, allerdings nur bis zu einem gewissen Punkt.

Bei der höchsten betrachteten Reaktionstemperatur von 180 °C, werden die höchsten Bildungsraten erzielt (Abb. 11.14d). Hier wird die Konzentration von *i*-Butanol bereits nach 1.5 h

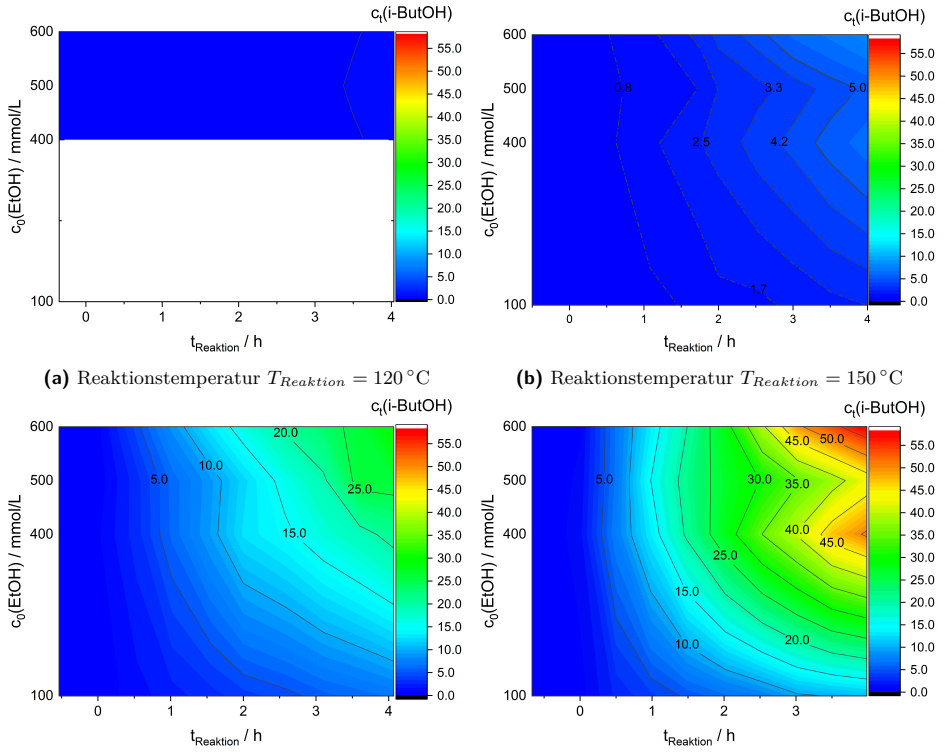
[2]Da bereits bei Ethanolkonzentrationen von $c_0(EtOH) = 400$ mmol/L bei 120 °C nur sehr geringe *i*-Butanolkonzentrationen nahe des Quantifizierungslimits gemessen wurden, ist bei einer Startkonzentration von Ethanol von 100 mmol/L bei 120 °C kein Versuch durchgeführt worden. Für die bessere Vergleichbarkeit der Diagramme, wurde der Bereich im Diagramm immer gleich gehalten. Da im Bereich von 100 bis 400 mmol/L keine Messdaten vorliegen, ist dieser weiß dargestellt.

Tabelle 11.8. Auflistung der katalytischen Experimente mit dem 5 wt% $Ni_{99}Pt_{1/}C$–Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen und Startkonzentrationen Ethanol. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Nr.	T °C	c_0^{EtOH} mmol/L	$v_0^{i-ButOH\,a}$ mmol/Lh	$STY_{t=0}{}^{b}$ mmol/hg	$S_{i-ButOH}$ %	$Y_{i-ButOH}$ %	X_{EtOH} %
1	180	600	15.14 ± 0.58	4.24 ± 0.16	98.94	9.72	9.82
2	180	500	10.22 ± 0.55	2.86 ± 0.16	95.72	8.56	8.95
3	180	400	13.13 ± 0.27	3.68 ± 0.07	99.25	12.62	12.72
4	180	100	2.61 ± 0.12	0.73 ± 0.03	100.00	10.85	10.85
5	165	600	7.14 ± 0.18	2.00 ± 0.05	100.00	4.95	4.95
6	165	499	5.21 ± 0.16	1.46 ± 0.05	100.00	5.31	5.31
7	165	399	5.17 ± 0.16	1.45 ± 0.05	100.00	5.31	5.31
8	165	100	1.64 ± 0.03	0.46 ± 0.01	100.00	6.91	6.91
9	150	600	2.11 ± 0.06	0.59 ± 0.02,	88.80	1.32	1.49
10	150	500	1.55 ± 0.04	0.43 ± 0.01	96.35	1.04	1.08
11	150	400	1.56 ± 0.04	0.44 ± 0.01	98.94	1.57	1.73
12	150	100	0.63 ± 0.01	0.18	100.00	2.50	2.50
13	150	1600	2.99 ± 0.09	0.84 ± 0.02	100.00	0.49	0.49
14	120	601	0.14 ± 0.01	0.04	50.58	0.09	0.17
15	120	501	0.14 ± 0.01	0.04	49.35	0.11	0.22
16	120	400	0.14 ± 0.01	0.04	51.41	0.13	0.25

[a] Normiert auf 0.25 g Katalysator trocken, Δm =0.0001 g

[b] Normiert auf m(Katalysator trocken) und Reaktionsvolumen V_R =70 ml,ΔV_R =0.1 mL



(a) Reaktionstemperatur $T_{Reaktion} = 120\,°C$

(b) Reaktionstemperatur $T_{Reaktion} = 150\,°C$

(c) Reaktionstemperatur $T_{Reaktion} = 165\,°C$

(d) Reaktionstemperatur $T_{Reaktion} = 180\,°C$

Abbildung 11.14. Zeitabhängige Konzentrationsverläufe von *i*-Butanol über die Reaktionszeit in Abhängigkeit der Reaktionstemperaturen und Ethanolkonzentrationen 100 mmol/L, 400 mmol/L, 500 mmol/L und 600 mmol/L zu Reaktionsstart. Eingesetzt wurde der $Ni_{99}Pt$/C–Katalysator, der mittels Imprägnierung hergestellt wurde. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken} = 250\,mg$, $w_{Metall} = 5\,\%$,$\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu m$, $t_R = 4\,h$, $c_{NaOH} = 450\,mmol/L$, $c_{n-Decan} = 15\,mmol/L$,$V_R = 70\,ml$. Versuchsdaten in Tabelle B.5. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

für die Startkonzentration von 100 mmol/L, und sogar 0.5 h früher für die Ethanolkonzentrationen von 400 bis 600 mmol/L erreicht. Wiederum ist zu beachten, dass eine Startkonzentration von 500 mmol/L Ethanol zu geringeren Endkonzentrationen führt, im Vergleich zu den Startkonzentrationen von 400 mmol/L und 600 mmol/L Ethanol.

Zusammenfassend lässt sich in Abb. 11.14 feststellen, dass sowohl die Startkonzentration von Ethanol als auch die Reaktionstemperatur signifikante Einflüsse auf die Bildungsrate und Endkonzentration von *i*-Butanol haben. Bei Temperaturen bis 150 °C wird nur sehr wenig i–Butanol gebildet. Bei lediglich einer Temperaturerhöhung von 15 K, werden die 3.6–fachen Konzentrationen an i–Butanol erreicht. Die Steigerung der Reaktionstemperatur um weitere 15 K von 165 °C auf 180 °C steigert die maximale Konzentration an i–Butanol von 29.73 mmol/L auf 58.28 mmol/L. Dies entspricht knapp einer doppelt so hohen Maximalkonzentration an i–Butanol.

Die Temperatursteigerung trägt daher einen größeren Effekt zur Steigerung der Reaktionsrate bei, als die Steigerung der Anfangskonzentration an Ethanol. Im Versuchszeitraum tritt keine Katalysatordeaktivierung auf. Daher erfolgt die Konzentrationssteigerung von *i*-Butanol über alle Temperaturen und Anfangskonzentrationen an Ethanol linear über den Reaktionszeitraum. Die geringe Abweichung bei einer Startkonzentration von 500 mmol/L Ethanol bei 150 °C und 180 °C ist wahrscheinlich auf experimentell bedingte Schwankungen zurückzuführen.

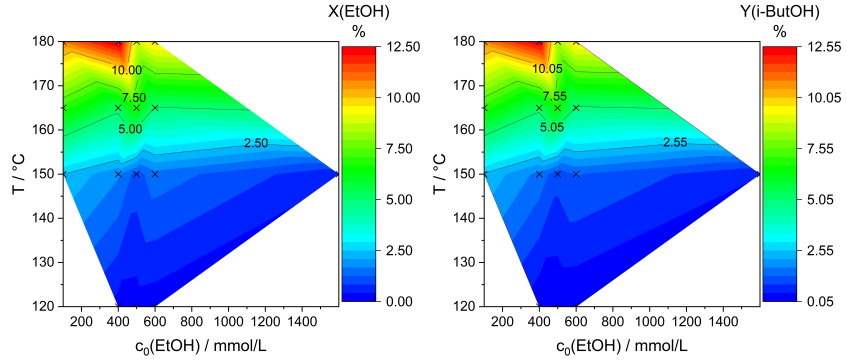
Diese Tatsache spiegelt sich im untersuchten Parameterraum auch wieder, wenn Ethanolumsatz, Ausbeute von i–Butanol, die Selektivität hierfür und die STY für i–Butanol als Funktion von Reaktionstemperatur und Startkonzentration an Ethanol dargestellt werden. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 11.15 zum Zeitpunkt t_R=4 h, also zum Reaktionsende dargestellt. Eine Analyse des Zusammenspiels von Reaktionstemperatur, Anfangskonzentration von Ethanol und dem Umsatz an Ethanol zeigt, dass sich der Umsatz mit steigender Reaktionstemperatur erhöht. Dieser Effekt ist besonders bei geringen Startkonzentrationen von Ethanol bemerkbar. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den vorherigen Beobachtungen aus den zeitlichen Konzentrationsverläufen von *i*-Butanol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Startkonzentrationen von Ethanol. Der Parameterbereich kann in drei Hauptregionen unterteilt werden:

1. In der ersten Region, die Reaktionstemperaturen zwischen 120 bis 150 °C umfasst, ist kein deutlicher Anstieg des Ethanolumsatzes feststellbar, unabhängig von der Ethanolkonzentration.

2. Die zweite Region zwischen 150 bis 175 °C zeigt einen steilen Anstieg des Umsatzes bei etwa 150 bis 160 °C, der dann über einen Temperaturbereich von 15 K linear ansteigt.

3. In der dritten Region ab 175 °C ist wieder eine engere Verteilung der Konturlinien zu beobachten. Der maximale Umsatz von 12 % wird bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C, einer Startkonzentration von 400 mmol/L Ethanol und einer Reaktionszeit von 4 h erreicht. Das Diagramm für die *i*-Butanol-Ausbeute zeigt einen ähnlichen Verlauf, wobei die maximale Ausbeute ebenfalls 12 % beträgt.

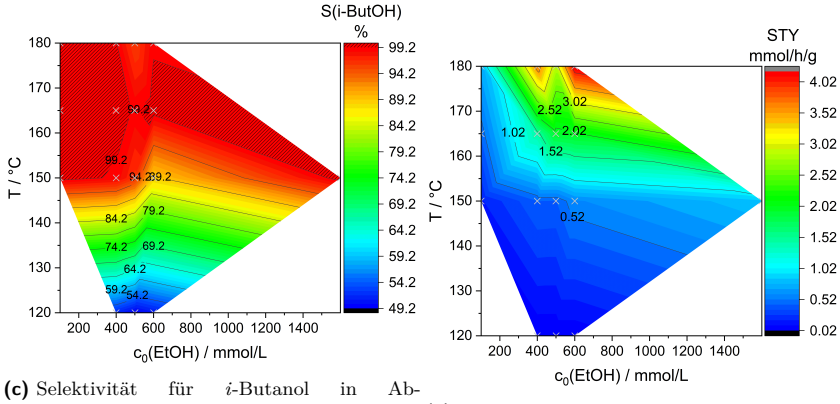
Bei der Selektivität zu *i*-Butanol zeigt sich ein anderes Muster. Bis zu einer Temperatur von 130 °C ist eine mäßige Selektivität von bis zu 64 % festzustellen. Die Nebenprodukte setzen sich hauptsächlich aus Acetaldehyd und Propanol zusammen. Ab 145 °C werden jedoch sehr gute bis ausgezeichnete Selektivitäten von 90 bis 100 % erreicht. Im Diagramm sind



(a) Ethanolumsatz in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und Ethanolkonzentration $c_0(EtOH)$.

(b) Ausbeute von *i*-Butanol in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und Ethanolkonzentration $c_0(EtOH)$.

ht



(c) Selektivität für *i*-Butanol in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und Ethanolkonzentration $c_0(EtOH)$.

(d) STY in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und Ethanolkonzentration $c_0(EtOH)$.

Abbildung 11.15. Ethanolumsatz, Ausbeute und Selektivität für *i*-Butanol, sowie STY für *i*-Butanol als Funktion der Reaktionstemperatur und der Startkonzentration Ethanol. Die Kennzahlen wurden zum Ende der Reaktionsdauer ermittelt. Messpunkte wurden als Kreuze dargestellt. Zwischen den Messpunkten wurde linear interpoliert. Eingesetzt wurde der $Ni_{99}Pt/C$–Katalysator, der mittels Imprägnierung hergestellt wurde. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken} = 250\,\text{mg}$, $w_{Metall} = 5\,\%$,$\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu\text{m}$, $t_R = 4\,\text{h}$, $c_{NaOH} = 450\,\text{mmol/L}$, $c_{n-Decan} = 15\,\text{mmol/L}$,$V_R = 70\,\text{ml}$. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Bereiche mit Selektivitäten, die 99.2 % überschreiten, schraffiert dargestellt. Jedoch fällt die Selektivität bei 180 °C ab, wenn die Startkonzentration von Ethanol über 400 mmol/L liegt. Daher sollte für optimale Selektivität bei einem weiten Ethanol zu Methanol Verhältnis eine Reaktionstemperatur von 165 °C angestrebt werden.

Die Untersuchung der Raumzeitausbeute des Katalysators, bei einer konstanten Katalysatormenge von 250 mg, zeigt im Einklang mit den vorherigen Erkenntnissen, dass die STY mit der Temperatur steigt. Die Ethanolkonzentration zeigt jedoch einen größeren Einfluss auf die STY als auf den Ethanolumsatz und die Ausbeute an *i*-Butanol. Während bei Ethanolkonzentrationen im Bereich von 200 bis 550 mmol/L und Reaktionstemperaturen im Bereich von 170 bis 180 °C die höchsten Ethanolumsätze und *i*-Butanolausbeuten erreicht werden, wird die maximale STY von 4.24 mmol/(h g) bei einer Anfangskonzentration von 600 mmol/L Ethanol bei den gleichen Temperaturen erreicht.

11.2.2. Kinetische Betrachtung

Die kinetische Betrachtung der ermittelten Reaktionsparameter erfolgt über die Isoliermethode mit der Methode der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit v_0. In Abb. 11.16 sind für die Versuche aus dem vorhergehenden Kapitel (siehe:Tabelle 11.8), die logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeiten v_0 für die Bildung von i–Butanol, gegen den natürlichen Logarithmus der Startkonzentration von Ethanol $c_0(EtOH)$ aufgetragen. Ethanol stellt den limitierenden Faktor in der Reaktion dar. Methanol hingegen ist als Lösungsmittel und Reaktionsedukt in großem Überschuss vorhanden, sodass dessen Konzentration als konstant angenommen wird. Durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten wird der komplexe Reaktionsmechanismus vereinfacht zu der Reaktionsgleichung:

$$2\,CH_3OH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2OH + 2\,H_2O \tag{11.10}$$

Daher kann jedoch nur eine Pseudo–Reaktionsordnung bestimmt werden. Für die jeweiligen Temperaturen, wurde mittels linearer Regression die Reaktionsordnung aus der Steigung der Geraden für die Gesamtreaktion bestimmt. Als Zielgröße wurde hier i–Butanol definiert. Die Fehlerbalken $\pm\sigma(v_0)$ werden aus der Fehlerfortpflanzung ermittelt. Die lineare Regression ergibt für jede Gruppe an Versuchen bei konstanter Temperatur eine Gerade mit der Gleichung $lnv_0 = lnk + a \cdot lnc_0(EtOH)$. k stellt die Pseudo-Reaktionskonstante und a die Pseudo–Reaktionsordnung. Nach Potenzieren werden vier Gleichungen für die anfängliche Bildungsraten v_0 für i–Butanol erhalten.

$$T = 120\,°C \qquad v_0 = 0.18908h^{-1} \cdot c_0(EtOH)^{-0,05} \tag{11.11}$$

$$T = 150\,°C \qquad v_0 = 0.04644h^{-1} \cdot c_0(EtOH)^{0,58} \tag{11.12}$$

$$T = 165\,°C \qquad v_0 = 0.03325h^{-1} \cdot c_0(EtOH)^{0,85} \tag{11.13}$$

$$T = 180\,°C \qquad v_0 = 0.03186h^{-1} \cdot c_0(EtOH)^{0,96} \tag{11.14}$$

Werden diese Geschwindigkeitsgesetze gegen die Messdaten der einzelnen Versuche aufgetragen ergibt sich in der Bandbreite der Fehlergrenzen eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Zusammenhänge mit den experimentell bestimmten Konzentrationen an

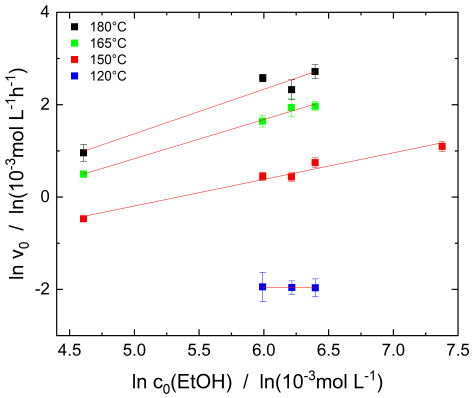


Abbildung 11.16. Anfangsgeschwindigkeiten v_0 der Bildung von i–Butanol in Abhängigkeit der Startkonzentration von Ethanol für die Temperaturen 120 °C, 150 °C, 165 °C und 180 °C. Methanol stellt Reaktand und Lösungsmittel dar, weshalb dessen Konzentration als konstant betrachtet wird. Die Fehlerbalken stellen $\pm\sigma(v_0)$ dar. Die Geraden wurden mittels linearer Regression ermittelt. Die Messpunkte wurden anhand $\sigma(v_0)$ gewichtet. Die Fitparameter sind in Tabelle B.7, die Messwerte in Tabelle B.6 aufgelistet. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

i–Butanol. In Abb. D.17 sind die errechneten Konzentrationen gegen die experimentellen Messpunkte aufgetragen.

Die geringen Abweichungen der mittels Geschwindigkeitsgesetz vorhergesagten Konzentrationen an *i*-Butanol und den gemessenen Konzentrationen an *i*-Butanol sind dadurch zu erklären, dass in der Reaktion die Menge an eingesetztem Katalysator geringfügig variiert, während die Geschwindigkeitsgesetze auf 250 mg Katalysator normiert sind. Zudem findet während der Aufheizperiode bereits ein geringfügiger Umsatz von Ethanol zu i–Butanol statt, sodass die Startbedingung $c_{t=0}^{i-ButOH} = 0\,\mathrm{mmol/L}$ nicht exakt eingehalten wird.

Die Pseudo–Reaktionsordnungen a für die Reaktionstemperaturen sind signifikant voneinander unterschiedlich. Während bei 180 °C und 165 °C a=0.96 ± 0.17 bzw. a=0.85 ± 0.05 noch eine Überschneidung vorhanden sein kann, liegt die Pseudo-Reaktionsordnung bei 150 °C mit a=0.58 ± 0.06 signifikant außerhalb des Streubereichs. In Abb. 11.17 kann von 120 bis 180 °C daher ein linearer Anstieg der Reaktionsordnung angenommen werden. Die Messung bei 180 °C stellt dann einen Ausreißer dar. Richtiger ist es die Reaktionsordnungen als asymptotischen Verlauf zu beschreiben. Das bedeutet dann, dass die Reaktionsordnung einem Maximum zustrebt, das bei hohen Temperaturen im Bereich von 1 bis 3 liegt. Das wäre dann der Fall, wenn der sich der Reaktionsmechanismus mit steigenden Reaktionstemperaturen verändert, also beispielsweise unterschiedliche Reaktionsschritte bei unterschiedlichen Temperaturen geschwindigkeitsbestimmend sind. Diese Beobachtung wurde bereits eingehend in Abschnitt 3.1 diskutiert, da für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte unterschiedliche Vorschläge gemacht wurden [74, 73, 76, 79]. Abgesehen vom Reaktionsmechanismus, können auch Diffusionslimitierungen oder Stofftransportlimitierungen durch konkurrierende Adsorption bei niedrigen Temperaturen stattfinden. Bei erhöhten Temperaturen werden diese

effektiv zurückgedrängt, sodass das sich die Reaktionsordnung dem wahren Wert nähert. Da die Regression mit einer exponentieller Funktion mit Fehlergrenzen behaftet ist, die größer als die errechnete Funktionsvariable A, kann die genaue Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnung nicht festgelegt werden. Es gibt daher zwei verschiedene Interpreta-

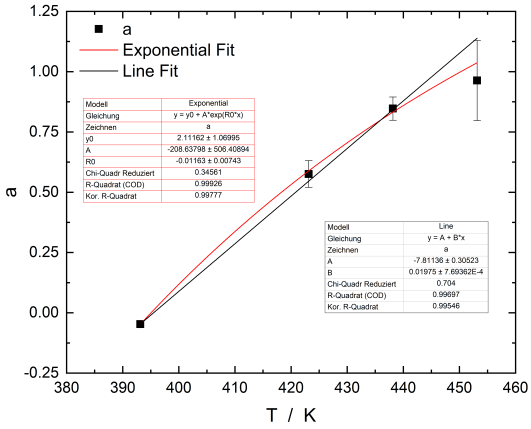


Abbildung 11.17. Darstellung der Pseudo–Reaktionsordnung a in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Die Regression von a wurde mit einer Exponentialfunktion, sowie einer linearen Funktion mit Gewichtung durch die Fehler der Messpunkte durchgeführt. Reaktionsbedingungen:$m_{\mathrm{Ni_{99}Pt_{1}/C}}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml. Tabellierte Rohdaten in Tabelle B.8. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

tionsmöglichkeiten für die Ergebnisse. Einerseits wird angenommen, dass die ermittelten Pseudo-Reaktionsordnungen tatsächlich korrekt sind. Dann bedeutet das, dass der Mechanismus für die Bildung von i–Butanol abhängig von der Reaktionstemperatur ist. Andererseits kann ebenfalls angenommen werden, dass die ermittelten Pseudo-Reaktionsordnungen nicht korrekt sind, sondern für jede Reaktionstemperatur identisch sind.

Um diese Hypothese zu testen wurden die zwei Extrema der Reaktionsordnungen für alle Reaktionstemperaturen festgesetzt. Dieses Ergebnis ist in Abb. D.18 für n=1 und n=0.58 dargestellt und in Tabelle 11.9 tabelliert. Wie in Tabelle 11.9 deutlich wird, werden für

Tabelle 11.9. Ermittelte Akivierungsenergien für feste Reaktionsordnungen

n	A 1/h	Ea kJ/mol
0.58	$(9.34 \pm 1.98) \cdot 10^{11}$	107.13 ± 2.31
1	$(1.55 \pm 2.38) \cdot 10^{11}$	109.69 ± 3.07

beide Fälle der festgesetzten Reaktionsordnung von n=1 und n=0.58 jeweils sehr ähnliche Aktivierungsenergien erhalten, die sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Im Fall der Präexponentiellen Faktoren A wird jedoch A um einen Faktor 6.02 größer, wenn die Reaktionsordnung von n=1 auf n=0.58 festgelegt wird. Damit kann die Aktivierungsenergie auch bei ungenauer bekannter Reaktionsordnung mit $109 \pm 3\,\mathrm{kJ/mol}$ angegeben werden.

Als dritte Möglichkeit kann die Aktivierungsenergie, analog zum bereits untersuchten Pt/C-Katalysator, ermittelt werden. Wie bereits in Abschnitt 10.4.1 dargestellt, werden $\ln(A)$ und $n \cdot \ln(c_0(\mathrm{EtOH}))$ zu einer Konstante C zusammengefasst und die Aktivierungsenergie mit Gleichung (11.15) berechnet.

$$\ln(v_0) = C - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{11.15}$$

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 11.10 aufgelistet. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen in der gleichen Größenordnung wie die zuvor ermittelte Aktivierungsenergie für festgesetzte Reaktionsordnungen. Lediglich die Aktivierungsenergie bei einer Startkonzentration von 100 mmol/L Ethanol fällt mit $76.17 \pm 14.03\,\mathrm{kJ/mol}$ deutlich niedriger aus.

Tabelle 11.10. Ermittelte Aktivierungsenergien für verschiedene Anfangskonzentrationen von Ethanol. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

c_0(EtOH) mmol/L	C	E_a kJ/mol
600	34.16 ± 1.67	117.85 ± 5.89
500	31.95 ± 3.00	110.66 ± 10.60
400	32.44 ± 0.52	112.40 ± 1.84
100	21.25 ± 3.85	76.17 ± 14.03

11.2.3. Bestimmung der Metalloberfläche nach der Reaktion

Wie bereits für den Pt/C Katalysator in Abschnitt 10.4.3 wurde der Katalysator mittels mikroskopischer Methoden untersucht und mit den Charakteristika des unbenutzten Katalysators aus Abschnitt 11.1.2 verglichen. In Abb. 11.18 sind die TEM–Messungen des frischen Katalysators und des gebrauchten Katalysators nach einem Versuchslauf bei 120 °C und 180 °C nebeneinander dargestellt.

Die ersten beiden Spalten sind HAADF-TEM Aufnahmen, die in der dritten Spalte mit EDX–Messungen ergänzt werden. In den Kontrastaufnahmen der ersten Reihe (a) handelt es sich um den frischen $Ni_{99}Pt_1$/C–Katalysator. Die Partikel sind statistisch verteilt und weisen nur geringfügige Agglomeration auf. Die Probe weist hauptsächlich ca. 6 nm große Partikel auf, die getrennt voneinander vorliegen. In der zweiten Reihe (b) sind von links nach rechts (Bild 1 bis 4) ein Übersichtsbild, die Vergrößerung mit entsprechendem EDX–Mapping und ein HR–HAADF–TEM des gebrauchten Katalysators dargestellt, der in der C-Methylierung bei 180 °C für 4 h Reaktionsdauer eingesetzt wurde. Im Übersichtsbild (b, Bild 1) zeigt sich, dass die Partikel ebenfalls statistisch Verteilt sind. In Bild 2 wird deutlich,

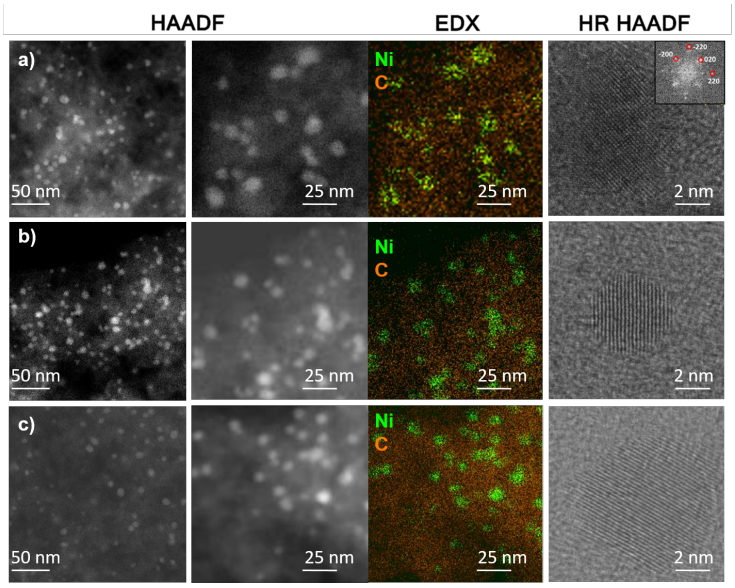


Abbildung 11.18. HAADF-STEM und EDX-Messungen von: (a) frischem $Ni_{99}Pt_1/C$-Katalysator (oberer Teil) ; (b) $Ni_{99}Pt_1/C$-Katalysator nach 4 h Reaktionsdauer bei 180 °C (mittlerer Teil); und (c) $Ni_{99}Pt_1/C$-Katalysator nach 24 h Reaktionsdauer bei 150 °C (unterer Teil). Nickel ist in den EDX-Karten in Grün und der C-Träger in Orange dargestellt. Platin konnte nicht detektiert werden und wurde daher nicht im EDX dargestellt. HR-HAADF-STEM-Bilder zeigen eine Nahaufnahme von Nanopartikeln mit Fast-Fourier-Transform (FFT)-Mustern wo möglich. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

dass die Partikel eine ähnliche Größe aufweisen, wie beim frischen Katalysator. Die HR–HAADF–Aufnahme zeigt einen kristallinen Partikel mit einem Gitterebenenabstand von 0.2 nm. Es konnten keine FFT–Aufnahmen erhalten werden. In Zeile (c) sind die Bilder des gebrauchten Katalysators dargestellt, der in der C-Methylierung bei 150 °C für 24 h Reaktionsdauer eingesetzt wurde. Bild 1 zeigt ebenfalls Partikel, die keinen Unterschied zu den Vergleichsbildern der Zeilen (a) und (b) aufweisen. In allen EDX–Messungen wurden die Nickelpartikel in grün und der Kohlenstoffträger in orange dargestellt. Platin konnte weder beim frischen, noch bei den gebrauchten Katalysatoren, anders als in ICP–OES Messungen, mittels EDX nachgewiesen werden. Diese Tatsache wird durch eine homogene Verteilung der Platinatome im Katalysatormaterial erklärt. Die Abwesenheit der Platinsignale bei den gebrauchten Katalysatoren spricht dafür, dass auch während der Reaktion keine Phasentrennung zwischen Nickel und Platin stattfindet.

Abb. 11.19 stellt Partikelgrößenverteilungen der Katalysatormaterialien als Box–Plot dar. Hierbei wird deutlich, dass die Partikelgrößenverteilung des unbenutzten Katalysators im Bereich von 2.34 bis 12.04 nm liegt. Das zweite und dritte Quartil erstreckt sich von 5.28 bis 7.55 nm. Der Median der Partikelgröße liegt bei 6.43 nm (N=375). Bei dem Katalysator, der in der Reaktion bei 180 °C eingesetzt wurde, erstrecken sich die Extremwerte der Partikelgrößen

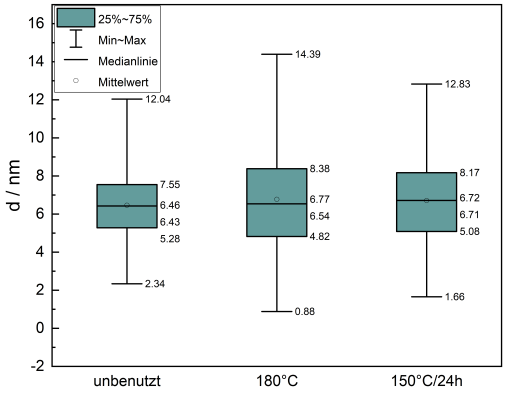


Abbildung 11.19. Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für den Pt/C Katalysator vor und nach der Reaktion. In der Box ist das zweite und dritte Quartil und der Median angegeben. Der Mittelwert wird durch ein Kästchen dargestellt. Die Wisker stellen die Extrema der Partikelgrößen dar. Reaktionsbedingungen: $m_{Katalysator}$=250 mg, V_R=70 mL, c_{EtOH}=600 mol/dm^3. Stichprobengröße N_{frisch}=375, $N_{180°C}$ = 844, $N_{180°C/24h}$ = 677. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

von 0.88 bis 14.39 nm. Das zweite und dritte Quartil liegt weiter auseinander als bei dem frischen Katalysator und erstreckt sich von 4.82 bis 8.38 nm. Der Median ist im Vergleich zum frischen Katalysator mit 6.54 nm (N=844) nur geringfügig erhöht. Die Streuung der Partikelgrößen des Katalysators, der in der Reaktion bei 150 °C für 24 h eingesetzt wurde, erstreckt sich für die maximale Partikelgröße bis 1.66 bis 12.83 nm. Die Quartile liegen nun jedoch in einem Bereich von 5.08 bis 8.17 nm mit einem Median von 6.71 nm (N=677).

Aus den nahezu symmetrischen Box-Plots lässt sich kein Trend erkennen, der vermuten lässt, dass die Partikelgrößen mit der Reaktionstemperatur oder -dauer ansteigt. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde der *Kruskal-Wallis*–Test durchgeführt um diese Hypothese zu untersuchen. Die ermittelten p–Werte sind in Tabelle 11.11 aufgelistet. Der p–Wert beschreibt hier mit welcher Wahrscheinlichkeit die Stichproben aus der gleichen Probe stammen können (Nullhypothese). Mit dem typischen Level von p=0.05 muss davon ausgegangen werden, dass es sich zwischen dem frischen und dem bei 180 °C eingesetzten Katalysator um keinen statistisch signifikanten Zuwachs der Partikelgrößen handelt (p=0.781 85). Es kann daher kein Unterschied zum frischen Katalysator festgestellt werden. Das Niveau des Katalysators bei 150 °C und 24 h Reaktionsdauer gegenüber dem frischen Katalysator liegt bei p=0.069 78. Ein Verwerfen der Nullhypothese wäre mit einer Wahrscheinlichkeit von 6.98 % falsch. Die Zunahme des Medians des Katalysators bei 150 °C und 24 h Reaktionsdauer gegenüber dem frischen Katalysator um 0.18 nm kann daher mit leicht erhöhtem Risiko angenommen werden, ist jedoch unter dem Signifikanzniveau von p=0.05 gerade noch nicht

Tabelle 11.11. Ergebnisse des mittels *OriginPro*™2019 Kruskal-Wallis Tests für die Signifikanz der Unterschiedlichkeit der Stichproben des $Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysators. Anzahl der Freiheitsgrade=335

Katalysator	frisch	180 °C/4 h	150 °C/24 h
frisch	–	χ^2=314.61 p=0.781 85	χ^2=374 p=0.069 78
180 °C/4 h	χ^2=314.61 p=0.781 85	–	χ^2=333.35 p=0.515 14
150 °C/24 h	χ^2=374 p=0.069 78	χ^2=333.35 p=0.515 14	–

signifikant. Bei dem Vergleich der benutzten Katalysatoren bei 180 °C und 150 °C ergibt sich ein p=0.515 14. Der Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren ist wiederum nicht signifikant unterschiedlich.

11.2.4. Einfluss der Synthesemethode auf die katalytische Aktivität

Um den Einfluss der Synthesemethode zu bestimmen, wurde der $Ni_{99}Pt$–Katalysator mit unterschiedlichen Methoden hergestellt und die katalytische Aktivität dieser Materialien untersucht. In Tabelle 11.12 sind diese Katalysatoren mit ihren Produktselektivitäten und –ausbeuten dargestellt.

Tabelle 11.12. Tabellarische Auflistung der Ausbeuten und Selektivitäten der Hauptprodukte aus den katalytischen Experimenten für die $Ni_{99}Pt_1$–Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{EtOH} =1600 mmol/L, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L, T =150 °C. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Nr	Material	X_{EtOH}	Selektivität (Ausbeute) in %			
		%	1-Propanol	*i*-Butanol	1-Butanol	2-Methyl-butan-1-ol
1	Ni/C	0.07	23.57 (0.02)	–	18.90 (0.01)	–
2	$Ni_{99}Pt_{1calc}/C^a$	0.60	4.37 (0.03)	52.95 (0.32)	5.90 (0.04)	21.74 (0.13)
3	$Ni_{99}Pt_{1red}/C^b$	0.82	13.82 (0.03)	75.23 (0.60)	–	16.36 (0.16)
4	$Ni_{99}Pt_1@C^c$	1.29	1.89 (0.02)	85.88 (1.10)	–	11.12 (0.14)

[a] 2-Ethylbutan-1-ol: S=15.03 %, Y=0.09 %
[b] Aceton: S=13.19 %, Y=0.03 %
[c] Aceton: S=7.65 %, Y=0.03 %

Die Einträge 1 und 2 sind identisch mit den in Tabelle 11.6 dargestellten Ergebnissen. Die Versuche 1–3 beziehen sich auf die Katalysatormaterialien, die mittels Imprägnierung hergestellt wurden. Versuchnr. 1 stellt den Vergleichsfall für die Aktivität des Reinmetalls dar. Versuch Nr. 3 hingegen zeigt die Ergebnisse des Katalysatormaterials aus Eintrag Nr.2,

welches zu der Calcinierung in N_2 bei 500 °C zusätzlich einer anschließenden Reduktion in 2 vol% H_2 in N_2 bei 250 °C für 1 h unterzogen wurde. Die Ausbeute an *i*-Butanol steigert sich von Versuch Nr. 2 ($c_{i-ButOH} = 5.12$ mmol/L) zu Versuch Nr. 3 auf 9.62 mmol/L. Der Umsatz an Ethanol wird um 0.22 % auf 0.82 % bei ansonsten gleichen Reaktions- und Herstellungsbedingungen gesteigert. Im Vergleich zu Tabelleneintrag 2 wird Aceton mit einer Selektivität von 13.19 % gefunden. 1-Propanol als wichtiges Edukt für *i*-Butanol wird mit einer Selektivität von 13.82 % (Y=0.03 %) gebildet. Eintrag Nr. 4 in der Tabelle zeigt die Ergebnisse für den $Ni_{99}Pt_1$@C Katalysator. Dieser wurde durch die Fällung von Nickel auf Aktivkohle hergestellt. Hierfür wurde $Ni(NO_3)_3$ als Präkursor in deionisiertem Wasser aufgelöst und mit 0.1 mol/L als $Ni(OH)_3$ gefällt. Das Produkt wurde nach 1 h Alterung bei Raumtemperatur unter rühren, abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Material mit einer wässrigen Lösung des Platinpräkursors imprägniert, wiederum getrocknet, calciniert bei 500 °C für 4 h im Stickstoffstrom und anschließend bei 250 °C in einer wasserstoffhaltigen Stickstoffatmosphäre für 1 h reduziert. Das resultierende Katalysatormaterial erzeugt nach 4 h Reaktionszeit mit 17.67 mmol/L nahezu die doppelte Konzentration an *i*-Butanol als der vollständig durch Imprägnierung hergestellte, reduzierte Katalysator. Der gesteigerte Ethanolumsatz von 1.29 % setzt sich mit einer Selektivität von 1.11 % (Y=0.01 %) aus Aceton, 1.89 % (Y=0.02 %)) 1-Propanol und 11.12 % (Y=0.14 %) 2-Methylbutan-1-ol zusammen. *i*-Butanol stellt mit einer Selektivität von 85.88 % (Y=1.10 %) das Hauptprodukt dar.

Die Synthese des Katalysators über die Fällung von Nickel als Nickelhydroxid mit nachfolgender Imprägnierung mit Platinpräkursor, führt zu einer reduzierten Selektivität für Aceton und weist damit auf eine reduzierte Fragmentierung vorher gebildeter höherer Alkohole hin. Das macht sich auch durch den um 0.1 bar reduzierten Innendruck des Autoklaven über die Reaktionsdauer bemerkbar.

Die im Vergleich zum $Ni_{99}Pt_{1red}$/C niedrigere Selektivität für 1-Propanol, bei gleichzeitig höherer Endkonzentration *i*-Butanol, ist ein positives Zeichen, da die Bildung und Methylierung von 1-Propanol mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit stattfindet. Dies führt zu einer höheren Selektivität für *i*-Butanol. Eine gesteigerte Dehydrierungsrate von Ethanol am $Ni_{99}Pt_1$@C-Katalysator mit der gleichen Methylierungssrate wie beim $Ni_{99}Pt_{1red}$/C-Katalysator würde zu höheren Acetaldehydkonzentrationen führen. In Folge dessen würde durch die Kondensationsreaktion und Hydrierung ebenfalls die Konzentration an 1-Butanol und dem daraus resultierenden Methylierungsprodukt 2-Methylbutan-1-ol steigen. Da 2-Methylbutan-1-ol ebenfalls durch die Kondensation und Rehydrierung von Acetaldehyd und Propanal gebildet werden kann, beweist die geringere Konzentration an 2-Methylbutan-1-ol am Fällungskatalysator die Hypothese, dass die Methylierungsreaktion durch die Fällungssynthese am Katalysator schneller abläuft.

11.2.5. Zusammenfassung

Um die Abhängigkeiten von Temperatur und Konzentration auf die Reaktion am NiPt/C Katalysator zu untersuchen, wurden Experimente im Temperaturbereich von 120 bis 180 °C und einem Startkonzentrationsbereich von 100 bis 600 mmol/L für Ethanol durchgeführt. Die Reaktion zeigt einen starken Temperatureinfluss ab 150 °C. Unterhalb dieser Temperatur wird kaum i–Butanol gebildet, während oberhalb eine Steigerung der Reaktionstemperatur

um 15 K von 150 °C auf 165 °C die Ausbeute an i–Butanol um das 3.6fache erhöht. Dabei hat die Reaktionstemperatur einen größeren Effekt auf die erzielte Endkonzentration von i–Butanol als die Steigerung des Ethanolgehalts. Aus dem Reaktionsverlauf sind keine Deaktivierungserscheinungen des Katalysators erkennbar. Dies gilt für alle untersuchten Temperatur und Konzentrationsbereiche. Ein maximaler Ethanolumsatz wird bei 180 °C mit 12 %, bei einer Ethanolkonzentration von 400 mmol/L erreicht. Ab 145 °C wird eine i–Butanol Selektivität im Bereich von 90 bis 100 % erreicht. Um in einem weiten Ethanol-zu-Methanol Mischungsverhältnis möglichst hohe Selektivitäten zu i–Butanol zu erreichen, sollte zwischen 160 bis 170 °C gearbeitet werden. Die STY wird von Temperatur und anfänglicher Ethanolkonzentration stärker beeinflusst als Ausbeute, Umsatz und Selektivität. Daher sollte für eine maximale STY bei hohen Temperaturen und möglichst hohen Ethanolkonzentrationen gearbeitet werden, die noch die gewünschte Produktselektivität erlaubt.

Die Isoliermethode und die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden angewendet, um die kinetischen Parameter der Reaktion zu ermitteln. Es wurde eine Lösung aus Methanol als Lösungsmittel und Ethanol als Reaktand hergestellt und deren Konzentrationsverhältnis verändert. Aufgrund des hohen Methanolüberschusses, wird die Methanol als konstant betrachtet. Durch die Durchführung der Experimente konnten vier Geschwindigkeitsgesetze erhalten werden. Die Reaktionsordnungen variieren dabei stark und nähern sich dem Wert 1 für höhere Temperaturen. Die aus den Geschwindigkeitsgesetzen berechnete Konzentration an i–Butanol zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten. Für eine Temperatur von 120 °C wurde jedoch ein reziproker Zusammenhang mit der Ethanolkonzentration vorhergesagt, während für Temperaturen im Bereich von 150 bis 180 °C ein direkt proportionaler Zusammenhang von der Ethanolkonzentration zu Reaktionsbeginn ermittelt wurde. Die berechnete Aktivierungsenergie aus verschiedenen Methoden ist nur geringfügig abhängig von den minimalen und maximalen ermittelten Pseudo-Reaktionsordnungen n=0.58 bis 1 (±6 kJ/mol). Ohne explizite Berechnung der Pseudo-Reaktionsordnungen liegt die ermittelte Aktivierungsenergie im Bereich von 110 bis 117 kJ/mol. Die für 100 mmol/L berechnete Aktivierungsenergie wurde jedoch nicht berücksichtigt, da diese stark von den anderen Ergebnissen abweicht.

TEM und EDX–Messung des frischen und gebrauchten Katalysators zeigen, dass der frische Katalysator statistisch verteilte Partikel ohne deutliche Agglomeration aufweist. Hauptsächlich werden Partikel mit einer Größe von etwa 6 nm gefunden. Der gebrauchte Katalysator nach 4 h Reaktionsdauer bei 180 °C weist ebenfalls statistisch verteilte Partikel mit einer ähnlichen Größe auf. Die HR-HAADF-STEM-Aufnahmen zeigen kristalline Partikel mit einem Gitterebenenabstand von 0.2 nm. Der gebrauchte Katalysator nach 24 h Reaktionsdauer bei 150 °C zeigt Partikel, die keine Unterschiede zu den Vergleichsbildern aufweisen, was durch den *Kruskal–Wallis*–Test gezeigt wird.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Syntheseprozedur die katalytischen Eigenschaften des $Ni_{99}Pt_1$-Katalysators positiv beeinflusst. Durch die Herstellung des Katalysators über eine Fällung von Ni mit NaOH als Nickelhydroxid und anschließende Imprägnierung mit dem Platinprecursor, wurde ein Katalysator erhalten, der sich durch eine höhere Bildungsrate von i-Butanol und eine höhere Selektivität zu i-Butanol auszeichnet. Diese Syntheseprozedur wird daher im Folgenden verwendet um die Einflüsse der NiPt-Verhältnisse und der Metallbeladung auf die katalytische Aktivität weiter zu Untersuchen. Zur klaren Abtrennung gegenüber den Imprägnierkatalysatoren (z.B. $Ni_{99}Pt_1/C$) wird daher im Folgenden das @-Zeichen verwendet

um deutlich zu machen, dass Nickel mittels Fällung auf dem Kohleträger aufgebracht wurde ($Ni_{99}Pt_1$@C).

