

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
Lehrstuhl I für Technische Chemie

Flüssigphasenoxidation an geträgerten Goldkatalysatoren

Karin Dänhardt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. A. Lercher

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen
2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Die Dissertation wurde am 26. Februar 2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 23. März 2009 angenommen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Hinrichsen für die Themenstellung und die Betreuung während dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. K. Köhler, der die Aufgabe des Zweitkorrektors angenommen hat.

Mein großer Dank gilt auch dem Arbeitskreis von Prof. Wintterlin für die Möglichkeit und Unterstützung bei der Untersuchungen der Katalysatoren mittels Photoelektronenspektroskopie an der LMU.

Mein Dank gilt ferner:

Marianne Hanzlik für die große Hilfe bei der Aufnahme der TEM-Bilder. Susanne Witt für die spezifische Oberflächenbestimmung mittels Physisorption. Bernhard Sachsenhauser für die Messung des Zeta-Potentials der Kohlenstoffmaterialien.

Auch möchte ich den Studenten danken, die mit ihren Ergebnissen zu dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran Tobias Sachsenhauser für die Auslegung und den Aufbau des Druckreaktors.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls I für Technische Chemie, insbesondere bei Susanne Witt, Nikolas Jacobsen, Georg Simson und Maximilian Peter bedanken, die mich nicht nur bei der Lösung meiner Aufgaben mit theoretischen und praktischen Ratschlägen und Hinweisen unterstützten, sondern vor allem auch zu einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben.

Meiner Familie, vor allem meinem Mann Sebastian und meinen Eltern, danke ich für ihre immerwährende Unterstützung in allen Lebenslagen.

„Ich habe keine besondere Begabung, sondern bin nur leidenschaftlich neugierig.“
Albert Einstein

Abstract

While catalysts based on noble metals like palladium or platinum are known to exhibit high activity and selectivity in oxidation processes of aldoses, gold was thought to be too inert to be applicable in heterogeneous catalysis for a long time. Only 30 years ago it could be shown that gold supported catalysts with particle sizes smaller than 10 nm have high activities at gas phase oxidations and liquid phase oxidations.

Different supported gold catalysts were prepared in this work and tested in two catalytic reactions using carbon material, aluminum oxide, titanium dioxide, zinc copper oxide, iron oxide, zinc aluminum oxide and magnesium oxide as supports. They were loaded with 1 to 5 wt% of gold and analysed afterwards with respect to surface area and pore sizes of the support as well as particle size, catalytic activity and loading of the gold particles. The main focus was put on the oxidative surface treatment of the carbon material with HNO_3 and its effects on the characteristics of the catalysts. Thereby the pre-cleaned carbon material was treated with nitric acid for different times and at different temperatures. The aim was to increase the number of surface oxygen groups in order to enhance the adsorption probability of the active component during the preparation process. General deposition-precipitation method, coprecipitation method or gold sol method using HAuCl_4 as a precursor were used for sample preparation. The final reduction has been carried out with different reducing agents followed by calcination of the catalysts.

The following characterisation methods have been applied: analysis of the surface area and the pore width distribution using nitrogen adsorption (physisorption), estimation of the gold content by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry as well as elementary analysis, estimation of the averaged particle size by X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy, and analysis of the modification of the used carbon materials by determination of surface zeta potentials and by X-ray Photoelectron Spectroscopy.

It could be proved by physisorption that loading the supports with 1 to 5 wt% of gold has no influence on the surface characteristics of the supports. The possibility to increase the number of surface oxygen groups by oxidative pre-treatment has been shown by elementary analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy and measurements of the surface zeta potential. These additional groups act as anchor sites for gold precursors. Thus, smaller particles can be formed compared to untreated supports. Furthermore the dispersity of the active component

can be increased. It could be shown that the surface and pore characteristics depend on the substrate and that there is a strong correlation between gold content and its particle size and the preparation method, e.g. the parameters during calcination.

All catalysts were applied in liquid phase oxidation of glucose to form gluconic acid. The reaction was carried out in a batch reactor at 50 °C for 60 minutes with a starting concentration of 8 mmol/l of educt and a pH of 8.5. The oxygen flow rate was 1 l/min. The product gluconic acid was estimated by HPLC. The experiments showed that highly active catalysts are also highly selective concerning the formation of gluconic acid. Additionally, here is a correlation between catalytic activity and the size of the particles and the oxidative pre-treated carbon supported catalysts turned out to be more active than the untreated ones. Supported catalysts based on carbon materials, aluminum oxide and zinc aluminum oxide showed high activities. Acidic aluminum oxide as support was the most active one. Catalysts supported on titanium oxide or iron oxide exhibited very low conversion rates and there was no conversion detectable for catalysts supported on magnesium oxide. Furthermore the influence of the oxidant on specific activity has been investigated. An increase up to 65% using oxygen instead of air as oxidising agent has been demonstrated. Long-term measurements were carried out in addition to the 60 minutes experiments. They showed that the total conversion of the educt takes 90 to 300 minutes. The catalyst was subsequently filtered washed and reused. Even after three cycles no deactivation was visible.

The liquid phase oxidation of alcohols at elevated pressure has been selected as a second test reaction. The reaction was carried out in a batch reactor at 50 to 200 °C at pressures of 5 to 15 bar, and a stirring rate of 755 rpm. Products were analysed using gas chromatography. The oxygen content has been estimated using an oxygen sensor, allowing the calculation of the oxygen mass transfer coefficient depending on pressure, temperature, and concentration of the educts methanol and ethanol. No formation of formaldehyde could be detected for the reaction of methanol under the conditions applied in this work. The oxidation of ethanol to acetic acid has been succeeded using an aluminum oxide catalyst. Acetaldehyde was detected as a by-product. The dependence of the activity on the temperature and the pressure has been investigated. Increasing temperature or pressure raised the conversion. The catalyst has been investigated for changes of its surface characteristics subsequently to the reaction. Elementary analysis showed a decreasing gold content and a coking of the surface at temperatures higher than 150 °C. This coking poisons the catalyst and therefore no increased conversion rate is detectable anymore for temperatures higher than 175 °C. A reuse of these catalysts is not recommendable.