11.3. Der Einfluss des NiPt Verhältnisses und der Beladung auf die katalytische Aktivität

In diesem Kapitel, das bereits vorab publiziert wurde [180], wird der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses von Nickel zu Platin und der Beladung des Katalysators (w(Metall) in %) untersucht. Dazu wurden 14 Fällungskatalysatoren hergestellt und in vier Gruppen eingeteilt, welche die gewünschten Stoffmengenverhältnisse Ni:Pt darstellen. Die Verhältnisse $\frac{x_{\mathrm{Ni}}}{x_{\mathrm{Pt}}}$ von 99, 19, 9 und 4 wurden durch die Stoffmengenverhältnisse der Metalle in den jeweiligen Metallsalzlösungen eingestellt. Aus diesen Lösungen wurden die Metalle mittels NaOH als Hydroxokomplexe entsprechend Abschnitt 6.2 auf die Aktivkohle gefällt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Beladung wurden innerhalb jeder Gruppe Beladungen von 5 %, 10 %, 20 % und 30 % (bzw. nur 10 %, 20 % und 30 % in einigen Fällen) angestrebt. Zunächst werden die Katalysatoren in Abschnitt 11.3.1 mittels ICP-OES, XRD und H_2-Chemisorption charakterisiert.

Die katalytischen Experimente mit diesen Katalysatoren und eine Diskussion über den Einfluss der Katalysatorzusammensetzung auf die katalytische Aktivität werden in Abschnitt 11.3.2 detailliert dargestellt und in Abschnitt 11.3.3 zusammengeführt.

11.3.1. Charakterisierung der Katalysatoren

In Tabelle 11.13 sind die vier Gruppen mit ihren angestrebten Zusammensetzungen und den mittels ICP-OES ermittelten Zusammensetzungen angegeben. Die ICP-OES Messungen zeigen, dass die angestrebten Verhältnisse von Nickel und Platin insbesondere für die Gruppen I und II mit geringen Abweichungen erreicht wurden. So zeigt beispielsweise Gruppe I bei der 5 % $Ni_{99}Pt_1$@C-Probe eine Nickelkonzentration von 99.55 %. Ebenso ist bei der 10 % $Ni_{99}Pt_1$@C-Probe die Nickelkonzentration mit 99.43 % nahe am Zielwert. Der 30 % $Ni_{99}Pt_1$@C-Katalysator weicht dagegen stark von der vorgesehenen Beladung ab.

Die Abweichungen der Metallbeladung wurde untersucht, indem in den einzelnen Herstellschritten des Katalysatormaterials der Metallverlust für Nickel ermittelt wurde. Hierfür wurden Aliqoute der Fällungslösungen, Filtrate und Waschlösungen mittels ICP-OES analysiert und so der Nickelverlust in den einzelnen Versuchsschritten quantifiziert. In Abschnitt 6.2.1 wird deutlich gezeigt, dass maximal 7 % der Masse an Nickel in Filtrations- und Waschschritten verloren geht. Da bei der Fällung ein Teil an Nickel gelöst bleibt und beim Waschen des Filterkuchens ein Teil des Nickelhydroxids wieder in Lösung geht, ist dadurch eine etwas geringere Beladung zu erwarten. Die Beladung sollte demzufolge in der Nähe von 9.7 % liegen. Größere Abweichungen können nicht erklärt werden. Insbesondere in Gruppe II, beispielsweise bei der 20 % $Ni_{95}Pt_5$@C-Probe, liegt die Gesamtbeladung mit Metall bei 12.7 % anstatt bei 20 %. Auffällig sind auch die Abweichungen bei den Platinwerten, insbesondere in Gruppe IV, wo die Konzentrationen deutlich unter dem angestrebten Ziel von 20 % liegen, wie etwa bei der 30 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C-Probe mit einer Platinkonzentration von nur 13.37 %. Dies kann nur zu einem geringen Anteil auf Ungenauigkeit bei der Einwaage und dem Überführen der Imprägnierlösung zurückgeführt werden, da hier auf eine quantitative Arbeitsweise geachtet wurde. Die Imprägnierlösung wird vollständig auf dem vorgetrockneten Katalysatormaterial

Tabelle 11.13. Ergebnisse der ICP-OES–Analyse für die Fällungskatalysatoren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen Ni:Pt und Beladungen. Die Bezeichnung stellt die angestrebten Beladungen und Ni:Pt Stoffmengenverhältnisse dar. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Gruppe	Nr.	Bezeichnung	Zusammensetzung aus ICP-OES			$\frac{x_{Ni}}{x_{Pt}}$
			w(Metall) %	x(Ni) %	x(Pt) %	
I	1	5% $Ni_{99}Pt_1$@C	3.63	99.55	0.45	220
	2	10% $Ni_{99}Pt_1$@C	8.46	99.43	0.57	176
	3	20% $Ni_{99}Pt_1$@C	18.77	99.39	0.61	164
	4	30% $Ni_{99}Pt_1$@C	7.64	98.48	1.52	65
II	5	5% $Ni_{95}Pt_5$@C	3.27	97.75	2.25	43
	6	10% $Ni_{95}Pt_5$@C	6.01	96.13	3.87	25
	7	20% $Ni_{95}Pt_5$@C	12.70	94.85	5.15	18
	8	30% $Ni_{95}Pt_5$@C	24.30	95.91	4.09	23
III	9	10% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	7.37	95.14	4.86	20
	10	20% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	14.46	94.46	5.54	17
	11	30% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	19.52	92.97	7.03	13
IV	12	10% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	6.18	88.61	11.39	8
	13	20% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	12.96	89.77	10.23	9
	14	30% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	21.94	86.63	13.37	6

aufgetragen, sodass der Platinprecursor $Pt(NH_4)_4(NO_3)_2$ auf die abfiltrierte Menge des Nickelhydroxid beladenen Katalysatorvorläufers imprägniert und im Rohrofen durch Calcinierung bei 500 °C zersetzt wird. Verluste können demnach nur durch den Calcinierprozess auftreten, wobei der Mechanismus dafür nicht bekannt ist.

In den Abb. 11.20, Abb. 11.21, Abb. 11.22 und Abb. 11.23 sind die Diffraktogramme der calcinierten und reduzierten Katalysatoren mit unterschiedlichen Beladungen von Metall $w(Metall)$ und Stoffmengenverhältnissen $x(Ni : Pt)$ der Aktivmetalle Nickel und Platin dargestellt. In Abb. 11.20 sind die Diffraktogramme für die Katalysatoren der I Gruppe aufgetragen. Bei 44°, 51° und 76° treten die Reflexe für elementares Nickel auf. Bei 43.16° ist ein schwacher Reflex für eine kubische Nickel(II)oxid Phase zu erkennen. Für den 30 % $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator wird ein stark abweichendes Diffraktogram erhalten. Die breiten Reflexe konnten der Phase Theophrastit zugeordnet und damit als Nickel(II)hydroxid identifiziert werden. Die *Rietveld*–Analyse ergibt hier eine reine Phase für das Nickelhydroxid mit isotropen kristallinen Domänen. Es liegen hier plättchenförmige Kristalle mit 60.6 nm x 60.6 nm x 3.425 nm in den Richtungen (1,0,0);(0,1,0);(0,0,1) vor. Die Calcinierung des 30 % $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysators war unvollständig. Für die anderen Katalysatormaterialien dieser Gruppe zeigt sich, dass die Reflexintensitäten für die Reflexe mit zunehmender Beladung ansteigen. Dabei wird die Signalintensität, aber nicht die Halbwertsbreite oder die Position der Reflexe verändert. Diese qualitative Beobachtung deckt sich mit der quantitativen Bemessung der Kristallitgrößen, die aus der Phasenanalyse erhalten werden (siehe hierzu Tabelle 11.14). Für diese drei Katalysatoren dieser Gruppe, werden lediglich eine Nickelplatin-Phase sowie

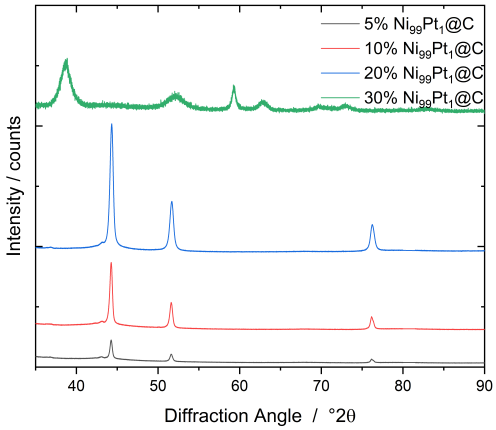


Abbildung 11.20. Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen. Messbedingungen:$K_\alpha(Cu)$, $\lambda = 1.5419\,Å$, Schrittweite=0.02 deg/s. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

eine Nickeloxidphase gefittet. Aufgrund der geringen Signalintensität ist der Phasenanteil der NiO–Phase jedoch nur mit großer Unsicherheit anzugeben und nicht aufgeführt, da er unter einem Prozent Massenanteil des kristallinen Anteils liegt. Die Kristallitgrößen für die NiPt–Phase liegen im Bereich von 21 bis 34 nm, wobei die größten kristallinen Domänen mit 33.88 nm für den 5 % $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator gefunden werden und die Größe dieser Domänen mit steigender Beladung abnimmt. Da die NiO–Phase lediglich sehr geringe Signalintensitäten aufweist, ist die resultierende Kristallitgröße nicht zuverlässig feststellbar, da sie stark mit dem Phasenanteil korreliert. Die Reflexe für eine Pt-Phase bei den Positionen 39.79°, 46.28°, 67.53°, 81.34° und 85.80° treten nicht auf [209].

In Abb. 11.21 sind die Diffraktogramme für die Katalysatoren der II Gruppe aufgetragen. Die sich ergebenden Diffraktogramme unterscheiden sich nicht wesentlich von den bereits beschriebenen Diffraktogrammen der Gruppe I. Insbesondere bei den Beladungen von 5 bis 20 % sind nun bei 37.11 deg und 43.26 deg die Reflexe der NiO–Phase deutlich sichtbar. Aus der *Rietveld*–Analyse ergibt sich jedoch, dass der Phasenanteil unter einem Gewichtsprozent liegt. Die Kristallitgrößen für die Nickeloxidphase liegen im Bereich von 17 bis 26 nm. Für den Katalysator mit der höchsten Metallbeladung wurde kein Nickeloxid gefunden. Der Phasenanteil für die NiPt–Phase liegt bei allen vier Katalysatoren bei nahezu 100 % und deren Kristallitgröße ist eng um 26 nm verteilt. Reflexe für die Platinphase bei den Positionen 39.79°, 46.28°, 67.53°, 81.34° und 85.80° konnte nicht gefunden werden. Mittels *Rietveld*-Verfeinerung ergibt sich eine Pt-Phase zu einem Massenanteil von ca. einem Prozent des kristallinen Materials. Diese Ergebnisse sind aufgrund des geringen Anteils und des amorphen Untergrunds in der Messung jedoch unsicher. Interessanterweise ergibt sich die Zusammensetzung der NiPt–Phase für alle Katalysatoren der Gruppe zu 100 % Nickel. Im Vergleich von Abb. 11.21

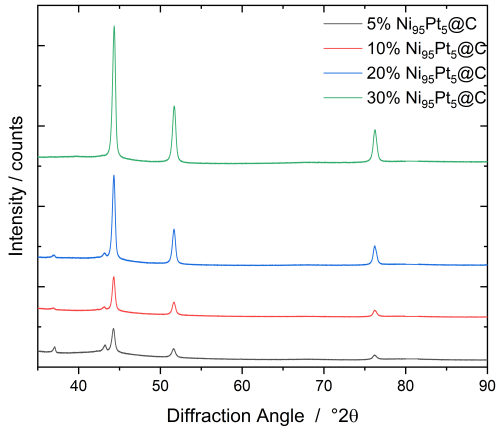


Abbildung 11.21. Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{95}Pt_5$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen. Messbedingungen:$K_\alpha(Cu)$, $\lambda = 1.5419\,Å$, Schrittweite=0.02 deg/s. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

zu Abb. 11.20 weist der Katalysator mit angestrebten 30 % Beladung nun ebenfalls lediglich die Nickel-Reflexe auf. Die Theophrasit-Phase wurde vollständig in Nickeloxid umgewandelt, das in der nachfolgenden Reduktion mit Wasserstoff zu Nickel umgesetzt wurde.

In Abb. 11.22 sind die Diffraktogramme für die Katalysatoren der III Gruppe aufgetragen. Wie bereits zuvor in den Gruppen I bis II ist auch bei diesen Katalysatoren die Nickelplatin–Phase an den gleichen Positionen zu erkennen. Bei dem Katalysator mit 20 % Beladung treten die Reflexe für die Nickeloxid–Phase stärker auf als zuvor. Zusätzlich ist wieder beim Katalysator mit 20 % Beladung die Theophrastit–Phase die Hauptphase. Hier treten nun aber an den Positionen 37.37°, 43.66°, 64.06° und 77.23° die Reflexe einer nicht genauer bestimmten Nickeloxid–Phase auf. Die Reflexe sind untypisch, da sie von geringer Intensität sind und dennoch scharf und symmetrisch sind. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass sie von der Messung selbst durch Fehlstreuung hervorgerufen werden. Wie bereits zuvor ist auch bei diesen Katalysatoren keine reine Platinphase erkennbar. Die Kristallitgrößen für die Nickelplatinphase liegen bei 23.78 nm und 25.90 nm mit einem Phasenanteil nahe 100 %.

In Abb. 11.23 sind die Diffraktogramme für die Katalysatoren der IV Gruppe aufgetragen. Auch hier treten die Reflexe für die NiPt–Phase auf und die der Nickeloxidphase bzw. des Theophrastites für das Katalysatormaterial mit 30 % Beladung. Beim 20 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C–Katalysator ist erstmals eine Platinphase mit einem Anteil von 1.96 % nachweisbar. Die Platinreflexe treten bei den Positionen 39.78°, 46.26°, 67.52° und 81.44° auf. Der Anteil an Platin in der*Rietveld*–Analyse setzt sich aus der Menge Platin in der Nickelplatin–Phase und der Platin–Phase zusammen. Da für die Nickelplatin–Phase ein Anteil von 100 % Nickel berechnet wird, liegt der Stoffmengenanteil an Platin weit unter den angestrebten 20 %.

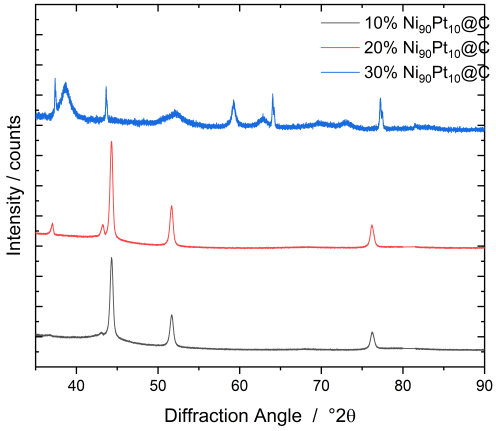


Abbildung 11.22. Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{90}Pt_{10}$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen. Messbedingungen:$K_\alpha(Cu)$, $\lambda = 1.5419\,Å$, Schrittweite=0.02 deg/s. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

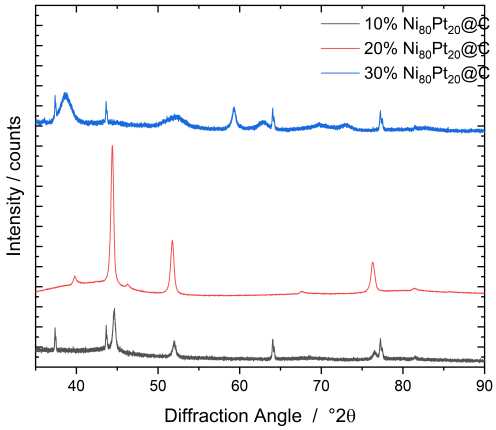


Abbildung 11.23. Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{80}Pt_{20}$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen. Messbedingungen:$K_\alpha(Cu)$, $\lambda = 1.5419\,Å$, Schrittweite=0.02 deg/s. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Tabelle 11.14. Ergebnisse der *Rietveld*–Analyse für die Fällungskatalysatoren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen Ni:Pt und Beladungen. Phasentanteile mit weniger als einem halben Prozent wurden nicht aufgelistet. $w(Phase)$ bezieht sich auf den Massenanteil des kristallinen Materials. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Nr.	w(NiPt) %	d(NiPt) nm	w(Pt) %	d(Pt) nm	w(NiO) %	d(NiO) nm
1	95.00 ± 0.33	33.88 ± 0.13	–	–	–	–
2	100.0 ± 7.1	30.53 ± 0.10	–	–	–	–
3	99.23 ± 0.13	21.35 ± 0.07	–	–	–	–
4	–	–	–	–	–	–
5	99.00 ± 0.25	26.7 ± 1.0	–	–	1.00 ± 0.25	26.25 ± 0.48
6	98.5 ± 6.4	23.88 ± 0.42	–	–	1.5 ± 6.4	29.42 ± 0.61
7	98.2 ± 1.1	26.93 ± 0.07	1.3	3.98	0.5 ± 1.1	16.64 ± 0.42
8	98.96 ± 0.03	25.48 ± 0.05	1.04 ± 0.03	3.97	–	–
9	98.78	23.78 ± 0.07	–	–	1.21 ± 0.01	39.7 ± 5.7
10	99.30 ± 0.40	25.90 ± 0.09	–	–	–	–
11	–	–	–	–	–	–
12	98.06 ± 0.87	19.32	–	–	10.17 ± 0.87	134 ± 10
13	92.6 ± 0.4	30.79	1.96 ± 0.06	31.83	5.4 ± 0.4	125 ± 10
14	–	–	–	–	–	–

Zusammenfassend lässt sich damit festhalten, dass die Kristallitgrößen der Nickelpartikel für alle Katalysatoren unabhängig von ihrer Beladung oder chemischen Zusammensetzung in einem Bereich von 19 bis 34 nm liegen. Die geringste Kristallitgröße wird für den 10 wt% $Ni_{80}Pt_{20}$@C–Katalysator mit 19.32 nm gefunden. In der Gruppe der $Ni_{95}Pt_5$@C–Katalysatoren liegt die Kristallitgröße unabhängig von der Beladung bei circa 26 nm.

Es war davon auszugehen, dass die Beladung der Katalysatoren die Kristallitgröße in dem Maß beeinflusst, dass die steigende Beladung zu größeren Metallpartikeln und damit auch zu größeren Kristalldomänen führt. Dieser Einfluss konnte aus den ermittelten Messdaten nicht gezeigt werden. Die Kristallgröße scheint durch die Beladung und die chemische Zusammensetzung in diesem Fall nicht direkt beeinflusst werden. Aus den Katalysatoren der Gruppe I ist eher der gegenteilige Trend abzulesen. Hier nimmt mit steigender Beladung die Kristallgröße ab. Die Präparationsmethode führt unabhängig von der Beladung und der chemischen Zusammensetzung zu einem nahezu quantitativ reduzierten Katalysator mit geringem Anteil oxidischen Nickels. Bei keinem Katalysatormaterial sind große Anteile des Platins als differenzierte Platinphase anzutreffen, was darauf hindeutet, dass in allen Fällen eine Nickelplatin–Legierung erzeugt wird, die unter den verwendeten Bedingungen nicht segregiert.

Um die katalytisch aktive Oberfläche zu untersuchen, wurden Chemisorptionsexperimente mit allen Katalysatoren durchgeführt. Hierfür wurde im TPDRO 1100 der Katalysatorprecursor den Calcinierungs- und Reduktionsbedingungen unterworfen und nach einer Spülphase mit Argon bei 35 °C physisorbierter Wasserstoff desorbiert. Anschließend wurden bei 35 °C 20 Pulse

von reinem Wasserstoff auf die Katalysatoren gepulst und die adsorbierte Menge Wasserstoff berechnet. Direkt anschließend wird eine TPD durchgeführt, um die Menge des desorbierten Wasserstoffs zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 11.15 aufgelistet und in Abb. 11.24 als Funktion der Beladung und des Stoffmengenanteils von Platin aufgetragen.

Tabelle 11.15. Ergebnisse der Adsorptions- und Desorptionsmessungen von Wasserstoff für die Fällungskatalysatoren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen Ni:Pt und Beladungen. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Gruppe	Nr.	Bezeichnung	$n_{H_2}(Adsorption)$ µmol/g	$n_{H_2}(Desorption)$ µmol/g
I	1	5% $Ni_{99}Pt_1$@C	3	37
	2	10% $Ni_{99}Pt_1$@C	0	84
	3	20% $Ni_{99}Pt_1$@C	6	52
	4	30% $Ni_{99}Pt_1$@C	9	3
II	5	5% $Ni_{95}Pt_5$@C	2	71
	6	10% $Ni_{95}Pt_5$@C	17	53
	7	20% $Ni_{95}Pt_5$@C	65	103
	8	30% $Ni_{95}Pt_5$@C	24	50
III	9	10% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	39	64
	10	20% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	42	40
	11	30% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	163	0
IV	12	10% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	49	44
	13	20% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	308	300
	14	30% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	5	4

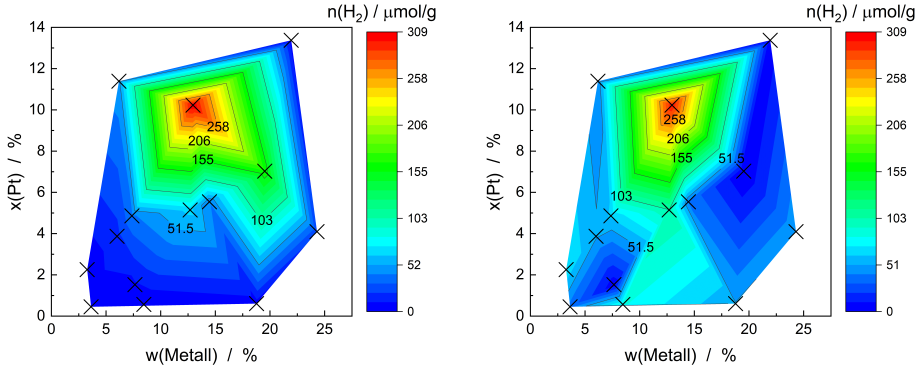
In der ersten Gruppe der Katalysatoren steigt die Menge adsorbierten Wasserstoffes mit der Metallbeladung der Katalysatoren von 3 bis 9 µmol/g an. Der 30 % $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator weist 9 µmol/g adsorbierten Wasserstoffs auf.

Die Mengen an adsorbiertem und desorbiertem Wasserstoff sind in den meisten Fällen für die Desorption deutlich höher, als in der Adsorption. Das kann dadurch begründet werden, dass in der Desorption aufgrund der hohen Temperaturen chemisch gebundener Wasserstoff aus dem Kohlenstoffträger freigesetzt wird.

Für die Gruppe II Katalysatoren werden bereits bei 5 % Metallbeladung 2 µmol/g Wasserstoff adsorbiert. Das entspricht dem Katalysator mit 20 % Metallbeladung aus Gruppe I. Die Menge adsorbierten Wasserstoffs steigt in Gruppe II für den Katalysator mit 20 % Metallbeladung stetig auf bis zu 65 µmol/g und nimmt zum 30 % $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator wieder ab. Die Mengen an desorbiertem Wasserstoff lassen keinen klaren Trend erkennen.

In den Gruppen III und IV werden bei 10 % Metallbeladung jeweils 39 µmol/g und 49 µmol/g Wasserstoff adsorbiert. Die maximalen Mengen adsorbierten Wasserstoffs werden in den beiden Gruppen bei 30 % (Gruppe III) bzw. 20 % (Gruppe IV) nomineller Beladung erhalten.

Das globale Adsorptionsmaximum der untersuchten Katalysatormaterialien liegt in Gruppe IV mit 308 µmol/g.



(a) Darstellung der mittels Puls-Chemisorption ermittelten Menge an adsorbiertem Wasserstoff auf den Fällungskatalysatoren. Messbedingungen für die Puls-Chemisorption: $\dot{V}_{Ar} = 30\,\mathrm{mL/min}$; T=35 °C; $\Delta t = 20\,\mathrm{min}$; 20 Pulse H_2; $V_{Puls} = 0.2056\,\mathrm{mL}$; $C_f = 1.6663 \pm 0.0196 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mmol/(mV\,s)}$
.

(b) Darstellung der mittels TPD ermittelten Menge an desorbiertem Wasserstoff auf den Fällungskatalysatoren nach vorhergehender Puls-Chemisorption. Messbedingungen für die TPD: Temperaturbereich=35 bis 800 °C; $\beta = 10\,\mathrm{K/min}$; $\dot{V}_{Ar} = 30\,\mathrm{mL/min}$; $C_f = 1.6663 \pm 0.0196 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mmol/(mV\,s)}$.

Abbildung 11.24. Darstellung der ermittelten Stoffmengen H_2 als Funktion der Katalysatorbeladung und des Ni/Pt Verhältnisses aus verschiedenen Messmethoden für Ni_xPt_{1-x}@C–Katalysatoren mit variablen Beladungen. Die Messpunkte sind durch schwarze Kreuze gekennzeichnet. Die Datenpunkte dazwischen wurden linear interpoliert. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Die Adsorption charakterisiert das Verhalten der katalytisch aktiven Oberfläche hinsichtlich der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf freien Metallzentren. Durch eine entsprechende Vorbehandlung der Katalysatoren kann ausgeschlossen werden, dass Unterschiede in der Adsorption auf die Behandlungsprozedur oder unterschiedliche Oxidationsstufen der Katalysatoren zurückzuführen sind. Es wurde festgestellt, dass mit zunehmender Metallbeladung auch die Menge des adsorbierten Wasserstoffs steigt. Diese Menge erhöht sich bis zu einer Metallbeladung von 13 %, um danach wieder abzunehmen. Die maximale Stoffmenge an Wasserstoff wurde auf dem 20 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C-Katalysator gefunden, dessen gemessene Zusammensetzung 13 % $Ni_{90}Pt_{10}$@C beträgt. Ein ähnliches Verhalten ist bei der Desorption mit minimalen Abweichungen zu beobachten.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass kein direkter Zusammenhang zwischen der mittels XRD ermittelten Metallfläche auf den Katalysatoren und der Menge des adsorbierten Wasserstoffs besteht[3]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Wasserstoff bevorzugt auf Platinzentren auf der Metalloberfläche adsorbiert wird, da die Adsorptionsenergien für Wasserstoff auf Platin höher sind als auf Nickel. Die Chemisorption mit Wasserstoff stellt somit eine Methode dar, mit der die Anzahl der Platinzentren direkt bestimmt werden kann. Demzufolge besitzt der 20 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C-Katalysator die höchste Anzahl an Platinzentren auf seiner Oberfläche, während

[3] Siehe hierzu Abb. D.19.

insbesondere die $Ni_{99}Pt_1$@C-Katalysatoren nur eine sehr geringe Anzahl an Platinzentren aufweisen.

11.3.2. Katalytische Experimente

In Abb. 11.25 sind die Konzentrationsverläufe von *i*-Butanol in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer und der Metallbeladung der Katalysatoren dargestellt. Die Reaktion wurde unter den üblichen Bedingungen bei einer Temperatur von 165 °C durchgeführt.

Abb. 11.25a stellt den Konzentrationsverlauf von *i*-Butanol für die Katalysatoren $Ni_{99}Pt_1$@C der Gruppe I dar. Der Katalysator mit einer Metallbeladung von 5 % erreicht eine maximale *i*-Butanol-Endkonzentration von 31.01 mmol/L. Die *i*-Butanol-Konzentration steigt mit einer konstanten Bildungsrate von 7.16 ± 0.41 mmol h/L an, die sich sehr gut linear beschreiben lässt ($R^2 = 97.47\,\%$).

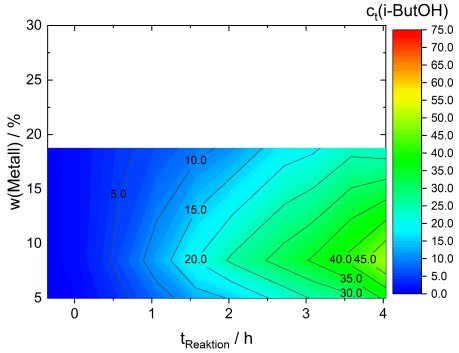
Dieser lineare Konzentrationsanstieg wird bei allen Katalysatoren der Gruppe I beobachtet. Für den Katalysator mit einer nominellen Beladung von 10 % (real 8.5 %) wird eine *i*-Butanol-Endkonzentration von 50.23 mmol/L mit einer Bildungsrate von 11.93 ± 0.26 mmol h/L erzielt, die das lokale Maximum für diese Katalysatorgruppe darstellt.

Mit steigender Beladung (Katalysator mit 20 % Metallbeladung) reduziert sich die Bildungsrate mit 5.95 ± 0.41 mmol h/L. Sie fällt damit unter den Wert des Katalysators mit 5 % Beladung. Die Endkonzentration beträgt hier 22.29 mmol/L. Der Konzentrationsverlauf von *i*-Butanol kann mit einer Geraden mit $R^2 = 96.72\,\%$ sehr gut abgebildet werden.

Der Katalysator mit 30 % $Ni_{99}Pt_1$@C Beladung weist die niedrigste *i*-Butanol Endkonzentration von 7.40 mmol/L auf. Hier ist die Bildungsrate von *i*-Butanol mit 1.92 ± 0.11 mmol h/L am niedrigsten, obwohl auch hier die Zunahme der Konzentration linear verläuft ($R^2 = 96.72\,\%$). Dabei ist die Aktivität hier auf zwei Dinge zurückzuführen: Erstens liegt die real gemessene Beladung nur bei 7.6 wt%. Dieser Wert weicht stark von den angestrebten 30 % ab und hängt mit dem zweiten Faktor zusammen, der die Aktivität beeinflusst. In den vorhergehenden Kapiteln wurde festgestellt, dass der Katalysator nicht ausreichend calciniert und reduziert ist, wodurch einerseits die ermittelte Metallbeladung durch nicht berücksichtigte Oxide und Hydroxide geringer ausfällt und zweitens die reduzierte Metalloberfläche für die Reaktion nicht zur Verfügung steht. Daher wurden diese Konzentrationsverläufe zwar tabelliert, jedoch nicht in dem Höhenliniendiagramm dargestellt.

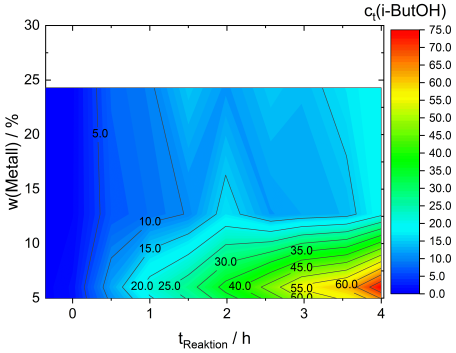
Für die Katalysatoren $Ni_{95}Pt_5$@C der Gruppe II ergibt sich ein ähnliches Bild wie zuvor, dargestellt in Abb. 11.25b. Das Maximum der *i*-Butanolkonzentration liegt hier bei 74.44 mmol/L und wird mit dem 10 % beladenen Katalysator erreicht. Die Bildungsrate beträgt 16.90 ± 0.21 mmol h/L und zeigt ebenfalls einen linearen Anstieg (R^2=99.89 %).

Bereits mit dem 5 % beladenen Katalysator wird am Ende der Reaktion mit einer Bildungsrate von 12.40 ± 0.26 mmol h/L, eine *i*-Butanol Konzentration von 50.26 mmol/L erreicht (R^2=99.70 %). Auch hier liegen die Endkonzentrationen für Katalysatoren mit 20 % und 30 % Beladung unterhalb der des 5 % beladenen Katalysators. Die erzielten Endkonzentrationen dieser beiden Katalysatoren liegen zwischen denjenigen, die in Gruppe I für die Beladungen von 20 % und 30 % erreicht wurden. Die Bildung von *i*-Butanol verläuft bei beiden Katalysatoren der Gruppe II linear und ohne Deaktivierungserscheinungen. Wie in Gruppe I wird

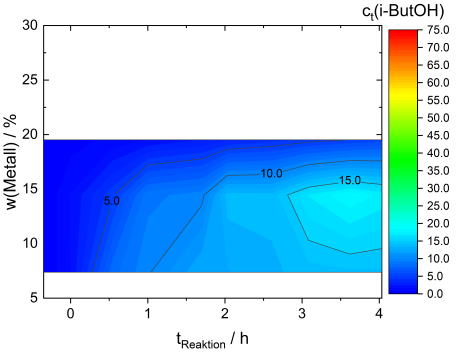


ht

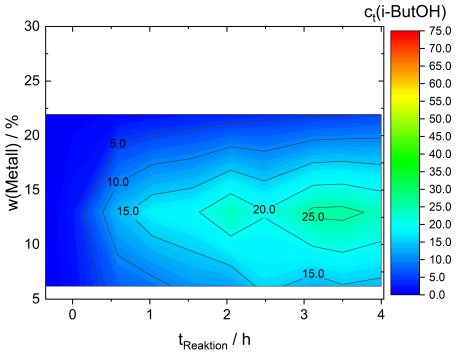
(a) Gruppe I: $Ni_{99}Pt_1$@C-Katalysatoren



(b) Gruppe II: $Ni_{95}Pt_5$@C-Katalysatoren



(c) Gruppe III: $Ni_{90}Pt_{10}$@C-Katalysatoren



(d) Gruppe IV: $Ni_{80}Pt_{20}$@C-Katalysatoren

Abbildung 11.25. Darstellung der *i*-Butanolkonzentration über die Reaktionsdauer für verschiedene Ni_xPt_{1-x}@C-Katalysatoren. Der angestrebte Bereich für die Metallbeladung ist 5 bis 30 wt %. Die real erreichten Beladungen werden im Höhenliniendiagramm dargestellt. Zwischen den Datenpunkten wird linear interpoliert. Messbedingungen: $m_{Kat} = 250\,\text{mg}$, T=165 °C, $c(EtOH) = 600\,\text{mmol/L}$, $c(NaOH) = 450\,\text{mmol/L}$, $t_R = 4\,\text{h}$, $V_R = 70\,\text{mL}$, $N_{Rührer} = 1000\,\text{rpm}$. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

auch hier für den 10 % beladenen Katalysator ein Maximum gefunden, das mit steigenden oder sinkenden Beladungen abnimmt. Die Endkonzentration nimmt jedoch für die höher beladenen Katalysatoren stärker ab als für den 5 % beladenen Katalysator.

Die Gruppen III und IV zeigen einen von den bisher beschriebenen Gruppen abweichenden Verlauf, da die erzielten *i*-Butanolkonzentrationen hier nicht so stark von der Katalysatorbeladung beeinflusst werden. So erreicht beispielsweise in Gruppe III der 10 % $Ni_{90}Pt_{10}$@C–Katalysator eine Endkonzentration von 17.26 mmol/L, während der 20 % $Ni_{90}Pt_{10}$@C–Katalysator demgegenüber eine um 3.26 mmol/L geringere Endkonzentration aufweist[4].

Ein ähnliches Verhalten wird auch bei dem 10 % und 20 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C–Katalysator gefunden. Obwohl die Endkonzentration hier von 13.83 mmol/L auf 23.99 mmol/L deutlich ansteigt, liegen die erzielten Konzentrationen dennoch deutlich unterhalb der in den Gruppen I und II erreichten Endkonzentrationen für die 10 % Beladung.

Die Ursache hierfür liegt in den Gruppen III und IV in der Tatsache, dass die Konzentration an *i*-Butanol nicht linear zunimmt, wie Abb. 11.26 zeigt, sondern eine Deaktivierung des Katalysators eintritt. Die Produktivität des 10 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C–Katalysators sinkt von

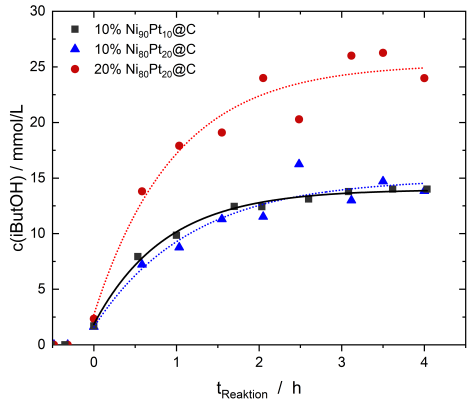


Abbildung 11.26. Darstellung der *i*-Butanolkonzentration als Funktion der Reaktionszeit, für die Ni_xPt_{1-x}@C-Katalysatoren der Gruppe III und IV. Reaktionsbedingungen: m_{Kat} = 250 mg, T=165 °C, $c_0(EtOH)$ = 600 mmol/L, $c(NaOH)$ = 450 mmol/L, t_R = 4 h, V_R = 70 mL, $N_{Rührer}$ = 1000 rpm. Die Werte der Anpassungsfunktionen sind in Tabelle B.9 tabelliert. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

2.65 mmol h/g nach 30 min auf 0.84 mmol h/g nach 4 h. Die Endkonzentration ist nach 1.5 h mit 11.29 mmol/L nahezu erreicht. Über den verbleibenden Reaktionszeitraum von 2.5 h steigt die Konzentration nur noch um 2.54 mmol/L. Ein vergleichbares Phänomen tritt auch bei höherer Beladung auf. Hier ist jedoch die anfängliche Konzentrationssteigerung höher, weshalb nach 30 min bereits 13.81 mmol/L erreicht werden, während beim 10 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C–Katalysator zu diesem Zeitpunkt lediglich 6.80 mmol/L *i*-Butanol vorliegen.

[4] Der Wert für den 20 % $Ni_{90}Pt_{10}$@C–Katalysator wurde für 3.5 h und 4 h Reaktionszeit extrapoliert. Aufgrund der Deaktivierung des Katalysators kann die Konzentration als realistisch angenommen werden.

Es scheint, dass es sich bei der Deaktivierung der Katalysatoren mit einem Pt-Anteil ab ca. 10 at % dieselbe Katalysatordeaktivierung auftritt wie bei dem reinem Platinkatalysator.

Während der Reaktion im Autoklaven stellt sich der Druck auf einen Bereich von 18 bis 30 bar ein. Dieser Druckanstieg erfolgt aufgrund der Dampfdruckerhöhung zum größten Teil mit dem Aufheizvorgang und pendelt sich bei ca. 18 bar ein. Mit dem Verlauf der Reaktion kommt es zu weiterem Druckanstieg, das sich als ein dynamisches Gleichgewicht einstellt und ein Plateau bildet. In nahezu allen Reaktionsverläufen ist bei 165 °C der Druck nach 2 h Reaktionszeit stabil. Die Höhe des Enddrucks ist dabei vom Katalysator abhängig, wie Abb. 11.27 deutlich zeigt. In der Abbildung ist der Autoklaveninnendruck p als Funktion der

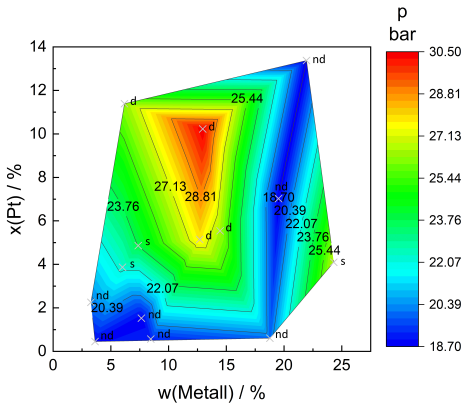


Abbildung 11.27. Darstellung des sich einstellenden Reaktordrucks als Funktion der Katalysatorbeladung und dem Stoffmengenanteil Platin für die Ni_xPt_{1-x}@C–Katalysatoren mit $80 > x < 1$. Bezeichnung d: Katalysator deaktiviert. s: Konzentrationsmessung streut und ist nicht streng linear. nd: Katalysator deaktiviert nicht, linearer Produktanstieg in Abhängigkeit von t_R. Messbedingungen: $m_{Kat} = 250$ mg, T=165 °C, $c(EtOH) = 600$ mmol/L, $c(NaOH) = 450$ mmol/L, $t_R = 4$ h, $V_R = 70$ mL, $N_{Rührer} = 1000$ rpm.

Metallbeladung $w(Metall)$ und des Stoffmengenanteils Platin $x(Platin)$ der Metallegierung dargestellt. Dabei zeigt sich dass der Druck am Ende der Reaktion bei 13 wt % Metallbeladung und 10 at % Platinanteil mit 30.5 bar am höchsten ist. Der Autoklaveninnendruck steigt bis zu diesem Punkt mit steigender Metallbeladung und steigendem Platinanteil der Katalysatoren an. Zu den 30 % beladenen Katalysatoren hin fällt der Enddruck wieder ab. Vergleicht man die i–Butanolkonzentration der Katalysatoren über die Reaktionsdauer können drei charakteristische Verläufe festgestellt werden.

nd Der Katalysator deaktiviert nicht und der Konzentrationsanstieg ist linear über die Reaktionsdauer. (nd)

s Die Messung der i–Butanolkonzentration streut in der Messung und der Verlauf lässt sich über eine Ausgleichsgerade nur schlecht beschreiben. (s)

d Der Konzentrationsverlauf flacht durch die Deaktivierung des Katalysators deutlich ab und kann durch die bereits für den Pt-Katalysator hergeleitete Gleichung sehr gut beschreiben. (d)

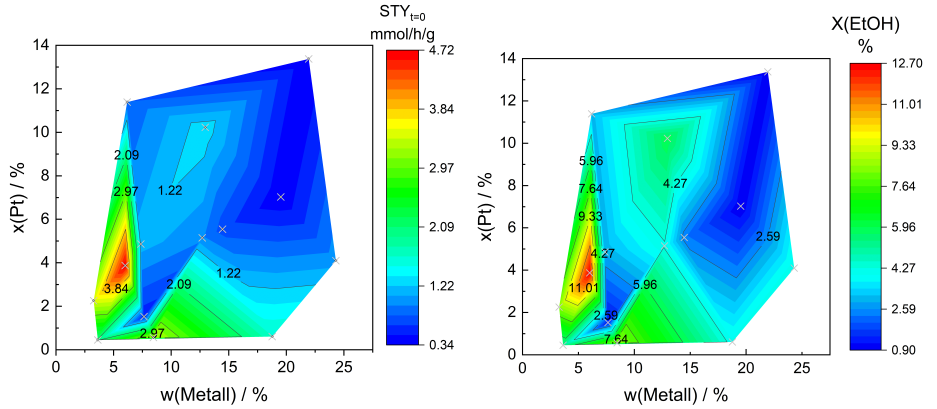
Auffällig ist, dass in Abb. 11.27 diese Katalysatoren gut dem resultierenden Reaktordruck zugeordnet werden können. Niedrige Reaktordrücke gehen einher mit einem linearen Konzentrationsanstieg. Drücke über 20 bis 25 bar zeigen typischerweise stark streuende Konzentrationsverläufe die durch eine Gerade nur unzureichend beschrieben werden. Bei Drücken über 25 bar zeigen die Konzentrationsverläufe eine deutliche Deaktivierung und lassen sich durch die für die Pt-Katalysatoren hergeleitete Funktion mit Deaktivierung sehr gut beschreiben. Die beobachteten Effekte zeigen eine starke Wechselbeziehung zwischen der Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche und den stattfindenden chemischen Reaktionen. Ein Anstieg des Innendrucks im Reaktor signalisiert eine gesteigerte Desorption von Gasen von der Katalysatoroberfläche, die durch Zersetzungsreaktionen wie Decarbonylierungen, Decarboxylierungen, Methanisierungen oder Reformierungen ausgelöst wird. Speziell in der vorliegenden *Guerbet*-Reaktion verursacht die Desorption von Wasserstoff durch die Dehydrierung von Ethanol und Methanol Druckanstiege. Darüber hinaus fördert eine erhöhte Wasserstoffdesorption Nebenreaktionen der dehydrierten Reaktionsprodukte auf der Katalysatoroberfläche.

In Tabelle 11.16 sind die Ergebnisse der katalytischen Experimente aufgelistet. In Gruppe I wurde mit dem 10 % $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator eine maximale STY von 3.33 mmol/(h g) für die Bildung von i–Butanol ermittelt. Eine *i*-Butanol-Ausbeute von 8.37 % mit einem Ethanolumsatz von 8.46 % wurde in diesem Experiment bei einem Reaktionsenddruck von 19.2 bar erreicht. Der maximale Enddruck wird jedoch in Eintrag 3 mit 20.0 bar erreicht. Die Ausbeute ist im Vergleich dazu jedoch mit 3.72 % deutlich geringer als bei Eintrag Nr. 2. Die geringsten Drücke bilden in dieser Gruppe die Einträge Nr. 1 und 4 mit jeweils 18.9 bar und 18.8 bar. Obwohl die Enddrücke die gleichen Werte annehmen, sind die Ausbeuten für i–Butanol mit 5.17 % und 1.23 % signifikant unterschiedlich.

In der Gruppe II wird die höchste STY mit dem 10% $Ni_{95}Pt_5$@C–Katalysator erreicht. Diese liegt mit 4.72 ± 0.06 mmol/(h g) nochmals höher als in Gruppe I. Der Druck steigt hierbei auf 22.3 bar an und die Ausbeute an i–Butanol erreicht den Maximalwert von 12.41 %.

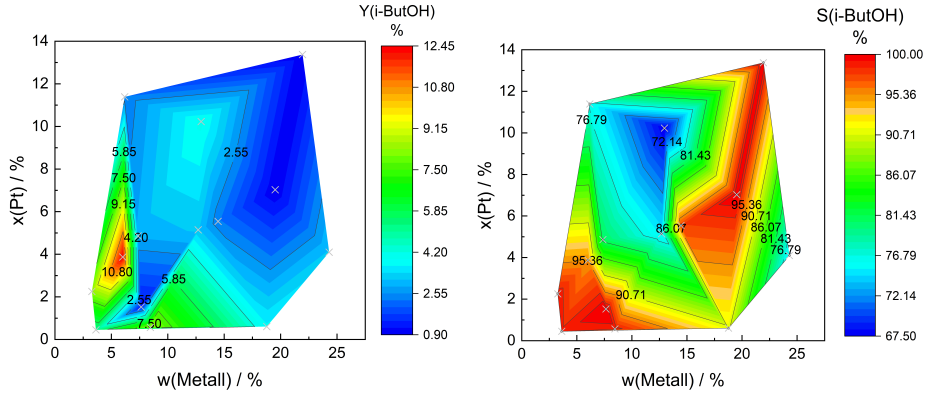
In Abb. 11.28 sind die in Tabelle 11.16 präsentierten Ergebnisse nochmals grafisch dargestellt, um die Zusammenhänge zwischen der Beladung und dem Platinanteil der Katalysatoren auf die Zielgrößen STY und X, Y, S darzustellen.

Hierbei zeigt sich für die STY, den Ethanolumsatz X und die i–Butanolausbeute Y ein ähnliches Bild. Im untersuchten Parameterraum zeichnet sich ein globales Maximum beim 10% $Ni_{95}Pt_5$@C–Katalysator ab (reale Zusammensetzung 6% $Ni_{96}Pt_4$@C). Hier werden die höchsten Werte für STY, Ethanolumsatz und i–Butanolausbeute erreicht. Die Zielwerte fallen bei höheren Metallbeladungen und höheren Platinanteilen ab. Trotz der Steigerung des Platineinteils um einen Faktor von 2 bis 4 im Bereich von 10 bis 20 % Stoffmengenanteil Platin ist keine Steigerung der Zielwerte erreichbar. Es scheint sich hier vielmehr ein Plateau auszubilden. Das gleiche Bild zeigt sich für höhere Metallbeladungen auf dem Katalysator. Die Selektivität der Katalysatoren für die Bildung von i–Butanol zeigt ein anderes Verhältnis. Ausgehend vom 5% $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator fällt die Selektivität für i–Butanol mit zunehmender Katalysatorbeladung und zunehmendem Platinanteil. Die geringste Selektivität



(a) STY in Abhängigkeit von der Beladung w_{Metall} und dem Platinanteil x_{Pt}

(b) Ethanolumsatz X_{EtOH} in Abhängigkeit von der Beladung w_{Metall} und dem Platinanteil x_{Pt}



(c) Ausbeute $Y_{i-\mathrm{ButOH}}$ in Abhängigkeit von der Beladung w_{Metall} und dem Platinanteil x_{Pt}

(d) Selektivität $S_{i-\mathrm{ButOH}}$ in Abhängigkeit von der Beladung w_{Metall} und dem Platinanteil x_{Pt}

Abbildung 11.28. Darstellung des Ethanolumsatzes, sowie der Selektivität, Ausbeute, und Raumzeitausbeute von *i*-Butanol als Funktion der Katalysatorbeladung und dem Stoffmengenanteil Platin für die Ni_xPt_{1-x}@C–Katalysatoren mit $80 > x < 1$. Messbedingungen: $m_{\mathrm{Kat}} = 250\,\mathrm{mg}$, T=165 °C, $c(\mathrm{EtOH}) = 600\,\mathrm{mmol/L}$, $c(\mathrm{NaOH}) = 450\,\mathrm{mmol/L}$, $t_R = 4\,\mathrm{h}$, $V_R = 70\,\mathrm{mL}$, $N_{\mathrm{Rührer}} = 1000\,\mathrm{rpm}$. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

für *i*-Butanol wird bei ca. 10 % Platinanteil und einer Beladung von 13 wt % gefunden. Im Bereich von 15 bis 20 % Metallbeladung wird unabhängig von dem Platinanteil auf dem Katalysator eine sehr hohe Selektivität zu *i*-Butanol ermittelt. Vergleicht man jedoch die Ethanolumsätze, wird deutlich, dass die Umsätze an diesen Punkten sehr gering sind und daher nur *i*-Butanol als Hauptprodukt quantifizierbar war. Die Konzentrationen für die Nebenprodukte liegen nahe oder unterhalb der Quantifizierungsgrenze, wodurch sich die hohen Selektivitäten für *i*-Butanol ergeben.

11.3.3. Zusammenfassung

Vier Katalysatorgruppen wurden hergestellt, die in Bezug auf Beladung und das Ni:Pt-Verhältnis variierten. Bei den Katalysatoren mit 30 % Metallbeladung der Gruppen I, III und IV sind Nickelhydroxidphasen (Theophrastit) erkennbar, die auf eine unzureichende Calcinierungsprozedur hindeuten. Für alle anderen Katalysatoren sind die typischen Reflexe des Nickels und in einigen Fällen auch des Nickeloxids vorhanden. Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatormaterialien zeigt, dass die mittels XRD bestimmte mittlere Kristallitgröße für die Katalysatoren im Bereich von 34 bis 19 nm liegt.

Für den 20 % $Ni_{80}Pt_{20}$–Katalysator wird neben der Nickel- eine Platinphase gebildet. In der Literatur wird für die Legierungen von Nickel und Platin erst ab einem Platinanteil von 23 at% die Segregation in die ungeordnete $Ni_{1-x}Pt_x$–Phase und die Ni_3Pt–Phase beschrieben [197]. Daher könnte hier entweder eine zusätzliche segregierende Wirkung des Kohlenstoffträgers vorliegen, oder die Platinphase bildet sich aufgrund der Synthesemethode. Der zweite Aspekt erscheint wahrscheinlich, da bei der Imprägnierung des getrockneten Katalysatormaterials bereits 6 wt % der Katalysatormasse durch Platin aufgebracht werden müssen. Dies kann zur Folge haben, dass bei mangelnder Homogenisierung lokal hohe Konzentrationen von Platinprecursor entstehen, die dann die Platinphase ausbilden.

Für zukünftige Katalysatorentwicklungen ist zu prüfen, ob die Synthese mit Precursoren, die gleichzeitig gefällt werden können, eine höhere Dispersion des Metalls ermöglicht. Hierfür könnte beispielsweise die Fällung von $Ni(NO_3)_2$ und Pt^{4+}–Salzen mit Kalilauge dienen. Dadurch könnte Nickel weiterhin als Nickelhydroxid und Platin als K_2PtCl_6 parallel gefällt werden [210]. Da der Einfluss von Kalium auf die katalytische Aktivität bisher nicht untersucht wurde, wurde auf die Fällung der Pt^{4+}–Salze mit Kalilauge bisher verzichtet.

Mit der eingesetzten Synthesemethode wurden Katalysatoren erzeugt, die in einem weiten Bereich von 0.5 bis 13 at% Platin enthalten. Dabei werden Metallbeladungen von bis zu 24 wt% erreicht, bei denen die Platinphase in der Regel röntgenamorph vorliegt.

Wasserstoffadsorptionsmessungen zeigen, dass die Menge des adsorbierten Wasserstoffs ein Maximum für den 20 % $Ni_{80}Pt_{20}$–Katalysator erreicht. Insbesondere der Stoffmengenanteil von Platin hat einen starken Einfluss auf die Menge des adsorbierten Wasserstoffs. Die Metallbeladung korreliert positiv mit der adsorbierten Stoffmenge Wasserstoff im Bereich von 5 bis 13 %. Bei weiter steigender Beladung nimmt die Menge des adsorbierten Wasserstoffs bezogen auf die Katalysatormasse ab.

Laut dem Phasendiagramm von Popov *et al.* sind in einem Konzentrationsbereich von bis zu 20 at% substitutionelle Legierungen zu erwarten [197]. Die von Taniguchi *et al.* synthetisierten

$Ni_{95}Pt_5$–Partikel zeigen, dass Platin und Nickel je nach Synthesemethode entweder einen Platinkern mit Nickelschale oder einen Nickelwürfel mit Platinanreicherung entlang der Würfelecken und –kanten bilden [198]. Diese Ergebnisse zeigen, dass Nickel und Platin bereits bei geringen Konzentrationen Segregation unterliegen und lokale Anreicherungen auftreten. Diese Effekte sind konzentrations- und größenabhängig [202, 211, 212].

Aufgrund dieses Hintergrunds ist anzunehmen, dass die hergestellten Katalysatoren mit zunehmendem Pt-Anteil auch eine steigende Anzahl an Platinatomen auf der Oberfläche aufweisen. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Adsorptionsenergien für Wasserstoff auf Nickel (−0.166 bis 0.464 eV) bzw. Platin (−0.841 bis −0.126 eV) [213], lässt sich das beobachtete Adsorptionsverhalten von Wasserstoff auf den Katalysatoren erklären. Die Menge des adsorbierten Wasserstoffs lässt sich damit näherungsweise mit der Anzahl an Platinatomen auf der Oberfläche korrelieren. Untersuchungen, die die thermodynamisch stabile Konfiguration der Legierungen mit einem geringen Platinanteil betrachten, sind bisher nicht bekannt. Aus den angeführten Argumenten deuten die Chemisorptionsmessungen jedoch darauf hin, dass die Anzahl an Platinatomen an der Partikeloberfläche nicht linear mit der Platinkonzentration im Katalysator zunimmt, sondern bei ca. 13 at % ein Maximum erreicht.

In den katalytischen Experimenten erzeugen die Katalysatoren mit konstanten Reaktionsgeschwindigkeiten i–Butanol. Deaktivierungserscheinungen treten erst ab Platinkonzentrationen von 10 at % auf. Darunter stellen die Katalysatoren stabile Materialien dar, die den Platinanteil des Katalysators um 95 % gegenüber dem reinen Pt/C Katalysator reduzieren. Steigende Beladungen führen nicht zu einer höheren Ausbeute an i–Butanol, sondern führen lediglich zu einem Druckanstieg im Autoklaven mit steigender Metallbeladung und steigendem Platinanteil der Katalysatoren. Der Druckanstieg, wird durch eine starke Wechselbeziehung zwischen der Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche und den stattfindenden chemischen Reaktionen hervorgerufen. Ein Anstieg des Innendrucks im Reaktor signalisiert eine gesteigerte Desorption von Gasen von der Katalysatoroberfläche, die durch Zersetzungsreaktionen wie Decarbonylierungen, Decarboxylierungen, Methanisierungen oder Reformierungen ausgelöst wird. Speziell in der vorliegenden *Guerbet*-Reaktion verursacht die Desorption von Wasserstoff durch die Dehydrierung von Ethanol und Methanol Druckanstiege. Darüber hinaus fördert eine erhöhte Wasserstoffdesorption Nebenreaktionen der dehydrierten Reaktionsprodukte auf der Katalysatoroberfläche und begünstigt dadurch die Verkokung der Katalysatoroberfläche. Dieser Effekt konnte insbesondere bei Metallbeladungen mit mehr als 10 % verstärkt beobachtet werden. Die maximale Ausbeute an i–Butanol wird mit dem 10 % $Ni_{95}Pt_5$–Katalysator der realen Zusammensetzung 6 % $Ni_{96}Pt_4$@C erreicht.

Tabelle 11.16. Auflistung der aus den katalytischen Experimenten erhaltenen Parametern in Abhängigkeit der Beladung und des Ni/Pt-Verhältnisses. Messbedingungen: m_{Kat} = 250 mg, T=165 °C, $c(EtOH)$ = 600 mmol/L, $c(NaOH)$ = 450 mmol/L, t_R = 4 h, V_R = 70 mL, $N_{Rührer}$ = 1000 rpm. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Nr.	Katalysator	$\frac{x(Ni)}{x(Pt)}$	STY mmol/(h g)	$S_{i-ButOH}$ %	$Y_{i-ButOH}$ %	X_{EtOH} %	p bar
1	5% $Ni_{99}Pt_1$@C	99	2.05 ± 0.01	98.66	5.17	5.24	18.9
2	10% $Ni_{99}Pt_1$@C	99	3.33 ± 0.07	98.94	8.37	8.46	19.2
3	20% $Ni_{99}Pt_1$@C	99	1.66 ± 0.12	91.40	3.72	4.07	20.0
4	30% $Ni_{99}Pt_1$@C	99	0.54 ± 0.03	100	1.23	1.23	18.8
5	5% $Ni_{95}Pt_5$@C	19	3.50 ± 0.07	99.17	8.38	8.45	20.2
6	10% $Ni_{95}Pt_5$@C	19	4.72 ± 0.06	97.79	12.41	12.69	22.3
7	20% $Ni_{95}Pt_5$@C	19	0.95 ± 0.21	75.00	3.15	4.20	27.8
8	30% $Ni_{95}Pt_5$@C	19	1.01 ± 0.19	74.99	3.15	4.20	26.8
9	10% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	9	1.14 ± 0.11	97.95	2.88	2.94	23.8
10	20% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	9	0.70 ± 0.01	97.48	2.33[a]	2.39	26.5
11	30% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	9	0.36 ± 0.01	100	0.91	0.91	18.7
12	10% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	4	0.78 ± 0.17	76.23	2.31	3.03	26.3
13	20% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	4	1.31 ± 0.30	67.57	4.00	5.92	30.5
14	30% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	4	0.34 ± 0.01	100	0.92	0.92	18.7

[a] extrapolierte Werte

12. Gesamtbewertung der Versuchsergebnisse

Dieses Kapitel fasst die vorhergehenden Hauptergebnisse zusammen und diskutiert sie vertieft im Vergleich zur Literatur. Insbesondere wird in Abschnitt 12.2 der Pt/C-Katalysator mit dem NiPt/C-Katalysator verglichen und ein Erklärungsversuch angestellt, der die unterschiedlichen Reaktivitäten der Katalysatoren in Bezug auf ihr Deaktivierungsverhalten und die Katalysatoraktivität erklärt.

Abschnitt 12.3 vergleicht die Katalysatoren dieser Arbeit mit den Hauptvertretern der in der Literatur bekannten Katalysatoren für die *Guerbet*-Reaktion und ordnet diese anhand ihrer Aktivität in Bezug auf die Reaktionstemperatur ein.

Abschließend wird in Abschnitt 12.4, der die Erkenntnisse dieser Arbeit in Bezug auf das d-Band-Modell und Skalierungsbeziehungen in der heterogenen Katalyse eingeordnet. Es werden zudem weitere Anwendungsfelder für die untersuchten Katalysatoren angedeutet.

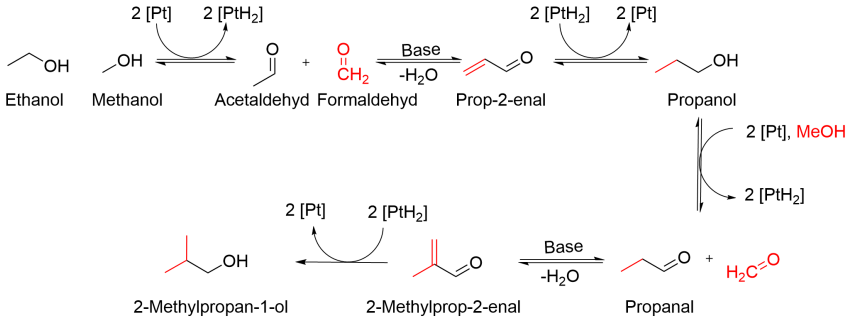
Zunächst wird jedoch im folgenden der zugrunde gelegte Reaktionsmechanismus diskutiert, der die Basis für die weitere Diskussion bilden soll.

12.1. Grundzüge des Reaktionsverlaufs

Die hier vorgestellte Synthese von 2-Methylpropan-1-ol (*i*-Butanol) stützt sich auf die Arbeiten von Siddiki et al. In diesen Untersuchungen wurden monometallische Katalysatoren in einer Zweiphasenreaktion eingesetzt, welche in einem absatzweise betriebenen Rührkessel (Batch-Reaktor) durchgeführt wurde. Verschiedene Edukte wurden hierbei mit Methanol in einer sogenannten C-Methylierung behandelt [156]. Der Reaktionsverlauf folgt dem in Schema 12.1 dargestellten Mechanismus.

Als Base wird Natriumhydroxid verwendet, das in Methanol gelöst wird. Methanol fungiert dabei gleichzeitig als Reagenz und Lösungsmittel. Zunächst werden Ethanol und Methanol an der Katalysatoroberfläche zu den entsprechenden Aldehyden dehydriert und unterliegen anschließend einer hetero-Aldolkondensation. Das resultierende Propenal wird an der Katalysatoroberfläche zu 1-Propanol hydriert und durchläuft wieder die Schritte der Dehydrierung, Aldolkondensation und Rehydrierung, bis schließlich 2-Methylpropan-1-ol als Produkt entsteht.

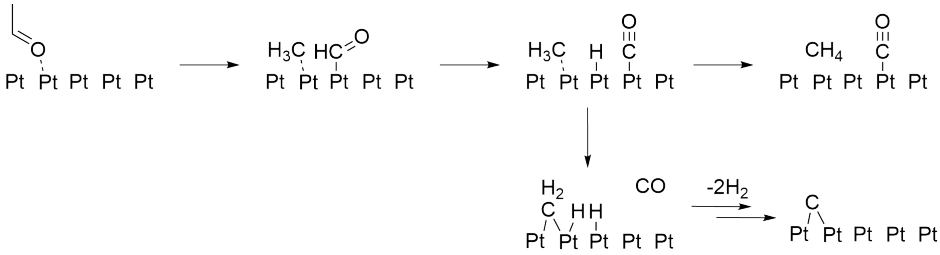
Die Reaktionsprodukte, die in dieser Arbeit angefallen sind, waren abgesehen von Acetaldehyd in der Regel immer vollständig gesättigte Alkohole. Diese Reaktionsprodukte decken sich mit der in der Literatur vorherrschenden Meinung, dass bei den gewählten Temperaturen und Katalysatoren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Dehydrierung der Alkohole Ethanol und Methanol ist [91, 92]. Diese Annahme wurde daher auch für die weiterführende Diskussion der Katalysatoraktivität übernommen.



Schema 12.1 Reaktionsmechanismus für die C-Methylierung von Ethanol zu 2-Methylpropanol. In rot dargestellt sind die neu hinzukommenden, aus dem Methanol stammenden C-C-Bindungen. In Anlehung an [109] CC 4.0, © 2020 Pasel *et al.*

12.2. Vergleich zwischen Pt/C und $Ni_{1-x}Pt_x$-Katalysatoren

Sowohl der Platin- als auch der Nickelplatinkatalysator erzeugen in der Reaktion jeweils mit hoher Selektivität *i*-Butanol in der *Guerbet*-Reaktion von Methanol und Ethanol. Allerdings konnte gezeigt werden, dass der Platinkatalysator einer vollständigen Deaktivierung unterliegt, welche mit steigender Reaktionstemperatur nach zwei Stunden bereits 100 % der katalytischen Aktivität reduziert. Die berechnete Aktivierungsenergie für diesen Deaktivierungsprozess liegt mit $44 \pm 12\,\mathrm{kJ/mol}$ im gleichen Bereich wie der in den Versuchen von Panchenko *et al.* unter vergleichbaren Bedingungen berechnete Wert von $37\,\mathrm{kJ/mol}$ [91]. Da Panchenko *et al.* ausschließen konnten, dass die in ihren Versuchen ebenfalls beobachtete Partikelagglomeration die Deaktivierung verursacht, erscheint es zusammen mit den Ergebnissen von Ezzhelenko *et al.* wahrscheinlich, dass der Katalysator einer Vergiftung der Oberfläche mit CO unterliegt [105]. Pasel *et al.* weisen hingegen mittels TAP-Messungen nach, dass beim Pulsen von Ethanol auf



Schema 12.2 Deaktivierung der Katalysatoroberfläche durch Kohlenstoffablagerungen aus der Zersetzung von Acetaldehyd. In Anlehnung an [109].

den Pt/C-Katalysator Kohlenstoff auf der Oberfläche der Metallpartikel abgelagert wird, der durch ein nachfolgendes Pulsen mit Sauerstoff als CO_2 und CO wieder entfernt wird. Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass es sich bei den Rückständen um Kohlenstoffablagerungen handelt, die aus der Zerfallsreaktion von Acetaldehyd zu Wasserstoff, CO und Kohlenstoff stammen [109]. Schema 12.2 stellt einen möglichen Mechanismus für die Deaktivierung des

Pt-Katalysators dar. Theoretische Berechnungen, die zum Ziel hatten, die Ergebnisse der TAP-Response mechanistisch zu erklären, stützen diese Hypothese [214] und decken sich mit den Beobachtungen von Ezzhelenko *et al.* [91].

Im Gegensatz dazu zeigen die $Ni_{1-x}Pt_x$/C-Katalysatoren mit einem Platinanteil unter 10 at% über den Reaktionszeitraum von 4 h keine Deaktivierung. Der Anstieg von *i*-Butanol ist über die gesamte Reaktionsdauer linear und übersteigt somit die Konzentration an *i*-Butanol, die mit dem Pt/C-Katalysator erreicht werden kann, obwohl dieser eine höhere initiale Bildungsrate für *i*-Butanol aufweist. Zudem konnte auch mit dem $Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysator gezeigt werden, dass die Metallpartikel in der Reaktion keinem signifikanten Sinterprozess unterliegen. Nickel verhindert durch stärkere Metall-Träger-Wechselwirkungen die Sinterung der Partikel und verhindert zudem die Deaktivierung des Katalysators. Ein möglicher Reaktionsmechanismus hierfür ist in Schema 12.3 dargestellt. Nickel weist für die Dehydrierung von Methan



Schema 12.3 Hypothetischer Reaktionsmechanismus für die Zersetzung von Acetaldehyd auf dem Katalysator, der jedoch nicht zur Deaktivierung führt. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

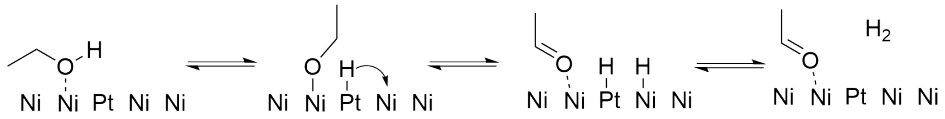
zu Kohlenstoff und Wasserstoff ebenso wie Platin eine positive Chemisorptionsenthalpie auf, was dazu führt, dass Vorläufer für Methan auf der Nickeloberfläche eher zu Methan hydriert werden. Nickel ist zudem als aktive Komponente in Methanisierungskatalysatoren bekannt [215]. Zusätzlich ist denkbar, dass bereits entstandene Kohlenstoffablagerungen auf Nickel durch Oxidation mittels adsorbierter Hydroxygruppen in CO und CO_2 umgesetzt werden. Steigt der Platinanteil auf über 10 % in der Nickel-Platin-Legierung, tritt die vollständige Deaktivierung des Katalysators auf, wie sie auch beim Platinkatalysator beobachtet wird. Es wird daher angenommen, dass die Steigerung der Platinkonzentration zur Ausbildung von lokal begrenzten Pt-Inseln führt, die zu groß sind, um die Migration von adsorbierten Kohlenstoffvorläufern zu ermöglichen und diese rasch genug am Nickel zu methanisieren oder zu oxidieren, sodass es hier wieder zur Vergiftung durch Kohlenstoffablagerungen kommt.

Bligaard *et al.* geben die Chemisorptionsenergie für verschiedene Probenmoleküle auf der Oberfläche von Übergangsmetallen an. Die Berechnungen werden auszugsweise in Tabelle 12.1 wiedergegeben.

Tabelle 12.1. Auszug der von Bligaard et al. berechneten dissoziativen Chemisorptionsenergien auf fcc (211) Oberflächen der Übergangsmetalle [45].

	H_2	OH	CO	CH_4	$H_2O \longrightarrow$ $OH\cdot + 0.5\,H_2$	O_2	$CH_4 \longrightarrow$ $C\cdot + 2\,H_2$
Fe	−1.15	−4.14	−2.53	−1.07	−0.86	−6.30	1.24
Ni	−0.82	−2.77	−1.05	−0.13	−0.49	−3.90	1.52
Cu	−0.29	−1.81	1.77	3.06	−0.07	0.78	3.64
Pd	−0.78	−1.40	0.38	0.04	0.36	−1.20	1.60
Pt	−1.12	−2.06	0.37	−0.18	0.25	−2.17	2.07

Aus den Enthalpien für die dissoziative Chemisorption lässt sich postulieren, dass die Steigerung der katalytischen Aktivität insbesondere auf im Nickel isoliert vorliegende Platinzentren zurückzuführen ist. Hydroxyl als exemplarisches Äquivalent für Ethanol und Methanol adsorbiert auf Nickel mit einer Adsorptionsenthalpie von −2.77 eV bevorzugt. Die Dehy-



Schema 12.4 Mechanismusvorschlag für die Dehydrierungsreaktion von Ethanol auf $Ni_{1-x}Pt_x$@C–Katalysatoren.

drierung findet aufgrund der erhöhten Adsorptionsenthalpie von Wasserstoff in der Nähe von Platinzentren statt, sodass das Ethoxid auf Nickel und der Wasserstoff am Platinzentrum vorliegt. Im weiteren Verlauf der Dehydrierung wird das Ethoxid zum adsorbierten Acetaldehyd dehydriert. Das Acetaldehyd wird aufgrund der dem CO ähnlichen Carbonylgruppe bevorzugt auf Nickel adsorbieren. Auf dem Platinzentrum liegt bevorzugt Wasserstoff vor. Aufgrund der räumlichen Nähe des Wasserstoffs ist entweder die Desorption als molekularer Wasserstoff denkbar oder ein Wasserstoffspillover auf die umliegenden Nickelatome. Da dort die Adsorptionsenthalpie für Wasserstoff im Vergleich zum Platin 0.3 eV geringer ist, wird die Desorption von molekularem Wasserstoff von der Nickeloberfläche begünstigt, wenn der Bedeckungsgrad des Nickels mit Wasserstoff hoch ist. In Autoklavenexperimente steigt für die NiPt–Katalysatoren mit einer Beladung im Bereich von 5 bis 10 % der Maximaldruck im Autoklav bei einer Steigerung der Metallbeladung und gleicher Katalysatorzusammensetzung nur geringfügig an. Dagegen werden bei einem höherem Anteil an Platin ebenfalls höhere Enddrücke im Reaktor erreicht. Hier ist natürlich zu berücksichtigen, das nicht davon ausgegangen werden kann, dass dieser Druckanstieg ausschließlich durch die Freisetzung von Wasserstoff hervorgerufen wird, sondern auch Decarbonylierungsreaktionen zu Methan und CO führen, das den Reaktorinnendruck erhöht. Diese Ergebnisse deuten dennoch darauf hin, dass die Desorption von Wasserstoff wie bereits zuvor beschrieben [216] an den Platinzentren stattfindet.

Dass die Ethanoldehydrierung auf der Oberfläche verstärkt an isolierten Pt-Zentren stattfindet, die auf der Partikeloberfläche vorliegen wurde ebenfalls bei Kupferflächen beobachtet, die isolierte Platinzentren aufwiesen. Wang *et al.* haben Pt auf Cu(111) Flächen gesputtert und dann die Desorptionsraten von Ethanol, Wasserstoff und Acetaldehyd mittels einer Temperatur Programmierten Reaktion (TPReaction) unter UHV-Bedingungen beobachtet. Dabei konnten sie feststellen, dass die Spaltung der OH-Bindung am Platinzentrum den ersten Reaktionsschritt darstellt und infolge eines Ethoxy Spillovers auf die Cu(111) Fläche dort zu Acetaldehyd dehydriert wird. Die Adsorbtion für Ethanol ist bei Pt-Cu(111) Oberflächen 0.07 eV stärker als auf Cu(111) Flächen. Durch attraktive Pt-H Wechselwirkungen wird die OH–Bindung gespalten und die resultierende Ethoxy–Spezies wird auf der Cu(111)–Fläche stabilisiert und weiter dehydriert. Das Pt-Zentrum reduziert dabei die Energie für die Rekombination der adsorbierten H-Atome und deren Desorption als H_2 [216].

Im Nickelplatin-Katalysator kann die Aktivität dieser isolierten Platinzentren deutlich höher liegen als für den reinen Pt-C Katalysator. Mit steigender Pt-Konzentration reduziert

sich deren Aktivität. Bei weiter steigender Pt-Konzentration unterliegen diese dann dem phänomenologisch gleichen, nicht genau bekannten Deaktivierungsprozess wie der reine Pt-C Katalysator. Denkbar ist der oben angeführte Mechanismus, in dem der steigende Stoffmengenanteil Platin in der Legierung zur Bildung von Pt-Inseln auf der Partikeloberfläche führt. Sind diese Inseln groß genug beginnen sie zusammen zu sintern und werden durch Kohlenstoffablagerungen blockiert, sodass keine Reaktion mehr stattfindet. Kleinere Konzentrationen führen zu mobilen hochenergetischen Pt-Zentren, die zu klein sind um durch Kohleablagerungen dauerhaft blockiert zu werden, da die Wahrscheinlichkeit groß genug ist, dass adsorbierte Kohlenstoffspezies auf die angrenzenden Nickelatome übergehen und dort beispielsweise in Methanisierungsreaktionen von der Oberfläche abreagieren. Insbesondere Low energy electron scattering (LEED)–Messungen und computergestützte Methoden sind geeignete Ansätze um den Mechanismus dahingehend aufzuklären.

In Abb. 12.1 wird die TOF der $Ni_{1-x}Pt_x$@C-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Metallbeladung und dem Platinanteil im Katalysator dargestellt. Die TOF wurde unter der Annahme berechnet, dass der chemisorbierte Wasserstoff ausschließlich auf Platinzentren adsorbiert. Es wurde angenommen, dass die Menge an adsorbiertem Wasserstoff in den Chemisorptionsexperimenten im Verhältnis Pt:H=1 auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Daher kann die gebildete Stoffmenge an *i*-Butanol auf die Anzahl der Platinzentren an der Oberfläche der Metallpartikel bezogen werden. Die bisherigen Argumentationen legen nahe, dass die Dehydrierung der Edukte Ethanol und Methanol primär an isolierten Platinzentren stattfindet und dass diese Dehydrierung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die aus der Endkonzentration von *i*-Butanol und den Chemisorptionsmessungen berechnete TOF beschreibt daher die Dehydrierungsrate an den Platinzentren. Die höchste TOF wird bei einer Metallbeladung von etwa 6 wt % und einem Platinanteil von 0.5 at % ermittelt.

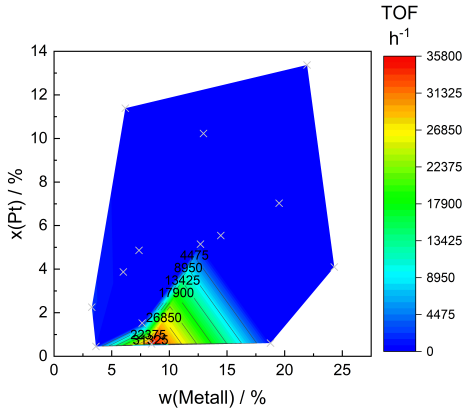


Abbildung 12.1. Darstellung der TOF von *i*-Butanol in Abhängigkeit von der Katalysatorbeladung und dem Stoffmengenanteil Platin für die Ni_xPt_{1-x}@C-Katalysatoren mit $80 > x < 1$. Messbedingungen: m_{Kat} =0.25 g, T=165 °C, t_R =4 h, V_R =70 mL, 1000 Umdrehungen pro Minute.

Abb. 12.1 zeigt deutlich, dass geringere Platin-Konzentrationen zu einer höheren Aktivität des Katalysators in Form der TOF führen. Die Oberflächenaktivität des Katalysators 10 %

$Ni_{99}Pt_1$ beträgt $31.3 \cdot 10^3\,h^{-1}$, was weit über der mit dem reinen Pt/C erzielten TOF von $16.25\,h^{-1}$ liegt.

Cheng *et al.* konnten in ihren Experimenten zeigen, dass die Reaktivität besonders dann erhöht werden kann, wenn die Katalysatoroberfläche verschiedene Phasen für die Schlüsseladsorbate bereitstellt, an die diese mit unterschiedlichen Adsorptionsenergien binden können [50]. Nwaokorie zeigte ebenfalls, dass bimetallische Katalysatoren Skalierungsbeziehungen durchbrechen können, wenn das Adsorbat auf diesen unterschiedlichen Metallen unterschiedliche Bindungsenergien aufweist [49]. Dazu gehört auch, dass H_2-Spillover auf angrenzende Oberflächen ermöglicht wird, wodurch ebenfalls Skalierungsbeziehungen durchbrochen und die Aktivität der Katalysatormaterialien über die der Reinstoffe hinaus gesteigert werden kann [48].

Die errechnete TOF für die hier diskutierten Katalysatoren basiert auf der Annahme, dass die Reaktion an den Platinzentren stattfindet und die Chemisorption diese eindeutig identifiziert. Diese Annahme kann in dieser Arbeit nicht abschließend bewiesen werden, bietet jedoch interessante Ansatzpunkte für die qualitative Aussage, dass zukünftige Katalysatorentwicklungen darauf abzielen sollten, die Anzahl der Metallpartikel mit dieser chemischen Zusammensetzung auf dem Trägermaterial zu erhöhen und diese Katalysatoren in der Anwendung von Dehydrierungsreaktionen interessante Katalysatormaterialien darstellen.

12.3. Vergleich mit Literaturkatalysatoren für die *Guerbet*–Reaktion

Mit der Synthese der bimetallischen Katalysatoren wurden vielversprechende Katalysatortypen hergestellt, die eine stabile Synthese von *i*-Butanol aus Methanol und Ethanol ermöglichen. In der Literatur werden Katalysatoren häufig aufgrund ihrer Ausbeute und Selektivität verglichen. Da diese Kennzahlen stark von der Reaktionstemperatur und anderen Prozessbedingungen wie Durchflussraten und Konzentrationen abhängen, wurde in dieser Arbeit die Bildungsrate für die Guerbet-Produkte als Vergleichsmaßstab herangezogen. Tabelle 12.2 stellt die selbst hergestellten Katalysatoren im Vergleich zu den Hauptvertretern der *Guerbet*-Katalysatoren dar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Tabelle nach absteigender Reaktionstemperatur geordnet. Aus Tabelle 12.2 wird deutlich, dass der Katalysator $CuMg_2Al_1$ mit einer Bildungsrate von $93.40\,nmol/(m^2\,s)$ bei 230 °C eine vergleichsweise hohe Bildungsrate aufweist. Dieser Katalysator wurde von Faba *et al.* im Jahr 2022 vorgestellt. Er wurde zur Synthese von *Guerbet*-Alkoholen aus Ethanol in einer diskontinuierlichen Flüssigphasenreaktion eingesetzt, wobei ein Umsatz von 7 % und eine Selektivität für höhere Alkohole von 50 % nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden erreicht wurden. Das Trägermaterial zeigte in den Versuchen jedoch einen negativen Einfluss von Wasser auf die Selektivität zu höheren Alkoholen, sodass bevorzugt Butanol anstatt C6-Alkohole gebildet wurden. Das Trägermaterial unterlag einer Deaktivierung innerhalb von 2 bis 3 h und einer starken Reduktion der Anzahl an sauren und basischen Zentren im Vergleich zum frischen Katalysatormaterial [117]. Im Gegensatz dazu zeigt sich, dass die in dieser Arbeit erstellten Katalysatoren, insbesondere der 10 % $Ni_{95}Pt_5$@C-Katalysator, mit einer maximalen Bildungsrate von $1.86 \pm 0.01\,nmol/(m^2\,s)$ bei 165 °C bei einer erheblich geringeren Temperatur eingesetzt werden können und während des Versuchszeitraums keiner Deaktivierung unterliegen.

Tabelle 12.2. Hauptvertreter der heterogenen Katalysatorklassen für die *Guerbet*-Reaktion, entnommen aus Tabelle 4.1, und die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren. Reproduziert aus [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Nr.	Katalysator	$T_{Reaktion}$ °C	Bildungrate r nmol/(m^2 s)	Quelle
1	Rb–LiX	420	4.3 µmol/(g s)	[75]
2	β–TCP	405	54	[74]
3	MgO	400	8.2	[78]
4	Mg–AlOxid	400	3.6	[115]
5	CaO	397	1.1	[74]
6	K–$CuMg_5CeO_x$	300	0.76	[77]
7	$HAP_{Ca/P=1,67}$	298	13	[74]
8	$HAP_{Sr/P=1,70}$	300	6.47	[87]
9	Cu_3Ce/AC_{Batch}	250	4.97	[116]
10	$Cu_3Ce/AC_{kontinuierlich}$	250	10.26	[116]
11	$CuMg_2Al_1$	230	93.40	[117]
12	5 % $Ni_{99}Pt_1$/C	180	1.13	diese Arbeit
13	5 % Pt/C	180	0.42	diese Arbeit
14	5 % $Ni_{99}Pt_1$@C	165	0.78 ± 0.02	diese Arbeit
15	10 % $Ni_{99}Pt_1$@C	165	1.31 ± 0.04	diese Arbeit
16	20 % $Ni_{99}Pt_1$@C	165	0.76 ± 0.06	diese Arbeit
17	30 % $Ni_{99}Pt_1$@C	165	–	diese Arbeit
18	5 % $Ni_{95}Pt_5$@C	165	1.36 ± 0.04	diese Arbeit
19	10 % $Ni_{95}Pt_5$@C	165	1.86 ± 0.01	diese Arbeit
20	20 % $Ni_{95}Pt_5$@C	165	0.41 ± 0.09	diese Arbeit
21	30 % $Ni_{95}Pt_5$@C	165	0.52 ± 0.10	diese Arbeit
22	10 % $Ni_{90}Pt_{10}$@C	165	0.45 ± 0.04	diese Arbeit
23	20 % $Ni_{90}Pt_{10}$@C	165	0.32 ± 0.01	diese Arbeit
24	30 % $Ni_{90}Pt_{10}$@C	165	–	diese Arbeit
25	10 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C	165	0.33 ± 0.07	diese Arbeit
26	20 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C	165	0.59 ± 0.14	diese Arbeit
27	30 % $Ni_{80}Pt_{20}$@C	165	–	diese Arbeit
28	Ir/NC	160	2.12	[118]
29	5 % $Ni_{99}Pt_1$/C	150	0.14 ± 0.03	diese Arbeit
30	5 % $Cu_{99}Ni_1$/C	150	0.08 ± 0.02	diese Arbeit
31	5 % $Cu_{99}Fe_1$/C	150	0.04 ± 0.01	diese Arbeit
32	5 % $Fe_{99}Pt_1$/C	150	0.007 ± 0.002	diese Arbeit
33	5 % $Fe_{99}Pd_1$/C	150	0.10 ± 0.02	diese Arbeit
34	5 % Pd/C	150	0.028 ± 0.001	diese Arbeit
35	5 % Rh/C	150	0.014 ± 0.001	diese Arbeit
36	5 % Cu/C	150	0.153 ± 0.001	diese Arbeit
37	5 % Fe/C	150	–	diese Arbeit
38	5 % Ni/C	150	–	diese Arbeit
39	5 % Ir/C	150	0.093 ± 0.002	diese Arbeit
40	5 % Pt/C	150	0.94 ± 0.02	diese Arbeit

Es ist wichtig zwischen den Reaktionsedukten zu differenzieren: Während Faba *et al.* den Katalysator in reinem Ethanol mit einer Beladung von $2.5\,g_{Katalysator}/L$ einsetzten, wurden die Katalysatoren in dieser Arbeit mit einer Beladung von $3.57\,g_{Katalysator}/L$ für die Synthese von *i*-Butanol aus den Reaktionsedukten Methanol und Ethanol eingesetzt. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Reaktivität von Methanol als Methylierungsreagenz deutlich geringer ist als die Alkylierungsaktivität von Ethanol, wie in Kapitel 9 ersichtlich wird.

Im Vergleich zum Pt/C-Katalysator aus Abschnitt 10.3 ist festzustellen, dass dieser eine Bildungsrate für *i*-Butanol von $0.94 \pm 0.02\,nmol/(m^2\,s)$ aufweist. Dies ist die höchste Bildungsrate, die für die monometallischen Katalysatoren in dieser Arbeit ermittelt wurde. Betrachtet man jedoch die starke Deaktivierung des Pt/C-Katalysators und den vergleichsweise geringen Anteil an Platin im 10 % $Ni_{95}Pt_5$@C-Katalysator, sowie dessen Stabilität während des Untersuchungszeitraums, wird klar, dass dieser Katalysator eine signifikante Verbesserung darstellt und das Potenzial für einen kontinuierlichen Einsatz hat. Es wurde gezeigt, dass die Bildungsrate des Katalysators in der kontinuierlichen Gasphasenreaktion im Vergleich zur Flüssigphasenreaktion verdoppelt werden kann (Tabelle 12.2, Einträge 9 und 10) [116]. Zukünftige Langzeitexperimente unter den Bedingungen der Einträge 9 und 10 werden das Potenzial des Katalysators unter diesen Bedingungen aufzeigen.

In der Arbeit von Liu *et al.* (Eintrag 26) wurden ebenfalls Methanol und Ethanol in einer Flüssigphasenreaktion mit Wasser als Lösungsmittel zu 1-Butanol und *i*-Butanol umgesetzt. Die Katalysatorbeladung war hier mit $8.18 \cdot 10^{-3}\,g_{Katalysator}/L$ ausgesprochen gering und der Katalysator wies eine gute Stabilität über einen Reaktionszeitraum von 16 h auf und erreichte hier einen Umsatz von 40 % mit einer Selektivität von ca. 90 % zu 1- und *i*-Butanol im Verhältnis 1:3 [118]. Hier ist jedoch anzumerken, dass das molare Verhältnis von Ethanol zu Methanol im Bereich von 6:1 lag, wodurch wiederum die höhere Bildungsrate erreicht werden kann, während im Fall des 10 % $Ni_{95}Pt_5$@C-Katalysators in methanolischer Lösung ein molares Verhältnis von Methanol zu Ethanol von ca. 15:1 eingestellt wurde, um die Selektivität zu *i*-Butanol zu optimieren.

Wie in Abschnitt 3.1 eingangs erläutert, weist die *Guerbet*-Reaktion je nach Temperatur verschiedene thermodynamische Limitierungen auf. Es war bisher unklar, ob die Aldolkondensation oder die Dehydrierung des Alkohols den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen [73, 74]. Im Temperaturbereich zwischen 120 bis 180 °C wurde bei keinem der Katalysatoren eine Anreicherung von ungesättigten Zwischenprodukten beobachtet. Dies steht im Widerspruch zur Annahme von Veibel und Meng [73], dass die Aldolkondensation unter den in dieser Studie verwendeten Reaktionsbedingungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Tatsächlich stellt die Dehydrierung von Ethanol und Methanol zu Acetaldehyd und Formaldehyd den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Dieser Zusammenhang erklärt, warum die Aktivitätskurven, die Siddiki *et al.* mithilfe von Wasserstoffadsorptionsenergien erstellten, denen ähneln, die in dieser Arbeit durch Nutzung der d-Band-Zentren der Übergangsmetalle für die monometallischen Katalysatoren entstanden [217, 153].

12.4. Einordnung in der heterogenen Katalyse

Zu Beginn wurde in Kapitel 2 ausführlich dargestellt, dass die heterogene Katalyse stark von der Vorhersagekraft computergestützter Methoden der theoretischen Chemie profitiert hat.