Kurzzusammenfassung

Während für Katalysatoren auf der Basis von Edelmetallen, wie Palladium und Platin bekannt war, dass sie hohe Aktivität und Selektivität bei der Oxidation von Aldosen zu Zuckersäuren aufweisen, galt das Edelmetall Gold lange Zeit als zu unreaktiv, um in heterogenen Prozessen eingesetzt werden zu können. Erst in den letzten 30 Jahren haben Untersuchungen gezeigt, dass geträgerte Katalysatoren mit Goldpartikelgrößen kleiner 10 nm sowohl in der Gasphasenoxidation als auch bei Oxidationen in der Flüssigphase sehr hohe Aktivitäten aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene geträgerte Goldkatalysatoren präpariert und in zwei katalytischen Testreaktionen eingesetzt. Dabei kamen als Trägermaterialien mesopores Kohlenstoffmaterial, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zink-Kupferoxid, Eisendioxid, Zink-Aluminiumoxid und Magnesiumoxid zum Einsatz. Diese wurden mit 1-5 Masseprozent Gold beladen und anschließend hinsichtlich der Oberfläche und der Porengrößen des Trägers, der Goldbeladung, der Goldpartikelgröße und der katalytischen Aktivität untersucht.

Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der oxidativen Oberflächenbehandlung des Kohlenstoffträgers mit Salpetersäure und den daraus resultierenden Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften. Dabei wurde das vorgereinigte Kohlenstoffmaterial bei verschiedenen Temperaturen über variierende Zeiträume hinweg mit dem Oxidationsmittel vorbehandelt. Ziel dabei war es, die Anzahl der Oberflächensauerstoffgruppen zu erhöhen um die Adsorption der aktiven Komponenten während der Präparation auf der Katalysatoroberfläche zu verbessern. Die Präparation verlief im Allgemeinen über die Auffällungs-, Ausfällungs- oder Gold-Sol-Methode jeweils mit HAuCl_4 als Precursor. Die Reduktion zur aktiven Komponente erfolgte mit verschiedenen Reduktionsmitteln und bei der anschließenden Kalzinierung der Katalysatoren.

Zur Charakterisierung wurden folgende Methoden verwendet: Analyse der Oberfläche und der Porenweite mittels Stickstoffadsorption (Physisorption), Bestimmung des Au-Gehaltes durch Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sowie über Elementaranalysen, Ermittlung der durchschnittlichen Goldpartikelgrößen durch Röntgendiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Analyse der Kohlenstoffmodifizierungen mittels Zeta-Potential-Messungen und Photoelektronenspektroskopie (XPS).

Dabei konnte über Physisorptionsmessungen nachgewiesen werden, dass das Aufbringen von 1-5 Masseprozent Gold keinen Einfluss auf die spezifische Oberflächenstruktur der Katalysatormaterialien hat. Messungen des Zeta-Potentials, Elementaranalysen und XPS-Untersuchungen zeigten, dass es möglich ist über die oxidative Vorbehandlung zusätzliche Sauerstoffgruppen in das Kohlenstoffträgermaterial einzubringen. Diese können als Anker-moleküle für den Goldprecursor fungieren. Dadurch können im Vergleich zu unbehandeltem Material kleinere Goldpartikel entstehen. Auch die Dispersität der aktiven Komponente auf dem Träger kann durch die Entstehung neuer Sauerstoffgruppen erhöht werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche und die Poreneigenschaften charakteristisch vom Trägermaterial sowie der Goldgehalt und die Au-Partikelgrößen zusätzlich von der Präparationsmethode, wie zum Beispiel vom Kalzinierungsablauf, abhängen.

Die fünfzig verschiedenen Katalysatoren wurden in der Flüssigphasenoxidation von Glukose zu Glukonsäure eingesetzt. Die Reaktion erfolgte über 60 Minuten in einem semi-batch Reaktor bei 50 °C, einer Edukt-Anfangskonzentration von 8 mmol/l, einem pH-Wert von 8,5 und einem Sauerstofffluss von 1 l/min. Die Analyse des Produkts Glukonsäure erfolgte über HPLC-Messungen. Es konnte gezeigt werden, dass die sich als aktiv erwiesenen Katalysatoren Glukose selektiv zu Glukonsäure oxidieren. Dabei ist die katalytische Aktivität vor allem von der Goldpartikelgröße abhängig. Somit liegt die katalytische Aktivität der auf Kohlenstoff geträgerten Goldkatalysatoren die oxidativ vorbehandelt wurden, über denen nicht vorbehandelter Kohlenstoffträgermaterialien. Hohe katalytische Aktivität wurde für auf Kohlenstoffmaterial, Aluminiumoxid und Zink-Aluminiumoxid geträgerte Katalysatoren erhalten. Die höchste katalytische Aktivität wurde mit auf saurem Aluminiumoxid geträgerten Katalysator erreicht. Für auf Titandioxid und Eisenoxid konnten nur sehr geringe Umsätze erhalten werden. Geträgerte Goldkatalysatoren auf Magnesiumoxid sowie auf den Mischoxiden zeigten keine katalytische Aktivität. Weiterhin wurde der Einfluss des Oxidationsmittels auf die spezifische Aktivität untersucht. Eine Erhöhung der Aktivität um bis 65% durch den Einsatz von Sauerstoff als Oxidationsmittel anstelle von Luft konnte nachgewiesen werden. Neben der üblichen Reaktionszeit von 60 Minuten wurden einige Katalysatoren in Langzeitmessungen untersucht. Dabei wurde die Reaktion verfolgt, bis annähernd 100% des Eduktes umgesetzt waren. Es zeigte sich, dass nach 90-300 Minuten das gesamte Edukt umgesetzt wurde. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert, gewaschen und erneut für die Reaktion eingesetzt. Auch nach dreimaligem Einsatz konnten keine Desaktivierungserscheinungen verzeichnet werden.

Als zweite Testreaktion wurden die geträgerten Goldkatalysatoren bei der Flüssigphasenoxidation von Alkoholen in einem Druckreaktor eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen dabei waren Temperaturen von 50 bis 200 °C, Drücke von 5 bis 15 bar sowie eine Rührgeschwindigkeit von 755 upm. Die Analyse der Produkte erfolgte über gaschromatographische Messungen.

Durch den Anschluss an einen Sauerstoffsensoren, war es möglich den Sauerstoffgehalt im Druckreaktor zu ermitteln. Somit konnten die für den Reaktor spezifischen Sauerstoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und von der Konzentration der Edukte Methanol und Ethanol ermittelt werden. Für Methanol konnte unter keiner der gewählten Reaktionsbedingungen eine Umsetzung zu Formaldehyd erreicht werden. Die Oxidation von Ethanol zu Essigsäure konnte erfolgreich an einem auf Aluminiumoxid geträgerten Goldkatalysator durchgeführt werden. Als einziges Nebenprodukt konnte Acetaldehyd detektiert werden. Die Abhängigkeit der Aktivität von der Reaktionstemperaturen und dem Druck wurden bestimmt. Es zeigte sich bei Erhöhung der Werte für diese beiden Einflussgrößen ein Anstieg des Umsatzes. Im Anschluss an die Oxidation wurde der Katalysator auf Veränderungen seiner Oberflächeneigenschaften untersucht. Elementaranalysen zeigten, dass sich zum einen die Beladung mit Gold verringert und zum anderen ab einer Reaktionstemperatur von 150 °C sich durch Verkokung eine Kohlenstoffschicht auf der Katalysatoroberfläche bildet. Der Kohlenstoff erschwert den Zugang zu den aktiven Zentren und es ist ab 175 °C keine weitere Umsatzsteigerung mit der Temperatur mehr zu verzeichnen. Die Verkokung auf der Katalysatoroberfläche führt dazu, dass ein Wiedereinsatz der bei 175-200 °C verwendeten Katalysatoren nicht möglich ist.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	VI
Abstract	VIII
Kurzzusammenfassung	XI
Inhaltsverzeichnis	iv
I Schriftliche Abfassung	2
1 Einleitung und Zielsetzung	4
1.1 Verwendung von Goldkatalysatoren	4
1.2 Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe	4
1.3 Oxidation von Alkoholen	5
1.4 Zielsetzung	6
2 Stand der Forschung	8
2.1 Katalyse	8
2.1.1 Anwendung von Katalysatoren	8
2.1.2 Herstellung von Trägerkatalysatoren	9
2.1.3 Gold als Katalysator	10
2.1.4 Kohlenstoffmaterial als Katalysatorträger	11
2.1.4.1 Modifizierung der Kohlenstoffoberfläche	16
2.1.4.2 Wässrige Dispersion von Kohlenstoffmaterialien	18
2.2 Der Einfluss von Promotoren auf die Katalyse	18
2.3 Oxidationsreaktionen an geträgerten Goldkatalysatoren	19
2.3.1 Gasphasenreaktion: Hydrochlorierung von Ethen, CO-Oxidation . . .	19
2.3.2 Flüssigphasenreaktion	20
2.3.2.1 Oxidation von Glycerol	21
2.3.2.2 Glukoseoxidation	21
2.4 Stoffübergangskoeffizient	25
3 Experimentelles	30
3.1 Verwendete Katalysatoren	30

3.1.1	Au-Katalysatoren	31
3.1.2	Au-Katalysatoren mit Promotoren	35
3.2	Zeta-Potential-Messung	36
3.3	Physisorption	39
3.4	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometrie (ICP-OES) . . .	40
3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	40
3.6	Röntgendiffraktometrie (XRD)	41
3.7	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	42
3.8	Katalytische Testreaktionen	43
3.8.1	Glukoseoxidation	43
3.8.1.1	Katalysatorteststand	43
3.8.1.2	Reaktionsbedingungen	44
3.8.1.3	Durchführung der Versuche	44
3.8.1.4	Ermittlung der Aktivität	44
3.8.1.5	Analytische Methoden	45
3.8.2	Alkoholoxidation	46
3.8.2.1	Teststand der Katalysatoren	46
3.8.2.2	Gewählte Reaktionsbedingungen	47
3.8.2.3	Durchführungen der Versuche	47
3.8.2.4	Ermittlung der Aktivitäten	47
3.8.2.5	Analytische Methode	48
4	Ergebnisse und Diskussionen	50
4.1	Charakterisierung der Katalysatoren	50
4.1.1	Zeta-Potential Messungen	52
4.1.2	Physisorptionsmessungen	54
4.1.3	Ermittlung des Goldgehaltes mittels ICP-OES	57
4.1.4	TEM-Aufnahmen	62
4.1.5	Untersuchungen mittels XRD	68
4.1.6	XPS-Messungen	73
4.2	Katalysemodellsystem Glukoseoxidation	86
4.2.1	Katalysatorscreening	86
4.2.2	Vergleich der Aktivitäten bei verschiedenen Oxidationsmitteln	93
4.2.3	Langzeitmessungen	95
4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Oxidation von Glu- kose	98
4.3	Katalysemodellsystem Alkoholoxidation	100
4.3.1	Reaktorkonstruktion	100
4.3.2	Ermittlung des Sauerstoffübergangskoeffizienten	101
4.3.3	Umsetzung von Methanol	104
4.3.4	Umsetzung von Ethanol	105

4.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Oxidation von Methanol und Ethanol	116
5 Zusammenfassung	118
6 Ausblick	122
Literaturverzeichnis	123
II Anhang	132
A Verwendete Abkürzungen und Symbole	134
B Chemische Symbole	136
C Formelverzeichnis	138
D Eingesetzte Katalysatoren	140
E XPS-Spektren des Katalysators 2EC(1N24hRT)T	144
F Stoffübergangskoeffizienten	146
G Verwendete Geräte und Chemikalien	148
H Posterbeiträge und Publikationen	152
I Lebenslauf	154
J Abschließende Erklärung	156