Ziel ist es stets, ein Verständnis für die zielgerichtete Katalysatorentwicklung zu erlangen, da die Suche nach dem aktiven Zentrum in der heterogenen Katalyse der Suche nach der Nadel im Heuhaufen gleicht. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse, bei der in der Regel wohldefinierte Moleküle eingesetzt werden, weisen Oberflächen in der heterogenen Katalyse eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen auf, die häufig nicht selektiv synthetisiert werden können. In der Katalyse an Übergangsmetallen hat sich insbesondere die d-Band-Theorie durchgesetzt, mit der die Reaktivität mono- und multimetallischer Katalysatoren beschrieben wird [38, 41].

Kleine Moleküle wie H_2, CO, NO, CH_4 eignen sich gut zur Ermittlung der Adsorptionsenergien (dissoziative Chemisorption und Physisorption). Diese Größe hat sich zur Vorhersage chemischer Reaktivitäten und zur Ermittlung von Aktivitätstrends als geeignet herausgestellt [45]. Die theoretisch vorhergesagten Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich gut auf einfache Reaktionen übertragen und zeigen teilweise sehr gute Übereinstimmungen mit der d-Band-Theorie [150]. Typischerweise werden die Energien für die Interaktion von Molekülen wie Wasserstoff, Ammoniak (NH_3), Stickstoffmonoxid (NO), Methan (CH_4), Wasser (H_2O) und Sauerstoff mit Oberflächen berechnet und durch Experimente validiert [55, 218]. Allerdings wurden diese Modelle bisher nicht in komplexen Reaktionen, wie der *Guerbet*-Reaktion, für die Erklärung der katalytischen Aktivität oder Katalysatorentwicklung angewendet. Daher wurde in den Versuchen in Kapitel 10 der Einfluss der Aktivmetalle Cu, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru auf die C-Methylierung von Ethanol mit Methanol untersucht. Eine Auftragung der ermittelten TOFs für die Katalysatoren gegen deren d-Band-Zentrum ergab eine Vulkan-Kurve. Diese konnte gut mit der Position des d-Bands erklärt werden, wobei Platin mit einem d-Band-Zentrum von $-2.25\,\mathrm{eV}$ die höchste TOF erzielte.

Dieser Zusammenhang wurde genutzt, um die von Ruban *et al.* für bimetallische Legierungen berechneten d-Band-Zentren als Auswahlkriterium zu nehmen [41]. Legierungen, für die ein d-Band-Zentrum im Bereich von -2.01 bis $-2.40\,\mathrm{eV}$ berechnet wurde, wurden als Katalysatormaterialien hergestellt und in Kapitel 11 experimentell untersucht.

Bei Verwendung von bimetallischen Katalysatoren in der Reaktion zeigt sich, dass die TOFs der bimetallischen Katalysatoren dem Trend folgen der für die monometallischen Katalysatoren entwickelt wurde, wenn die Anzahl der nötigen Dehydrierschritte berücksichtigt werden, die zu *Guerbet* Produkten führen. Es sind jedoch mehrere Faktoren zu berücksichtigen. Die von Ruban *et al.* berechneten d-Band-Zentren gelten nur unter der Annahme, dass die Berechnungen die Realität beschreiben, für genau jene Zusammensetzungen, die Ruban *et al.* angenommen haben. Dabei handelt es sich um idealisierte Systeme. Die hergestellten Katalysatoren $Cu_{99}Ni_1/C$, $Cu_{99}Fe_1/C$, $Ni_{99}Pt_1/C$, $Fe_{99}Pt_1/C$ und $Fe_{99}Pd_1/C$ weisen jedoch mindestens ein Dreiphasengemisch auf. Insbesondere in den TPR-Messungen zeigt sich für alle Katalysatoren, dass auch nach dem Reduktionsprozess noch oxidische Anteile vorhanden sind. Der Einfluss der Oxide auf die Lage des d-Bands ist nicht bekannt und auch die strukturellen Unterschiede der Oberflächen und deren Restrukturierung und mögliche Segregationen sind durch den d-Band Ansatz nicht vorhersagbar.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen daher die Notwendigkeit, dass theoretisch vorhergesagte Aktivitäten mittels experimentellen Untersuchungen messbar gemacht werden. Gorzowski und Lewera unterstreichen aus demselben Grund, dass die theoretisch vorhergesagten elektronischen Eigenschaften möglichst experimentell ermittelt werden sollten, da hier teils große Diskrepanzen zwischen Theorie und Realität bestehen [219].

Für den 10 % $Ni_{95}Pt_5$@C–Katalysator sind insbesondere weitere Anwendungsfelder denkbar. Die *Guerbet*–Reaktion lässt sich grundsätzlich in die umfangreiche Kategorie der *Hydrogen borrowing Reactions* einordnen, wodurch sich zusätzliche Anwendungsmöglichkeiten für den Katalysator ergeben [68]. Prozesse, die der klassischen *Guerbet*–Reaktion ähnlich sind, wie beispielsweise wässrige Aceton-Butanol-Ethanol Mischungen (ABE–Prozess) [220] oder die Kopplung von Furfural mit Alkoholen [221], könnten als Eduktfeed für Diesel- und Flugzeugkraftstoffe dienen. Darüber hinaus wurden mit Ketosäuren, Nitrilen und Wasserstoff bereits Lactame an heterogenen Pt–Katalysatoren synthetisiert [156], und die Aminierung von Propanol mit Ammoniak wurde an heterogenen Nickelkatalysatoren durchgeführt [222]. Ferner sind N-Alkylierungen von Sulfonamiden und Aminen ebenfalls möglich [110].

12.5. Beantwortung der Forschungsfrage

Um die CO_2-Emissionen im Verkehrssektor nachhaltig zu senken, ist es notwendig, Kraftstoffe zu entwickeln, die den Kohlenstoffkreislauf schließen und somit netto emissionsfrei arbeiten. Da eine vollständige Elektrifizierung kurzfristig nicht realisierbar ist, bedarf es alternativer Konzepte, die auch zukünftig Kohlenwasserstoffe liefern – jedoch auf regenerativen Energieträgern basieren.

Insbesondere die höheren Alkohole Butanol und Oktanol haben sich als vielversprechende Kandidaten für Kraftstoffe herausgestellt, die in bestehende Fahrzeugflotten integriert werden können. Während für Dieselfahrzeuge bereits kommerzielle Lösungen existieren, welche die genannten Kriterien erfüllen, sind im Bereich der Ottomotoren bisher noch keine entsprechenden Lösungen kommerzialisiert worden. Vor allem die Butanole erweisen sich für den Einsatz als Ottokraftstoff geeignet. Daraus resultiert die übergeordnete Forschungsfrage, welche diese Arbeit motiviert und am Ende des Kapitels beantwortet wird:

Wie können höhere Alkohole ausgehend von Methanol in einer kohlenstoffeffizienten Synthese in einem Prozess mit Aussicht auf Skalierbarkeit hergestellt werden?

In der Literatur ist 1-Butanol aufgrund seiner Synthese und zugehörigen Katalysatoren umfangreich untersucht und kann direkt aus Ethanol hergestellt werden. Ethanol kann dabei aus Methanol mit Dimethylether als Zwischenstufe hergesetllt werden oder biotechnologischen Ursprungs sein. Für hohe Power-to-Fuel-Wirkungsgrade müssen effiziente und möglichst wenige Prozessschritte zum Endprodukt angestrebt werden. In diesem Kontext ist *i*-Butanol (2-Methylpropanol) interessant. Es kann durch eine doppelte Methylierung von Ethanol mit Methanol hergestellt werden. Das verspricht eine Steigerung des Power-to-Fuel-Wirkungsgrades, da weniger Methanol in Ethanol umgesetzt werden muss. Im Vergleich zu 1-Butanol wird für *i*-Butanol nur 50 % an Ethanol benötigt und weißt vergleichbare Verbrennungseigenschaften auf. Darüber hinaus ist *i*-Butanol ein wichtiger Ausgangsstoff für Oktanzahlverbesserer und in der Polymerindustrie.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Überprüfung der d-Band-Theorie im Kontext einer komplexen Reaktion mit heterogenen Katalysatoren. Die *Guerbet*-Reaktion umfasst die Dehydrierung von Alkoholen zu entsprechenden Aldehyden, die unter Anwesenheit einer Base

eine Aldolkondensation durchführen. Die resultierenden ungesättigten Produkte werden am Katalysator zur Rehydrierung zu höheren Alkoholen verwendet.

Kapitel 9 beginnt mit der Untersuchung der Methylierung von Ethanol durch Methanol, auch als C-Methylierung bezeichnet. Diese Reaktion findet an einem heterogenen Pt/C-Katalysator bereits bei 150 °C mit guten Umsätzen statt, wenn Natriumhydroxid als lösliche Base hinzugefügt wird. Durch die Variation des Verhältnisses von Methanol zu Ethanol im Bereich von 15:1 bis 1:1 konnte festgestellt werden, dass die Selektivität der C4- bis C8-Alkohole stark vom Methanol:Ethanol-Verhältnis abhängt. Sehr gute Selektivitäten für *i*-Butanol konnten bei einer Ethanolkonzentration von unter 1.5 mol/L erreicht werden, während C5-C8 Alkohole mit steigendem Ethanolanteil zunahmen.

Mit diesen festgelegten experimentellen Bedingungen wird in Kapitel 10 der ersten Forschungsfrage nachgegangen, nämlich **welchen Einfluss das Aktivmetall auf die katalytische Aktivität, Katalysatorstabilität und Produktselektivität in der Synthese hat**. Hierfür wurden monometallische Katalysatoren Cu/C, Pt/C, Ir/C, Pd/C, Rh/C und Ru/C unter den zuvor erarbeiteten Reaktionsbedingungen getestet und miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass die Aktivität dieser Katalysatoren gut durch das d-Band-Zentrum des Aktivmetalls beschrieben werden konnte. Bei der Auftragung des d-Band-Zentrums gegen die TOF entstand eine typische Vulkan-Kurve, die dem *Sabatier*-Prinzip folgt. Niedrige Werte des d-Band-Zentrums führen zu einer stärkeren Besetzung antibindender Molekülorbitale zwischen Adsorbat und Oberfläche, was die Bindung zwischen diesen Reaktionspartnern schwächt. Höhere Werte hingegen führen zur irreversiblen Adsorption, was im Extremfall die Katalysatoroberfläche vergiftet. Das Optimum wurde für Pt/C mit einem d-Band-Zentrum von -2.25 eV ermittelt.

Aus diesen Erkenntnissen resultierten Versuche zur Beantwortung der zweiten Forschungsfrage: **Lassen sich aus dieser Erkenntnis Katalysatoren mit höherer Aktivität ableiten?** In Kapitel 11 wurden daher jene bimetallischen Katalysatoren synthetisiert, für die in theoretischen Berechnungen ein d-Band-Zentrum von -2.40 bis -2.01 eV berechnet wurde. Diese Katalysatormaterialien enthalten ein Atomprozent Dotiermetall und besitzen Beladungen von etwa 5 % Metall. Die katalytischen Experimente zeigten, dass die hergestellten bimetallischen Katalysatoren nicht zwingend dem Trend folgten, der für die monometallischen Katalysatoren ermittelt wurde. Nur die Cu-basierten Katalysatoren konnten unabhängig von der angenommenen Oberflächenzusammensetzung in den Trend eingefügt werden, wenn die TOF für alle *Guerbet* Produkte berechnet wird. Der $Ni_{99}Pt_1$-Katalysator fügte sich nur dem Trend ein, wenn das berechnete d-Band Zentrum für eine Monolage Dotieratom auf der Oberfläche der Metallpartikel angenommen wird. Diese spezifische Positionierung konnte jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden. Der $Ni_{99}Pt_1$-Katalysator zeichnete sich durch eine höhere Produktausbeute an *i*-Butanol aus als der Platin-Katalysator, da der $Ni_{99}Pt_1$-Katalysator, im Gegensatz zum Platin-Katalysator, keinerlei Anzeichen von Deaktivierung aufwies.

Durch detaillierte Untersuchungen des $Ni_{99}Pt_1$-Katalysators mit verschiedenen Beladungen und Ni:Pt-Verhältnissen konnte ein Katalysator entwickelt werden, der eine höhere Produktionsrate aufweist als der Platin-Katalysator. Zudem weisen Chemisorptionsmessungen darauf hin, dass auf diesem Katalysator isolierte Platinzentren vorliegen, die eine deutlich höhere TOF aufweisen als der Platin-Katalysator. Es wurde daher ein Mechanismusvorschlag gemacht, der postuliert, dass der bimetallische NiPt-Katalysator aufgrund der Auflösung

von Skalierungsbeziehungen in der Lage ist, die Dehydrierung an isolierten Platinzentren auf der Oberfläche zu katalysieren, während das gebildete Ethoxid und Acetaldehyd auf der Nickeloberfläche verbleibt. Wasserstoff konzentriert sich am Platinzentrum und desorbiert als molekularer Wasserstoff. Dadurch werden die Platinzentren nicht blockiert und stehen für die nächste Dehydrierung zur Verfügung.

Die Forschungsfrage „**Wie können höhere Alkohole ausgehend von Methanol in einer kohlenstoffeffizienten Synthese in einem Prozess mit Aussicht auf Skalierbarkeit hergestellt werden?**“ kann daher beantwortet werden, indem die Synthese von höheren Alkoholen, insbesondere *i*-Butanol, in der *Guerbet*-Reaktion von Methanol und Ethanol an einem 10 %$Ni_{95}Pt_5$@C-Katalysator bei 165 °C mit einer Selektivität von 97.79 % und einer Ausbeute von 12.41 % innerhalb von 4 h möglich ist. Die Selektivität zum *i*-Butanol ist dabei stark von dem Verhältnis von Methanol zu Ethanol abhängig.

Die Optimierung des Methanol-zu-Ethanol-Verhältnisses ermöglicht eine präzise Abstimmung der Reaktionsparameter und trägt zu einem hohen Power-to-Fuel-Wirkungsgrad bei. Darüber hinaus weist der vorgestellte Reaktionsansatz ein hohes Skalierungspotenzial auf, da er prinzipiell für den kontinuierlichen Betrieb adaptiert werden kann. Für die Umsetzung in der industriellen Produktion bieten sich dabei verschiedene Reaktorkonzepte an, unter anderem:

- **Fixed-Bed-Reaktoren:** Bei diesem Konzept wird der heterogene Katalysator in einem festen Bett eingesetzt, durch das ein kontinuierlicher Gas- oder Flüssigkeitsstrom strömt. Diese Anordnung ermöglicht einen hohen Raumzeitwirkungsgrad und ist gut in bestehende Anlagen integrierbar.
- **Slurry-Reaktoren:** Hier wird der feinkörnige Katalysator in der Reaktionsflüssigkeit suspendiert. Die dadurch erzielte verbesserte Wärme- und Massentransferleistung ist besonders vorteilhaft bei exothermen Reaktionen und unterstützt eine stabile, kontinuierliche Produktion.
- **Mikro- oder Intensivreaktoren:** Durch den Einsatz von Reaktoren mit kleinen Abmessungen können Reaktionsparameter wie Temperatur und Druck sehr genau kontrolliert werden. Diese Systeme ermöglichen eine effiziente Wärmeableitung und sind insbesondere bei der Skalierung von Prozessen mit empfindlichen Katalysatorsystemen von Vorteil.

Die Wahl des geeigneten Reaktorkonzepts hängt von den spezifischen Prozessbedingungen, der Katalysatorstabilität sowie der gewünschten Produktionsmenge ab. Problematisch für den Einsatz in einem kontinuierlichen Produktionsprozess ist die Verewendung von NaOH als lösliche Base. Durch die hohe Löslichkeit im Reaktionsmedium wird NaOH ausgetragen und muss kontinuierlich zugeführt werden. Für die Skalierung abseits von Absatzweise betriebenen Reaktoren ist für NaOH vorteilhafterweise gegen eine unlösliche Base zu ersetzen. Alternativ kann die Reaktion als Gasphasenreaktion ausgeführt werden, in der das Auswaschen von NaOH reduziert oder sogar verhindert werden kann. Insgesamt zeigt sich, dass der hier vorgestellte Ansatz nicht nur eine effiziente Synthese von *i*-Butanol ermöglicht, sondern auch das Potenzial besitzt, in einem skalierbaren, kontinuierlichen Prozess umgesetzt zu werden.

13. Zusammenfassung der Dissertation

Um die festgelegten Ziele zur Reduzierung des CO_2-Ausstoßes zu erreichen, muss der Verkehrssektor – verantwortlich für etwa 27 % des gesamten CO_2-Ausstoßes in Deutschland – drastisch und zügig emissionsärmer werden. Da eine vollständige Elektrifizierung des Verkehrssektors aufgrund von Ressourcenknappheit und in naher Zukunft nicht realisierbar ist, bleiben Kohlenwasserstoffe als Energieträger notwendig. Diese sollten jedoch idealerweise aus H_2 und CO_2 hergestellt werden, um netto emissionsfreie Kraftstoffe zu generieren.

Insbesondere haben sich höhere Alkohole wie Butanol und Oktanol als vielversprechende Kraftstoffkandidaten erwiesen, die in der bestehenden Fahrzeugflotte eingesetzt werden können. Während für Dieselmotoren bereits kommerzielle Lösungen vorliegen, fehlen für Ottomotoren bislang entsprechende Entwicklungen. Vor allem die Butanole erscheinen als geeignete Ottokraftstoffe. Da Methanol als Ausgangsstoff für die Kraftstoffherstellung dient, ist es entscheidend, die Anzahl der Prozessschritte möglichst gering zu halten und die Umwandlung effizient zu gestalten, um hohe Power-to-Fuel-Wirkungsgrade zu erzielen. In diesem Kontext stellt *i*-Butanol (2-Methylpropanol) ein besonders aussichtsreiches Zielmolekül dar, das durch eine doppelte Methylierung von Ethanol mit Methanol synthetisiert werden kann – was zudem den Bedarf an Ethanol reduziert und somit den Wirkungsgrad steigert.

Da in der Literatur überwiegend Ethanol zur Synthese von 1-Butanol oder Synthesegasmischungen für höhere Alkohole untersucht wurde und das Verständnis des zugrunde liegenden Mechanismus bislang widersprüchlich diskutiert wird, liegt der zentrale wissenschaftliche Beitrag dieser Arbeit in der Entwicklung neuartiger, hoch selektiver und stabiler Katalysatoren für die Synthese von *i*-Butanol aus Methanol und Ethanol unter Anwendung der *Guerbet*-Reaktion. Dabei werden fundamentale Aspekte des Reaktionsmechanismus berücksichtigt, wie beispielsweise die Aktivierungsenergie, die Deaktivierungsmechanismen der Katalysatoren und ein Vorschlag für den ablaufenden Katalysezyklus.

Die Reaktion wird in einem absatzweise betriebenen Rührkessel durchgeführt. Bereits bei 150 °C erzielt ein heterogener Pt/C-Katalysator gute Umsätze von *i*-Butanol, sofern Natriumhydroxid als lösliche Base hinzugefügt wird. Durch Variation des Verhältnisses von Methanol zu Ethanol im Bereich von 15:1 bis 1:1 zeigte sich, dass die Selektivität der C4- bis C8-Alkohole stark vom Methanol:Ethanol-Verhältnis abhängt. Sehr gute Selektivitäten für *i*-Butanol konnten bei einer Ethanolkonzentration von unter 1.5 mol/L erzielt werden, während bei steigendem Ethanolanteil vermehrt C5- bis C8-Alkohole gebildet werden.

Zur Korrelation der elektronischen Eigenschaften des Aktivmetalls mit der katalytischen Aktivität wurden kommerzielle monometallische Katalysatoren (Cu/C, Pt/C, Ir/C, Pd/C, Rh/C und Ru/C) systematisch charakterisiert. Mithilfe mikroskopischer und spektroskopischer Verfahren (SEM, STEM, XRD, N_2-Physisorption, H_2-Chemisorption) konnte die Verfügbarkeit der aktiven Metallpartikel bestimmt werden. Die katalytische Aktivität wird anhand der C-Methylierung von Ethanol mit Methanol zur Bildung von *i*-Butanol evaluiert. Es zeigt

sich, dass die Turnover-Frequenzen in Abhängigkeit von der Lage des d-Band-Zentrums eine Vulkan-Kurve ausbilden – ein Verhalten, das dem *Sabatier*-Prinzip entspricht. So erreicht der 5 % Pt/C-Katalysator bei 150 °C ein Maximum mit einer Raumzeitausbeute von 3.39 mmol/h und einer *i*-Butanol-Selektivität von nahezu 89 %. Die Aktivierungsenergie für die *i*-Butanolsynthese wurde unter Verwendung des Platinkatalysators mit 101 ± 30 kJ/mol bestimmt. Im Reaktionsverlauf wurde eine rasche Deaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen auf den Pt-Zentren sowie eine signifikante Aggregation der Pt-Partikel festgestellt – die Deaktivierung resultiert dabei vor allem aus Verkokung.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden bimetallische Katalysatoren synthetisiert, für die in theoretischen Berechnungen ein d-Band-Zentrum zwischen -2.40 bis -2.01 eV prognostiziert wurde. Diese Katalysatormaterialien, die ein Atomprozent Dotiermetall enthalten und eine Gesamtmetallbeladung von etwa 5 % aufweisen, umfassen $Cu_{99}Ni_1$/C, $Cu_{99}Fe_1$/C, $Ni_{99}Pt_1$/C, $Fe_{99}Pd_1$/C und $Fe_{99}Pt_1$/C, die mittels Imprägnierung hergestellt werden. Nach Calcinierung bei 500 °C und Aktivierung im H_2-Strom bei 250 °C werden die Katalysatoren umfassend mittels TEM, XRD und H_2-TPD charakterisiert. Der Vergleich der Reduktionsprofile zeigt, dass die dotierten Katalysatoren bereits bei geringem Dotierungsgrad eine signifikante Modifikation der elektronischen Struktur aufweisen, sodass die Reduktion der Oxide früher erfolgt. In katalytischen Experimenten äußert sich dies in einer höheren Aktivität im Vergleich zu undotierten Katalysatoren. Die höchste katalytische Aktivität wird mit dem $Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysator erzielt, während der $Cu_{99}Ni_1$/C-Katalysator zwar ebenfalls hohe Aktivitäten aufweist, jedoch unter den Reaktionsbedingungen Auflösungserscheinungen zeigt.

Die katalytischen Experimente zeigen ferner, dass die hergestellten bimetallischen Katalysatoren nicht der Vulkan-Kurve folgen, die für die monometallischen Systeme beobachtet wurde, sondern unterhalb der erwarteten Turnover-Frequenz liegen, sofern die Turnover-Frequenz auf die *i*–Butanolkonzentration bezogen wird. Berücksichtigt man die Summe der *Guerbet*–Produkte, folgen die Katalysatoren dem Trend unter der Annahme, dass eine Monolage des Dotieratoms auf der Partikeloberfläche vorliegt. Experimentell konnte das jedoch nicht nachgewiesen werden. Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen belegen, dass der $Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysator nach der Reaktion bei 180 °C dieselbe Partikelgröße von circa 6 nm wie der frische Katalysator aufweist. Die kinetische Analyse ermittelt Aktivierungsenergien im Bereich von 100 bis 120 kJ/mol, was leicht oberhalb der für den Pt-Katalysator bestimmten Werte liegt. Der Vergleich verschiedener Synthesemethoden ergab, dass die Katalysatorsynthese durch Fällung der Imprägnierung aufgrund der besseren Metalldispersion vorzuziehen ist.

Durch systematische Variation der Gesamtmetallbeladung sowie des molaren Verhältnisses von Ni zu Pt wird der Einfluss auf die katalytische Performance weiter untersucht. Hierzu werden Fällungskatalysatoren mit Gesamtbeladungen zwischen 5 % und 30 % synthetisiert und mittels induktiv gekoppelter Plasmaemission, Röntgendiffraktometrie und H_2-Chemisorption charakterisiert. Dabei konnte ein Katalysator entwickelt werden, der bereits bei moderaten Reaktionstemperaturen von ca. 165 °C eine höhere Produktionsrate aufweist als der reine Platin-Katalysator. Chemisorptionsmessungen deuten darauf hin, dass auf diesem Katalysator isolierte Platinzentren vorliegen, die mit bis zu $31 \cdot 10^3$/h eine deutlich höhere Turnover-Frequenz besitzen als im reinen Pt-System. Aufgrund dieser Ergebnisse wird postuliert, dass der bimetallische NiPt-Katalysator – bedingt durch die Auflösung von Skalierungsbeziehungen

– in der Lage ist, die Dehydrierung an isolierten Platinzentren zu katalysieren, während das gebildete Ethoxid und Acetaldehyd auf der Nickeloberfläche verbleibt. Wasserstoff wird bevorzugt an den Grenzflächen der Platinzentren aktiviert und als molekularer Wasserstoff desorbiert, während Kohlenstoffablagerungen oder CO aus Fragmentierungsreaktionen an den angrenzenden Nickelatomen adsorbiert und zu Methan hydriert werden anstatt die Pt-Zentren durch Kohlenstoffablagerungen zu blockieren.

Die Synthese höherer Alkohole, insbesondere *i*-Butanol, in der *Guerbet*-Reaktion von Methanol und Ethanol, ist an einem 10 %$Ni_{95}Pt_5$@C-Katalysator bei 165 °C mit einer Selektivität von 97.79 % und einer Ausbeute von 12.41 % innerhalb von 4 h möglich. Dieser Katalysator übertrifft damit den 5 %$Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysator bei 180 °C in seiner flächenbezogenen Bildungsrate für *i*-Butanol.

Zusammenfassend entsteht ein umfassendes Bild: Die katalytische Aktivität in der Guerbet-Reaktion zur Synthese von *i*-Butanol wird nicht ausschließlich durch das d-Band-Zentrum bestimmt, sondern durch ein komplexes Zusammenspiel elektronischer Effekte, Partikelgröße, Legierungsstruktur und der Katalysatorsynthese. Das d-Band erweist sich dabei nur dann als aussagekräftiger Deskriptor in einer mehrstufigen Reaktion, wie der *Guerbet*–Reaktion, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt am Katalysator stattfindet. Die Dehydrierung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der *Guerbet*–Reaktion dar und die Katalysatoraktivität lässt sich gut vorhersagen. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus umfasst zunächst die Dehydrierung von Ethanol und Methanol zu Acetaldehyd beziehungsweise Formaldehyd, gefolgt von einer aldolischen Kondensation der Zwischenprodukte und abschließender Hydrierung zur Bildung von *i*-Butanol. In diesem Prozess stabilisiert Nickel die aktiven Nanopartikel, verhindert deren Aggregation und Kohlenstoffablagerungen, während die geringe Pt-Dotierung die Wasserstoffübertragung und -aktivierung fördert, sodass die einzelnen Reaktionsschritte optimal ablaufen.

Hinsichtlich der Skalierbarkeit der *i*-Butanol-Synthese mit NiPt-Katalysatoren zeigt sich, dass durch den Einsatz von Katalysatoren mit geringem Edelmetallanteil und hoher struktureller Stabilität die Reaktion unter relativ milden Bedingungen (ca. 165 °C) betrieben werden kann. Die konstant hohe Selektivität und die stabile Raum-Zeit-Ausbeute über längere Reaktionszeiten deuten darauf hin, dass der entwickelte Katalysator für industrielle Anwendungen geeignet ist. Dennoch sind weitere Studien zur Prozessintegration, Langzeitstabilität und Optimierung des Reaktordesigns erforderlich, um eine wirtschaftliche Umsetzung im industriellen Maßstab vollständig zu realisieren.

Literatur

[1] Umweltbundesamt, Energieverbrauch nach Energieträgern und Sektoren, (Hrsg.: Umweltbundesamt), Berlin, **2023**.

[2] Kraftfahrtbundesamt, Personenkraftwagen am 1. Januar 2023 nach ausgewählten Merkmalen, (Hrsg.: Kraftfahrtbundesamt), www.kba.de, **2023**.

[3] ACEA European Automobile Manufacturers' Assosciation, Vehicles in use Europe 2023, https://www.acea.auto/, **2023**.

[4] Pressestelle, Der Fahrzeugbestand am 1. Januar 2023: Pressemitteilung Nr. 08/2023, **22.03.2023**.

[5] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung Berlin e.V., Durchschnittsverbrauch in Deutschland zugelassener Pkw, (Hrsg.: Bundesministerium für Digitales und Verkehr), www.bmdv.bund.de, **2022**.

[6] Umweltbundesamt, UBA-Prognose: Treibhausgasemissionen sanken 2022 um 1,9 Prozent: Mehr Kohle und Kraftstoff verbraucht – mehr Erneuerbare und insgesamt reduzierter Energieverbrauch dämpfen Effekte, Dessau-Roßlau, **15.03.2023**.

[7] S. Landwehr, *Deutsche Verkehrs-Zeitung* **13.06.2022**, *2022*.

[8] Die Bundesregierung informiert | Startseite, Verbrennermotoren ab 2035 nur im Betrieb CO2-frei | Bundesregierung, **22.05.2023**.

[9] Kraftfahrtbundesamt, Fahrzeugzulassungen: Bestand an Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeuganhängern nach Bundesländern, Fahrzeugklassen und ausgewählten Merkmalen, Flensburg, **2023**.

[10] Lithium - RÖMPP, Thieme, **22.06.2022**.

[11] U.S. Geological Survey, Hrsg., Mineral commodity summaries 2023, Reston, Va, **2023**.

[12] M. Schmidt, Rohstoffrisikobewertung-Lithium, Berlin, **2022**.

[13] R. Bocksch, *Statista* **17.09.2021**.

[14] ecomento.de, *ecomento* **09.02.2021**.

[15] G. Zheng, Z. Peng, *Energy Reports* **2021**, *7*, 1203–1216.

[16] Electricity Maps ApS, Electricity Maps, (Hrsg.: Electricity Maps ApS), **15.09.2023**.

[17] Deutsches Institut für Normung, Kraftstoffe - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren, **2017**.

[18] HIF Global, Haru Oni - HIF Global, **10.05.2023**.

[19] News and Stories | INERATEC, **2023**.

[20] Sunfire, Sunfire - Renewable Syngas (SynLink), **2023-05-22**.

[21] F. Schorn, Diss., Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, **15.12.2021**.

[22] C. D. Chang, W. H. Lang, 4025576, **03.06.1975**.

[23] C. Jung, P. Seifert, F. Mehlhose, C. Hahn, D. Schröder, C. Wolfersdorf, S. Kureti, B. Meyer, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92*, 100–115.

[24] *Stoffliche Nutzung von Braunkohle*, (Hrsg.: S. Krzack, H. Gutte, B. Meyer), Springer Vieweg, Berlin, **2018**.

[25] V. R. Surisetty, A. K. Dalai, J. Kozinski, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *404*, 1–11.

[26] S. Schemme, Dissertation, RWTH, Aachen, **2020**.

[27] S. Schemme, J. L. Breuer, R. C. Samsun, R. Peters, D. Stolten, *Journal of CO2 Utilization* **2018**, *27*, 223–237.

[28] W. Bauer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.

[29] J.-L. Dubois, S. Segondy, G. Postole, A. Auroux, *Catalysis Today* **2023**, *418*, 114126.

[30] X. Y. Wu, G. Q. Fang, Y. Q. Tong, D. H. Jiang, Z. Liang, W. H. Leng, L. Liu, P. X. Tu, H. J. Wang, J. Ni, X. N. Li, *Chemsuschem* **2018**, *11*, 71–85.

[31] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[32] E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin und New York, **2007**.

[33] *Physik*, (Hrsg.: D. Gerlich, P. A. Tipler), Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **1994**.

[34] R. Hoffmann, *Solids and surfaces: A chemist's view of bonding in extended structures*, Print on demand der Ausg. 1988, Wiley-VCH, New York, NY, **1988**.

[35] Kenichi Fukui, Nobel Lecture, NobelPrize.org, **1981**.

[36] Roald Hoffmann, Nobel Lecture, NobelPrize.org, **1981**.

[37] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, B. Hammer, T. Bligaard, C. H. Christensen, J. K. Nrskov, *Catalysis Letters* **2005**, *100*, 111–114.

[38] B. Hammer, J. K. Nørskov in *Impact of surface science on catalysis*, (Hrsg.: B. C. Gates), Advances in Catalysis, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 71–129.

[39] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surface Science* **1995**, *343*, 211–220.

[40] B. Hammer, J. K. Norskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240.

[41] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. Skriver, J. Nørskov, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *115*, 421–429.

[42] Hammer, Morikawa, Norskov, *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 2141–2144.

[43] F. Tang, L. Wang, M. Dessie Walle, A. Mustapha, Y.-N. Liu, *Journal of Catalysis* **2020**, *383*, 172–180.

[44] S. Furukawa, K. Ehara, K. Ozawa, T. Komatsu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 19828–19831.

[45] T. Bligaard, J. K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, J. Sehested, *Journal of Catalysis* **2004**, *224*, 206–217.

[46] M. M. Montemore, J. W. Medlin, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 20078–20088.

[47] G. Kumar, E. Nikolla, S. Linic, J. W. Medlin, M. J. Janik, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3202–3208.

[48] M. T. Darby, R. Réocreux, E. C. H. Sykes, A. Michaelides, M. Stamatakis, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5038–5050.

[49] C. F. Nwaokorie, M. M. Montemore, *Journal of Physical Chemistry C* **2022**, DOI 10.1021/acs.jpcc.1c10484.

[50] J. Cheng, P. Hu, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10868–10869.

[51] M. Andersen, S. V. Levchenko, M. Scheffler, K. Reuter, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2752–2759.

[52] I. Takigawa, K.-i. Shimizu, K. Tsuda, S. Takakusagi, *Rsc Advances* **2016**, *6*, 52587–52595.

[53] N. Schweitzer, H. Xin, E. Nikolla, J. T. Miller, S. Linic, *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 348–356.

[54] A. R. Singh, J. H. Montoya, B. A. Rohr, C. Tsai, A. Vojvodic, J. K. Nørskov, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4017–4024.

[55] M. M. Montemore, C. F. Nwaokorie, G. O. Kayode, *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10*, 4467–4476.

[56] Y. Pei, J. Zhao, R. Shi, X. Wang, Z. Li, J. Ren, *Catalysis Letters* **2019**, *149*, 3184–3193.

[57] S. Basu, A. K. Sen, *Res. Chem. Intermed.* **2020**, *46*, 3545–3568.

[58] D. Choukroun, N. Daems, T. Kenis, T. van Everbroeck, J. Hereijgers, T. Altantzis, S. Bals, P. Cool, T. Breugelmans, *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 1369–1381.

[59] A. Gervasini, S. Bennici, *Applied Catalysis a-General* **2005**, *281*, 199–205.

[60] K. V. R. Chary, K. K. Seela, G. V. Sagar, B. Sreedhar, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 658–663.

[61] A. J. Marchi, J. Fierro, J. Santamaría, A. Monzón, *Applied Catalysis a-General* **1996**, *142*, 375–386.

[62] J. Ren, P. Hao, W. Sun, R. Shi, S. Liu, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *328*, 673–682.

[63] A. Dandekar, R. Baker, M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* **1999**, *183*, 131–154.

[64] C. van der Grift, A. Mulder, J. W. Geus, *Applied Catalysis* **1990**, *60*, 181–192.

[65] C. van der Grift, A. Wielers, A. Mulder, J. W. Geus, *Thermochimica Acta* **1990**, *171*, 95–113.

[66] R. van den Berg, T. E. Parmentier, C. F. Elkjær, C. J. Gommes, J. Sehested, S. Helveg, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4439–4448.

[67] Sasol North American Operations, Guerbet and Ziegler Alcohol Units - Sasol North American Operations, **03.02.2022**.

[68] G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 681–703.

[69] Global Guerbet Alcohols Market Segment Outlook, Market Assessment, Competition Scenario, Trends and Forecast 2019-2028, **1/23/2023**.

[70] S. Chakraborty, P. E. Piszel, C. E. Hayes, R. T. Baker, W. D. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 14264–14267.

[71] T. W. Ng, G. Liao, K. K. Lau, H.-J. Pan, Y. Zhao, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 11480–11485.

[72] A. Messori, A. Gagliardi, C. Cesari, F. Calcagno, T. Tabanelli, F. Cavani, R. Mazzoni, *Catalysis Today* **2023**, DOI 10.1016/j.cattod.2023.01.010.

[73] S. Veibel, J. I. Nielsen, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 1723–1733.

[74] C. KIBBY, *Journal of Catalysis* **1973**, *29*, 144–159.

[75] C. Yang, Z. Y. Meng, *Journal of Catalysis* **1993**, *142*, 37–44.

[76] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 499–510.

[77] M. J. Gines, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **1998**, *176*, 155–172.

[78] A. Ndou, N. Plint, N. J. Coville, *Applied Catalysis a-General* **2003**, *251*, 337–345.

[79] F. C. Meunier, J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk in International Conference on Environmental Catalysis, (Hrsg.: Catalysis Society of Japan), **2014**.

[80] J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan, F. Meunier, *Journal of Catalysis* **2014**, *311*, 28–32.

[81] F. C. Meunier, J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, *Applied Catalysis a-General* **2015**, *504*, 220–227.

[82] A. Galadima, O. Muraza, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 7181–7194.

[83] J. Scalbert, F. Thibaul T-Starzyk, F. Meunier in International Conference on Environmental Catalysis, (Hrsg.: Catalysis Society of Japan), **2014**.

[84] S. Hanspal, Z. D. Young, H. Shou, R. J. Davis, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1737–1746.

[85] T. TSUCHIDA, J. KUBO, T. YOSHIOKA, S. SAKUMA, T. TAKEGUCHI, W. UEDA, *Journal of Catalysis* **2008**, *259*, 183–189.

[86] C. R. Ho, S. Shylesh, A. T. Bell, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 939–948.

[87] S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, K. Yanagisawa, *Journal of Catalysis* **2012**, *296*, 24–30.

[88] Z. D. Young, S. Hanspal, R. J. Davis, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3193–3202.

[89] E. F. de Souza, H. P. Pacheco, N. Miyake, R. J. Davis, F. S. Toniolo, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 15162–15177.

[90] A. Chieregato, J. Velasquez Ochoa, C. Bandinelli, G. Fornasari, F. Cavani, M. Mella, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 377–388.

[91] V. N. Panchenko, E. A. Paukshtis, D. Y. Murzin, I. L. Simakova, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 13310–13321.

[92] S. G. Wang, P. Zhou, L. Jiang, Z. H. Zhang, K. J. Deng, Y. H. Zhang, Y. X. Zhao, J. L. Li, S. Bottle, H. Y. Zhu, *Journal of Catalysis* **2018**, *368*, 207–216.

[93] C. Lopez-Olmos, M. V. Morales, A. Guerrero-Ruiz, C. Ramirez-Barria, E. Asedegbega-Nieto, I. Rodriguez-Ramos, *Chemsuschem* **2018**, *11*, 3502–3511.

[94] G. Pomalaza, P. Arango Ponton, M. Capron, F. Dumeignil, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4860–4911.

[95] T. Seki, T. Nakajo, M. Onaka, *Chemistry Letters* **2006**, *35*, 824–829.

[96] T. Seki, M. Onaka, *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 262–263.

[97] T. Ando, J. H. Clark, D. G. Cork, T. Hanafusa, J. Ichihara, T. Kimura, *Tetrahedron Letters* **1987**, *28*, 1421–1424.

[98] J. Quesada, R. Arreola-Sanchez, L. Faba, E. Diaz, V. M. Renteria-Tapia, S. Ordonez, *Applied Catalysis a-General* **2018**, *551*, 23–33.

[99] T. Riittonen, E. Toukoniitty, D. K. Madnani, A.-R. Leino, K. Kordas, M. Szabo, A. Sapi, K. Arve, J. Wärnå, J.-P. Mikkola, *Catalysts* **2012**, *2*, 68–84.

[100] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordomsky, E. Taarning, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2527–2536.

[101] S. BHATTACHARYYA, *Journal of Catalysis* **1967**, *7*, 152–158.

[102] P. Müller, S. P. Burt, A. M. Love, W. P. McDermott, P. Wolf, I. Hermans, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 6823–6832.

[103] T. Yan, W. Dai, G. Wu, S. Lang, M. Hunger, N. Guan, L. Li, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 2760–2773.

[104] A. Klein, R. Palkovits, *Catalysis Communications* **2017**, *91*, 72–75.

[105] D. I. Ezzhelenko, S. A. Nikolaev, A. V. Chistyakov, P. A. Chistyakova, M. V. Tsodikov, *Petroleum Chemistry* **2021**, *61*, 504–515.

[106] T. L. Jordison, L. Peereboom, D. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 6579–6585.

[107] C. K. Choong, L. Huang, Z. Zhong, J. Lin, L. Hong, L. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *407*, 155–162.

[108] H. Kleineberg, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, **2014**.

[109] J. Pasel, J. Häusler, D. Schmitt, H. Valencia, M. Meledina, J. Mayer, R. Peters, *Catalysts* **2020**, *10*, 1151.

[110] B. G. Reed-Berendt, D. E. Latham, M. B. Dambatta, L. C. Morrill, *ACS Central Science* **2021**, *7*, 570–585.

[111] J. T. Kozlowski, R. J. Davis, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1588–1600.

[112] J. Dai, H. Zhang, *Science China Materials* **2019**, *62*, 1642–1654.

[113] Y. Huang, B. Wang, H. Yuan, Y. Sun, D. Yang, X. Cui, F. Shi, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 1652–1664.

[114] X. Y. Wu, G. Q. Fang, Z. Liang, W. H. Leng, K. Y. Xu, D. H. Jiang, J. Ni, X. N. Li, *Catalysis Communications* **2017**, *100*, 15–18.

[115] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catalysis Today* **2011**, *164*, 436–442.

[116] D. Jiang, X. Wu, J. Mao, J. Ni, X. Li, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 13749–13752.

[117] L. Faba, J. Cueto, M. Á. Portillo, Á. L. Villanueva Perales, S. Ordóñez, F. Vidal-Barrero, *Applied Catalysis a-General* **2022**, *643*, 118783.

[118] Q. Liu, G. Xu, X. Wang, X. Liu, X. Mu, *Chemsuschem* **2016**, *9*, 3465–3472.

[119] O. Fuchs, W. Querfurth, US 2050788A, **08.06.1932**.

[120] D. Li, G. Hequin, L.-T. Jia, H. Bo, X. Yong, CN108043403A, **12.07.2017**.

[121] J. Quesada, L. Faba, E. Diaz, S. Ordonez, *Applied Catalysis a-General* **2018**, *563*, 64–72.

[122] J. Quesada, L. Faba, E. Diaz, S. Ordonez, *Applied Catalysis a-General* **2018**, *559*, 167–174.

[123] J. Wang, W. Yang, C. Wu, Y. Gong, J. Zhang, C. Shen, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 16960–16967.

[124] J. Quesada, L. Faba, E. Diaz, S. Ordonez, *Chemcatchem* **2018**, *10*, 3583–3592.

[125] J. Zhang, K. Shi, Z. An, Y. Zhu, X. Shu, H. Song, X. Xiang, J. He, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, DOI `10.1021/acs.iecr.9b06778`.

[126] S. Cimino, J. Apuzzo, L. Lisi, *Applied Sciences* **2019**, *9*, 1371.

[127] M. F. Guo, M. J. Gray, H. Job, C. Alvarez-Vasco, S. Subramaniam, X. Zhang, L. Kovarik, V. Murugesan, S. Phillips, K. K. Ramasamy, *Green Chemistry* **2021**, *23*, 8030–8039.

[128] Z. Liang, D. Jiang, G. Fang, W. Leng, P. Tu, Y. Tong, L. Liu, J. Ni, X. Li, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 4364–4370.

[129] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 8634–8642.

[130] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Yoshioka, J. Kubo, US 2009/0205246 A1, **23.02.2009**.

[131] P. Gianfranco, G. Guglielmo, US 3,514,493, **1970**.

[132] R. L. Pruett, D. A. Young, C. B. Duncan, E. J. Mozeleski, EP 0299720A2, **1989**.

[133] Clare A Carter, US 2,457,866, **1949**.

[134] Morio Matsuda, Masamitsu Horio, US 4,518,810, **1983**.

[135] K. A. Goulas, S. Sreekumar, Y. Song, P. Kharidehal, G. Gunbas, P. J. Dietrich, G. R. Johnson, Y. C. Wang, A. M. Grippo, L. C. Grabow, A. A. Gokhale, F. D. Toste, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6805–6812.

[136] J. Pang, Z. Wang, M. Zheng, T. Zhang, CN 110711578A, **2020**.

[137] J. Waele, Dissertation, University Gent, Gent, **2018**.

[138] J. M. Conesa, M. V. Morales, C. López-Olmos, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A: General* **2019**, *576*, 54–64.

[139] J. Shan, J. Liu, M. Li, S. Lustig, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *226*, 534–543.

[140] G. Giannakakis, A. Trimpalis, J. Shan, Z. Qi, S. Cao, J. Liu, J. Ye, J. Biener, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Topics in Catalysis* **2018**, *61*, 475–486.

[141] N. Janvelyan, M. A. van Spronsen, C. H. Wu, Z. Qi, M. M. Montemore, J. Shan, D. N. Zakharov, F. Xu, J. A. Boscoboinik, M. B. Salmeron, E. A. Stach, M. Flyztani-Stephanopoulos, J. Biener, C. M. Friend, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 5207–5217.