Teil I

Schriftliche Abfassung

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Verwendung von Goldkatalysatoren

Viele Jahrzehnte lang galt Gold als zu unreaktiv, um in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden zu können. Gut untersuchte Katalysatorsysteme auf Platin- oder Palladiumbasis spielten eine weitaus größere Rolle. Diese Sichtweise änderte sich in den letzten zwanzig Jahren durch grundlegende Studien. Es konnte gezeigt werden, dass Gold schon bei Raumtemperatur die Reaktion von CO mit O₂ zu CO₂ katalysieren kann [1, 2]. Auch für die Hydrochlorierung von Ethen an Goldkatalysatoren konnten gute Umsätze erreicht werden [3]. Daraufhin folgten eine Vielzahl von Untersuchungen zu Oxidationsreaktionen an Gold. Heute ist die Katalyse an Gold auch in der Flüssigphase ein wissenschaftlich interessantes und sich schnell entwickelndes Gebiet. In der Literatur wurden im Laufe der letzten zehn Jahre zahlreiche Oxidationsreaktionen an geträgerten Goldkatalysatoren beschrieben. Dazu gehört die Oxidation von Alkoholen, im speziellen Diolen und Zucker, zu ihren korrespondierenden Säuren in Anwesenheit von Basen [4, 5], sowie die Umsetzung von Glycerol zu Glycerat an Gold auf Kohlenstoff [6]. Schließlich erfolgte auch der Nachweis, dass verschiedene höhere Alkohole an heterogenen Goldkatalysatoren mit Luft als Oxidationsmittel zu ihren korrespondierenden Carbonsäuren oxidiert werden können [7]. Auch die selektive Oxidation von primären Alkoholen zu ihren Aldehyden konnte gezeigt werden [8]. In allen Experimenten spielten vor allem die Eigenschaften des Trägermaterials eine herausragende Rolle.

1.2 Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe

Land- und forstwirtschaftliche Produkte, die nicht zum Nahrungsbereich gehören, können den nachwachsenden Rohstoffen zugeordnet werden. Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist es sinnvoll, das Spektrum dieser Rohstoffe auf Anwendungsbereiche wie die Wärme- und Stromerzeugung auszuweiten. Dadurch können fossile Ressourcen wie Erdöl und Erdgas geschont werden und der CO₂-Ausstoß gesenkt werden.

Kohlenhydrate machen etwa 95% der jährlich wachsenden Biomasse aus. Dabei ist D-Glukose ein Schlüsselbaustein. Vom Menschen werden nur 3% z.B. als Zuckerlieferant aus Zuckerrüben oder für die Stärkegewinnung aus Mais, Kartoffeln oder Weizen genutzt [9]. Dementsprechend

wäre Saccharose als bedeutendster Zucker mit den Molekülen Glukose und Fruktose als Grundbausteinen eine schnell verfügbare, erneuerbare Kohlenwasserstoffquelle. Das Oxidationsprodukt der Glukose, die Glukonsäure, hat in der chemischen Industrie längst ihren Stellenwert gefunden. Sie wird hauptsächlich als Säuerungsmittel in der Nahrung oder als Komplexmierungsmittel in Reinigungsmitteln eingesetzt [10]. Auch wenn die Konversion des nachwachsenden Rohstoffes Zucker durch heterogen-katalysierte Reaktionen eine ökonomische und umweltfreundliche Alternative zu den chemischen und enzymatischen Verfahren darstellt, wird Glukonsäure noch immer enzymatisch hergestellt. Der Grund ist die „Überfunktionalisierung“ des Zuckermoleküls, d.h. es liegen mehrere Alkoholgruppen im Molekül vor, die eine gleiche oder ähnliche Reaktivität aufweisen. Auch die schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufgrund der großen Hydrophilität bereitet große Schwierigkeiten. Deshalb besteht Bedarf, ein kostengünstiges Verfahren zu entwickeln, um die Herstellung von Glukonsäure auf katalytischem Weg zu ermöglichen.

1.3 Oxidation von Alkoholen

Bei der Produktion von Chemikalien, die jährlich im Tonnenmaßstab benötigt und auch hergestellt werden, findet inzwischen ein Sinneswandel zu sogenannten „grünen Syntheserouten“ statt. Jährlich steigt die Nachfrage und Produktion z.B. von Bioethanol. Dieser wird ausschließlich aus Biomasse (nachwachsende Kohlenstoffträger) hergestellt. Die in der Biomasse enthaltene Stärke wird enzymatisch in Glukose aufgespalten und diese anschließend mit Hefepilzen zu Ethanol vergoren. Wird das Ethanol aus pflanzlichen Abfällen, Holz, Stroh oder Ganzpflanzen hergestellt, bezeichnet man es auch als Cellulose-Ethanol. Chemisch gesehen gibt es keinen Unterschied zwischen Bioethanol und synthetisch hergestelltem Ethanol (aus fossilen Kohlenstoffträgern). Aus Biomasse gewonnenes Ethanol ist ein nachwachsender Energieträger, der gegenüber fossilen Energieträgern Vorteile im Bereich des CO₂-Ausstoßes bietet. Neben der Verwendung in Verbrennungsmotoren könnte Bioethanol auch als vielseitiger und nachhaltiger Ausgangsstoff für die Chemische Industrie genutzt werden. Denkbar wäre zum Beispiel die Oxidation von Ethanol zu Essigsäure oder von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten Goldkatalysatoren. Inzwischen sind Gasphasenoxidationen von Alkoholen in der Literatur beschrieben. Aber auch die Oxidation in der Flüssigphase gewinnt immer mehr an Interesse. Die Möglichkeit der Flüssigphasenoxidation von Ethanol zu Essigsäure mit Sauerstoff als Oxidationsmittel an Goldkatalysatoren konnte beschrieben werden [11]. Die Reaktion kann bei 100-200 °C und 5-10 bar stattfinden. Es werden Umsätze von 90% erreicht und als Hauptnebenprodukt wurde nur CO₂ erhalten. Somit liegt es nahe, dass auch Methanol mit hohen Umsätzen selektiv zu Formaldehyd oxidiert werden kann.