[142] N. Subramanian, A. Adeyinka, J. J. Spivey in *Catalysis*, (Hrsg.: J. J. Spivey), Catalysis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**, S. 161–178.

[143] C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *220*, 215–220.

[144] C. Carlini, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *232*, 13–20.

[145] K. Kourtakis, M. B. D´Amore, L. E. Manzer, US 7,700,813 B, **22.08.2008**.

[146] WANG FENG, LI SHUSHUANG, CN108117480A, **26.11.2016**.

[147] T. Vanderspurt, J.-L. Kao, US 5,493,064, **13.12.1994**.

[148] T. Vanderspurt, J. K. Russel, K. R. Miller, US 5,811,602A, **08.12.1995**.

[149] Q. Liu, G. Q. Xu, Z. D. Wang, X. R. Liu, X. C. Wang, L. L. Dong, X. D. Mu, H. Z. Liu, *Chemsuschem* **2017**, *10*, 4748–4755.

[150] Siddiki, S. M. A. Hakim, A. S. Touchy, M. A. R. Jamil, T. Toyao, K.-i. Shimizu, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 3091–3103.

[151] J. Häusler, J. Pasel, C. Wöllhaf, R. Peters, D. Stolten, *Catalysts* **2024**, *14*, 215.

[152] J. Pasel, J. Häusler, R. Peters, D. Stolten, *Catalysis Science & Technology* **2024**, *14*, 7048–7060.

[153] J. Häusler, J. Pasel, F. Woltmann, A. Everwand, M. Meledina, H. Valencia, M. Lipińska-Chwałek, J. Mayer, R. Peters, *Catalysts* **2021**, *11*, 406.

[154] A. Kovács, R. Schierholz, K. Tillmann, *Journal of large-scale research facilities JLSRF* **2016**, *2*, DOI `10.17815/jlsrf-2-68`.

[155] N. Doebelin, R. Kleeberg, *Journal of applied crystallography* **2015**, *48*, 1573–1580.

[156] S. M. A. H. Siddiki, A. S. Touchy, A. Bhosale, T. Toyao, Y. Mahara, J. Ohyama, A. Satsuma, K.-i. Shimizu, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 789–795.

[157] D. D. Petrolini, N. Eagan, M. R. Ball, S. P. Burt, I. Hermans, G. W. Huber, J. A. Dumesic, L. Martins, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2032–2042.

[158] Y. Xie, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 9077–9080.

[159] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.

[160] A. V. Neimark, K. S. W. Sing, M. Thommes in *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim und Chichester, **2008**.

[161] J. W. Edington in *Electron Diffraction in the Electron Microscope*, (Hrsg.: J. W. Edington), Macmillan Education UK, London, **1975**, S. 1–77.

[162] A. S. Almithn, D. D. Hibbitts, *AIChE Journal* **2018**, *64*, 3109–3120.

[163] F. Héroguel, D. Gebert, M. D. Detwiler, D. Y. Zemlyanov, D. Baudouin, C. Copéret, *Journal of Catalysis* **2014**, *316*, 260–269.

[164] J. T. Miller, B. L. Meyers, F. S. Modica, G. S. Lane, M. Vaarkamp, D. C. Koningsberger, *Journal of Catalysis* **1993**, *143*, 395–408.

[165] R. J. Behm, V. Penka, M.-G. Cattania, K. Christmann, G. Ertl, *The Journal of chemical physics* **1983**, *78*, 7486–7490.

[166] M. M. Montemore, M. A. van Spronsen, R. J. Madix, C. M. Friend, *Chemical reviews* **2018**, *118*, 2816–2862.

[167] D. Gabriëls, W. Y. Hernández, B. Sels, P. van der Voort, A. Verberckmoes, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 3876–3902.

[168] E. A. Ponomareva, V. M. Shkinev, S. V. Zaglyadova, I. V. Krasnikova, E. V. Egorova, *Russian journal of applied chemistry* **2016**, *89*, 598–602.

[169] E. A. Ponomareva, T. O. Oladapo, E. V. Egorova, *Russian Journal of General Chemistry* **2017**, *87*, 3093–3096.

[170] P. Wang, X. Du, W. Zhuang, K. Cai, J. Li, Y. Xu, Y. Zhou, K. Sun, S. Chen, X. Li, Y. Tan, *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29*, 1373–1381.

[171] J. J. Zhang, Q. L. Qian, M. Cui, C. J. Chen, S. S. Liu, B. X. Han, *Green Chemistry* **2017**, *19*, 4396–4401.

[172] H. Li, W. Chai, G. Henkelman, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *69*, 627.

[173] M. Li, A. Borsay, M. Dakhchoune, K. Zhao, W. Luo, A. Züttel, *Applied Surface Science* **2020**, *510*, 145439.

[174] M. Bowker, R. J. Madix, *Surface Science* **1982**, *116*, 549–572.

[175] I. WACHS, *Journal of Catalysis* **1978**, *53*, 208–227.

[176] J. Shan, F. R. Lucci, J. Liu, M. El-Soda, M. D. Marcinkowski, L. F. Allard, E. C. H. Sykes, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Surface Science* **2016**, *650*, 121–129.

[177] M. B. Boucher, M. D. Marcinkowski, M. L. Liriano, C. J. Murphy, E. A. Lewis, A. D. Jewell, M. F. G. Mattera, G. Kyriakou, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *ACS nano* **2013**, *7*, 6181–6187.

[178] S. E. Wanke, P. C. Flynn, *Catalysis Reviews* **1975**, *12*, 93–135.

[179] P. Gao, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 1881–1888.

[180] J. Pasel, J. Häusler, R. Peters, D. Stolten, *Catalysis Science & Technology* **2025**, DOI 10.1039/D5CY00078E.

[181] E. G. Shkvarina, A. A. Titov, A. S. Shkvarin, J. R. Plaisier, L. Gigli, A. N. Titov, *Acta crystallographica. Section C Structural chemistry* **2018**, *74*, 1020–1025.

[182] F. Lihl, H. Ebel, W. Baumgartner, *International Journal of Materials Research* **1971**, *62*, 42–45.

[183] S. C. Ng, B. N. Brockhouse, E. D. Hallman, *Materials Research Bulletin* **1967**, *2*, 69–73.

[184] H. M. Otte, *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 1536–1546.

[185] D. Repaka, V. Sharma, R. V. Ramanujan, *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *690*, 575–582.

[186] Crespo, Hernando, Yavari, Drbohlav, E. A. García, Barandiarán, Orúe, *Physical review. B Condensed matter* **1993**, *48*, 7134–7139.

[187] C. Chen, *Applied Catalysis a-General* **2004**, *257*, 97–106.

[188] E. Abrahamson, S. L. Lopata, *Materials Science* **1966**, *1966*.

[189] H. L. Meyerheim, R. Popescu, D. Sander, J. Kirschner, O. Robach, S. Ferrer, *Physical Review B* **2005**, *71*, DOI 10.1103/PhysRevB.71.035409.

[190] H. T. Luk, C. Mondelli, S. Mitchell, S. Siol, J. A. Stewart, D. Curulla Ferre, J. Perez-Ramirez, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9604–9618.

[191] S. Delage, B. Legrand, F. Soisson, A. Saúl, *Physical review. B Condensed matter* **1998**, *58*, 15810–15820.

[192] F. Dulot, B. Kierren, D. Malterre, *Surface Science* **2001**, *494*, 229–237.

[193] Y. Shim, J. G. Amar, *Physical Review Materials* **2017**, *1*, DOI 10.1103/PhysRevMaterials.1.043403.

[194] A. Dandekar, R. Baker, M. A. Vannice, *Carbon* **1998**, *36*, 1821–1831.

[195] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10684–10692.

[196] A. V. Fedorov, R. G. Kukushkin, P. M. Yeletsky, O. A. Bulavchenko, Y. A. Chesalov, V. A. Yakovlev, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *2020*, 156135.

[197] A. A. Popov, A. D. Varygin, P. E. Plyusnin, M. R. Sharafutdinov, S. V. Korenev, A. N. Serkova, Y. V. Shubin, *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *891*, 161974.

[198] K. Taniguchi, K. Shinoda, J. L. Cuya Huaman, S. Yokoyama, M. Uchikoshi, T. Matsumoto, K. Suzuki, H. Miyamura, B. Jeyadevan, *SN Applied Sciences* **2019**, *1*, DOI 10.1007/s42452-018-0133-5.

[199] G. Guisbiers, R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, J. J. Velázquez-Salazar, M. José-Yacamán, *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 6930–6939.

[200] G. M. Leteba, D. R. G. Mitchell, P. B. J. Levecque, L. Macheli, E. van Steen, C. I. Lang, *ACS Applied Nano Materials* **2020**, *3*, 5718–5731.

[201] M. Kresch, O. Delaire, R. Stevens, J. Y. Y. Lin, B. Fultz, *Physical Review B* **2007**, *75*, DOI 10.1103/PhysRevB.75.104301.

[202] G. Wang, M. A. van Hove, P. N. Ross, M. I. Baskes, *The Journal of chemical physics* **2005**, *122*, 024706.

[203] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj, *Thermochimica Acta* **2007**, *456*, 64–68.

[204] B. MILE, D. Stirling, M. A. Zammitt, A. Lovell, M. Webb, *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, *62*, 179–198.

[205] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Applied Catalysis a-General* **2007**, *326*, 17–27.

[206] A. J. R. Hensley, Y. Hong, R. Zhang, H. Zhang, J. Sun, Y. Wang, J.-S. McEwen, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 3381–3392.

[207] G. Fröhlich, W. M. H. Sachtler, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1998**, *94*, 1339–1346.

[208] L. Pielsticker, I. Zegkinoglou, N. J. Divins, H. Mistry, Y.-T. Chen, A. Kostka, J. A. Boscoboinik, B. R. Cuenya, *The journal of physical chemistry. B* **2018**, *122*, 919–926.

[209] K. H. Hong, G. M. McNally, M. Coduri, J. P. Attfield, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 1355–1358.

[210] G. F. Smith, J. L. Gring, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 3957–3961.

[211] G. WANG, M. VANHOVE, P. ROSS, M. BASKES, *Progress in Surface Science* **2005**, DOI 10.1016/j.progsurf.2005.09.003.

[212] B. S. MUN, M. WATANABE, M. ROSSI, V. STAMENKOVIC, N. M. MARKOVIC, P. N. Ross, *Surface Review and Letters* **2006**, *13*, 697–702.

[213] DTU, Browse ASE Database, **24.02.2023**.

[214] O. Cheong, J. Pasel, J. Häusler, R. Peters, M. H. Eikerling, P. M. Kowalski, *Surface Science* **2024**, *739*, 122396.

[215] W. R. Alcorn, L. A. Cullo, US3962140A, **10.03.1975**.

[216] Z.-T. Wang, R. A. Hoyt, M. El-Soda, R. J. Madix, E. Kaxiras, E. C. H. Sykes, *Topics in Catalysis* **2018**, *61*, 328–335.

[217] Siddiki, S. M. A. Hakim, A. S. Touchy, K. Kon, K.-i. Shimizu, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse Germany)* **2016**, *22*, 6111–6119.

[218] H. Abe, H. Yoshikawa, N. Umezawa, Y. Xu, G. Saravanan, G. V. Ramesh, T. Tanabe, R. Kodiyath, S. Ueda, N. Sekido, Y. Yamabe-Mitarai, M. Shimoda, T. Ohno, F. Matsumoto, T. Komatsu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 4879–4887.

[219] M. T. Gorzkowski, A. Lewera, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 18389–18395.

[220] Q. Zhu, C. Shen, J. Wang, T. Tan, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 8181–8191.

[221] K. A. Goulas, A. A. Gokhale, *Chemcatchem* **2018**, *10*, 2387–2393.

[222] C. R. Ho, V. Defalque, S. Zheng, A. T. Bell, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2931–2939.

[223] F. Lihl, H. Ebel, A. Reichl, A. Kaminitschek, *International Journal of Materials Research* **1968**, *59*, 735–739.

[224] E. Lugscheider, H. Reimann, *Monatshefte für Chemie* **1977**, *108*, 1005–1010.

[225] A. P. Gylyaev, E. F. Trusova, *Zhounal Tekhnicheskoi Fiziki* **1950**, 66–78.

[226] S. K. Beaumont, S. Alayoglu, V. V. Pushkarev, Z. Liu, N. Kruse, G. A. Somorjai, *Faraday Discussions* **2013**, *162*, 31–44.

[227] E. A. Owen, G. I. Williams, *Journal of Scientific Instruments* **1954**, *31*, 49–54.

[228] P. Gorria, D. Martínez-Blanco, J. A. Blanco, M. J. Pérez, M. A. González, J. Campo, *Physica B: Condensed Matter* **2006**, *384*, 336–340.

[229] E. Sprague, J. Mazumder, A. Misra, *Journal of Laser Applications* **2022**, *34*, 022013.

[230] J. Zhang, W. Hao, J. Lin, Y. Wang, H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *827*, 154285.

[231] X. Tian, T. Wang, Y. Yang, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 21963–21974.

[232] X. Tian, T. Wang, Y. Yang, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 7371–7385.

[233] L. Ling, Q. Wang, R. Zhang, D. Li, B. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 30883–30894.

[234] J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, X. Fang, L. Wu, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4356–4378.

[235] M. Ding, J. Tu, J. Liu, N. Tsubaki, T. Wang, L. Ma, *Catalysis Today* **2014**, *234*, 278–284.

[236] A. Kußmann, H. Ernst, *International Journal of Materials Research* **1949**, *40*, 263–266.

[237] U. Esch, A. Schneider, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1944**, *1944*, 268–274.

[238] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, F. Hinz, *Journal of Physics F: Metal Physics* **1988**, *18*, 2033–2051.

[239] G. Biehl, T. B. Flanagan, *Solid State Communications* **1978**, *28*, 751–755.

[240] B. V. Cherkashin, Y. U. Vereshchagin, *Fiz. Met. Metalloved.* **1983**, *55*, 394–396.

[241] R. Hultgren, C. A. Zapffe, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1938**, *99*, 509–512.

[242] K. Buschow, P. G. van Engen, R. Jongebreur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1983**, *38*, 1–22.

[243] T. Ichitsubo, K. Tanaka, *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 6220–6223.

[244] A. Holm, J. Schmalfuß, S. G. Mayr, *Advanced Theory and Simulations* **2022**, *5*, 2100372.

[245] Y. Zhu, S. Wang, Q. Luo, H. Huang, S. Tang, Y. Du, *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *855*, 157322.

[246] Y. S. Kang, D. Choi, J. Cho, H.-Y. Park, K.-S. Lee, M. Ahn, I. Jang, T. Park, H. C. Ham, S. J. Yoo, *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 4226–4237.

[247] G. Jiang, H. Zhu, X. Zhang, B. Shen, L. Wu, S. Zhang, G. Lu, Z. Wu, S. Sun, *ACS nano* **2015**, *9*, 11014–11022.

[248] G. Savitha, R. Saha, G. Sekar, *Tetrahedron Letters* **2016**, *57*, 5168–5178.

[249] C. Jacquot, V. Middelkoop, A. Köckritz, A. Pohar, R. Bienert, S. Kellici, I.-A. Bărăgău, B. Venezia, A. Gavriilidis, B. Likozar, A. M. Beale, *Sustainable Materials and Technologies* **2021**, *30*, e00329.

[250] Y. Zhang, J. Zhang, Z. Liu, Y. Wu, Y. Lv, Y. Xie, H. Wang, *Nanomaterials (Basel Switzerland)* **2022**, *12*, DOI 10.3390/nano12213803.

[251] Nose, Yoshitaro, A. Kushida, T. Ikeda, H. Nakajima, K. Tanaka, H. Numakura, *MATERIALS TRANSACTIONS* **2003**, *44*, 2723–2731.

[252] J. Crangle, J. A. Shaw, *Philosophical Magazine* **1962**, *7*, 207–212.

[253] L. J. Cabri, C. E. Feather, *The Canadian Mineralogist* **1975**, *13*, 117–126.

[254] A. Menshikov, T. Tarnóczi, E. Krén, *Physica Status Solidi (a)* **1975**, *28*, K85–K87.

[255] A. P. Miodownik, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1979**, *10*, 126–135.

[256] L. Zwell, G. R. Speich, W. C. Leslie, *Metallurgical Transactions* **1973**, *4*, 1990–1992.

[257] J. Kim, Y. Lee, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4996–4997.

[258] S. Guo, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2492–2495.

[259] J. Kim, C. Rong, J. P. Liu, S. Sun, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 906–909.

[260] S. Hsieh, P.-Y. Lin, *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, *14*, DOI 10.1007/s11051-012-0956-8.

[261] W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 11303–11310.

[262] W. Rachmady, M. Vannice, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 87–98.

[263] L. Vegard, *Zeitschrift fr Physik* **1921**, *5*, 17–26.

[264] F. Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 3rd ed. 2018, Springer International Publishing, Cham, **2018**.

[265] E. R. Jette, F. Foote, *The Journal of chemical physics* **1935**, *3*, 605–616.

[266] V. Y. Zenou, D. E. Fowler, R. Gautier, S. A. Barnett, K. R. Poeppelmeier, L. D. Marks, *Solid State Ionics* **2016**, *296*, 90–105.

[267] C. Didier, W. K. Pang, Z. Guo, S. Schmid, V. K. Peterson, *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 2518–2531.

Teil V.

Anhang

A. Beschreibung ausgewählter bimetallischer Legierungen

Dieses Kapitel befasst sich mit der Beschreibung ausgewählter bimetallischer Legierungen: Cu und CuNi (Anhang A.1), CuFe (Anhang A.2), NiPt (Anhang A.3), FePd (Anhang A.4) sowie FePt (Anhang A.5). Jede dieser Legierungen weist besondere chemische und physikalische Eigenschaften auf, die sie für spezifische Anwendungen geeignet machen, von Katalyse bis hin zu Elektronik und Materialwissenschaft. Darüber hinaus werden in Abschnitt 2.5 auch die komplexen Wechselwirkungen zwischen Metallen und Trägern angeschnitten, die einen wesentlichen Einfluss auf die Performance und Stabilität von Katalysatoren haben.

A.1. Cu und CuNi

Lihl *et al.* bestimmen die Gitterkonstanten bimetallischer Systeme in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung mit einem maximalen Temperaturfehler von $\pm 2\,^{\circ}\mathrm{C}$ und einem resultierenden maximalen Fehler der Gitterkonstanten von $\pm 0.000\,03\,\mathrm{nm}$. Bei Legierungen, deren Zusammensetzung mit einem maximalen Fehler von $\pm 1\,\mathrm{at\%}$ bestimmt wurde, sind Abweichungen von der *Vegard'schen* Regel ermittelt worden [182, 223].

Das Kupfer-Nickel-System, das über den gesamten Bereich von 0 bis $100\,\mathrm{at\%}$ homogen mischbar ist, kristallisiert im gesamten Mischungsbereich im kubischen Kristallsystem als flächenzentrierte (fcc) Strukturtyp mit maximaler Packungsdichte aus. Kupfer und Nickel besetzen dabei die gleichen Positionen und sind diesbezüglich indifferent [224]. Bei Raumtemperatur (300K) wurde für reines Cu eine Gitterkonstante von $0.3615\,\mathrm{nm}$ und für Ni eine Gitterkonstante von $0.3526\,\mathrm{nm}$ gefunden. Die Legierung $Cu_{0.90}Ni_{0.10}$ weist den Messungen zufolge eine Gitterkonstante von $0.3604\,\mathrm{nm}$ auf. Die von der *Vegard'schen* Regel vorhergesagten Zellparameter würden $0.3608\,\mathrm{nm}$ betragen [182].

In guter Übereinstimmung dazu stehen die Neutronenmessungen von Ng *et al.*, die einen Kupfer-Einkristall für die Kalibrierung verwenden und eine Gitterkonstante von $0.3615\,\mathrm{nm}$ für Kupfer finden. Der Einkristall der Legierung der Zusammensetzung $Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ weist einen Zellparameter von $0.3561 \pm 0.0005\,\mathrm{nm}$ auf [183] und fügt sich gut in die Daten von Lihl [182] und Otte *et al.* [184] ein.

Mit zunehmendem Nickelanteil kommt es zu einer Kontraktion der Elementarzelle. Entsprechend der *Bragg'schen* Gleichung werden die Reflexe bei der gleichen Strahlungsquelle bei höheren Werten gefunden. Der (1 1 1)-Reflex für elementares Kupfer bei Kupfer-K_α Strahlung wird bei 43.3° gefunden, während derselbe Reflex im Fall der $Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ Legierung bereits um 0.7° zu höheren Werten verschoben ist. Reflexe höherer Multiplizität werden stärker verschoben. So ist

der (3 1 1) Reflex bei der gleichen Reduktion des Zellparameters a (Δa =0.0054 nm) um 1.7° zu höheren Werten verschoben (siehe dazu Tabelle A.1). Janvelyan *et al.* stellten ungeträgerte

Tabelle A.1. Verschiebung der gemessenen Reflexe bei unterschiedlichen Zusammensetzungen von Kupfer–Nickel–Legierungen. Berechnet aus Literaturdaten bei CuK_α Strahlung mit den Formfaktoren $u = 0.05$,$v = -0.06$,$w = 0.07$ und einer Nullpunktverschiebung von 0.0.

Reflex	Cu [184]	$Cu_{0.95}Ni_{0.05}$ [225]	$Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ [182]
(1 1 1)	43.4°	43.5°	44.0°
(3 1 1)	90.0°	90.4°	91.6°

CuNi-Katalysatoren durch selektives Auslaugen einer CuZn-Legierung mit Salzsäure her. Dadurch erhielten sie hochporöses Kupfer, das mit Nickel dotiert wurde. Der Nickelanteil betrug 1 at%. Nach der Behandlung im Wasserstoffstrom bei 350 °C für eine Stunde und 1 Torr stieg der Nickelanteil in der Oberfläche von 5.6 at% auf 11.3 at% [141]. Andere Untersuchungen bestätigen diesen Effekt und zeigen, dass Nickel unter Wasserstoffatmosphäre bereits bei Raumtemperatur aufgrund der starken Ni-H-Bindungen zur Oberfläche migriert [208]. In oxidierenden Atmosphären führt die Bildung von CuO hingegen dazu, dass der Kupferanteil in den oberen 0.8 nm ansteigt [226] und Nickel in der Form von Ni^{2+} in oberflächennahen Schichten angereichert wird [141]. Begleitende DFT-Studien stützen diese Beobachtung [141].

In der Ethanol-Dehydrierung wird das in Wasserstoff behandelte Material jedoch innerhalb von 30h Reaktionsdauer nahezu vollständig deaktiviert. Wird das gleiche Ausgangsmaterial jedoch in Sauerstoffatmosphäre behandelt (250 °C, 1h, 1 Torr), zeigen die XPS-Messungen und die DFT-Rechnungen, dass Nickel als Ni^{2+} unter der reduzierten Cu_0-Oberfläche stabil bleibt. Selbst nach 40 h Reaktionszeit ist noch Ni^{2+} zu finden. Die katalytische Aktivität des Materials dieser Behandlungsprozedur sinkt nur um ca. 50 % und weist nach 40 h unter Reaktionsbedingungen immerhin eine höhere katalytische Aktivität auf als die in Wasserstoff behandelten Ausgangsmaterialien zu Beginn der Reaktion.

Die Autoren erklären die unterschiedlichen Verhaltensweisen der Materialien damit, dass das in oberflächennahen Atomlagen stabilisierte Nickel(II) verhindert, dass das Nickel sich über den Reaktionszeitraum hinweg an der Oberfläche segregiert. Durch die Bildung von Nickelclustern an der Oberfläche kommt es zu vermehrter Verkokung. Lediglich dispergierte Nickelatome weisen der Literatur zufolge eine hohe Aktivität für die selektive Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd auf, indem sie die Aktivierungsenergie für diesen Schritt senken [141].

A.2. CuFe

Reines Kupfer kristallisiert als fcc-Strukturtyp [182], während reines Eisen als kubisch raumzentriert (bcc)-Strukturtyp kristallisiert [227]. Obwohl Eisen eine Gitterkonstante a von 0.286 78 nm aufweist, führt ein zunehmender Eisenanteil in den Kupferlegierungen nicht zu einer Reduktion der Gitterkonstante a. Aus den unterschiedlichen Packungsdichten und -geometrien resultiert eine Reduktion der Packungsdichte und eine Erweiterung der Gitterparameter, wie in Tabelle A.2 leicht zu erkennen ist. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturtypen findet zudem ein Wechsel des Kristallsystems von fcc zu bcc statt. Dadurch

werden in der Röntgenstrukturanalyse für das System $Cu_{0.003}Fe_{0.997}$ zusätzliche Reflexe für die Kristallebenen (1 1 0) und (1 2 1) gefunden, während gleichzeitig die (1 1 1), (2 2 0) und (3 1 1) Reflexe nicht mehr auftreten [188].

Tabelle A.2. Zellparameter und Reflexe bei unterschiedlichen Zusammensetzungen von Kupfer–Eisen–Legierungen. Berechnet aus Literaturdaten bei CuK_α Strahlung mit den Formfaktoren $u = 0.05$,$v = -0.06$,$w = 0.07$ und einer Nullpunktverschiebung von 0.0, über den Bereich von 30 bis 93° 2Θ

	Cu [184]	$Cu_{0.80}Fe_{0.2}$ [185]	$Cu_{0.65}Fe_{0.35}$ [185]	$Cu_{0.003}Fe_{0.997}$ [188]
Gitterparameter a	0.3615 nm	0.361 84 nm	0.3642 nm	0.286 78 nm
(1 1 0)	–	–	–	44.7°
(1 1 1)	43.4°	43.3°	44.0°	–
(1 2 1)	–	–	–	82.4°
(2 0 0)	50.5°	50.4°	50.1°	65.0°
(2 2 0)	74.2°	74.1°	73.5°	–
(3 1 1)	90.0°	89.9°	89.2°	–
$\rho_{calc.}$	8.93 g/c^{3}m	8.69 g/c^{3}m	8.36 g/c^{3}m	7.87 g/c^{3}m

Obwohl $Cu_{1-x}Fe_x$-Legierungen im Bereich $60 < x < 80$ thermodynamisch instabil sind, ermöglicht die mechanische Legierung in Kugelmühlen die Synthese metastabiler Legierungen auf atomarer Ebene. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität sind die resultierenden physikalischen Eigenschaften von besonderem Interesse [228, 185]. Dies ist bemerkenswert, da selbst bei sehr hohen Abkühlraten von 2000 bis 50 000 K/s, die mit Lasersintertechnologien erreicht werden können, eine Phasentrennung auftritt [229]. Im Bereich von 60 bis 80 at% Fe in Cu kristallisiert das System in einer gemischten bcc- und fcc-Struktur. Unterhalb von 60 at% Fe kristallisiert das System in einer fcc-Struktur, während oberhalb von 80 at% eine bcc-Struktur ausgebildet wird [185]. Dieser Zusammenhang wurde von Crespo *et al.* detailliert untersucht, indem Fe-reiche CuFe-Legierungen in der Kugelmühle hergestellt wurden. Der Synthesefortschritt wurde mittels XRD-Messungen überwacht, bis nur noch fcc-Reflexe zu sehen waren. Bei der Untersuchung der Phasenstabilität unter Temperatureinfluss stellte sich heraus, dass die Phasentrennung in bcc- und fcc-Phase bei 723 K mittels XRD nachgewiesen werden konnte. Die *Mößbauer*-Spektroskopie zeigte, dass unterhalb von 723 K bereits eine Ausbildung von Fe-reichen fcc- und Cu-reichen fcc-Phasen stattfand. Erst ab 723 K lief eine quantifizierbare Phasenumwandlung der Form $Fe_{fcc} \rightarrow Fe_{bcc}$ ab. Parallel dazu war jedoch immer noch eine Fe-reiche fcc-Phase vorhanden oder wurde neu gebildet. Mit steigender Behandlungstemperatur nahmen die Partikelgrößen der kristallinen Phasen zu, während weiterhin eine Entmischung in eine Fe-reiche bcc- und Cu-reiche fcc-Phase stattfand. Erst ab einer Zusammensetzung von $Cu_{0.83}Fe_{0.17}$ ist das System thermodynamisch stabil und besitzt eine fcc-Struktur [186]. Untersuchungen von ultradünnen Fe-Filmen auf Cu(001)-Oberflächen zeigen, dass die fcc-Struktur von Cu in Abhängigkeit der Anzahl an Fe-Atomlagen bis zur sechsten Atomlage fortgesetzt wird, bevor Eisen in die stabilere bcc-Struktur übergeht. Die Cu-Fe-Phasengrenze unterliegt dabei Legierungseinflüssen (interface-alloying) über je zwei Atomlagen der Cu-Fe-Phasengrenze hinweg. In den ersten Atomlagen der Phasengrenze wurden je 22 bis 35 % Fe in Cu (bzw. Cu in Fe), in der zweiten Atomlage 7 bis 22 % Fe in Cu (bzw. Cu in Fe) gefunden. In der dritten Atomlage lagen die ausgetauschten Atome unterhalb des Quantifizierungslimits [189].

Ob Cu auf Fe oder Fe auf Cu in dünnen (1 bis 2 Monolagen) oder dicken Lagen (7 bis 10 Monolagen) abgeschieden wird, beeinflusst das Legierungsverhalten der Komponenten. Für dicke Schichten von Cu auf Fe wird das Phasengleichgewicht ausgehend von der Phasengrenze anhand der Löslichkeiten eingestellt. Bei dünnen Fe-Schichten auf Kupfer bildet sich das Gleichgewicht durch die Diffusion von Kupferatomen zur Oberfläche der Fe-Schicht aus, da Eisen eine höhere Oberflächenenergie besitzt. Monte-Carlo-Simulationen postulieren für diesen Fall kleine Fe-Cluster in den oberen Schichten der Kupferphase [191].

Die Oberfläche von Kupfer reagiert besonders sensibel auf Verunreinigungen durch Fremdatome. Bereits 0.035 Monolagen an Eisen destabilisieren Stufen auf der Cu(100)-Oberfläche und führen zu starken Restrukturierungen. Durch den Zusatz von Eisen wird die annähernd gerade [100]-Kante der Stufe durch eine Zunahme der [110]-Kantendichte restrukturiert, wodurch sägezahnartige Kanten entstehen. Zudem bilden sich bereits bei 0.2 Monolagen Inselstrukturen aus, die aus der Erosion der Kanten resultieren. Im Zentrum enthalten diese Inselstrukturen Kupfer und sind am Rand mit Eisenatomen besetzt. Bemerkenswert ist, dass diese Restrukturierung bereits bei Raumtemperatur abläuft und die Segregation von der Menge des deponierten Eisens abhängt [192]. Ob, wie von Delage *et al.* vorhergesagt, ebenfalls in den darunterliegenden Schichten Fe-Cluster vorliegen, konnte aufgrund der verwendeten Messmethodik nicht festgestellt werden. Berechnungen zum Verlauf der Umstrukturierungsmechanismen berücksichtigten ebenfalls keine Fe-Cluster in oberflächennahen Kupferschichten. Sie bestätigten jedoch, dass Multiatomdiffusionsprozesse kinetisch stabilere [110]-Kanten auf der Oberfläche ausbilden und dabei auf der Oberfläche Fe_4-Cluster vorhanden sind. Höhere Fe-Fe bzw. Fe-Cu Bindungsenergien im Vergleich zu den Cu-Cu Bindungsenergien unterstreichen zudem die beobachtbaren Oberflächensegregationen bei steigendem Bedeckungsgrad mit Eisen [193].

Im Gegensatz dazu ist die Oberflächenstruktur im ternären System Cu-Fe-C noch dynamischer. Kohlenstoff weist in Kupfer und Eisen unterschiedliche Löslichkeiten auf: sie ist in Kupfer niedriger, in Eisen hingegen höher. Der Zusatz von Kohlenstoff hat lösungsvermittelnde Eigenschaften in CuFe-Legierungen gezeigt. Durch eine erhöhte Entropie und höhere latente Kristallisationsenergien wurde eine gesteigerte Mischbarkeit zwischen der Fe-reichen und der Cu-reichen Phase beobachtet [230]. Aufgrund der starken Fe-Fe bzw. Fe-Cu-Wechselwirkungen werden auf Fe(110)-Oberflächen zweidimensionale Agglomerate besser stabilisiert als dreidimensionale Agglomerate, in denen schwächere Cu-Cu-Bindungen vorhanden sind. Auf Fe3C(001)-Oberflächen wird hingegen die Dispersion von Kupfer bei geringen Bedeckungsgraden der Agglomeration bevorzugt. Während Kupferatome auf Fe(110)-Oberflächen eine negative Ladung durch Ladungstransfer von Fe auf Kupfer aufweisen, wird dieser Ladungstransfer vom Kohlenstoffatom in Fe_3C aufgrund der höheren Elektronegativität aufgenommen, sodass der Ladungstransfer auf Kupfer vernachlässigbar ist [231]. Das Verhalten von einzelnen Kupferatomen auf Fe bzw. Fe-Carbid-Oberflächen hängt stark von der kristallographischen Ebene und dem Bedeckungsgrad mit Kupfer ab. Auf Fe(111)-Oberflächen wird die Dispersion von Kupfer bevorzugt, während auf Fe(100)- und Fe(110)-Oberflächen die Aggregation vorherrscht. Auf $Fe_3C(001)$- und $Fe_3C(100)$-Flächen dispergiert Kupfer bei geringem Bedeckungsgrad und aggregiert an Positionen, an denen die direkte Interaktion mit Eisen möglich ist, wenn der Bedeckungsgrad ansteigt. Auf $Fe_3C(010)$-Oberflächen aggregiert Kupfer in jeder Konzentration bevorzugt. Auf den Hägg-Carbiden, welche die katalytisch aktive Phase in Fischer-Tropsch-Synthesen darstellen, müssen die Bindungsverhältnisse noch differenzierter betrachtet werden [232].

Bimetallische CuFe-Katalysatoren wurden ebenfalls für verschiedenste Reaktionen eingesetzt. So zeigte beispielsweise die Dotierung von Cu/SiO_2-Katalysatoren mit Zusatz von Eisen in der Reverse Water Gas Shift Reaktion große Vorteile. Durch den Zusatz von 0.3 bis 0.8 % Eisen konnte der Katalysator bei 600 °C Reaktionstemperatur für 120 h Reaktionszeit ohne Aktivitätsverluste eingesetzt und gleichzeitig die Aktivität bedeutend gesteigert werden (H_2 / CO_2=1:1, $\dot{V}$ =40 mL/min). TPR-Messungen der eingesetzten Katalysatoren zeigten, dass Eisen die Agglomeration von Kupferpartikeln verhinderte und Oxidationsprozesse reduzierte. Für den Cu/SiO_2-Katalysator wurde ein Reduktionspeak für Cu_2O bei 180 °C gefunden. Die Dekonvolution der Reduktionspeaks mit Gauss-Funktionen erlaubte die Differenzierung von zwei Reduktionspeaks. Chen *et al.* schlussfolgerten daraus, dass Cu_2O (t_{Red} =200 °C) unter den Reaktionsbedingungen zu CuO (t_{Red} =230 °C) oxidiert wurde. Für den Fe/SiO_2-Katalysator fanden sie Reduktionspeaks nach der Reaktion bei 428 °C ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) sowie bei 774 °C ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe$). Für den Reduktionsschritt von $FeO \rightarrow Fe$ (570 bis 620 °C) konnte jedoch kein Peak gefunden werden, was die Autoren dadurch erklären, dass Wüstit (FeO) unter den Reaktionsbedingungen metastabil ist. Auf dem $CuFe/SiO_2$-Katalysator bildete sich nach einer Stunde Reaktionszeit Eisenoxid (480 °C und 780 °C), jedoch kein Cu_2O. Erst nach 120 h Reaktionsdauer konnte Cu_2O nachgewiesen werden. Im XRD wurde keine Fe-Phase gefunden, lediglich Reflexe für die Kupferphase. Die Autoren ziehen in Betracht, dass die Kristallite von Eisen zu klein sind, um sie mittels XRD zu detektieren. Durch den Zusatz von Eisen in den Cu/SiO_2-Katalysator konnte zudem das Sintern bei hohen Temperaturen verhindert werden, da die in der Reaktion gebildeten Eisenoxide die Mobilität der Kupferpartikel auf der Oberfläche verringern [187].

In der Synthese höherer Alkohole (engl.: Higher Alcohol Synthesis) (HAS) zeigten DFT-Berechnungen, dass Eisen für die Bildung von Ethanol auf FeCu(211)-Oberflächen aus Synthesegas einen wesentlichen Einfluss auf die Selektivität der Produkte hat. Durch die bevorzugte dissoziative Adsorption von CO an Fe-Zentren werden CH_x-Fragmente gebildet, die durch CO-Insertion und nachfolgende Hydrierschritte zu Ethanol umgesetzt werden. Die Bildung von Hydroxymethylen aus CO und die nachfolgende Dissoziation am Fe-Zentrum liefern hierfür die Reaktionsedukte [233].

Zudem zeigt die Wahl des Kohlenstoffträgers einen starken Einfluss auf die Partikelgrößen von Kupfer und Eisen. Dieser muss in der Lage sein, die Agglomeration während der Reaktion zu verhindern, um die katalytische Aktivität zu erhalten. TEM-EDX-Messungen der auf verschiedenen Kohlenstoff geträgerten Cu_2Fe-Katalysatoren zeigen, dass die Kupfer- und Eisenpartikel bei dem eingestellten Cu/Fe-Verhältnis von 2 als getrennte Partikel vorliegen, wobei Kupfer weniger gut dispergiert ist als Eisen (z.B. 28 nm für Kupfer, vs. 7 nm für Eisen auf Aktivkohle als Träger. Abb. A.1 Links). Dies ist ebenso der Fall, wenn für die Synthese eine Sol-Gel-Methode verwendet wurde, die typischerweise sehr gute homogene Mischungsverhältnisse erzeugen. In XRD-Messungen sind Eisen-fcc-Reflexe sichtbar, überlagern sich jedoch teilweise mit den Reflexen für die graphitischen Kohlenstoffträger. Unter Verwendung von konischen Kohlenstoff-Nanofasern konnten 9.5 nm große Partikel erhalten werden, was sich durch eine Selektivität zu höheren Alkoholen von circa 30 % bemerkbar macht. Durch den Zusatz von Kalium konnte zwar die Proximität zwischen Kupfer und Eisen reduziert werden, allerdings bilden sich dann unter Reaktionsbedingungen Janus-Partikel[1], die aus einer kupferreichen

[1] Janus-Partikel: In Anlehnung an die römische Mythologie des Gottes Janus, der zwei Gesichter besitzt, werden Partikel, die aus zwei unterschiedlichen Phasen bestehen, als Janus-Partikel bezeichnet [234].

und eisenreichen Phase bestehen (Abb. A.1 Mitte und Rechts). Die Autoren geben eine STY für höhere Alkohole von 0.53 g/(g h) bei einer CO_2-Selektivität von 12 % über 100 h Reaktionszeit an [190]. Dieser

Wert ist zweimal höher, als für den 33 % CuFe/SiO_2-Katalysator (0.23 g/(g h)) unter optimalen Bedingungen mit einer CO_2-Selektivität von 28 % erreicht wird [235].

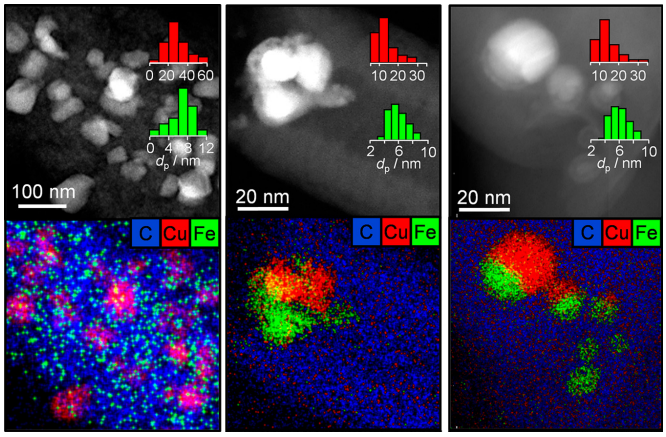


Abbildung A.1. TEM und EDX-Messungen für den Cu_2Fe-Katalysator auf unterschiedlichen Kohlenstoffträgern. Links: Reduzierter Katalysator auf Aktivkohle. Mitte: Reduzierter Katalysator auf konischen Kohlenstoff-Nanofasern mit Kaliumzusatz vor der Reaktion. Rechts: Reduzierter Katalysator auf konischen Kohlenstoff-Nanofasern mit Kaliumzusatz nach der Reaktion. Adaptiert mit Genehmigung aus [190]. ©2018 American Chemical Society.

Berücksichtigt man den Faktor, dass die Beladung auf dem Katalysator von Luk *et al.* lediglich 5 % Metall auf Kohlenstoff beträgt, muss eine Berechnung der STY für den Katalysator mit geringerer Dichte, im Vergleich zum 33 % CuFe/SiO_2-Katalysator von Ding *et al.*, selbst bei gleichbleibender Aktivität positiv ausfallen. Es bleibt daher offen, ob aufgrund des kostenintensiven Trägermaterials tatsächlich höhere TOFs auf der Oberfläche erreicht werden.

A.3. NiPt

Nickel und Platin kristallisieren beide in der fcc-Strukturtyp [199, 201]. Das NiPt-System besitzt vier zu unterscheidende Phasen. Drei dieser Phasen besitzen definierte Zusammensetzungen mit Überstrukturen. Die letzte ist eine ungeordnete feste Lösung über den gesamten Bereich $Ni_{1-x}Pt_x$ mit $0 < x < 1$. Popov *et al.* haben das Phasendiagramm, das in der Literatur bisher aus unterschiedlichen Datensätzen zusammengesetzt wurde, vollständig mit eigenen experimentellen Daten nachvollzogen und die Phasengrenzen korrigiert und geschärft [197]. Abbildung Abb. A.2 zeigt das Ni-Pt-Phasendiagramm über den gesamten Mischungsbereich der Ni-Pt-Phase.

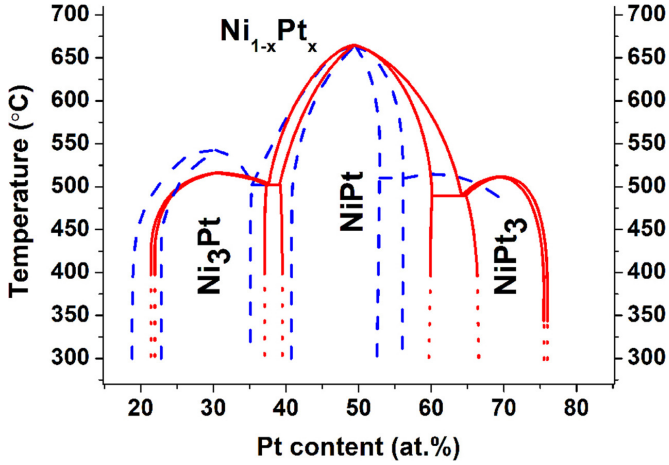


Abbildung A.2. Phasendiagramm des Ni-Pt Systems über den gesamten Mischungsbereich $Ni_{1-x}Pt_x$ mit $0 < x < 1$. In rot ist das von Popov *et al.* ermittelte Phasendiagramm dargestellt. Die gestrichelten Linien deuten Extrapolationen in den tieferen Temperaturbereich an. In blau ist das bisher von Cadeville *et al.* publizierte Phasendiagramm dargestellt. Entnommen mit Genehmigung aus [197], ©2021, Elsevier B.V.

Die $Ni_{1-x}Pt_x$-Phase erstreckt sich über den gesamten Mischungsbereich von Nickel und Platin und kristallisiert bis zu $Ni_{0.85}Pt_0 \cdot 15$ und ab $Ni_{0.15}Pt_0 \cdot 85$ aus den Elementen in der fcc-Struktur als substitutielle feste Lösung. Nickel und Platin nehmen dabei stochastisch die Positionen der Homologen im Kristallgitter ein [31]. Das spezifische Zellvolumen ($\frac{V_{Zelle}}{Z_{at}}$) weicht leicht von dem linearen Verhalten ab, analog zu der Beobachtung im CuNi-System. Die Zellvolumina sind gegenüber der linearen Interpolation der Reinstoffe als Endpunkte etwas aufgeweitet [236, 237, 238].

Popov *et al.* synthetisierten die Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung durch Thermolyse der Precursoren $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ und $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ mit einer Heizrate von 5 °C/min unter Wasserstoffatmosphäre. Die Bildung der $Ni_{1-x}Pt_x$-Phase konnte dabei bereits ab Temperaturen von 350 °C beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen zersetzten sich die Precursoren weiter zu den Elementen, die sich unter dem Einfluss von Temperatur vermischt und die $Ni_{1-x}Pt_x$-Phase gebildet haben. Ab 500 °C waren keine Fremdphasen mehr zu beobachten und die $Ni_{1-x}Pt_x$-Phase lag phasenrein vor [197].