1.4 Zielsetzung

In der Literatur ist beschrieben, dass sich Goldkatalysatoren in verschiedenen Gasphasenreaktionen sowie bei der Glukoseoxidation in der Flüssigphase als sehr aktiv erweisen. Ziel dieser Arbeit ist es, zum ersten Mal zu zeigen, dass neben schon beschriebenen Reaktionen auch die Oxidation von Alkoholen an geträgerten Goldkatalysatoren in der Flüssigphase mit guter Aktivität und Selektivität ablaufen kann. Dabei wurde ein Katalysatorscreening durchgeführt, in dem selbstpräparierten Katalysatoren getestet wurden. Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte über Physisorption, ICP-Messungen, XPS-Untersuchungen und die Bestimmung des Zeta-Potentials. Es wurden XRD-Aufnahmen und TEM-Aufnahmen angefertigt. Der Kernpunkt neben der Bildung von Glukonsäure stellte die zweite Reaktion zur Erzeugung von Essigsäure in wässriger Lösung dar. Dabei wurde für die ausgewählten Metallträgerkatalysatoren durch systematische Variation verschiedener Parameter (Temperatur, Druck, Substratkonzentration) der Einfluss auf die Aktivität untersucht. Der Sauerstoffübergangskoeffizient als bedeutende Einflussgröße auf die Katalyse war experimentell zu bestimmen. Außerdem wurde der Einfluss der Oberflächenmodifizierung des Kohlenstoffträgermaterials auf die Katalyse sowie der Einfluss von Promotoren auf die Umsatzrate der katalytischen Testreaktionen untersucht.

2 Stand der Forschung

2.1 Katalyse

Als Katalyse (griech. für die Auflösung, Abschaffung, Aufhebung) wird die Herabsetzung der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion durch Beteiligung eines Katalysators bezeichnet. Den Begriff „Katalyse“ prägte Berzelius schon 1836. Er beschrieb damit verschiedene Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen. Ein Katalysator geht mit einer oder mehreren Substanzen eine chemische Bindung ein und wird nach der Reaktion wieder freigesetzt. Die Katalyse erfolgt cyclisch: die Reaktanten werden an den Katalysator gebunden, die entstehenden Produkte abgespalten und der Ausgangszustand des Katalysators wird wieder hergestellt.

2.1.1 Anwendung von Katalysatoren

Hinter vielen Stoffumwandlungen verbergen sich katalytische Prozesse. Man kann davon ausgehen, dass 75% der industriellen Synthesen und nahezu alle biologischen Reaktionen in Anwesenheit von Katalysatoren ablaufen. Eine überragende Stellung hat die Katalyse bei der Erdölverarbeitung und der Petrochemie in vielen der Reinigungsstufen, Raffinationen oder chemischen Umwandelungsschritten. Umweltschutzverfahren wie die Reinigung von Autoabgasen, Kraftwerks- und Industrieabgasen sind ohne Katalysatoren nicht durchführbar [12]. Die größte industrielle Bedeutung hat die heterogene Katalyse. Dabei liegen mindestens zwei Phasen vor, der Katalysator befindet sich im Allgemeinen in der einen und die Reaktanten und die Produkte in der zweiten Phase. Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren gehören zu der Gruppe der Trägerkatalysatoren. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass kleine Mengen katalytisch aktiver Materialien, z.B. Metalle oder Metalloxide, auf der Oberfläche meist poröser, inerte Trägermaterialien aufgebracht sind. Träger können Aluminiumoxid, Silicagel, Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Zeolithe, Alumosilicate oder Aktivkohlen sein [12].

2.1.2 Herstellung von Trägerkatalysatoren

Die physikalischen Eigenschaften eines Katalysators hängen stark von den Synthesebedingungen ab. Während der Katalysatorpräparation werden verschiedene Teilschritte durchlaufen:

- 1.) Aufbringen des Metalls auf dem Träger (Imprägnierung, Ionenaustausch, Fällung oder Auffällung)
- 2.) Trocknung/Kalzinierung
- 3.) Reduktion

Eine der häufigsten Präparationsmethoden, um die aktive Komponente auf das Trägermaterial aufzubringen, ist die *Imprägnierung*. Dabei werden der poröse Träger und die Aktivkomponente oder ein Vorläufer dieser in einer wässrigen Lösung zusammengeführt. Der gelöste Stoff kann somit auf der Feststoffoberfläche adsorbiert werden. Anschließend wird der Feststoff durch Filtration abgetrennt und thermisch behandelt. Ein spezieller Fall ist die trockene Imprägnierung (*incipient wetness impregnation*). Dabei wird genau das Flüssigkeitsvolumen angeboten, das dem Porenvolumen entspricht.

Durch *Ionenaustausch* kann die Aktivkomponente bei porösen Trägern wie Zeolithen, die als Kationen- oder Anionenaustauscher fungieren können, aufgebracht werden.

Eine weitere wichtige Methode zur Katalysatorherstellung ist die Fällung aus wässriger Lösung. Vor allem für die Herstellung von Vollkatalysatoren und Katalysatorträgern ist diese Methode von großer Bedeutung. Dabei befindet sich ein Metallsalz in Lösung. Ein Fällungsmittel (meist eine Säure oder Lauge) wird kontrolliert zugegeben und somit der pH-Wert geändert, bis das Salz ausfällt. Möglich ist auch eine gemeinsame Fällung (Cofällung) von mehreren Metallsalzen aus einer Lösung. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen während der Fällung bzw. bei der Nachbehandlung können die Eigenschaften des Katalysators beeinflusst werden. Wandelbare Parameter der Lösung sind dabei die Konzentration, die Art des Fällungsmittels, der pH-Wert und die Temperatur. Weiterhin können Additive zugegeben werden, die den Fällungsvorgang fördern und/oder die Eigenschaften des Produktes verbessern.

Um Metall-Träger-Katalysatoren herzustellen kann die *Auffällung* (deposition-precipitation method) auf den vorgefertigten Träger aus der wässrigen Phase oder die *Cofällung* (coprecipitation method) gewählt werden. Schwierigkeiten dabei können sich durch die Bildung von Mischkristallen oder Einschlussverbindungen ergeben. Auch Keimbildung und Partikelwachstum des Metalls in der Lösung anstatt auf dem Träger sind möglich. Bei der nachfolgenden

thermischen Behandlung kann es zum Sintern des Metalls auf der Trägeroberfläche oder zu einer inhomogenen Verteilung kommen.

Die Wirksamkeit eines Katalysators wird neben der Trocknung vor allem vom Kalzinierungsprozess beeinflusst. Während der thermischen Behandlung ändert sich die Phasenzusammensetzung: Thermisch labile Verbindungen im Metallprecursor werden unter Gasentwicklung zu Oxiden zersetzt. Die dabei entstehenden Verbindungen können sich durch Festkörperreaktionen in andere Verbindungen umlagern; amorphe Bereiche wandeln sich durch Rekristallisation in kristalline Bereiche um.

Auch der Ablauf der Reduktion hat einen Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysators. Bei der Reduktion werden auf dem Träger liegende Bestandteile wie Oxide oder Chloride aktiviert. In Abhängigkeit von der Synthesroute und vom Metall erfolgt die Reduktion in Lösung durch ein chemisches Reagenz wie Formaldehyd oder Natriumborhydrid bzw. wird im Wasserstoffstrom während der thermischen Behandlung durchgeführt. Dabei haben Parameter wie die Aufheizrate, die Endtemperatur, die Reduktionszeit und die Wasserstoffkonzentration Einfluss auf den Katalysator. Wird mit reduzierenden Gasen bei zu hoher Temperatur gearbeitet, dann läuft die Reduktion mit zu hoher Geschwindigkeit und großer Wärmeentwicklung ab, was zum Sintern des Metalls auf der Trägeroberfläche führen kann.

2.1.3 Gold als Katalysator

Gold hat als eines der seltensten Metalle in der Gesellschaft schon immer einen sehr hohen Stellenwert. Sowohl in der Schmuckindustrie, als auch in der Medizin sowie in der Elektroindustrie ist eine anhaltende Nachfrage vorhanden. Für die Katalyse galt Gold aufgrund seiner voll besetzten d-Schale bis in die 1980 Jahre als katalytisch inaktiv und somit uninteressant für die chemische Industrie. Untersuchungen von Hutchings und Haruta vor allem zur CO-Oxidation haben allerdings gezeigt, dass kleine Goldpartikel schon bei niedrigen Temperaturen eine hohe Aktivität aufweisen [1, 2]. Es zeichnete sich ab, dass die Aktivität von Gold sehr stark von der Partikelgröße abhängt. Erst Partikel <10 nm weisen den gewünschten Umsatz auf. Haruta wies nach, dass über Imprägnierung keine Goldpartikel dieser Größe erreicht werden können, da die Affinität des Goldes zu Metalloxiden zu gering ist [13]. Die Auffällungsmethode zeichnet sich durch wesentlich bessere Ergebnisse aus. Dabei wird eine wässrige Goldlösung zur Trägersuspension zugegeben. Die Konzentration der Goldlösung, der pH-Wert, die Temperatur und der isoelektrische Punkt des Trägermaterials spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung. Nach der Imprägnierung wird der Goldkatalysator chloridfrei gewaschen, da Chloridionen zur Vergrößerung der Goldpartikel führen können, und anschließend kalziniert. Bei der Kalzinierung wird Gold(III)oxid zu elementarem Gold reduziert [14].

Wird Gold auf einem Trägermaterial aufgebracht, kann es in Abhängigkeit von der Präparationsmethode in verschiedenen Oxidationsstufen auf der Oberfläche vorliegen. Dabei kann die aktive Spezies Au(III) sein (bei der Hydrochlorierung von Ethen), Au(0) (bei der CO-Oxidation) bzw. es ist nur eine Aktivität in Wechselwirkung mit dem Katalysatorträger zu verzeichnen (z.B. mit Fe_2O_3) [15]. Durch die Zugabe von Basen zur Goldchloridlösung bilden sich sechs verschiedene Spezies, von denen nur $[\text{Au}(\text{OH})_3]$ auf dem Träger adsorbiert wird. Deshalb ist die pH-Kontrolle während der Imprägnierung unerlässlich. Gold neigt dazu, Cluster auszubilden. Um kleine Goldpartikelgrößen von 1-10 nm zu erhalten, wird Au(III) deshalb in Anwesenheit von Makromolekülen wie Polyvinylpyrrolidone (PVP) oder Polyvinylalkohol (PVA) zu Au(0) reduziert. Diese bilden einen „Schutzmantel“ um die Gold(III)-Ionen, damit sich keine größeren Cluster bilden können.

Um die Adsorption auf der Goldoberfläche zu beschreiben, muss unterschieden werden, ob die reine (111)-Fläche oder Goldcluster betrachtet werden [16]. Bei Raumtemperatur ist die Gold(111)-Fläche gegenüber den meisten Molekülen inert. Nur HCOOH , H_2S , Thiole und CO können auf der einkristallinen Oberfläche adsorbieren. Dabei kann CO schon bei 0 °C chemisorbiert werden. Werden Goldcluster betrachtet, können diese schon bei Raumtemperatur mit H_2 , CH_4 und O_2 reagieren [17].

2.1.4 Kohlenstoffmaterial als Katalysatorträger

In der chemischen Industrie ist die Katalyse von großer Wichtigkeit. Es existieren nur noch wenige Prozesse, die ohne die Anwesenheit von Katalysatoren ablaufen. Trägerkatalysatoren sind dabei von besonderem Interesse. Sie erlauben eine feine Verteilung und eine gute Stabilisierung von kleinen Metallpartikeln. Weitere Ansprüche an das Trägermaterial sind dessen mechanische und chemische Stabilität, sowie eine große Oberfläche, um die aktive Komponente möglichst fein verteilen zu können. Oftmals spielen bei der katalytischen Aktivität auch Interaktionen zwischen den aktiven Komponenten und dem Träger eine Rolle.