Im Ni-Pt-System bilden sich als definierte Phasen mit Fernordnung die drei Phasen Ni_3Pt, NiPt und $NiPt_3$. Bei einem Platinanteil von 23 bis 37 at% wird eine Ni_3Pt-Phase ausgebildet, welche im Cu_3Au-Typ kristallisiert. Die Einheitszellen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Ecken der Zelle mit Pt-Atomen besetzt sind, während die Nickelatome die Flächen besetzen. Insgesamt ergibt sich die Raumgruppe Pm-3m. Der Zellparameter a beträgt 0.375 00 nm [236].

Die NiPt-Phase wird im Bereich von 23 bis 37 at% Platinanteil gebildet [197]. In der tetragonalen Elementarzelle ist die Hälfte aller Ecken besetzt. Die Besetzung erfolgt wechselweise diagonal. Ausgehend von einer fcc-Elementarzelle liegt im ungeordneten Typ eine stochastische Substitution der Position durch Nickel bzw. Platin vor. Von dort kann das System in

den tetragonalen geordneten CuAu-Typ übergehen, und es wird die AB-Schichtfolge wie im geordneten CuAu-Typ erhalten. Nickel und Platin wechseln sich dann schichtweise ab [238].

Ni_3Pt wird bei einem Platinanteil von 65 bis 75 at% wiederum mit der Cu_3Au-Struktur ausgebildet. Die Positionen der Nickel- und Platinatome sind jedoch gegenüber der isostrukturellen Ni_3Pt-Phase vertauscht [197].

Die Pt-Segregation in Pt-Ni-Oberflächen wurde von Wang *et al.* mit Hilfe von "Modified Embedded Atom Method Potentialsünd der Monte-Carlo-Methode untersucht. Grund für diese Untersuchung war, dass Segregationen in ausgedehnten NiPt-Systemen bekannt waren, aber nicht klar war, wie dieses Verhalten durch die Größe und Geometrie der Partikel beeinflusst wird.

Ausgangspunkt der Studie waren {111} und {100} terminierte Nanopartikel in ungeordneter fcc-Konfiguration mit festgelegten Ausgangszusammensetzungen (50 at% und 75 at% Pt). Die Stabilität für kubische, tetraedrische, oktaedrische und cuboktaedrische Nanopartikel der Größe 2.5 bis 5 nm wurde berechnet. Es zeigte sich, dass die Ähnlichkeit der Oberflächenenergien der reinen Metalle nicht als Ursache für Oberflächensegregation angenommen werden kann. Die berechneten Segregationsenergien für Nickel und Platin in verdünnten Phasen (z.B., wenn in einer Nickelphase ein Atom durch Pt substituiert wird) zeigen, dass Nickel in den (111) und (100) Oberflächen in der zweiten Atomlage angereichert wird. Platin sammelt sich hingegen in der ersten und dritten Atomlage an. Für die (110)-Oberfläche sind die Vorzeichen der Segregationsenergien vertauscht, sodass sich hier das umgekehrte Bild ergibt.

Bei einer Temperatur von 327 °C sorgt die {100}-Rekonstruktion dafür, dass cuboktaedrische Partikel die höchste thermische Stabilität aufweisen. Allerdings hängt die Art der Segregation auch von der Größe des NiPt-Nanopartikels ab. Bei NiPt-Nanopartikeln mit weniger als 1289 Atomen und Pt_3Ni-Nanopartikeln mit weniger als 4033 Atomen bildet sich an deren Oberflächen eine SSandwichStruktur. Wie bei den ausgedehnten Materialien, ist von außen nach innen jeweils die erste und dritte Atomlage mit Platin angereichert, während die zweite Atomlage nickelreich ist. Besitzen die Partikel der Zusammensetzung NiPt mehr als 2406 Atome, entsteht durch die Anreicherung von Pt in den oberen Atomlagen eine *Core-Shell*-Struktur mit einem Pt-defizitären Kern [202]. Segregationen können durch eine große Atomradiendifferenz und eine starke Tendenz zur Restrukturierung (ördering tendency") angetrieben werden, wie es bei Ni-Pt der Fall ist. Ein hoher Unterschied in den Oberflächenenergien der reinen Metalle ist der treibende Faktor für Pt-Re-Segregation. Wenn diese Faktoren nicht vorhanden sind, wie im Fall von Pt-Mo, ist die Segregation nur schwach ausgeprägt. In diesem speziellen Fall führt das zur Mischung der Atome auf der Oberfläche, wobei Pt die Flächen und Mo die Kanten und Ecken bevorzugt. Diese sind wiederum abwechselnd mit Mo- und Pt-Atomen besetzt [211]. Die Segregation an Pt_3Ni-(100), (110) und (111)-Einkristallen konnte mittels low energy ion scattering (LEIS) bestätigt werden [212]. Nach der Behandlung der Einkristalle bei hohen Temperaturen wurden für alle Oberflächen Signale für Pt, nicht jedoch für Nickel, gefunden. Erst nach der weiteren Behandlung der Oberflächen konnten Reflexe für Nickel detektiert werden. Dies beweist die Segregation der Pt_3Ni-Phase an der Oberfläche. Die Ergebnisse stehen jedoch für die (110)-Oberfläche nicht im Einklang mit theoretischen Erkenntnissen. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass diese Oberflächen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht waren und unbekannt ist, wie dieses experimentell erreicht werden kann.

Einflüsse auf das d-Band wurden mittels UPS-Messungen der einzelnen Kristallflächen untersucht. Da LEED-Messungen eine große Ähnlichkeit zu den Messungen der reinen Platinflächen zeigten und LEIS-Messungen lediglich Platin auf den Oberflächen fanden, wurde der Einfluss der darunterliegenden Schichten auf die elektronischen Eigenschaften der Oberflächenatome durch die Differenz der Platin- und Pt3Ni-UPS-Messungen sichtbar. Für die (100)-Ebene wird das d-Band-Zentrum für Platin von 2.90 eV zu 3.14 eV am Pt_3Ni-Kristall verschoben. Die (111)-Ebene weist in $NiPt_3$ den Wert 3.09 eV auf (Pt(111) = 2.76 eV). Für die (110)-Ebene wird eine Reduktion von 2.70 eV bei Platin auf 2.53 eV bei Ni_3Pt gefunden. Der Grund dafür ist, dass bei den (100) und (111) Ebenen das darunterliegende Nickel durch Ligandeneffekte die Valenzband-DOS beeinflusst und so deren d-Band-Zentrum tiefer liegen lässt (die Bindungsenergien steigen). Bei der (110)-Ebene führen die elektronischen Einflüsse zu einem höherliegenden d-Band [212].

Diese Erkenntnisse können für die gezielte Synthese strukturierter bimetallischer Nanopartikel genutzt werden. Taniguchi *et al.* haben eine Nasschemische Synthese von Ni–Pt-Nanopartikeln durchgeführt, indem sie H_2PtCl_6 in Heptanol und Oleylamin (OAm) bei 130 °C für eine Stunde behandelten. Anschließend wurden $Ni(OAc)_2 \cdot 4\,H_2O$ und OAm hinzugefügt. Nach dem Aufheizen auf 173 °C und einer Haltezeit von zwei Stunden wurden die Nanopartikel in sehr guten Ausbeuten erhalten [198]. Die Stabilität des Pt-OAm-Komplexes erschwerte die Reduktion von Platin selbst bei 173 °C, da OAm die Pt^{2+}-Ionen als Ligand ausreichend stabilisierte. Im Gegensatz dazu verlief die Reduktion der Platinionen bereits bei 130 °C in Abwesenheit des OAm nach einer Stunde Reaktionsdauer vollständig. Ohne den Zusatz von OAm wurden Nanopartikel mit einem Pt-Kern und einer Nickelhülle erzeugt. Im XRD, dargestellt in Abb. A.3, konnten daher separate Pt-Phasen nachgewiesen werden. Durch die Zugabe von OAm wurde zunächst Pt^{4+}-Ionen zu Pt^{2+}-Ionen und Pt^0-Nanopartikeln reduziert, die als Kristallisationskeime fungierten. Im weiteren Verlauf wurden die Pt^{2+}-Ionen durch OAm stabilisiert und legierten sich nach der Zugabe von Nickel und OAm auf den Kristallisationskeimen zu einer NiPt-Legierung ab. Aufgrund der Segregationsbestrebungen der NiPt-Phasen diffundierte Pt im weiteren Verlauf aus dem Kern des Partikels zur Oberfläche und bildete kubische Kristallite, deren Kanten und Ecken mit Platin besetzt waren. In den XRD-Messungen wurden bei gleicher Zusammensetzung und ähnlicher Kristallitgröße keine Pt-Phasen mehr detektiert. Es war lediglich eine geringe Verschiebung des Ni(111)-Reflexes von 44.3° zu 44.1° zu beobachten [198].

Andere Arbeiten bestätigen ebenfalls den Einfluss oberflächenaktiver Substanzen bei der Synthese von Nanopartikeln auf die Geometrie der Partikel und stellen ebenfalls eine Anreicherung von Platin entlang der Partikelkanten und nickelreichen Flächen fest [200, 199].

A.4. FePd

Ein Phasendiagramm für die Fe-Pd-Legierung konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Allerdings sind einige Zusammensetzungen, wie FePd, $FePd_3$ und Fe_3Pd, die Überstrukturen ausbilden, in der Literatur beschrieben. Diese Legierungen weisen den Strukturtyp AuCu und $AuCu_3$ auf, die bereits in den Abschnitten zu den kupferhaltigen Legierungen erläutert wurden (siehe Anhang A.3). Tabelle A.3 führt die in der Literatur bekannten Legierungen

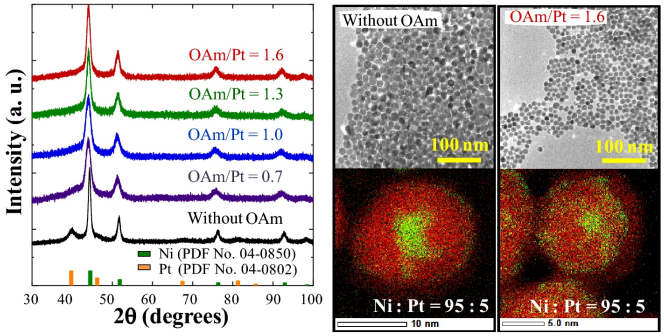


Abbildung A.3. XRD–Diffraktogramme der $Ni_{95}Pt_5$–Nanopartikel für das Oleylamin (OAm)/Platin Verhältnis von 0 bis 1.6. Die TEM Bilder zeigen die Partikel im Kontrastbild, sowie die Elementverteilung für ausgewählte repräsentative Partikel, die bei der Synthese ohne Oleylamin und mit einem OAm/Pt–Verhältnis von 1.6 erhalten wurden. In grün dargestellt sind die Platinatome, in rot dargestellt die Nickelatome. Adaptiert mit Genehmigung aus [198] ©Springer Nature Switzerland AG 2018

von Eisen und Palladium mit verschiedenen Zusammensetzungen auf. Es ist ersichtlich, dass

Tabelle A.3. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pd–Legierungen.

	$Fe_{0.037}Pd_{0.963}$ [239]	$FePd_3$ [240]	FePd [241]	$Fe_{0.65}Pd_{0.35}$ [242]
CollectionCode	103585	633135	197770	103588
HMS	$Fm-3m$	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$Fm-3m$
Strukturtyp	Cu	AuCu3	AuCu3	Cu
Gitterkonstante a in Å	3.8873(4)	3.8516(5)	3.8015	3.785
V_{EZ} in $Å^3$	58,74	57,14	54,94	54,22
ρ in g/cm^3	11,82	10,9	9,81	9,01

die Legierungen bei zunehmendem Eisenanteil eine Kontraktion der Einheitszelle erfahren. Bei einem Eisenanteil von 0.037 at% beträgt die Gitterkonstante 3.8873 ± 0.0004 nm, mit einem Zellvolumen von 58.74 $Å^3$ [239]. Reines Palladium weist eine Gitterkonstante von 3.8874 ± 0.0001 nm auf und hat ein Zellvolumen von 58.75 $Å^3$. Es gibt also kristallographisch noch keinen Unterschied zum reinen Metall. Das geringste Zellvolumen wird für die Legierung $Fe_{0.97}Pd_{0.03}$ gemessen, dessen Gitterparameter 2.8812 nm beträgt [188]. Im Vergleich zu reinem Eisen (2.8678 Å [227]) sind die Gitterabstände bereits bei diesen geringen Anteilen von Palladium aufgeweitet. Die kleinsten Gitterkonstanten werden für das kubische System bei $Fe_{0.75}Pd_{0.25}$ gefunden [242].

Es ist deutlich erkennbar, dass die Einbringung von Eisen in Palladium zu einer Kontraktion der Gitterabstände und Zellvolumina führt. Gleichzeitig werden die Dichten der Materialien kleiner. Die Legierungen Fe_1Pd_1 und Fe_1Pd_3 haben zunächst eine ungeordnete fcc-Struktur, die durch Abschrecken bei 700 °C eingefroren werden kann. Abschrecken unterhalb von 650 °C führt zu einer geordneten Struktur, die dann dem $AuCu_3$-Typ entspricht.

Tabelle A.4. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pd–Legierungen.-Fortsetzung

	Fe_3Pd [242]	$Fe_{0.75}Pd_{0.25}$ [242]	$Fe_{0.96}Pd_{0.04}$ [241]	$Fe_{0.97}Pd_{0.03}$ [188]
CollectionCode	103586	103587	103581	103589
HMS	$Pm-3m$	$Im-3m$	P4/mmm	$Im-3m$
Strukturtyp	AuCu3	W	CuAu	W
Gitterkonstante a in Å	3.818	2.962	2.724 2.724 3.723	2.8812
V_{EZ} in $Å^3$	55,66	25,99	27,63	23,92
ρ in g/cm^3	8,75	9,87	7,97	7,97

FePd weist eine gewisse Phasenbreite auf und ist stabil bis 775 °C bei der Zusammensetzung $Fe_{40}Pd_{60}$. Im Gegensatz dazu schmilzt $Fe_{50}Pd_{50}$ bereits bei 675 °C inkongruent. Die geordnete Struktur hat im Vergleich zur ungeordneten Variante eine etwas erweiterte Zellkonstante. Dasselbe gilt für die $FePd_3$-Struktur, die mit einem Überschuss an Pd im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung stabiler ist. Der Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase führt zu einer Aufweitung der Gitterkonstanten von 3.837 Å (ungeordnet) auf 3.840 Å (geordnet). Zwischen den beiden Phasen FePd und $FePd_3$ wurde ein zweiphasiges System gefunden, das nicht weiter definiert ist [241].

Die bimetallische Legierung aus Eisen und Palladium hat eine besondere Bedeutung sowohl für Legierungen, die ein Formgedächtnis aufweisen [243, 244], als auch als Speichermedium aufgrund ihrer superparamagnetischen Eigenschaften [242]. Zudem finden sie in neueren Anwendungen Einsatz als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: oxygen reduction reaction) (ORR), um Platin in dieser Reaktion zu ersetzen [245, 246, 247].

Ähnliche Systeme wurden in der asymmetrischen α-Arylierung von Tetralonen und für die asymmetrische Allylierung von Nitrobenzaldehyd mit Allyltributylzinn eingesetzt [248].

PdFe-Partikel, die für die Zersetzung von Ameisensäure verwendet werden, wurden durch Reduktion von $Pd(NO_3)_2$ und $FeCl_3$ mit $NaBH_4$ bei Raumtemperatur als kohlegetragene FePd-Partikel hergestellt. Es zeigte sich, dass eine Behandlung der geträgerten Partikel unter 5 vol%H_2 in Argon bei 500 °C für 2 h dazu führte, dass die ungeordnete FePd-Legierung in eine geordnete Legierung überging, die auf der Oberfläche eine Palladiumschicht aufwies, während im Kern Fe- und Pd-Lagen einander abwechselten. Als Erklärung für die gesteigerte katalytische Aktivität des temperierten Katalysators führen die Autoren an, dass die höhere XPS-Bindungsenergie für Pd^0 durch eine Ausweitung des d-Bandes von Palladium durch die Wechselwirkung mit Eisen zu einem tieferliegenden d-Band-Zentrum und daher zu einer geringeren Anfälligkeit für die Vergiftung des Katalysators mit CO führt [246].

Alternativ kann eine Beschichtung von vorgefertigten Palladium-Nanopartikeln mit Fe_2O_3 durch Reduktion bei 600 °C für 3 h in einem Argonstrom mit 4 vol% H_2 zu geordneten FePd-Partikeln mit einer homogenen Zusammensetzung von $Fe_{46}Pd_{54}$ und der AuCu-Überstruktur führen. Bei Temperaturen unterhalb 600 °C ergibt die Temperierung der Partikel jedoch nur ungeordnete FePd mit der Zusammensetzung $Fe_{46}Pd_{54}$ [247]. Daher lässt sich festhalten, dass die erhaltenen Strukturen der FePd-Partikel bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 600 °C in einer Wasserstoffatmosphäre von einem pseudomorphen zu einem geordneten Strukturtyp

übergehen [245, 247, 246]. Abhängig von der Herstellungsmethode werden auch oxidische Phasen in den bimetallischen Katalysatoren gefunden. Auf 3D-gedruckten Katalysatorträgern aus Aluminiumoxid zeigte die Fe-Pd-Legierung mit der Zusammensetzung $Fe_{96,4}Pd_{3,6}$ durch Stapeln der Al_2O_3- und Graphenoxid-Monolithe eine Selektivität von bis zu 85 % in der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd [249].

Die Dotierung von Palladiumnanopartikeln mit Eisen zeigte, dass Eisen in der Lage ist, die Elektronendichte in der direkten Umgebung zu erhöhen und dadurch die zweifache Acetylencarbonylierung bei hohen CO-Partialdrücken effizienter ablaufen zu lassen. Dadurch wurde der Katalysator gegenüber CO-Vergiftung unempfindlich, die Aktivierung von Acetylen wurde verstärkt und der Verlust von Palladium während der Reaktion zurückgedrängt [250].

A.5. FePt

Das Phasendiagramm des binären FePt-Systems zeigt, dass Eisen über den gesamten Mischungsraum von 0 bis 100 % mit Platin legierbar ist. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung werden, ähnlich wie beim FePd-System, drei geordnete Phasen gefunden: Fe_3Pt ($\gamma_1, L1_2$), FePt ($\gamma_2, L1_0$) und $FePt_3$ ($\gamma_3, L1_2$). Bei Temperaturen oberhalb von etwa 1350 °C liegt über den gesamten Mischungsbereich eine substitutionelle Lösung vor, in der die ungeordnete, flächenzentrierte Legierung aus Eisen und Platin vorliegt. Die drei geordneten Phasen γ_1, γ_2 und γ_3 entstehen beim Abkühlen der ungeordneten fcc-Phase. Dabei zeigen die Überstrukturen eine große Phasenbreite. Insbesondere ist die FePt-Phase bei einer leichten Unterstöchiometrie von Eisen ($Fe_{0.46}Pt_{0.54}$) über den größten Temperaturbereich stabil und geht erst bei 1280 °C in die ungeordnete γ_1-Phase über. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von $Fe_{0.5}Pt_{0.5}$ findet der Übergang $\gamma_2 \longrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$ bereits bei 1250 °C statt [251]. In Tabelle A.5 und

Tabelle A.5. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pt–Legierungen.

Quelle	$Fe_{0.14}Pt_{0.86}$ [252]	$FePt_3$ [253]	FePt [254]	$Fe_{0.65}Pt_{0.35}$ [242]
HMS	$Fm-3m$	$Pm-3m$	$P4/mmm$	$Fm-3m$
Strukturtyp	Cu	$AuCu_3$	CuAu	Cu
Gitterkonstante a in Å	3.896	3.864	3.702	3.779
V_{EZ} in $Å^3$	59.14	57.69	27.33	53.97
ρ in g/cm^3	19.72	18.45	15.25	12.87

Tabelle A.6 werden die Strukturinformationen für einige Zusammensetzungen angegeben. Mit steigendem Platinanteil in der Legierung verringern sich die Zellkonstante, das Volumen der Einheitszelle sowie die Dichte der Legierungen. Der Übergang von Fe_3Pt [242] zu $Fe_{0.75}Pt_{0.25}$ [255] trotz identischer Zusammensetzungen resultiert aus dem Wechsel von der fcc- zur bcc-Struktur und ist verbunden mit einer drastischen Verkleinerung sowohl der Elementarzelle als auch der Gitterparameter.

Die FePt– und FePd–Legierungen finden aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften Anwendung [242]. Insbesondere geordnete FePt–Partikel (γ_2), die auf MgO [257] und Graphen [258] getragen werden, werden als Katalysatoren in der ORR eingesetzt. Die Synthese dieser

Tabelle A.6. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pt–Legierungen.

Quelle	Fe_3Pt [242]	$Fe_{0.75}Pt_{0.25}$ [255]	$Fe_{0.85}Pt_{0.15}$ [242]	$Fe_{0.9}Pt_{0.1}$ [256]	$Fe_{0.97}Pt_{0.03}$ [188]
HMS	$Pm-3m$	$Im-3m$	$Im-3m$	$Im-3m$	$Im-3m$
Strukturtyp	$AuCu_3$	W	W	W	W
Gitterkonstante a in Å	3.730	2.969	2.936	2.9164	2.8830
V_{EZ} in $Å^3$	51.90	26.17	25.31	24.81	23.96
ρ in g/cm^3	11.60	11.51	10.07	9.34	8.32

Partikel erfolgt typischerweise durch die Zersetzung der Precursoren $Pt(acac)_2$ und $Fe(CO)_5$. Dabei wird Oleylamin als Ligand verwendet, um die Partikel zu stabilisieren und eine Agglomeration oder Partikelsinterung zu verhindern [259, 257, 258]. Geordnete FePt–Phasen werden durch Tempern in einer Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von ca. 800 °C erzeugt. Die Partikel weisen dann eine alternierende Anordnung von Eisen- und Platinatomen auf und besitzen eine kontrahierte Elementarzelle im Vergleich zur ungeordneten FePt–Phase [259]. Als Katalysatoren für die *Fenton*–Reaktion, in der organische Verbindungen durch Hydroxylradikale mittels Fe-basierten Katalysatoren abgebaut werden, zeigen FePt–Partikel eine herausragende katalytische Aktivität. Im Vergleich zum häufig eingesetzten Fe_2O_3 erreichen die FePt-Nanopartikel bei einer Konzentration von 5 ppm eine um 10 % höhere Zersetzung von Methylenblau als 500 ppm des Fe_2O_3–Katalysators unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Der Anteil an reduziertem Eisen in den FePt–Nanopartikeln ist höher als im Vergleichskatalysator, was laut den Autoren die Reaktivität des Katalysators erheblich erhöht [260]. Zudem können die oxidationsstabilen Partikel für die Elektrooxidation von Ameisensäure [261] verwendet werden und aufgrund der durch Platinzusatz erleichterten Reduzierbarkeit lassen sie sich auch in der Reduktion von Essigsäure mit Wasserstoff einsetzen [262].

B. Tabellen

B.1. Tabellen zum Kapitel: Grundlegendes zum Reaktionsverlauf

Tabelle B.1. Ermittelte Parameter für den Verlauf der Produktselektivität in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Ethanol mit einem exponentiellen Fit. Reaktionsbedingungen: Katalysator Pt/C, $m_{Kat,trocken}$ =250 mg, w_{Pt} =5 %, $\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, T_R=150 °C, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml.

Produkt	Funktion	Parameter	Wert	R^2
1-Propanol	$y = A + Bx$	A	11.015 ± 0.189	0,44
		B	-0.76 ± 0.38	
2-Methyl-1-propanol	$y = y_0 + Ae^{R_0 x}$	y0	1.59 ± 4.15	0,97
		A	91.56 ± 14.45	
		R0	-0.50 ± 0.13	
1-Butanol	$y = y_0 + Ae^{R_0 x}$	y0	50.01 ± 10.19	0,97
		A	-66.28 ± 7.18	
		R0	-0.23 ± 0.11	
2-Methylbutan-1-ol	$y = A + Bx + Cx^2$	A	17.18 ± 4.05	0,87
		B	5.73 ± 21.01	
		C	-0.62 ± 0.18	
1-Hexanol	$y = y_0 + Ae^{R_0 x}$	y0	10.42 ± 2.19	0,95
		A	-16.04 ± 2.39	
		R0	-0.29 ± 0.15	
2-Ethylbutan-1-ol	$y = y_0 + Ae^{R_0 x}$	y0	9.32 ± 1.51	0,82
		A	-30.37 ± 21.81	
		R0	-0.93 ± 0.56	

Für 1-Oktanol konnte keine treffende Funktion gefunden werden. Zusammen mit dem Verlauf der Reaktionsdauer ergibt sich ein Parameterfeld, aus dem in weitergehenden Arbeiten ein kinetisches Modell entwickelt werden kann. Für Reaktorkonzepte und die gezielte Synthese unterschiedlicher Produktzusammensetzung bildet dies die Grundlage auf der in weiteren Arbeiten aufgebaut werden kann.

B.2. Tabellen zum Kapitel: Der Einfluss des Aktivmetalls auf die *Guerbet*-Reaktion

Tabelle B.2. Experimentell ermittelte Konzentrationsverläufe für *i*-Butanol bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Startkonzentrationen Ethanol mit dem Pt/C-Katalysator. Reaktionsbedingungen: $m_{Kat,trocken}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml

$T_(Reaktion)$	120 °C			150 °C				180 °C			
c_0(iButOH) in mmol/L	400	500	600	100	400	500	600	100	400	500	600
$t_(Reaktion)$ in h	c_t(iButOH) in mmol/L										
-0.4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-0.23333	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.46	1.20	2.17	2.61	2.58
0.5	0.22	0.23	0.18	0.34	1.86	4.32	3.05	3.51	9.62	11.04	13.54
0.98333	0.33	0.41	0.37	0.85	9.39	7.12	5.64	4.37	10.69	14.21	17.65
1.5	0.41	0.48	0.49	1.18	10.30	9.06	7.17	4.89	11.50	15.67	19.35
1.98333	0.44	0.53	0.61	1.42	12.73	10.63	8.71	4.99	11.26	15.91	20.59
2.5	0.45	0.60	0.64	1.68	13.91	12.48	10.37	5.08	11.02	15.89	21.00
3	0.50	0.68	0.66	1.86	15.34	13.18	12.03	5.05	11.24	16.23	21.20
3.48333	0.50	0.73	0.60	2.22	15.13	13.88	13.25	5.12	10.92	16.10	21.10
3.96667	0.55	0.79	0.80	2.28	11.74	15.01	14.48	5.14	11.27	16.20	21.38

B.3. Tabellen zum Kapitel: Detailuntersuchungen zum Pt/C-Katalysator

Tabelle B.3. Auflistung der Fitparameter der i-Butanolkonzentration in Abhängigkeit der Reaktionsdauer mit dem Pt/C Katalysator bei 120 °C, 150 °C und 180 °C. Verwendete Exponentialfunktion: $y = y_0 \cdot A \cdot e^{R_0 \cdot x}$, Reaktionsbedingungen: $m_{\mathrm{Pt/C}} = 250\,\mathrm{mg}$, $w_{Metall} = 5\,\%$,$\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu\mathrm{m}$, $c_0(EtOH) = 500\,\mathrm{mmol/L}$, $c_{NaOH} = 450\,\mathrm{mmol/L}$, $c_{n-Decan} = 15\,\mathrm{mmol/L}$,$V_R = 70\,\mathrm{ml}$, $t_R = 4\,\mathrm{h}$. Fit mittels OriginPro 9.6.0.172 durch Levenberg Marquart Iterationsalgorithmus.

	Temperatur		
	$T = 120\,^{\circ}\mathrm{C}$	$T = 150\,^{\circ}\mathrm{C}$	$T = 180\,^{\circ}\mathrm{C}$
y_0	0.86679 ± 0.06674	16.96386 ± 0.54035	16.17842 ± 0.0555
A	-0.84064 ± 0.06112	-16.42676 ± 0.49191	-13.58066 ± 0.12715
R_0	-0.51634 ± 0.09645	-0.50206 ± 0.03799	-1.95546 ± 0.04515
χ^2 Reduziert	0.00117	0.06755	0.01418
R^2 (COD)	0.98639	0.99786	0.99948
Kor. R-Quadrat	0.98185	0.99715	0.9993

B.4. Tabelle zum Kapitel: Synthese, Charakterisierung und katalytische Experimente mit dotierten Katalysatoren

B.5. Tabellen zum Kapitel: Detailuntersuchungen zum $Ni_{99}Pt_{1}$/C-Katalysator

Tabelle B.4. Katalysator-Eigenschaften. Doppelte Werte (z.B. „Overlayer / Surface Impurity“) nur bei Abweichung. „–“ steht für fehlende Werte.

Material	ϵ_d **[eV]**		**TOF** [1/h]		
	Overlayer	Surface	Chem.	TEM	XRD
Fe-(99)Pd-(1)/C	-2.82	-2.16	–	0.14	0.11
Fe-(99)Pt-(1)/C	-2.40	-2.01	–	0.17	0.15
Cu-(99)Ni-(1)/C	-2.49	-2.40	–	8.62	10.92
Cu-(99)Fe-(1)/C	-2.42	-2.11	–	9.73	12.77
Ni-(99)Pt-(1)/C	-2.82	-2.09	–	4.03	3.88
Cu/C	-2.67		5.01	–	–
Ru/C	-1.41		10.20	–	–
Rh/C	-1.73		3.18	–	–
Pd/C	-1.83		7.67	–	–
Pt/C	-2.25		16.81	–	–
Ir/C	-2.11		9.58	–	–

Tabelle B.5. Experimentell ermittelte Konzentrationsverläufe für ciso-Butanol bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Startkonzentrationen Ethanol mit dem 5 %$Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysator. Reaktionsbedingungen: $m_{\mathrm{Kat,trocken}} = 250\,\mathrm{mg}$, $w_{\mathrm{Metall}} = 5\,\%$, $\varnothing_{\mathrm{Pulver}} < 75\,\mu\mathrm{m}$, $t_R = 4\,\mathrm{h}$, $c_{\mathrm{NaOH}} = 450\,\mathrm{mmol/L}$, $c_{n\text{-Decan}} = 15\,\mathrm{mmol/L}$, $V_R = 70\,\mathrm{ml}$. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

$t_{(\mathrm{Reaktion})}$ in h	120 °C			150 °C				165 °C				180 °C			
	400	500	600	100	400	500	600	100	400	500	600	100	400	500	600
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.22	0.72	0.32	0.58	0.45	1.39	1.07	0.69
0.50	0.00	0.00	0.00	0.29	0.68	0.63	0.81	1.30	2.96	3.00	4.56	2.69	7.45	6.91	6.85
0.98	0.00	0.12	0.06	0.64	1.48	1.19	1.46	2.15	6.05	6.12	8.61	3.97	13.30	15.02	13.29
1.50	0.17	0.19	0.14	1.00	2.50	1.71	2.81	2.95	9.24	8.93	13.04	5.23	20.54	21.57	19.93
2.03	0.23	0.25	0.22	1.43	2.77	2.55	3.59	3.82	12.69	12.14	16.34	6.50	27.94	27.15	28.33
2.48	0.30	0.32	0.30	1.46	3.77	3.07	4.64	4.55	14.47	16.03	20.59	7.62	35.06	30.24	39.30
3.03	0.38	0.39	0.35	1.83	4.40	3.64	5.99	5.55	16.83	19.36	23.36	9.58	40.38	34.48	49.23
3.50	0.43	0.48	0.44	2.25	5.39	4.48	6.90	6.18	18.80	26.38	26.35	10.17	47.17	38.23	53.94
4.03	0.50	0.55	0.53	2.50	6.29	5.19	7.94	6.93	21.19	26.40	29.73	10.88	50.54	42.82	58.28

Tabelle B.6. Reaktionsbedingungen: 5 wt% $Ni_{99}Pt_1$/C, Lösungsmittel: Methanol, $m_{\text{Katalysator}} = 250\,\text{mg}$, $d_{\text{Pulver}} < 75\,\mu\text{m}$, $V_R = 70\,\text{ml}$, $c_{\text{NaOH}} = 450\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$, $c_{n\text{-Decan}} = 15\,\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$, $t_R = 4\,\text{h}$. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

T °C	$C_{\text{EtOH},0}$ $\text{mmol}\,\text{L}^{-1}$	$\nu_{\text{iso-BuOH},0}$ $\text{mmol}\,\text{L}^{-1}\text{h}^{-1}$	$\ln(C_{\text{EtOH}})$ $\ln(\text{mmol}\,\text{L}^{-1})$	$\ln(\nu_{\text{iso-BuOH}})$ $\ln(\text{mmol}\,\text{L}^{-1}\text{h}^{-1})$
180	600	15.14	6.40	2.717
180	500	10.22	6.21	2.324
180	400	13.13	5.99	2.575
180	100	2.61	4.61	0.959
165	600	7.14	6.40	1.966
165	499	6.94	6.21	1.937
165	399	5.17	6.00	1.643
165	100	1.64	4.61	0.495
150	600	2.11	6.40	0.747
150	500	1.55	6.21	0.438
150	400	1.56	6.00	0.445
150	100	0.63	4.61	-0.462
150	1600	2.99	7.38	1.095
120	601	0.140	6.40	-1.966
120	501	0.141	6.21	-1.959
120	400	0.143	6.00	-1.945

Tabelle B.7. Fitparameter für die kinetischen Versuche des $Ni_{99}Pt_{1/}$C-Katalysators bei verschiedenen Reaktionstemperaturen mit der Funktion $y = A + Bx$. Im Diagramm (siehe Abb. 11.16 in Abschnitt 11.2.2)aufgetragen ist $y = lnv_0$ gegen $x = lnc_0(EtOH)$

	120°C	150°C	165°C	180°C
A	-1.69 ± 0.09	-3.06 ± 0.34	-3.40 ± 0.28	-3.44 ± 0.97
B	-0.04 ± 0.01	0.58 ± 0.06	0.85 ± 0.05	0.96 ± 0.17
χ^2 Reduziert	$2.75 \cdot 10^{-4}$	0.0121	0.0046	0.054
R^2 (COD)	0.8927	0.9730	0.9936	0.943
Kor. R^2	0.7855	0.9640	0.9903	0.915

Tabelle B.8. Experimentelle Daten zu Abb. 11.17. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{Ni}_{99}\text{Pt}_{1/\text{C}}} = 250\,\text{mg}$, $w_{Metall} = 5\,\%$, $\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu\text{m}$, $t_R = 4\,\text{h}$, $c_{NaOH} = 450\,\text{mmol/L}$, $c_{n\text{-Decan}} = 15\,\text{mmol/L}$, $V_R = 70\,\text{ml}$. Reproduziert aus [152] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

T_R °C	T K	a
120	393.15	-0.05
150	423.15	0.58
165	438.15	0.85
180	453.15	1.00

B.6. Tabellen zum Kapitel: Der Einfluss des NiPt Verhältnisses und der Beladung auf die katalytische Aktivität

Tabelle B.9. Fitparameter für die Konzentrationsverläufe der 10 bis 20 wt% der Ni_xPt_{1-x}@C-Katalysatoren mit x =5 bis 20 at%. Anpassungsfunktion: $c(i-ButOH)_t = z + \frac{k \cdot c_{Ethanol}^n}{d_k}\left(1 - e^{-d_k \cdot t_R}\right)$ mit n=0.85 und $c(Ethanol)$ =600 mmol/L. Im Diagramm (siehe Abb. 11.26 in Abschnitt 11.3.2) aufgetragen sind die Konzentrationsverläufe von Katalysator 9, 12 und 13.

Katalysator	Faktor	Wert
10 %$Ni_{90}Pt_{10}$@C	k	0.061 ± 0.005
	d_k	1.15 ± 0.09
	z	1.8 ± 0.3
	R^2 (COD)	0.9946
10 %$Ni_{80}Pt_{20}$@C	k	0.049 ± 0.009
	d_k	0.8 ± 0.2
	z	1.69
	R^2 (COD)	0.9256
20 %$Ni_{80}Pt_{20}$@C	k	0.10 ± 0.02
	d_k	1.1 ± 0.2
	z	2.3
	R^2 (COD)	0.9506

B.7. Tabellen zum Kapitel: Experimentelle Methoden

Tabelle B.10. Tabellarische Auflistung der Einwagen für die per Imprägnierung hergestellten bimetallischen Katalysatoren.

Precursor		Cu/C	Fe/C	Ni/C	$Cu_{99}Fe_1/C$	$Cu_{99}Ni_1/C$[a]	$Fe_{99}Pd_1/C$	$Fe_{99}Pt_1/C$	$Ni_{99}Pt_1/C$
$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5\,H_2O$	g	0.9160	–	–	0.9045	0.9040	–	–	–
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	g	–	–	1.2380	–	0.0121	–	–	1.2251
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$	g	–	1.8100	–	0.0179	–	1.7920	1.7910	–
$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$	g	–	–	–	–	–	–	0.0048	0.0051
$[PdCl_4](NH_4)_2$	g	–	–	–	–	–	0.0071	–	–
H_2O[b]	mL	2.500	1.750	2.100	2.900	2.750	2.150	2.250	2.350
Aktivkohle	g	4.8700	4.9580	4.8800	5.6800	5.2401	4.8840	4.9500	4.8780

[a] Rechenfehler bei Kohlenstoffbedarf für Reduktion, daher zu viel Aktivkohle eingewogen.
[b] Mittels Eppendorfpipette zugegeben.

Tabelle B.11. Auflistung der Katalysatoren die durch Fällung und Imprägnierung von $[Pt(NH_3)_4]_4(NO_3)_2$ erhalten wurden. $\beta = 2.5\frac{K}{min}$, $t = 4h$

Nummer	Katalysator	m(Aktivkohle) g	m($Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$) g	V(Ni-Lsg.) mL	m($[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$) g	V(Pt-Lsg.) mL
1	5 %$Ni_{99}Pt_1$@C	4.0009	1.2015	41	0.0153	2.6728
2	5 %$Ni_{95}Pt_5$@C	4.7450	1.0653	37	0.0817	2.6728
3	10 %$Ni_{99}Pt_1$@C	4.5021	2.4048	82	0.0349	2.5322
4	10 %$Ni_{95}Pt_5$@C	4.5012	2.1238	73	0.1591	2.5321
5	10 %$Ni_{90}Pt_{10}$@C	4.5063	1.8610	64	0.2489	2.5322
6	10 %$Ni_{80}Pt_{20}$@C	4.5041	1.4936	51	0.3970	2.5322
7	20 %$Ni_{95}Pt_5$@C	3.9931	4.2519	146	0.2866	2.2508
8	20 %$Ni_{90}Pt_{10}$@C	3.9995	3.7162	128	0.4986	2.2508
9	20 %$Ni_{80}Pt_{20}$@C	4.0119	2.9870	102	0.7940	2.2508
10	30 %$Ni_{95}Pt_5$@C	3.5017	6.3866	219	0.4298	1.9695
11	30 %$Ni_{90}Pt_{10}$@C	3.5083	5.5684	192	0.7442	1.9695
12	30 %$Ni_{80}Pt_{20}$@C	3.5263	4.4767	154	1.1940	1.9695

Tabelle B.12. Singlepoint BET-Flächen der bimetallischen Katalysatoren die durch Imprägnierung von Aktivkohle erhalten wurden. p/p_0=0.249, $T = 77\,\mathrm{K}$. r_A berechnet bei 150 °C nach 4 h.

Nummer	Katalysator	A(BET) $\frac{m^2}{g}$	r_A $\frac{nmol}{m^2 s}$
1	5% $Cu_{99}Ni_1/C$	725.64	0.08 ± 0.02
2	5% $Cu_{99}Fe_1/C$	732.78	0.04 ± 0.01
3	5% $Ni_{99}Pt_1/C$	734.94	0.14 ± 0.03
4	5% $Fe_{99}Pd_1/C$	744.10	0.10 ± 0.02
5	5% $Fe_{99}Pt_1/C$	761.84	0.007 ± 0.002

Tabelle B.13. Durch ICP-OES ermittelte Zusammensetzung der Imprägnierungs-Katalysatoren.

Nr	Zusammensetzung	w in %					
	SOLL	Metall Gesamt	Ni	Cu	Fe	Pt	Pd
1	5% $Ni_{99}Pt_1/C$	3.61 ± 0.03	3.61 ± 0.03	–	–	0.028 ± 0.075	–
2	5% $Cu_{99}Ni_1/C$	3.86 ± 0.05	<0.001	3.86 ± 0.05	–	–	–
3	5% $Cu_{99}Fe_1/C$	4.51 ± 0.27	–	4.51 ± 0.27	0.0024 ± 0.0006	–	–
4	5% $Fe_{99}Pd_1/C$	4.06 ± 0.37	–	–	4.03 ± 0.37	–	0.030 ± 0.009
5	5% $Fe_{99}Pt_1/C$	3.48 ± 0.15	–	–	3.44 ± 0.14	0.0498 ± 0.0098	–

Tabelle B.14. Singlepoint BET-Flächen der Katalysatoren die durch Fällung und Imprägnierung von $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ erhalten wurden. p/p_0=0.249, T=77 K. r_A berechnet bei 165 °C nach 4 h

Nummer	Katalysator	A(BET) $\frac{m^2}{g}$	r_A $\frac{nmol}{m^2 s}$
1	5% $Ni_{99}Pt_1$@C	734 ± 14	0.78 ± 0.02
2	10% $Ni_{99}Pt_1$@C	706 ± 14	1.31 ± 0.04
3	20% $Ni_{99}Pt_1$@C	608 ± 12	0.76 ± 0.06
4	30% $Ni_{99}Pt_1$@C	–	–
5	5% $Ni_{95}Pt_5$@C	714 ± 14	1.36 ± 0.04
6	10% $Ni_{95}Pt_5$@C	703 ± 14	1.86 ± 0.01
7	20% $Ni_{95}Pt_5$@C	639 ± 13	0.41 ± 0.09
8	30% $Ni_{95}Pt_5$@C	536 ± 11	0.52 ± 0.10
9	10% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	701 ± 14	0.45 ± 0.04
10	20% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	612 ± 12	0.32 ± 0.01
11	30% $Ni_{90}Pt_{10}$@C	–	–
12	10% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	611 ± 12	0.33 ± 0.07
13	20% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	612 ± 12	0.59 ± 0.14
14	30% $Ni_{80}Pt_{20}$@C	–	–

B.8. Tabellierte Ergebnisse der Rietveld Analyse

Die gerätespezifische Linienverbreiterung wurde mittels LaB_6 ermittelt und als Gerätefunktion in der Profex Software hinterlegt. Die ermittelten Ergebnisse sind nachfolgend gelistet.

Tabelle B.15. Globale Parameter für die Rietveld Analyse des LaB_6 Standards

Global Parameters	
Anzahl verwendeter Phasen:	1
Gerätekonfiguration:	Bruker-d8-Sollerslit2,5deg-divSlit-8mm-IEK14.geq
Zero shift/ deg 1Theta:	-0.00026004(55)
Profilfunktion:	Pseudo Voigt
Untergrund:	Polynomial
R (expected)/ %:	0.96
R (profile)/ %:	2.05139
R (weighted profile)/ %:	14.18
χ^2	0.93
Goodness of Fit (GOF)	0.96

Tabelle B.16. Relevante Parameter der LaB_6–Phase nach Rietveldverfeinerung.

Struktur und Profildaten:	LaB_6
Chemische Zusammensetzung:	$La_{1.00}$,$B_{6.00}$
Phasenanteil/ %:	100.00
Raumgruppe (No.):	P4/m-32/m (221)
Gitterparameter:	
a/ Å:	4.15689
b/ Å:	4.15689
c/ Å:	4.15689
alpha/ ° :	90
beta/ ° :	90
gamma/ ° :	90
Kristallitgröße(1,1,1) /Å	99.8(1.9)

Bei der Rietveld-Analyse wurde keine Vorzugsrichtung der Partikel festgestellt. Die Partikel weisen eine isotrope Geometrie auf. Die Abweichung der Gitterparameter ist sehr gering. Im Zertifikat werden für die Gitterparameter a=0.415 682 ± 0.000 008 nm angegeben.