In der chemischen Industrie werden Kohlenstoffmaterialien wie z.B. Aktivkohlen schon seit geraumer Zeit als Adsorbentien in der Abwasser- und Abluftreinigung, in der Chromatographie, als Molekularsieve oder als Katalysatorträgermaterial verwendet. Für viele Reaktionen bieten Kohlenstoffe eine große Flexibilität. Sie sind sowohl im basischen, als auch im sauren Medium stabil [18]. Ihre Porenstrukturen können hinsichtlich verschiedener Anwendungsaspekte angepasst werden. Sie besitzen eine hohe spezifische Oberfläche, auf der die aktive Komponente fein verteilt vorliegen kann, und ein großes Porenvolumen. Weiterhin sind Kohlenstoffmaterialien chemisch inert, was verhindert, dass das Trägermaterial mit der aktiven Komponente eine starke Wechselwirkung eingeht. Somit lässt sich das (Edel-)Metall einfach zurückgewinnen. Um poröse Kohlenstoffträger in der heterogenen Katalyse, z.B. bei Hydrierungsprozessen, einsetzen zu können, müssen sie mit Metallen beladen werden. Die

Imprägnierung kann durch Einbringen einer Metallsalzlösung in das Porensystem des Kohlenstoffs und anschließendes Reduzieren in den Poren zum Metall erfolgen. Kleine Metallpartikel und eine gute Dispersion der Metallkomponenten auf der Trägeroberfläche ermöglichen eine große katalytische Aktivität.

Herstellung der Kohlenstoffträger

1. Aktivkohle

Jährlich werden 313.000 t Aktivkohle hergestellt. Davon werden ca. 1% für die Katalysatorherstellung genutzt [19]. Dabei kann die aktive Komponente auf das pulverförmige Material oder auf Pellets aufgebracht werden. Typische Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Aktivkohle sind Holz, Kohle, Kokosnüsse oder Braunkohle, aber auch Kerne von Früchten, synthetische Polymere oder Rückstände aus dem Herstellungsverfahren von Petroleum können verwendet werden. Die erhaltene Aktivkohle unterscheidet sich in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial, von den Aktivierungsreagenzien und den Reaktionsbedingungen der Aktivierung in Porenstruktur und Oberfläche. Hergestellt werden kann die Aktivkohle über chemische oder physikalische Aktivierung. Das Ausgangsmaterial wird dabei kontrolliert abgebrannt. Die nicht-graphitischen Bestandteile werden gasförmig ausgetragen und hinterlassen ein poröses Netzwerk hoch ungeordneter, sauerstoffgruppen-enthaltender graphitischer Schichten. Anschließend erfolgen verschiedene Reinigungsschritte. Bei der chemischen Aktivierung wird das Rohmaterial unter Zugabe von H_3PO_4 oder ZnCl_2 bei 600-800 °C gleichzeitig karbonisiert und aktiviert. Auf diese Weise werden hauptsächlich Aktivkohlen auf Holzbasis z.B. aus Sägemehl hergestellt. Physikalisch aktivierte Aktivkohlen werden über Verkokungsprodukte, die durch die Zersetzung eines kohlehaltigen Precursors bei 600-800 °C entstehen, erhalten. Dabei wird der Precursor in Abwesenheit oder unter kontrollierter Zugabe von Luft thermisch behandelt. Der Aktivierungsschritt erfolgt im CO_2 -Strom bei 800-1100 °C. Die Reinigung kann in Wasser oder Mineralsäuren erfolgen. Dabei wird das Material von möglichen Katalysatorgiften und porenverschließenden Rückständen befreit. Diese Reinigungsschritte sind vor allem von großer Wichtigkeit, wenn das Material als Katalysatorträger verwendet werden soll.

2. Carbon Black (Ruß)

Carbon Blacks werden über die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen wie z.B. Erdgas hergestellt. Der industriell bedeutendste Prozess ist der Hochofenprozess. Das Rohmaterial wird im Hochofen unter kontrollierter Zugabe von Luft bei über 1400 °C verbrannt. Die Kohlenwasserstoffe werden gecrackt, polymerisiert und anschließend erfolgt eine Dehydrierung der Polymere in sphärische Kohlenstoffpartikel. Kurz nach der Reaktionszone wird der Gasstrom mit Wasserspray auf 200-250 °C abgekühlt. Anschließend erfolgt eine oxidative Behandlung, z.B. im CO_2 -Strom. Dabei entstehen Oberflächensauerstoffgruppen [18]. Jährlich fallen in der Industrie 3360000 t Ruß an. Davon wird nur ein verschwindend geringer Teil als Trägermaterial eingesetzt [20].

3. Graphit und graphitisches Material

Graphit eignet sich aufgrund seiner sehr geringen Oberfläche von 10-50 m²/g nur für wenige Anwendungen als Katalysatorträger [21]. Interessant für die chemische Industrie sind Graphitformen wie High Surface Area Graphite mit einer Oberfläche von 100-300 m²/g oder graphitisierter Ruß. Dieser wird über die Rekristallisierung von Rußpartikeln bei 2500-3000 °C erhalten. Das teilweise kristallisierte Material besteht aus geordneten Domänen. Der Grad der Graphitisierung ist vom Temperaturablauf während des Prozesses abhängig.

Die Eigenschaften von Aktivkohlen, Carbon Blacks und Graphiten sind auf den ersten Blick sehr ähnlich. Die Hauptunterschiede liegen in der spezifischen Oberfläche, der Porenstruktur und in der Art der Partikel.

- Aktivkohlen weisen Oberflächen bis zu 1500 m²/g auf, während Ruß und Graphit mit bis zu 300 m²/g weit darunter liegen.
- Im Gegensatz zu Aktivkohlen bestehen Ruß und Graphit aus dreidimensionalen Agglomeraten von sehr kleinen (5-100 nm) unporösen Partikeln, die in verzweigten Ketten und Clustern angeordnet sind.
- Graphit besteht zum Teil aus kristallinen Partikeln.