C. Berechnungen

C.1. Berechnung des Kalibrierfaktors C_f des TPDRO

Der Kalibrierfaktor C_f des TPDRO wird anhand von drei unabhängigen Kalibriermessungen mittels CuO ermittelt.

$$\bar{C_f} = \frac{C_{f1} + C_{f2} + C_{f3}}{3} \tag{C.1}$$

$$C_{fn} = \frac{m(CuO)}{M(CuO) \cdot A_{TCD}} \tag{C.2}$$

$$\tag{C.3}$$

Hierbei wird $\Delta m(CuO) = \pm\, 0.0001\,\mathrm{g}$ und M(CuO) und A_{TCD} als fehlerfrei betrachtet.

$$\Delta\bar{C_f} = \sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)^2 (\Delta C_{f1})^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^2 (\Delta C_{f2})^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^2 (\Delta C_{f3})^2} \tag{C.4}$$

$$\Delta\bar{C_f} = \frac{1}{3}\sqrt{(\Delta C_{f1})^2 + (\Delta C_{f2})^2 + (\Delta C_{f3})^2} \tag{C.5}$$

$$\Delta C_{fn} = \sqrt{\left(\frac{\delta C_{fn}}{\delta m(CuO)}\right)^2 \Delta m(CuO)^2} \tag{C.6}$$

$$\Delta C_{fn} = \sqrt{\left(\frac{1}{M(CuO) \cdot A_{TCD}}\right)^2 \Delta m(CuO)^2} \tag{C.7}$$

$$\tag{C.8}$$

$$\begin{aligned}\Delta\bar{C_f} = \frac{1}{3}\Big\{ &\left(\frac{1}{M(CuO) \cdot A_{TCD-1}}\right)^2 \Delta m(CuO)^2 \\ &+ \left(\frac{1}{M(CuO) \cdot A_{TCD-2}}\right)^2 \Delta m(CuO)^2 \\ &+ \left(\frac{1}{M(CuO) \cdot A_{TCD-3}}\right)^2 \Delta m(CuO)^2 \Big\}^{\frac{1}{2}}\end{aligned} \tag{C.9}$$

In Tabelle C.1 sind die experimentell ermittelten Werte dargestellt. Hieraus ergibt sich ein Kalibrierfaktor C_f mit $1.6663 \pm 0.0196 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mmol/(mV\,s)}$.

Tabelle C.1. Experimentelle Daten zur Ermittlung des Kalibrierfaktors C_f. Versuchsbedingungen $\dot{V}_{Setpoint} = 25\,\mathrm{mL/min}$, $\beta = 10\,\mathrm{K/min}$ mit 1.99 Vol % H_2/Ar.

Experiment	$m(CuO)$ g	$n(CuO)$ mmol	$A(TCD)$ mVs	C_f mmol/mVs
JH-272	0.0100 ± 0.0002	0.1257	6 883 481.66	$(1.83 \pm 0.37) \cdot 10^{-8}$
JH-289-2	0.0105 ± 0.0002	0.1320	9 337 870.52	$(1.41 \pm 0.27) \cdot 10^{-8}$
JH-289-1	$0.009\,97 \pm 0.000\,20$	0.1253	7 125 709.78	$(1.76 \pm 0.35) \cdot 10^{-8}$

C.2. Berechnung der TOF

$$TOF = \frac{STY}{n_{Hads}} \tag{C.10}$$

$$\Delta TOF = \sqrt{\left(\frac{\delta TOF}{\delta STY}\right)^2 (\Delta STY)^2 + \left(\frac{\delta TOF}{\delta n_{Hads}}\right)^2 (\Delta n_{Hads})^2} \tag{C.11}$$

$$\frac{\delta TOF}{\delta STY} = \frac{1}{n_{Hads}} \tag{C.12}$$

$$\frac{\delta TOF}{\delta n_{Hads}} = \frac{STY}{-{n_{Hads}}^2} \tag{C.13}$$

$$\Delta TOF = \sqrt{\left(\frac{1}{n_{Hads}}\right)^2 (\Delta STY)^2 + \left(\frac{STY}{-{n_{Hads}}^2}\right)^2 (\Delta n_{Hads})^2} \tag{C.14}$$

C.3. Berechnung der adsorbierten Menge Wasserstoff pro g Katalysator

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{A * C_f}{m(Kat)} \tag{C.15}$$

C_f ist der Gerätetechnische Kalibrierfaktor für das TPDRO, der durch die Einwaage an CuO und dessen vollständige Reduktion ermittelt wurde. $m(Kat)$ ist die Eingewogene Masse des Katalysatormaterials Δ m(Kat)=0.0001 g.A ist die summierte Differenz der mittleren Integralfläche $\bar{A}$ der Adsorptionspeaks und der einzelnen Wasserstoffpulse.

$$A = \sum_{i=1}^{n} \bar{A} - A_i \tag{C.16}$$

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} A_i \tag{C.17}$$

Dabei wird der Fehler von A vernachlässigt.

$$\Delta n(\mathrm{H_2}) = \sqrt{\left(\frac{\delta n(\mathrm{H_2})}{\delta \bar{C}_f}\right)^2 \Delta \bar{C}_f{}^2 + \left(\frac{\delta n(\mathrm{H_2})}{\delta m(Kat)}\right)^2 \Delta m(Kat)^2} \tag{C.18}$$

$$\frac{\delta n(\mathrm{H_2})}{\delta \bar{C}_f} = \frac{A}{m(Kat)} \tag{C.19}$$

$$\frac{\delta n(\mathrm{H_2})}{\delta m(Kat)} = \frac{\bar{C}_f \cdot A}{-(m(Kat))^2} \tag{C.20}$$

$$\Delta n(\mathrm{H_2}) = \sqrt{\left(\frac{A}{m(Kat)}\right)^2 \Delta \bar{C}_f{}^2 + \left(\frac{\bar{C}_f \cdot A}{-(m(Kat))^2}\right)^2 \Delta m(Kat)^2} \tag{C.21}$$

C.4. Berechnung der STY

$$STY = \frac{n(Produkt)}{m(Kat) t_R} \tag{C.22}$$

$$STY = \frac{c_t(Produkt) V_R}{m(Kat) t_R} \tag{C.23}$$

Hierbei ist STY die Raumzeitausbeute in mmol/gh. Die Reaktionszeit t_R wird als fehlerfrei betrachtet. Der Fehler für die Konzentrationen der einzelnen Stoffe wird nicht berücksichtigt, könnte jedoch aus den Kalibrierfunktionen abgeleitet werden. Da das Konfidenzband jedoch eine Funktion der Konzentration ist, würde es in der Berechnung der exakten Fehlerwerte zu komplexen Rechnungen führen, die nicht das Ziel dieser Arbeit sind. ΔV_R =1 mL.

$$\Delta STY = \sqrt{\left(\frac{\delta STY}{\delta V_R}\right)^2 \Delta V_R{}^2 + \left(\frac{\delta STY}{\delta m(Kat)}\right)^2 \Delta m(Kat)^2} \tag{C.24}$$

$$\frac{\delta STY}{\delta V_R} = \frac{c_t(Produkt)}{m(Kat) t_R} \tag{C.25}$$

$$\frac{\delta STY}{\delta m(Kat)} = \frac{c_t(Produkt) V_R}{-m(Kat)^2 t_R} \tag{C.26}$$

$$\Delta STY = \sqrt{\left(\frac{c_t(Produkt)}{m(Kat) t_R}\right)^2 \Delta V_R{}^2 + \left(\frac{c_t(Produkt) V_R}{-m(Kat)^2 t_R}\right)^2 \Delta m(Kat)^2} \tag{C.27}$$

C.5. Berechnung der r_A

Zum Vergleich mit den Katalysatoren aus der Literatur wurde die Bildungsrate für i–Butanol mit der Singlepoint BET Area in die flächenbezogene Bildungsrate r_A umgerechnet.

$$r_A = \frac{STY}{A(BET)} \frac{10^6}{3600} \tag{C.28}$$

Hierbei ist r_A die Bildungsrate in nmol/(m^2 s). Der Faktor $\frac{10^6}{3600}$ ist der Umrechnungsfaktor von mmol/(m^2 h) in nmol/(m^2 s). $\Delta A(BET)$ wird mit 2 % angenommen.

$$\Delta r_A = \sqrt{\left(\frac{\delta r_A}{\delta STY}\right)^2 \Delta STY^2 + \left(\frac{\delta r_A}{\delta A(BET)}\right)^2 \Delta A(BET)^2}\,\frac{10^6}{3600} \tag{C.29}$$

$$\frac{\delta r_A}{\delta STY} = \frac{1}{A(BET)} \tag{C.30}$$

$$\frac{\delta r_A}{\delta A(BET)} = \frac{STY}{-A(BET)^2} \tag{C.31}$$

$$\Delta STY = \sqrt{\left(\frac{1}{A(BET)}\right)^2 \Delta STY^2 + \left(\frac{STY}{-A(BET)^2}\right)^2 \Delta A(BET)^2}\,\frac{10^6}{3600} \tag{C.32}$$

C.6. Berechnungen für die Katalysatorsynthese

C.6.1. Berechnungen für die Beladung der Fällungskatalysatoren

Die Berechnung der gewünschten Beladung ergibt sich folgendermaßen:

$$m_{ges} = m(M) + m(C) \tag{C.33}$$

$$w(M) = \frac{m(M)}{m_{ges}} \tag{C.34}$$

$$m(M) = m(Pt) + m(Ni) \tag{C.35}$$

$$m(Ni) = n(Ni) \cdot M(Ni) \tag{C.36}$$

$$m(Pt) = n(Pt) \cdot M(Pt) \tag{C.37}$$

$$x_{Ni} = \frac{n(Ni)}{n(Ni) + n(Pt)} \tag{C.38}$$

$$x_{Pt} = 1 - x_{Ni} = \frac{n(Pt)}{n(Ni) + n(Pt)} \tag{C.39}$$

aus Gleichung (C.38) folgt durch Umstellen

$$n(Pt) = n(Ni) \cdot (1 - x_{Ni}) \tag{C.40}$$

zusammen mit Gleichung (C.35),Gleichung (C.36) und Gleichung (C.37) folgt:

$$m(M) = n(Pt) \cdot M(Pt) + n(Ni) \cdot M(Ni) \tag{C.41}$$

durch einsetzen von Gleichung (C.38) erhält man nach umstellen

$$\begin{aligned} m(M) &= n(Ni)(1 - x_{Ni}) \cdot M(Pt) + n(Ni) \cdot M(Ni) \\ &= n(Ni)[(1 - x_{Ni}) \cdot M(Pt) + M(Ni)] \\ n(Ni) &= \frac{m(M)}{(1 - x_{Ni}) \cdot M(Pt) + M(Ni)} \end{aligned} \tag{C.42}$$

Folglich ergeben sich analog zu Gleichung (C.36) durch Multiplikation mit dem stöchiometrischen Faktor Z exemplarisch die einzuwiegenden Precursormassen für $Ni(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$.

$$m(Ni(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O) = n(Ni) \cdot Z(Ni \rightarrow Ni(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O) \cdot M(Ni(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O) \tag{C.43}$$

C.6.2. Berechnungen für die Beladung der Imprägnierungskatalysatoren

Die Berechnung der gewünschten Beladung ergibt sich exemplarisch für den $Cu/Dy_2O_3/C$ Katalysator folgendermaßen:

$$m_{ges} = m(M) + m(C) \qquad \text{mit:} m(M) = m(Cu) \tag{C.44}$$

$$w(Cu) = \frac{m(Cu)}{m_{ges}} \tag{C.45}$$

$$n(Cu) = \frac{m(Cu)}{M(Cu)} \tag{C.46}$$

$$m(\mathrm{Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5\,H_2O}) = n(Cu) \cdot Z(\mathrm{Cu} \rightarrow \mathrm{Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5\,H_2O}) \cdot M(\mathrm{Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5\,H_2O}) \tag{C.47}$$

$$r_{Cu:Dy} = \frac{n(Cu)}{n(Dy)} \qquad r_{Cu:Dy} = 3 \tag{C.48}$$

Löst man die Gleichungen Gleichung (C.44) bis Gleichung (C.47) nach n(Dy) auf erhält man die benötigte Stoffmenge.

$$n(Dy) = \frac{n(Cu)}{r_{Cu:Dy}} \tag{C.49}$$

$$n(\mathrm{Dy_2O_3}) = n(Dy) \cdot Z(\mathrm{Dy} \rightarrow \mathrm{Dy_2O_3}) \tag{C.50}$$

$$m(\mathrm{Dy_2O_3}) = n(\mathrm{Dy_2O_3}) \cdot M(\mathrm{Dy_2O_3}) \tag{C.51}$$

Da die Oxide in lösliche Nitrate überführt werden müssen, liegen diese nach der Imprägnierung als Nitrat-Salz vor.

$$n(\mathrm{Dy(NO_3)_3}) = n(Dy) \cdot Z(\mathrm{Dy} \rightarrow \mathrm{Dy(NO_3)_3}) \tag{C.52}$$

Für die Zersetzung der Nitrate bei der Calcinierung im N_2-Strom ist zu erwarten, dass die Aktivkohle zu CO_2 oxidiert wird. Um die angestrebten finalen Konzentrationen und Beladungen zu erhalten muss dieser Anteil an Aktivkohle wieder zugeführt werden. Die angenommenen Reaktionsgleichungen für die Calcinierung sind im Folgenden dargestellt.

$$2\,\mathrm{Cu(NO_3)_2} + 5\,\mathrm{C} \longrightarrow 5\,\mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{CuO} + 8\,\mathrm{N_2} \tag{C.53}$$

$$4\,\mathrm{Dy(NO_3)_3} + 15\,\mathrm{C} \longrightarrow 15\,\mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{Dy_2O_3} + 6\,\mathrm{N_2} \tag{C.54}$$

Aus den Reaktionsgleichungen Gleichung (C.53) und Gleichung (C.54) werden die folgenden stöchiometrischen Koeffizienten ermittelt.

$$Z(\mathrm{Cu} \rightarrow \mathrm{C}) = \frac{\nu_C}{\nu_{Cu}} = \frac{5}{2}$$

$$Z(\mathrm{Dy} \rightarrow \mathrm{C}) = \frac{\nu_C}{\nu_{Dy}} = \frac{15}{4}$$

Entsprechend wird die zusätzlich für die Calcinierung benötigte Menge an Aktivkohle $m(C_{Calc})$ berechnet.

$$m(C_{Calc}) = n(Cu) \cdot Z(\text{Cu} \rightarrow \text{C}) + n(Dy) \cdot Z(\text{Dy} \rightarrow \text{C}) \tag{C.55}$$

Die gesamte zu verwendende Masse an Aktivkohle $m(C_{ges})$ berechnet sich zu:

$$m(C_{ges}) = m_{ges} - m(Cu) - m(\text{Dy}_2\text{O}_3) + m(C_{Calc}) \tag{C.56}$$

Anhand der Gesamtmasse einzusetzender Aktivkohle wird das maximale Lösungsvolumen $V(Lösung)$ mit der ermittelten maximalen Wasserkapazität $w_{\text{H}_2\text{O}-Kapazität}$ für die Aktivkohle bestimmt.

$$V(Lösung) = m(C_{ges}) \cdot w_{\text{H}_2\text{O}-Kapazität} \qquad w_{\text{H}_2\text{O}-Kapazität} = 56.27\% \tag{C.57}$$

Für die Synthese bimetallischer Imprägnierungskatalysatoren mit einem definierten Stoffmengenverhältnis und einer gemeinsamen Gesamtbeladung, wird Gleichung (C.44) zu $m(M) = m(M_1)+m(M_2)$ und die Berechnung der Metalle erfolgt analog zu Anhang C.6.1. Anschließend wird entsprechend der Zersetzungsreaktionen die zusätzliche Menge an Aktivkohle ermittelt und verfahren wie beschrieben.

C.7. Berechnung der Oberflächenatome von bimetallischen Partikeln

Da die Chemisorptionseigenschaften auf bimetallischen Materialien nicht vorhersagbar sind, wurde die Anzahl der Oberflächenatome ($N_{Oberflächenatome}$) über den Median ($d_{Partikel}$) der Partikelgrößenverteilungen der TEM-Messungen bzw. der Kristallitgröße der XRD–Messungen berechnet. Da die TOF sich auf die Anzahl an Oberflächenatomen in der Reaktion bezieht, können verschiedene Annahmen für deren Berechnung getroffen werden. Für den Fall, dass die Dispersion maximal ist ($D = 1$), stehen alle Metallatome im Katalysator für die Reaktion zur Verfügung. In diesem Fall liegen alle Atome direkt an der Grenzfläche des heterogenen Katalysators zur Flüssigphase in der Reaktion vor. Dieser Fall wird im Folgenden als TOF_{th} beschrieben. Die Anzahl an Oberflächenatomen ist identisch mit der in ICP–Messungen gefundenen Metallbeladungen des Katalysators w_{ICP}. Weshalb dieser Fall mit Gleichung (C.59) berechnet wird.

$$N_{Oberflächenatome} = m_{Kat} \cdot \left(\frac{w_{ICP_i}}{M_{Metall_i}} + \frac{w_{ICP_j}}{M_{Metall_j}} \right) \cdot N_A \tag{C.58}$$

Aus Gleichungen (11.7), (11.8) und (C.58) ergibt sich folglich Gleichung (C.59), die die Berechnungsgrundlage für die TOF_{th} für den Fall darstellt, dass die Dispersion der Partikel D=1 ist.

$$TOF_{th} = \frac{c_{t_R}^{i-ButOH} \cdot V_R}{m_{Kat} \cdot \left(\frac{w_{ICP_i}}{M_{Metall_i}} + \frac{w_{ICP_j}}{M_{Metall_j}} \right) \cdot t_{Reaktion}} \tag{C.59}$$

Da aus den XRD und STEM Messungen hervorgeht, dass die Dispersion nicht D=1 ist muss die Anzahl der real vorliegenden Oberflächenatome abgeschätzt werden. Hierfür wird der Partikel in zwei Bestandteile zerlegt, den Kern und die Oberfläche. Die Oberflächenatome bilden die äusserste Atomlage des Partikels und die darunterliegenden Atome den Partikelkern. Die Metallpartikel werden näherungsweise als Kugel behandelt. Die Querschnittsfläche des Atoms für den Stoff i bzw. j ist durch dessen kovalenten Radius $r_{i(j)} = \frac{d_{i(j)}}{2}$ definiert. Der mittels ICP-OES ermittelte Stoffmengenanteil $x_i(j)$ für den Stoff i bzw. j wird in Prozent angegeben.

$$N_{Oberflächenatome} = \left(N_{Atome/Partikel} - N_{Kernatome/Partikel}\right) \cdot N_{Partikel} \tag{C.60}$$

Die Anzahl der Metallpartikel ($N_{Partikel}$) wird aus der Beladung (w_{Metall}), die mittels ICP-OES erhalten wird und der berechneten Partikelmasse ($m_{Partikel}$) ermittelt.

$$N_{Partikel} = \frac{m_{Katalysator} \cdot w_{Metall}}{m_{Partikel}} \tag{C.61}$$

Die Partikelmasse ergibt sich aus der Partikeldichte ($\rho_{Partikel}$)und dem Partikelvolumen ($V_{Partikel}$), das über den Median der Partikeldurchmesser berechnet wird.

$$m_{Partikel} = \rho_{Partikel} \cdot V_{Partikel} \tag{C.62}$$

$$V_{Partikel} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{Partikel}}{2}\right)^3 \tag{C.63}$$

Für die Partikeldichte muss bei bimetallischen Materialien die Aufweitung der Zellkonstanten a_{ij} entsprechend der *Vegard´schen Regel* berücksichtigt werden [263]. $a_{i(j)}$ ist dabei die Zellkonstante für die Stoffe i bzw. j. Diese wird durch die Masse der Elementarzelle m_{EZ} geteilt. Die Masse der Elementarzelle berechnet sich für die kubisch flächenzentrierte Anordnung für vier Atome ($N^{fcc}_{Atome} = 4$), die entsprechend der mittels ICP-OES gefundenen Stoffmengenanteile ($x_{i(j)}$) der Stoffe i und j gewichtet werden.

$$\rho_{Partikel} = \frac{m_{EZ}}{V_{EZ}} \tag{C.64}$$

$$m_{EZ} = (m_i \cdot x_i + m_j \cdot x_j) \cdot N^{fcc}_{Atome} \tag{C.65}$$

$$V_{EZ} = (x_i \cdot a_i + (1 - x_i) \cdot a_j)^3 \tag{C.66}$$

Für die kubisch innenzentrierte Kristallstruktur wird $N^{bcc}_{Atome} = 2$ verwendet. Die Anzahl der Atome in einem Partikel $N_{Atome/Partikel}$ wird durch das Verhältnis des durch das Partikelvolumen berechnet.

$$N_{Atome/Partikel} = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{Partikel}}{2}\right)^3 \cdot \rho_{Partikel}}{M_{Partikel}} \cdot N_A \tag{C.67}$$

Die Anzahl der Kernatome $N_{Kernatome}$ wird durch die Subtraktion der äusseren Atomlage ($4r_{Atom}$)vom Partikeldurchmesser berechnet.

$$N_{Kernatome/Partikel} = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{Partikel} - 4r_{Atom}}{2}\right)^3 \cdot \rho_{Partikel}}{M_{Partikel}} \cdot N_A \tag{C.68}$$

Gleichung (C.60) wird dadurch zu Gleichung (C.69) umgeformt.

$$N_{Oberfl.atome} = \frac{4}{3}\pi\frac{\rho_{Partikel}}{M_{Partikel}} \cdot N_A \cdot N_{Partikel}\left(\left(\frac{d_{Partikel}}{2}\right)^3 - \left(\frac{d_{Partikel} - 4r_{Atom}}{2}\right)^3\right) \tag{C.69}$$

$$= \frac{1}{6}\frac{\pi\rho_{Partikel}}{M_{Partikel}} \cdot N_A \cdot N_{Partikel} \cdot \left(d^3_{Partikel} - (d_{Partikel} - 4r_{Atom})^3\right) \tag{C.70}$$

Mit Gleichungen (C.61) bis (C.63) folgt:

$$N_{Oberflächenatome} = \frac{N_A \cdot m_{Kat} \cdot w_{ICP}}{M_{Partikel}} \cdot \left(1 - \frac{(d_{Partikel} - 4r_{Atom})^3}{d^3_{Partikel}}\right) \tag{C.71}$$

Der Term $\frac{N_A \cdot m_{Kat} \cdot w_{ICP}}{M_{Partikel}}$ beschreibt die Gesamtanzahl an Metallatomen auf dem im Experiment eingesetzten Katalysator. Der Term $\frac{(d_{Partikel} - 4r_{Atom})^3}{d^3_{Partikel}}$ beschreibt das Verhältnis der Partikeldurchmesser der Kernatome zum vollständigen Partikeldurchmesser. Durch die Differenz wird daher die Summe der Oberflächenatome auf dem im Experiment eingesetzten Katalysatormaterial berechnet. In Tabelle C.2 sind die kovalenten Atomradien der eingesetzten Metalle angegeben.

Tabelle C.2. Auflistung der kristallographischen Daten für die Berechnung der Gitterparameter.

Metall	a [pm]	r_{Atom} [pm]	M [u]	Strukturtyp
alpha-Fe	286.645 [264]	126 [32, S. 2146]	55.845 [264]	bcc [264]
Ni	351.68 [265]	124.6 [32, S. 2148]	58.693 [264]	fcc [265]
Pd	393.2 [266]	137.6 [32, S. 2148]	106.400 [266]	fcc [266]
Pt	392.32 [209]	137.3 [32, S. 2148]	195.090 [209]	fcc [209]
Cu	359.42 [181]	127.8 [32, S. 2148]	63.5500 [181]	fcc [267]

Im Zwischenbericht für das Projekt C3-Mobility wurde ein fehlerhafter Berechnungsansatz gewählt. Die Anzahl der Oberflächenatome wurde aus der ermittelten Querschnittsfläche für das arithmetische Mittel der Partikeldurchmesser berechnet.

$$N_{Oberfl.atome} = \frac{A_{MetallflächeKat}}{A_{Atomi}} \tag{C.72}$$

$$A_{MetallflächeKat} = A_{Partikel} \cdot N_{Partikel} \tag{C.73}$$

$$A_{Partikel} = \pi \cdot \left(\frac{d_{Partikel}}{2}\right)^2 \tag{C.74}$$

$$A_{Atom} = \pi \cdot (r_{Atom})^2 \tag{C.75}$$

$$r_{Atom} = \pi \cdot \left(x_i \cdot r^2_{Atom_i} + x_j \cdot r^2_{Atom_j}\right)^2 \tag{C.76}$$

$N_{Partikel}$ ist bereits aus Gleichung (C.63) definiert, weshalb zusammengefasst die Anzahl an Oberflächenatomen folgendermaßen berechnet werden kann.

$$N_{Oberfl.atome} = \frac{\pi \cdot \left(\frac{d_{Partikel}}{2}\right)^2 \cdot \frac{m_{Katalysator} \cdot w_{Metall}}{\rho_{Partikel} \cdot \frac{4}{3}\pi(\frac{d_{Partikel}}{2})^3}}{\pi \cdot (r_{Atomi})^2} \tag{C.77}$$

$$= \frac{\pi \cdot \left(\frac{d_{Partikel}}{2}\right)^2 \cdot m_{Katalysator} \cdot w_{Metall}}{\pi \cdot r_{Atomi}^2 \rho_{Partikel} \cdot \frac{4}{3}\pi(\frac{d_{Partikel}}{2})^3} \tag{C.78}$$

$$= \frac{3 \cdot m_{Katalysator} \cdot w_{Metall}}{2\pi \cdot r_{Atomi}^2 \cdot \rho_{Partikel} \cdot d_{Partikel}} \tag{C.79}$$

Die fehlerhafte Annahme geht auf Gleichung (C.74) zurück. Hier wird die Querschnittsfläche des Partikels berechnet und dann die Anzahl an Atome auf dieser Querschnittsfläche ermittelt. Es wird jedoch gleichzeitig angenommen, dass die Partikel kugelförmig sind wie aus der Berechnung der Anzahl der Partikel $N_{Partikel}$ hervorgeht. Folglich wird die Anzahl an Atomen berechnet, die in der Querschnittsfläche runder Partikel auftreten. Diese Zahl ist jedoch nicht identisch mit der Anzahl an Atomen, die zur Reaktion zur Verfügung stehen. Anstatt Gleichung (C.74) muss die folgende Gleichung verwendet werden.

$$A_{Partikel}^{Oberfl.} = 4\pi \cdot \left(\frac{d_{Partikel}}{2}\right)^2 \tag{C.80}$$

Zudem muss die Packungsdichte der Kristallstrukturen berücksichtigt werden, weshalb Gleichung (C.72) wie folgt formuliert werden muss.

$$N_{Oberfl.atome} = \frac{A_{MetallflächeKat}}{A_{Atomi}} \cdot K_f \tag{C.81}$$

K_f ist für die kubisch Raumzentrierte Kristallstruktur $K_f^{bcc} = 0,68$ und für die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur $K_f^{fcc} = 0,74$. Nach der Korrektur wird aus Gleichung (C.77)

$$N_{Oberfl.atome} = \frac{6 \cdot m_{Kat} \cdot w_{ICP}}{\pi \cdot \left(x_i \cdot r_i^2 + x_j \cdot r_j^2\right) \cdot \rho_{Partikel} \cdot d_{Partikel}} \cdot K_f \tag{C.82}$$

Hierbei wird aber nicht berücksichtigt, welche Atome tatsächlich zur Verfügung stehen oder beispielsweise durch Trägermaterial überdeckt und nicht zugänglich sind. Die Unterschiedlichen Berechnungsmethoden stellen daher Extremwerte dar. Lediglich durch Messung der freien Zentren mittels Chemisorption ist eine gesicherte Aussage möglich, welcher der Werte tatsächlich die Realität wiedergibt. Für bimetallische Systeme sind die Bindungsverhältnisse jedoch kaum bekannt.

In Tabelle C.3 sind die mit den verschiedenen Berechnungsmethoden ermittelten TOFs aufgelistet. TOF_{d-TEM} und TOF_{d-XRD} stellen die Berechnung der TOF für den Extremfall dar, dass Plättchenförmige Partikel mit einer Schichtdicke einer Atomlage vorliegen. TOF_{TEM} und TOF_{XRD} stellen die Berechnung für den Extremfall dar, dass alle Partikel runde Partikel mit einer einzigen definierten Partikelgröße sind.

Tabelle C.3. Vergleich der Berechnungsmethode der TOF der bimetallischen Katalysatoren. Tabellenwerte errechnet aus: Tabelle B.13 und Tabelle C.2. Gleichung (C.71) wurde verwendet für die Berechnung von TOF_{TEM} und TOF_{XRD}, sowie Gleichung (C.82) für TOF_{d-TEM} und TOF_{d-XRD}.

Nr	Katalysator	TOF in 1/h				
		th	XRD	TEM	d-XRD	d-TEM
1	CuNi/C	0.35	6.59	5.20	9.51	7.47
2	CuFe/C	0.16	3.65	2.78	5.28	4.01
3	NiPt/C	0.57	2.16	2.24	2.90	3.02
4	FePd/C	0.04	0.11	0.14	0.16	0.21
5	FePt/C	0.03	0.10	0.11	0.13	0.16

C.8. Berechnungen der Ausbeute, des Umsatzes und der Selektivität

Die Ausbeuteberechnung erfolgt durch den Quotient aus der gemessenen Konzentration an Produkt i und berechneten Ethanolkonzentration der Stammlösung, die durch die Einwaage an Ethanol festgelegt wird.

$$Y_i = \frac{c_i(t) \cdot Z(i \rightarrow Ethanol)}{c_{Ethanol}(t=0)} \tag{C.83}$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Konzentrationsmessung von Ethanol einen Fehler von 10% hat und damit in einem größeren Bereich schwankt als typischerweise Produkte gefunden wurden. Eine Umsatzberechnung ist daher nicht direkt möglich, sondern der Umsatz muss aus den Summen der flüssigen Produkte berechnet werden, die aus der limitierenden Komponente gebildet werden.

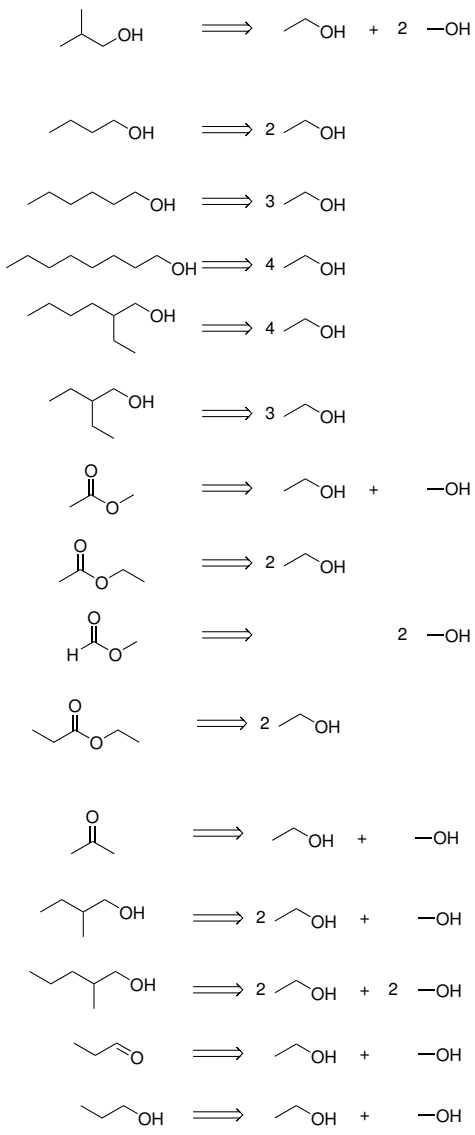
$$X_{Ethanol} = 1 - \frac{\sum_{k=i}^{n} c_k \cdot Z(k \rightarrow Ethanol)}{c_{Ethanol}(t=0)} \tag{C.84}$$

Um die Selektivitäten zu den einzelnen Nebenprodukten zu berechnen, sind die stöchiometrischen Koeffizienten (v_i) in Schema C.1 aufgelistet. In den Versuchen wird die Selektivität auf die limitierende Komponente bezogen, d.h. in der Regel auf Ethanol. Das entspricht der klassischen Definition für die Selektivität.

$$S_{Analyt} = \frac{n_{Analytgemessen}}{n_{stöchiometrischesMaximum}} \cdot 100 \tag{C.85}$$

Wenn Produkte aus der Reaktion von nicht limitierenden Komponenten entstanden sind, wie beispielsweise Methylformiat aus Methanol als Lösungsmittel, wirken sich diese nicht auf die so berechnete Selektivität aus. Weil die Konzentrationen der Produkte in mmol/L ermittelt werden, ergibt sich die folgende Gleichung für die Berechnung der Selektivität eines Stoffes i mit Ethanol als limitierende Komponente.

$$S_i = \frac{c_i(t) \cdot Z(i \rightarrow Ethanol)}{\sum_{k=i}^{n} c_k \cdot Z(k \rightarrow Ethanol)} \cdot 100 \tag{C.86}$$



Schema C.1 Retrosynthetische Betrachtung der Reaktionsprodukte zur Ermittlung der stöchiometrischen Koeffizienten

D. Diagramme

D.1. TPR-Messungen

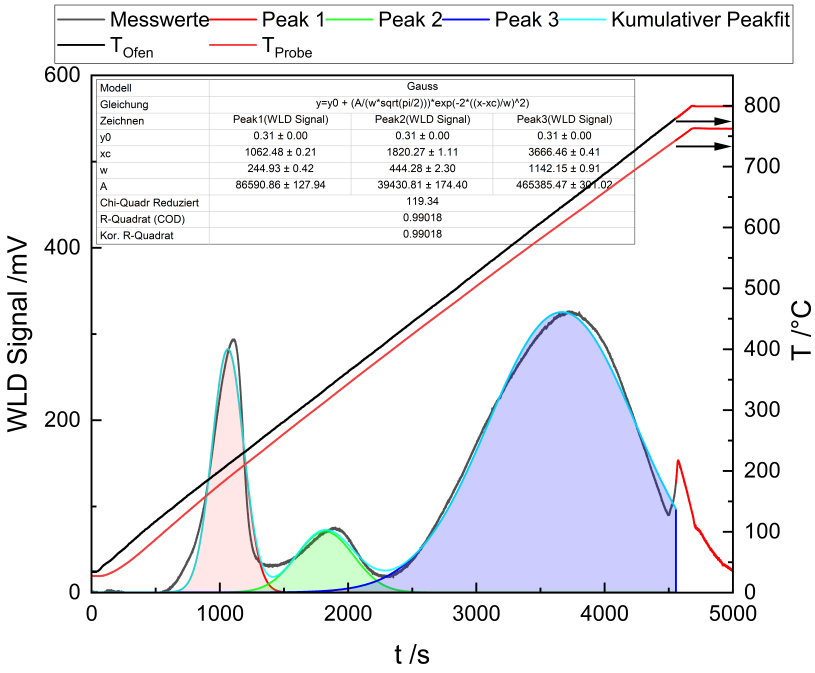


Abbildung D.1. TPR Profil des CuFe/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=48.9 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software OriginPro, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.31 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 779 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

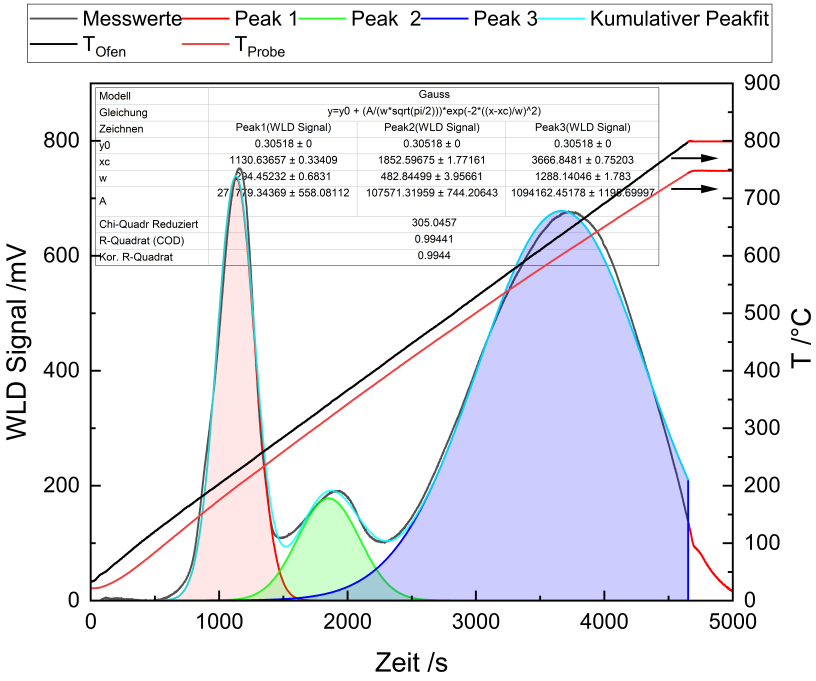


Abbildung D.2. TPR Profil des CuNi/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=88.3 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.31 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 779 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

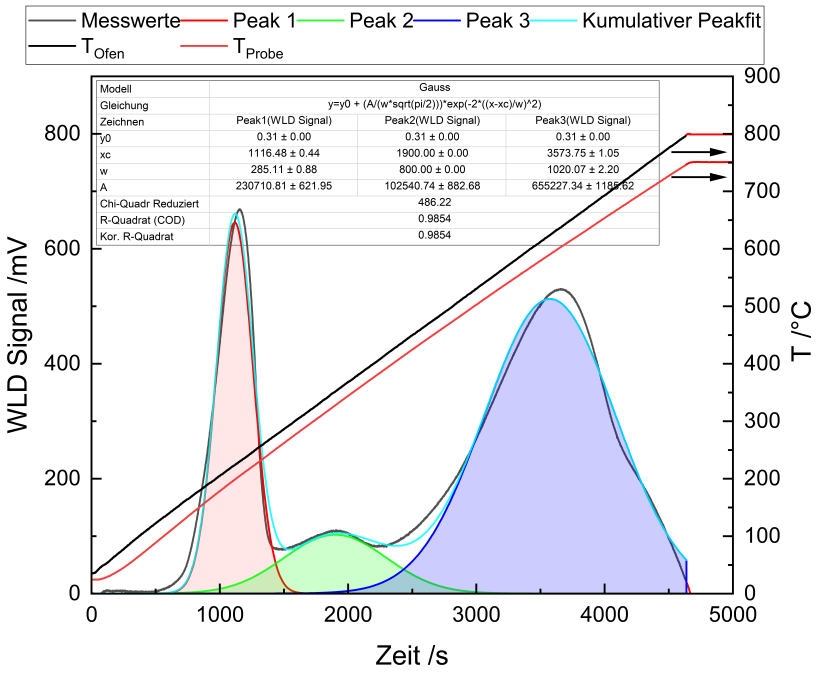


Abbildung D.3. TPR Profil des CuFe/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=80.7 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.31 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 779 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren. Um eine stabile Lösung zu erhalten, wurde der Wert xc und w für Peak 2 fixiert.

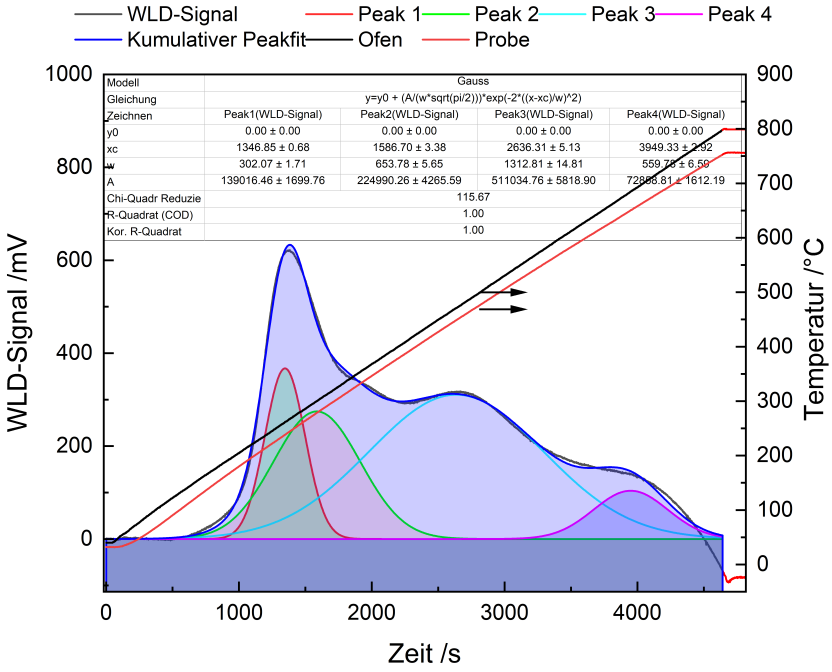


Abbildung D.4. TPR Profil des Ni/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=80.7 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot$ 10^{-8} mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.00 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 798 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

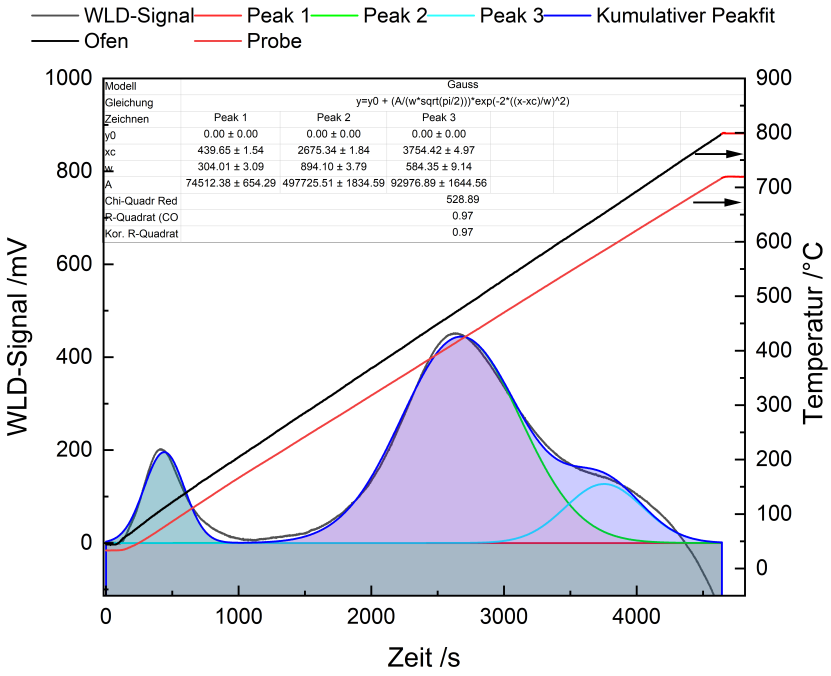


Abbildung D.5. TPR Profil des NiPt/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=80.7 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.00 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 798 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

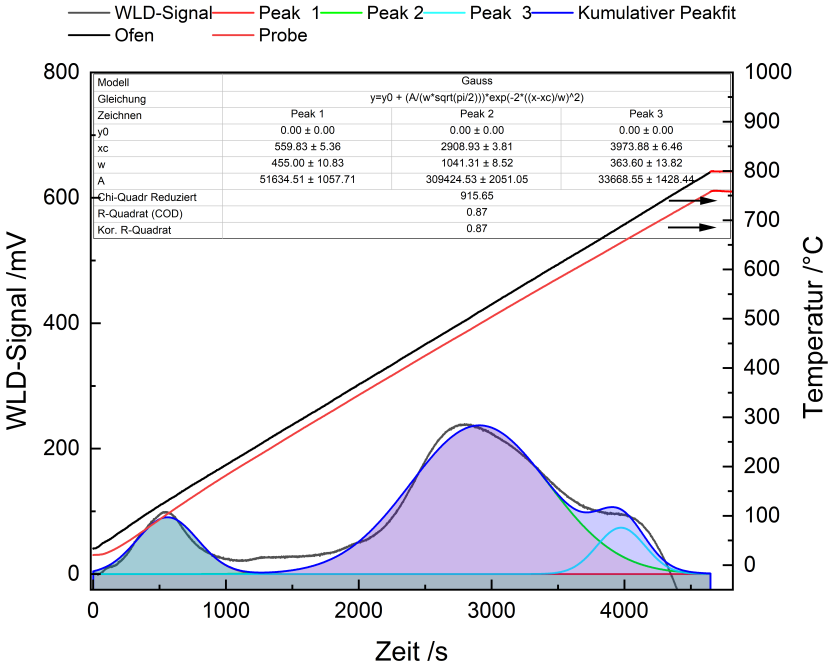


Abbildung D.6. TPR Profil des NiPt@C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=80.7 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.00 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 798 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

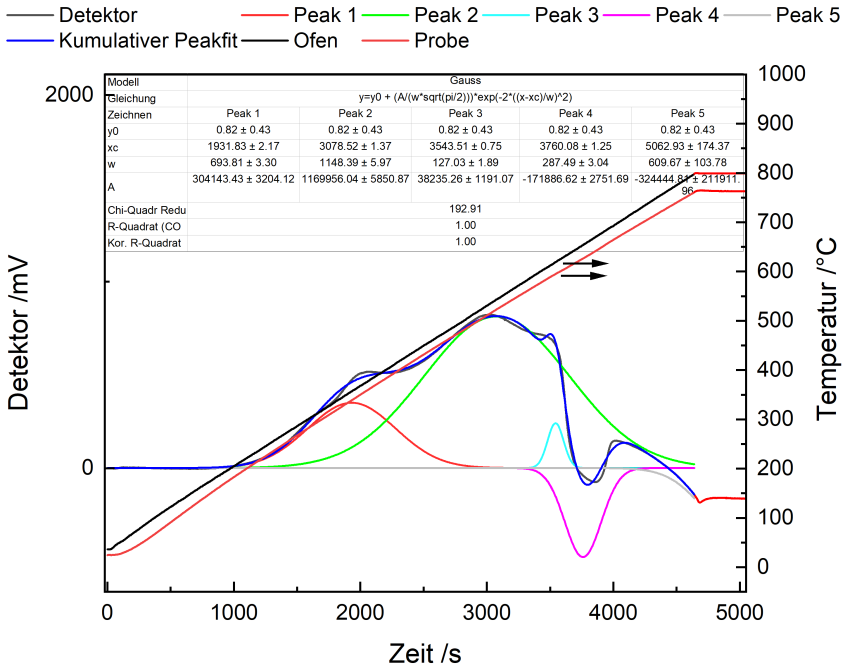


Abbildung D.7. TPR Profil des Fe/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=89.4 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.00 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 798 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

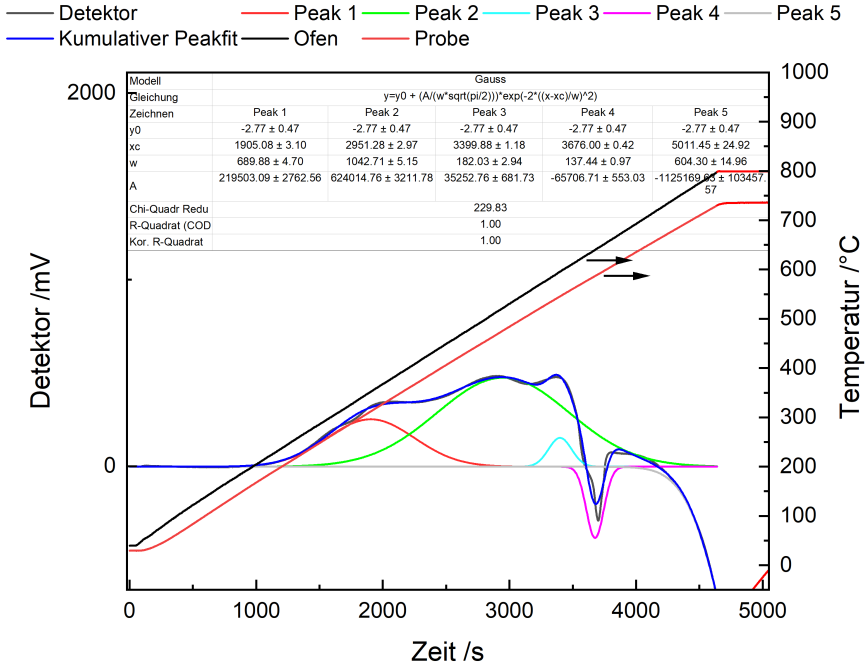


Abbildung D.8. TPR Profil des FePd/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=54.1 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.00 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 798 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

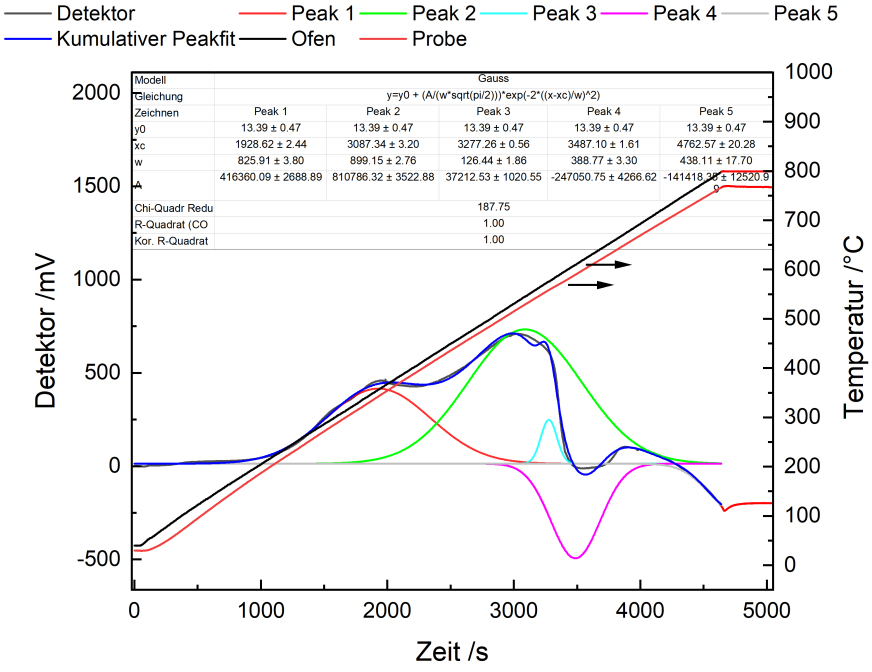


Abbildung D.9. TPR Profil des FePt/C Katalysators mit Peakzerlegung mittels *Gauss*–Funktionen. Messbedingungen: m_{Kat}=81.8 mg, 2 %H_2 in Argon, $\dot{V}$ =30 mL/min; β =10 K/min. Der Kalibrierfaktor f_{WLD}=9.192 09 $\cdot 10^{-8}$ mmol s/mV wurde mit CuO 99.9995 % Reinheit ermittelt. Die Peakzerlegung wurde mit dem Peakanpassungstool der Software *OriginPro*, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, durchgeführt. Die Basisilinie wurde auf 0.00 mV festgelegt. Messdaten ab Temperaturen über 798 °C wurden maskiert, um Einflüsse der verlangsamten Heizrate zu reduzieren.