Die Oberflächenfunktionalitäten von Carbon Blacks und Aktivkohle sind prinzipiell gleich, wobei Carbon Blacks ca. 15 wt% mehr Oberflächensauerstoffgruppen aufweisen. In Graphit spielen Oberflächenoxidgruppen aufgrund der hohen Aktivierungstemperaturen während des Herstellungsprozesses eine untergeordnete Rolle. Das Material ist sehr hydrophob [18]. Für die Dispersion und Stabilität der aktiven Komponenten auf dem Trägermaterial spielen dessen strukturellen Eigenschaften wie Porosität, Porenweitenverteilung und Anzahl von aktiven Oberflächengruppen eine wichtige Rolle. Diese Eigenschaften beeinflussen das Verhalten des Trägermaterials während der Imprägnierung (z.B. Interaktion mit dem Precursor, Filtrierbarkeit) mit den aktiven Komponenten sowie das Verhalten während der Katalyse (Erreichbarkeit der aktiven Zentren, Vergiftungserscheinungen). Bei Kohlenstoffmaterialien lassen sich über die große Anzahl von verschiedenen Herstellungsmethoden die Eigenschaften über einen weiten Bereich variieren. Vor allem die Beimischung von Sauerstoff in unterschiedlichen Konzentrationen beeinflusst das resultierende chemische Verhalten des Kohlenstoffes [18]. Das Aufbringen der aktiven Komponenten auf das Trägermaterial kann über verschiedene Imprägnierungsmethoden mit Ionen oder Kolloiden sowie über elektrochemische Methoden erfolgen. Am Verbreitetsten ist die Imprägnierung über Incipient Wetness. Dabei werden Metallionen wie z.B. [PtCl₆]²⁻ in wässriger Lösung auf das Trägermaterial aufgebracht. Die Reduktion zur aktiven Metallspezies erfolgt anschließend nach Trocknung des Katalysatorvorläufers in einen getrenntem Schritt z.B. im Wasserstoffstrom. Anwendung finden geträgerte

Kohlenstoffkatalysatoren in den unterschiedlichsten chemischen Prozessen. Tabelle 2.1 zeigt eine Auswahl [18].

Tabelle 2.1: Anwendungsbeispiele für Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis.

Reaktion	Pd	Pt	Ir	Ru	Rh
Herstellung von Anilin					x
Oxidation von Alkoholen	x	x			
Decarbonylierung	x				
Imine zu Aminen	x	x			
Disproportionierung von Cyclohexen	x				
Elektrokatalysatoren für Brennstoffzelle			x		
Carboxylsäuren zu Alkoholen	x			x	
Reduktive Alkylierung	x	x			
Hydrierung aromatischer Ringe	x	x		x	x

Makroskopisch stellen sich nicht graphitische Kohlenstoffmaterialien als kleine Kohlenstoffpartikel dar, die wiederum aus Kristalliten (1-3 nm) bestehen. Diese Graphitkristallite setzen sich aus Kohlenstoff-Sechsring-Flächen zusammen, die jedoch nicht wie im Graphit orientiert sind. Die Schichten in der Aktivkohle sind, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, wahllos verschoben und haben keine Ausrichtung um ihre gemeinsame Senkrechte. Der Schichtabstand ist mit 0,344-0,365 nm größer als beim Graphit (0,3354 nm).

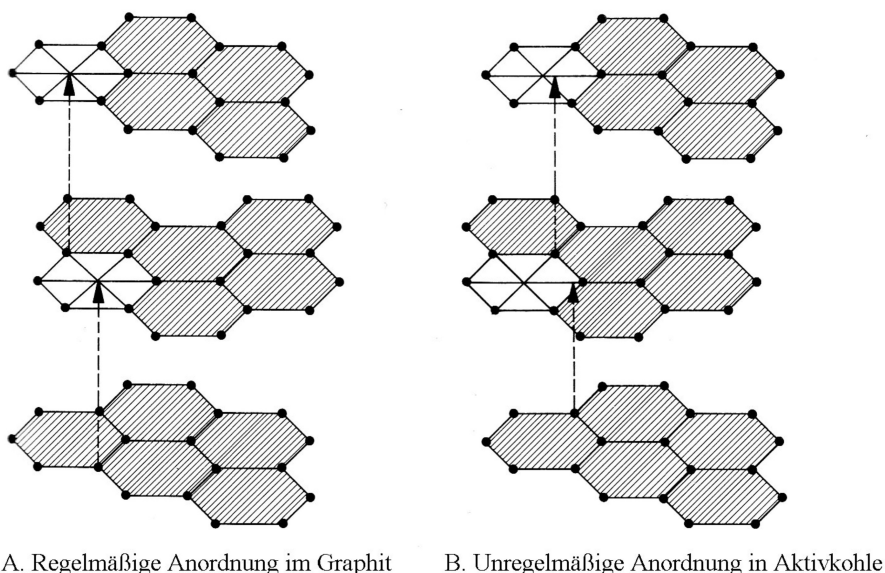


Abbildung 2.1: Anordnung der Graphitschichten [22].

Der Durchmesser der in einer Ebene liegenden Einheiten beträgt 2-2,5 nm, die Höhe der Schichtpakete beträgt 1-1,3 nm. Die Graphit-Kristallite in Kohlen umfassen somit 3-4 parallele Kohlenstoffschichten [22]. Die Schichten sind um einen ungeordneten Kern organisiert [23, 24] und miteinander über Quervernetzungen verbunden. Neben Graphitkristalliten enthalten Kohlenstoffmaterialien ein bis zwei Drittel amorphes Kohlenstoff. Aufgrund der wahllosen Anordnung von Graphitkristallen und amorphem Kohlenstoff haben sie eine außergewöhnliche Sekundärstruktur. Zwischen den einzelnen Partikeln liegen Spalten und Klüfte (Poren) von wenigen bis zu einigen hundert nm Weite. Die Poren werden nach ihrem Durchmesser in Mikroporen (bis 2 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterteilt (Abbildung 2.2).