D.2. Mikroskopische Untersuchungen

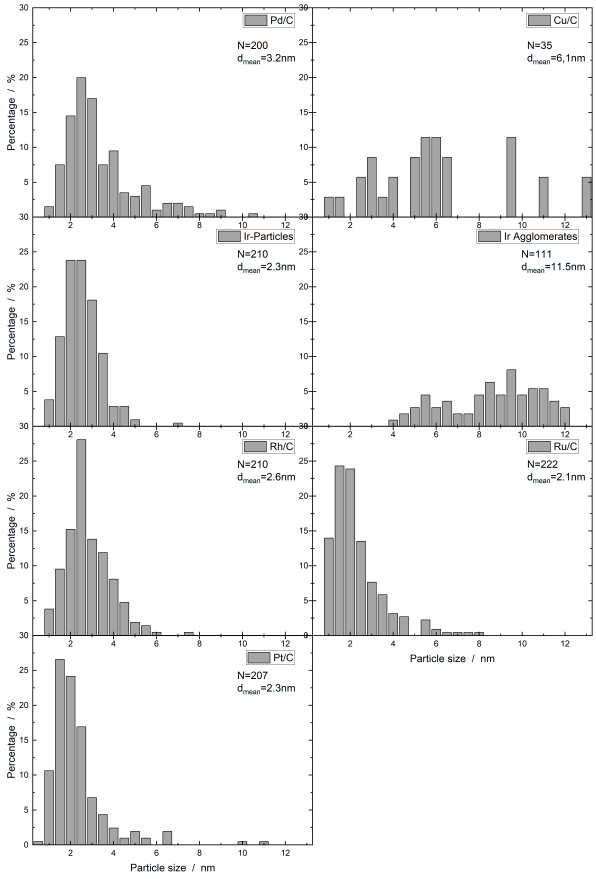


Abbildung D.10. Histogramme der Partikelgrößenverteilung für die monometallischen Katalysatoren aus den TEM Messungen. Entnommen aus [153], CC 4.0 ©Häusler *et al.*

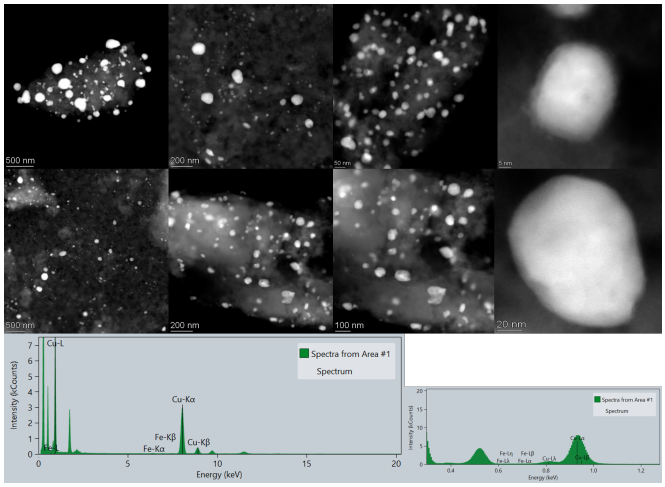


Abbildung D.11. Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Cu_{99}Fe_1/C$ Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld mit Spektrum der EDX-Messungen der Einzelpartikel.

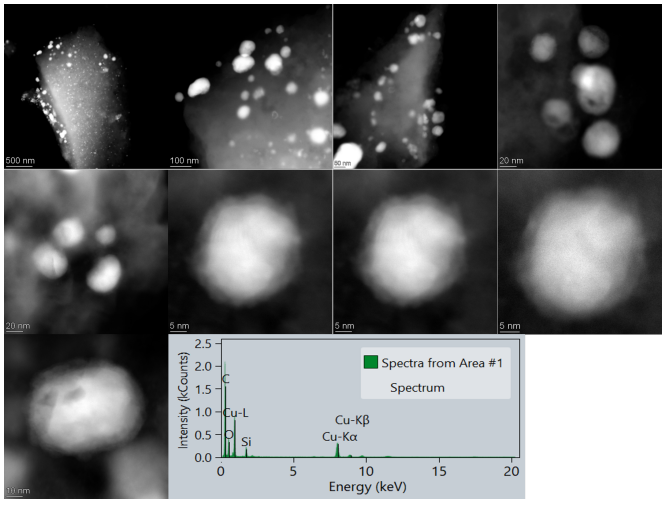


Abbildung D.12. Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Cu_{99}Ni_1/C$ Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld mit Spektrum der EDX-Messungen der Einzelpartikel.

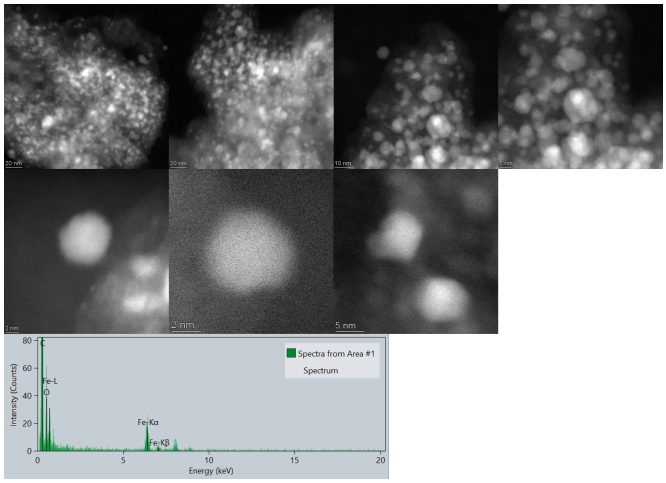


Abbildung D.13. Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Fe_{99}Pt_1/C$ Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld mit Spektrum der EDX-Messungen der Einzelpartikel.

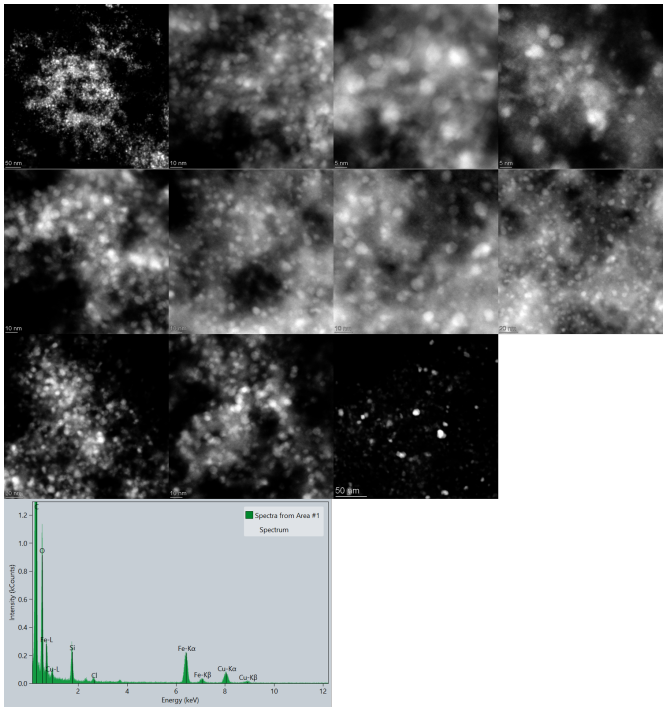


Abbildung D.14. Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Fe_{99}Pd_1/C$ Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld mit Spektrum der EDX-Messungen der Einzelpartikel.

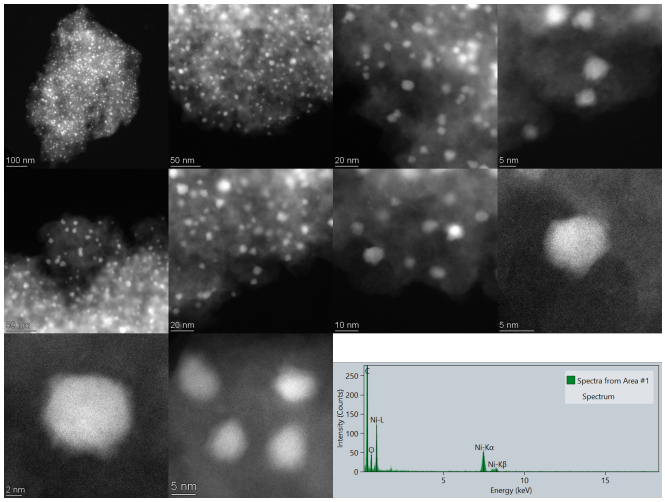


Abbildung D.15. Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Ni_{99}Pt_1$/C Katalysators bei verschiedenen Vergrößerungen im Dunkelfeld mit Spektrum der EDX-Messungen der Einzelpartikel.

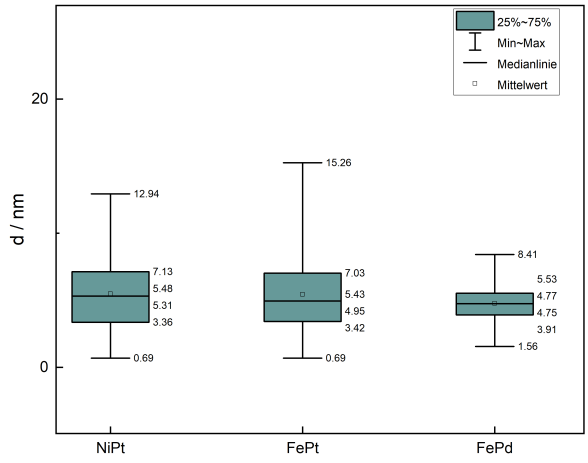


Abbildung D.16. Vergrößerter Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für die Katalysatoren $Ni_{99}Pt_1$ /C, $Fe_{99}Pt_1$ /C und $Fe_{99}Pd_1$ /C. In der Box ist das zweite und dritte Quartil und der Median angegeben. Der Mittelwert wird durch ein Kästchen dargestellt. Die Wisker stellen die Extrema der Partikelgrößen dar.

D.3. Diagramme zum Kapitel: Detailuntersuchungen zum $Ni_{99}Pt/C$-Katalysator

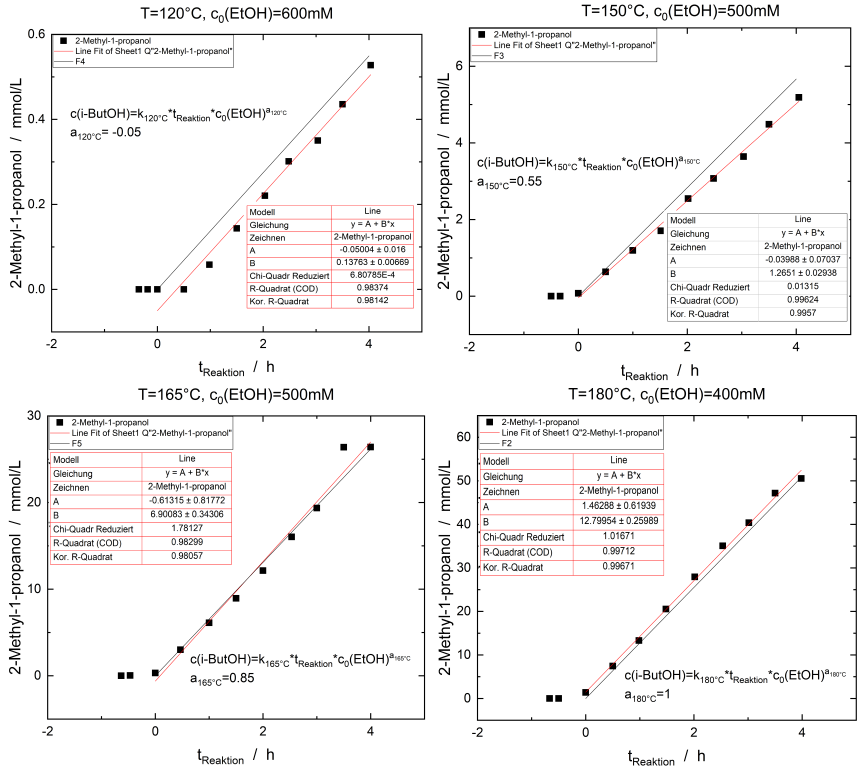


Abbildung D.17. Auftragung der Berechneten und gemessenen Konzentrationen von i–Butanol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Starkonzentrationen an Ethanol $m_{\mathrm{Ni_{99}Pt_{1}/C}}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml

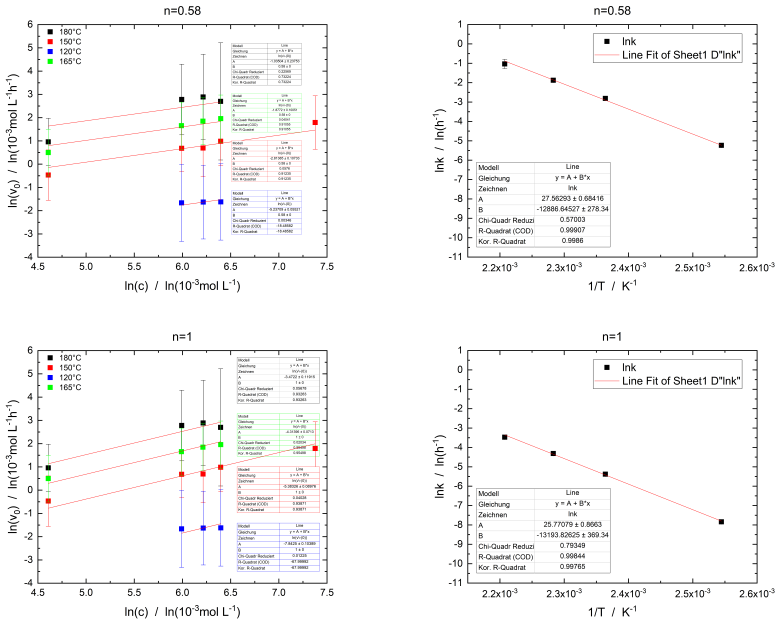


Abbildung D.18. Auftragung der ermittelten kinetischen Parameter bei fester Pseudo–Reaktionsordnung n (links) gegen die Reaktionstemperatur. Die Regression wurde mit einer linearen Funktion mit Gewichtung durch die Fehler der Messpunkte durchgeführt. (Rechts) Arrheniusplot der temperaturabhängigen Reaktionskonstante k. Die Regression wurde mit der logarithmierten Arrheniusfunktion durchgeführt. Reaktionsbedingungen:$m_{\mathrm{Ni_{99}Pt_{1/C}}}$ =250 mg, w_{Metall} =5 %,$\varnothing_{Pulver}$ <75 µm, t_R=4 h, c_{NaOH} =450 mmol/L, $c_{n-Decan}$ =15 mmol/L,V_R =70 ml

D.4. Diagramme zum Kapitel: Der Einfluss des NiPt-Verhältnisses und der Beladung

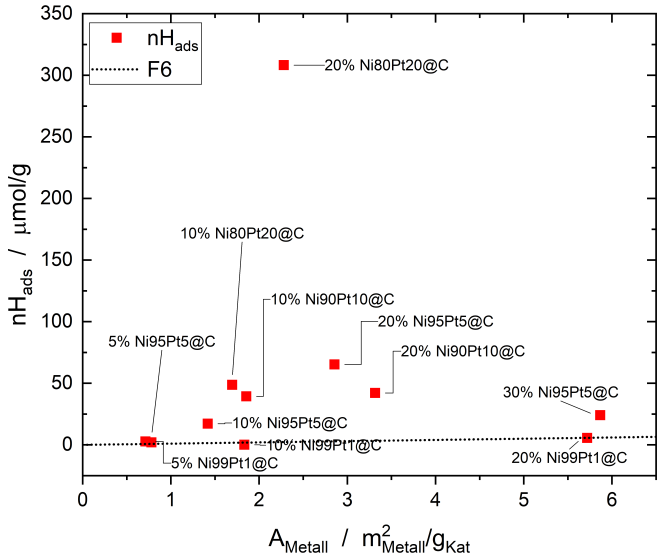


Abbildung D.19. Auftragung der adsorbierten Menge Wasserstoff gegen die Metallfläche auf dem NiPt-Katalysatoren. Die schwarze Linie verdeutlicht den Fall dass ein linearer Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge Wasserstoff und der Metalloberfläche auftreten würde.

Abbildungsverzeichnis

1.1. CO_2 Emissionen pro kilometer über den Fahzeuglebenszyklus in Abhängigkeit des CO_2 Fußabdrucks der Energieerzeugung. 5

2.1. Bandstruktur von Nickel und die resultierenden Zustandsdichten. 15
2.2. Die Variation der *Fermi*-Kante in der ersten Periode des d-Blocks 16
2.3. Verschiedene Bindungsgeometrien von Furfural in Abhängigkeit von der Katalysatoroberfläche 19
2.4. Darstellung des Zusammenhangs zwischen d-Band-Zentrum und Aktivierungsenergie 20
2.5. Energiediagramm für die CO-Hydrierung und dem resultierenden 3D-Vulkanplot. 22

3.1. Initiation des Reaktionsmechanismus durch Dehydrierung 30
3.2. Reaktionszyklus für die Transferhydrierung nach Veibel et al. 31
3.3. Reaktionsschema für die Dimerisierung von Ethanol zu 1-Butanol 32
3.4. Thermodynamisches Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur 35
3.5. Reaktionsmechanismus für die Aldolroute auf dem HAP-Katalysator 37
3.6. Reaktionsmechanismus für die Transferhydrierung mittels Meerwein-Verley-Ponndorf Mechanismus auf dem HAP-Katalysator 37
3.7. Postulierter Mechanismus von Souza et al. auf MgO als Katalysator. 38
3.8. Produkte der Nebenreaktionen in der *Guerbet*-Reaktion 40

7.1. Aufbau des Autoklavenreaktors. 61

9.1. Einfluss des Ethanol zu Methanol Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung. 72
9.2. Einfluss des Ethanol zu Methanol Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung. 73

10.1. REM-Bilder von 5% Pd/C in Vergrößerungen von 250 bis 10.000. 76
10.2. REM-Bilder von 5% Pt/C in Vergrößerungen von 250 bis 10.000. 77
10.3. REM-Bilder von 5% Rh/C in Vergrößerungen von 250 bis 100.000. 78
10.4. REM-Bilder von 5% Ru/C in Vergrößerungen von 250 bis 10.000. 78
10.5. REM-Bilder von 3% Cu/C in Vergrößerungen von 250 bis 50.000. 79
10.6. REM-Bilder von 1% Ir/C in Vergrößerungen von 250 bis 100.000. 80
10.7. HAADF-STEM-Übersichtsbilder neben Übersichtsbildern der entsprechenden EDX-Elementkarten von Pt/C, Ir/C und Cu/C 81
10.8. HAADF-STEM-Aufnahmen der monometallischen Katalysatoren Rh/C, Ru/C und Pd/C. 82
10.9. *i*-Butanolkonzentration aufgetragen gegen die Reaktionszeit für alle monometallischen Katalysatoren. 88
10.10Vulkankurve der TOF als Funktion des d-Band-Zentrums für die monometallischen Katalysatoren. 89

10.11Resultierende Vulkankurve für die TOF der Übergangsmetallkatalysatoren bei der β-Methylierung von 2-Phenylethanol. 91
10.12Zeitabhängige Konzentrationsverläufe von i–Butanol über die Reaktionszeit in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Ethanolkonzentration. 94
10.13Umsatz, Ausbeute, Selektivität und STY des Pt/C–Katalysators in der i–Butanol Synthese 96
10.14Anfangsgeschwindigkeiten v_0 der Bildung von i–Butanol in Abhängigkeit der Startkonzentration von Ethanol für die Temperaturen 120 °C, 150 °C und 180 °C 98
10.15Zeitlicher Verlauf der i–Butanolkonzentration bei verschiedenen Temperaturen. 102
10.16Arrheniusdiagramm für die Deaktivierungsrate des Pt/C-Katalysators 104
10.17HAADF-STEM und EDX-Messungen von frischem und verwendetem Pt/C . 105
10.18Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für den Pt/C Katalysator vor und nach der Reaktion 106

11.1. Diffraktogramm der Kupfer basierten Katalysatormaterialien 110
11.2. TPR Messungen der durch Imprägnierung hergestellten Kupferkatalysatoren 113
11.3. TEM-Aufnahmen der Cu-basierten Katalysatoren. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.* 116
11.4. Diffraktogramm der Ni–haltigen Katalysatormaterialien 117
11.5. TEM-Aufnahmen des $Ni_{99}Pt_1$/C Katalysators 119
11.6. TPR–Messung der calcinierten Nickelbasierten Katalysatoren. 120
11.7. Diffraktogramm der Fe–haltigen Katalysatormaterialien 122
11.8. STEM-Aufnahmen der Fe-basierten Katalysatoren. Entommen aus [151] CC 4.0, © 2024 Häusler *et al.* 124
11.9. TEM-EDX-Aufnahmen des $Fe_{99}Pd_1$/C Katalysators 125
11.10TPR-Messung der calcinierten eisenbasierten Katalysatoren 126
11.11Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für die Katalysatoren $Ni_{99}Pt_1$/C,$Cu_{99}Ni_1$/C,$Cu_{99}Fe_1$/C,$Fe_{99}Pt_1$/C und $Fe_{99}Pd_1$/C 129
11.12Darstellung der errechneten TOF für die bimetallischen Imprägnier–Katalysatoren gegen das theoretisch vorhergesagte d-Band Zentrum ϵ_d. 134
11.13Darstellung der errechneten TOF aufgrund der durchgeführten Alkylierungen für die bimetallischen Imprägnier–Katalysatoren gegen das theoretisch vorhergesagte d-Band Zentrum ϵ_d 137
11.14Zeitabhängige Konzentrationsverläufe von *i*-Butanol über die Reaktionszeit in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Ethanolkonzentration. 140
11.15Umsatz, Ausbeute, Selektivität und STY des $Ni_{99}Pt$/C–Katalysator in der *i*-Butanol Synthese 142
11.16Anfangsgeschwindigkeiten v_0 der Bildung von i–Butanol in Abhängigkeit der Startkonzentration von Ethanol für die Temperaturen 120 °C, 150 °C, 165 °C und 180 °C 144
11.17Auftragung der ermittelten Pseudo–Reaktionsordnung a gegen die Reaktionstemperatur 145
11.18HAADF-STEM und EDX-Messungen von frischem und verwendetem $Ni_{99}Pt_1$/C147
11.19Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für den Pt/C Katalysator vor und nach der Reaktion 148
11.20Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{99}Pt_1$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen 155

11.21Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{95}Pt_5$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen 156
11.22Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{90}Pt_{10}$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen 157
11.23Darstellung der Diffraktogramme für den $Ni_{80}Pt_{20}$@C–Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen 157
11.24Darstellung der ermittelten Stoffmengen H_2 als Funktion der Katalysatorbeladung und des Ni/Pt Verhältnisses aus der Puls-Chemisorption und TPD . . 160
11.25Darstellung der ermittelten Stoffmengen *i*-Butanol als Funktion der Katalysatorbeladung und der Zeit für die Ni_xPt_{1-x}@C–Katalysatoren mit $80 > x < 1$. . . 162
11.26Darstellung der *i*-Butanolkonzentration als Funktion der Reaktionszeit, für die Fällungskatalysatoren der Gruppe III und IV. 163
11.27Darstellung des sich einstellenden Reaktordrucks als Funktion der Katalysatorbeladung und dem Stoffmengenanteil Platin für die Ni_xPt_{1-x}@C–Katalysatoren mit $80 > x < 1$. 164
11.28Darstellung des Ethanolumsatzes, sowie der Selektivität, Ausbeute, und Raumzeitausbeute von *i*-Butanol als Funktion der Katalysatorbeladung und dem Stoffmengenanteil Platin für die Ni_xPt_{1-x}@C–Katalysatoren mit $80 > x < 1$. . . . 166

12.1. Darstellung der TOF von *i*-Butanol in Abhängigkeit von der Katalysatorbeladung und dem Stoffmengenanteil Platin für die Ni_xPt_{1-x}@C-Katalysatoren mit $80 > x < 1$. 175

A.1. TEM und EDX-Messungen für den Cu_2Fe-Katalysator auf unterschiedlichen Kohlenstoffträgern. 206
A.2. Phasendiagramm des Ni-Pt Systems 207
A.3. Diffraktogramme der $Ni_{95}Pt_5$-Nanopartikel sowie die TEM Bilder mit verschiedenen OAm/Pt Verhältnissen 210

D.1. TPR Profil des CuFe/C Katalysators mit Peakzerlegung 241
D.2. TPR Profil des CuNi/C Katalysators mit Peakzerlegung 242
D.3. TPR Profil des CuFe/C Katalysators mit Peakzerlegung 243
D.4. [TPR Profil des Ni/C Katalysators mit Peakzerlegung 244
D.5. [TPR Profil des NiPt/C Katalysators mit Peakzerlegung 245
D.6. [TPR Profil des NiPt@C Katalysators mit Peakzerlegung 246
D.7. [TPR Profil des Fe/C Katalysators mit Peakzerlegung 247
D.8. [TPR Profil des FePd/C Katalysators mit Peakzerlegung 248
D.9. [TPR Profil des FePt/C Katalysators mit Peakzerlegung 249
D.10.Partikelgrößenverteilung der monometallischen Katalysatoren aus den TEM Messungen 250
D.11.Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Cu_{99}Fe_1$/C Katalysators mit Spektrum der EDX-Messungen 251
D.12.Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Cu_{99}Ni_1$/C Katalysators mit Spektrum der EDX-Messungen 251
D.13.Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Fe_{99}Pt_1$/C Katalysators mit Spektrum der EDX-Messungen 252

D.14.Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Fe_{99}Pd_1$/C Katalysators mit Spektrum der EDX-Messungen 252
D.15.Gesamtheit der TEM-Aufnahmen des $Ni_{99}Pt_1$/C Katalysators mit Spektrum der EDX-Messungen 253
D.16.Vergrößerter Boxplot der Partikelverteilung aus den TEM–Aufnahmen für die Katalysatoren $Ni_{99}Pt_1$ /C,$Fe_{99}Pt_1$ /C und $Fe_{99}Pd_1$ /C 253
D.17.Berechnete vs. gemessene i–Butanolkonzentration 254
D.18.Auftragung der ermittelten kinetischen Parameter bei fester Pseudo–Reaktionsordnung n 255
D.19.Auftragung der adsorbierten Menge Wasserstoff gegen die Metallfläche auf dem NiPt-Katalysatoren 256

Schemenverzeichnis

3.1. Mechanismus für die Dehydrierung von Ethanol auf Mg/Al-Oxiden. 33
3.2. Mechanismus für die Aldolkondensation von Acetaldehyd auf Mg/Al-Oxiden. 33
3.3. E_{1cB} Mechanismus für die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen auf Mg/Al-Oxiden. 40
3.4. Mechanismus für die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen auf Aluminiumoxid. 41
3.5. Mechanismus für die Dehydratisierung von Ethanol zu Diethylether auf Mg/Al-Oxiden. 41
3.6. Abbruch des Katalysezyklus durch Cannizzaro–Reaktion 42
3.7. Mechanismusvorschlag nach Chieregato et al. 43
3.8. Ablaufende Teilreaktionen der MPV–Reaktion am Beispiel von Ethanol und Propanal. 44

4.1. Vorgeschlagener Mechanismus mit Sauerstoff-Fehlstellen als aktive Zentren in der Aldolkondensation. 49

9.1. Reaktionsmechanismus für die C-Methylierung von Ethanol zu 2-Methylpropanol. In rot dargestellt sind die neu hinzukommenden, aus dem Methanol stammenden C-C-Bindungen. In Anlehung an [109] CC 4.0, © 2020 Pasel *et al.* . . 71

12.1. Reaktionsmechanismus für die C-Methylierung von Ethanol zu 2-Methylpropanol. 172
12.2. Deaktivierung der Katalysatoroberfläche durch Kohlenstoffablagerungen aus der Zersetzung von Acetaldehyd. In Anlehnung an [109]. 172
12.3. Hypothetischer Reaktionsmechanismus für die Zersetzung von Acetaldehyd auf dem NiPt-Katalysator 173
12.4. Mechanismusvorschlag für die Dehydrierungsreaktion von Ethanol auf $Ni_{1-x}Pt_x$@C–Katalysatoren. 174

C.1. Retrosynthetische Betrachtung der Reaktionsprodukte 239

Tabellenverzeichnis

4.1. Liste der wichtigsten Vertreter der einzelnen heterogenen Metalloxid basierten Katalysatorklassen für die Umsetzung von Ethanol zu 1-Butanol. Sortiert nach absteigender Reaktionstemperatur. 48

5.1. Liste der verwendeten Chemikalien. 57

6.1. Tabellierte Ergebnisse der Nickelverluste in den Präparationsschritten der Katalysatorherstellung für drei identische 10 %$Ni_{95}Pt_5$@C Katalysatoren . . . 60

10.1. Ergebnisse der N_2–Physisorptionsmessungen. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.* 76
10.2. Ergebnisse des EDX-Mappings. Adaptiert aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.* 80
10.3. Ergebnisse der H-Chemisorptionsversuche. Als stöchiometrischer Faktor für H*:Ms wurde 1 gewählt. Die Daten für Cu/C wurden durch Sauerstofftitration ermittelt. Entommen aus [153] CC 4.0, ©2021 Häusler *et al.* 83
10.4. Ergebnisse der katalytischen Experimente mit monometallischen Katalysatoren. 86
10.5. Tabelle der kinetischen Experimente mit dem 5 wt% Pt/C–Katalysator 95
10.6. Tabelle der aus den Experimenten ermittelten kinetischen Parameter a und k in Abhängigkeit der Temperatur. 99
10.7. Ermittelte Aktivierungsenergien aus unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen 100
10.8. Ermittelte Aktivierungsenergien für feste Anfangskonzentrationen an Ethanol 101
10.9. Ergebnisse des mittels *OriginPro*™2019 durchgeführten *Kruskal-Wallis*–Test für die Signifikanz der Unterschiedlichkeit der Stichproben für den Pt/C Katalysator nach 4 h Reaktionszeit. Anzahl der Freiheitsgrade=60. 107

11.1. Ergebnisse der Phasenanalyse der XRD Messungen der Kupferkatalysatoren . 113
11.2. Ermittelte Peakpositionen für die TPR Messungen der Kupferkatalysatoren . 114
11.3. Ermittelte Peakpositionen für die TPR Messungen der Nickelkatalysatoren . 122
11.4. Ermittelte Peakpositionen für die TPR Messungen der Eisenkatalysatoren . . 127
11.5. Durch ICP-OES ermittelte Stoffmengenverhältnisse der Imprägnierungs-Katalysatoren. 130
11.6. Ausbeuten und Selektivitäten der Hauptprodukte aus den katalytischen Experimenten mit bimetallischen Katalysatoren. 131
11.7. TOF´s für die bimetallischen imprägnierungs Katalysatoren 133
11.8. Tabelle der kinetischen Experimente mit dem 5 wt% $Ni_{99}Pt_1$/C–Katalysator . 139
11.9. Ermittelte Akivierungsenergien für feste Reaktionsordnungnen 145
11.10 Ermittelte Aktivierungsenergien für verschiedene Anfangskonzentrationen von Ethanol. 146
11.11 Ergebnisse des Kruskal-Wallis Tests für die Signifikanz der Unterschiedlichkeit der Stichproben des $Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysators. 149

11.12Tabellarische Auflistung der Ausbeuten und Selektivitäten der Hauptprodukte aus den katalytischen Experimenten für die $Ni_{99}Pt_1$–Katalysatoren. 149
11.13Ergebnisse der ICP-OES–Analyse für die Fällungskatalysatoren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen Ni:Pt und Beladungen. 154
11.14Ergebnisse der *Rietveld*–Analyse für die Fällungskatalysatoren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen Ni:Pt und Beladungen. 158
11.15Ergebnisse der Adsorptions- und Desorptionsmessungen von Wasserstoff für die Fällungskatalysatoren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen Ni:Pt und Beladungen. 159
11.16Auflistung der aus den katalytischen Experimenten erhaltenen Parametern in Abhängigkeit der Beladung und des Ni/Pt-Verhältnisses. 169

12.1. Auszug der von Bligaard et al. berechneten dissoziativen Chemisorptionsenergien auf fcc (211) Oberflächen der Übergangsmetalle 173
12.2. Vergleich der Hauptvertreter der heterogenen Katalysatorklassen für die Guerbet-Reaktion mit eigenen Katalysatoren 177

A.1. Verschiebung der gemessenen Reflexe bei unterschiedlichen Zusammensetzungen von Kupfer–Nickel–Legierungen 202
A.2. Zellparameter und Reflexe bei unterschiedlichen Zusammensetzungen von Kupfer–Eisen–Legierungen 203
A.3. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pd–Legierungen. 210
A.4. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pd–Legierungen. Fortsetzung 211
A.5. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pt–Legierungen. 212
A.6. Zellparameter und Strukturinformationen für Fe-Pt–Legierungen. 213

B.1. Ermittelte Parameter für den Verlauf der Produktselektivität in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Ethanol mit einem exponentiellen Fit. . . 215
B.2. Experimentell ermittelte Konzentrationsverläufe für *i*-Butanol bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Startkonzentrationen Ethanol mit dem Pt/C-Katalysator. 216
B.3. Auflistung der Fitparameter der *i*-Butanolkonzentration in Abhängigkeit der Reaktionsdauer mit dem Pt/C Katalysator bei 120 °C, 150 °C und 180 °C. Verwendete Exponentialfunktion: $y = y_0 \cdot A \cdot e^{R_0 \cdot x}$, Reaktionsbedingungen: $m_{\mathrm{Pt/C}} = 250\,\mathrm{mg}$, $w_{Metall} = 5\,\%$,$\varnothing_{Pulver} < 75\,\mu\mathrm{m}$, $c_0(EtOH) = 500\,\mathrm{mmol/L}$, $c_{NaOH} = 450\,\mathrm{mmol/L}$, $c_{n-Decan} = 15\,\mathrm{mmol/L}$,$V_R = 70\,\mathrm{ml}$, $t_R = 4\,\mathrm{h}$. Fit mittels OriginPro 9.6.0.172 durch Levenberg Marquart Iterationsalgorithmus. 217
B.4. Katalysator-Eigenschaften. Doppelte Werte (z.B. „Overlayer / Surface Impurity“) nur bei Abweichung. „–“ steht für fehlende Werte. 218
B.5. Experimentell ermittelte Konzentrationsverläufe für ciso-Butanol bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Startkonzentrationen EtOH mit dem 5 %$Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysator. 219
B.6. Experimentelle Daten für Abb. 11.16 220
B.7. Fitparameter für die kinetischen Versuche des $Ni_{99}Pt_1$/C-Katalysators bei verschiedenen Reaktionstemperaturen mit der Funktion $y = A + Bx$. Im Diagramm (siehe Abb. 11.16 in Abschnitt 11.2.2)aufgetragen ist $y = lnv_0$ gegen $x = lnc_0(EtOH)$ 220

B.8. Experimentelle Daten zu Abb. 11.17 220
B.9. Fitparameter für die Konzentrationsverläufe der Ni_xPt_{1-x}@C-Katalysatoren. 221
B.10. Tabellarische Auflistung der Einwagen für die per Imprägnierung hergestellten bimetallischen Katalysatoren. 222
B.11. Auflistung der Katalysatoren die durch Fällung und Imprägnierung von $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ erhalten wurden. 223
B.12. Singlepoint BET-Flächen der bimetallischen Katalysatoren die durch Imprägnierung erhalten wurden. 224
B.13. Durch ICP-OES ermittelte Zusammensetzung der Imprägnierungs-Katalysatoren. 225
B.14. Singlepoint BET-Flächen der Katalysatoren die durch Fällung und Imprägnierung von $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ erhalten wurden. 226
B.15. Globale Parameter für die Rietveld Analyse des LaB_6 Standards 227
B.16. Relevante Parameter der LaB_6–Phase nach Rietveldverfeinerung. 227

C.1. Experimentelle Daten zur Ermittlung des Kalibrierfaktors C_f. Versuchsbedingungen $\dot{V}_{Setpoint} = 25\,\mathrm{mL/min}$, $\beta = 10\,\mathrm{K/min}$ mit $1.99\,\mathrm{Vol\,\%}$ H_2/Ar. 230
C.2. Auflistung der kristallographischen Daten für die Berechnung der Gitterparameter. 236
C.3. Vergleich der Berechnungsmethode der TOF der bimetallischen Katalysatoren 238

Band / Volume 715
Charakterisierung innovativer keramischer Materialien für Elektrolysezellen
L. P. Wehner (2026), xiv, 110 pp
ISBN: 978-3-95806-936-7 (Print)
ISBN: 978-3-95806-937-4 (E-Book)

Band / Volume 716
Process Optimization and Scale-Up for Ba(Zr,Ce,Y)$O_{3-\delta}$-Based Proton-Conducting Electrolysis Half-Cells
L.-A. Schäfer (2026), iv, 141 pp
ISBN: 978-3-95806-940-4 (Print)
ISBN: 978-3-95806-941-1 (E-Book)

Band / Volume 717
Kostenoptimale Energieausfälle in erneuerbaren Energiesystemen
D. Franzmann (2026), xix, 235 pp
ISBN: 978-3-95806-942-8 (Print)
ISBN: 978-3-95806-943-5 (E-Book)

Band / Volume 718
***Semiclassical Thermodynamics* of Metal-Solution Interfaces: A Density-Potential Functional Theory Study**
Z. Zhang (2026), 143 pp
ISBN: 978-3-95806-946-6 (Print)
ISBN: 978-3-95806-947-3 (E-Book)

Band / Volume 719
Development and Characterization of the Airborne Chemical Ionization Mass Spectrometer FunMass-C for Atmospheric Trace Gas Measurements
S. Alber (2026), xli, 265 pp
ISBN: 978-3-95806-948-0 (Print)
ISBN: 978-3-95806-949-7 (E-Book)

Band / Volume 720
Material design and stability of All-Solid-State Lithium batteries
F. H. Al-Jaljouli (2026), xv, 174 pp
ISBN: 978-3-95806-950-3 (Print)
ISBN: 978-3-95806-951-0 (E-Book)

Band / Volume 721
Towards improved representation of the hydrological cycle by assimilating multi-source remotely sensed soil moisture data in terrestrial system models
H. Zhao (2026), XVI, 139 pp
ISBN: 978-3-95806-952-7 (Print)
ISBN: 978-3-95806-953-4 (E-Book)

Band / Volume 722
Combining Lattice Boltzmann Simulation and Synchrotron Imaging to Study Bubble Dynamics in Electrodes of Vanadium Redox Flow Batteries
K. Duan (2026), xxiii, 116 pp
ISBN: 978-3-95806-954-1 (Print)
ISBN: 978-3-95806-955-8 (E-Book)

Band / Volume 723
Geophysical characterization of landscapes along a climate and vegetation gradient in the Chilean coastal cordillera
I. Dal Bo (2026), 138 pp
ISBN: 978-3-95806-956-5 (Print)
ISBN: 978-3-95806-957-2 (E-Book)

Band / Volume 724
Model informed assessment of observation impact for emission rate optimization using four-dimensional variational data assimilation
A. Hermanns (2026), xvi, 109 Seiten
ISBN: 978-3-95806-958-9 (Print)
ISBN: 978-3-95806-959-6 (E-Book)

Band / Volume 725
Synthese und Bewertung hochaktiver Katalysatoren zur Herstellung höherer Alkohole aus Methanol als Kraftstoff
J. Häusler (2026), xiii, 265 Seiten
ISBN: 978-3-95806-962-6 (Print)
ISBN: 978-3-95806-963-3 (E-Book)

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 725
ISBN 978-3-95806-962-6

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum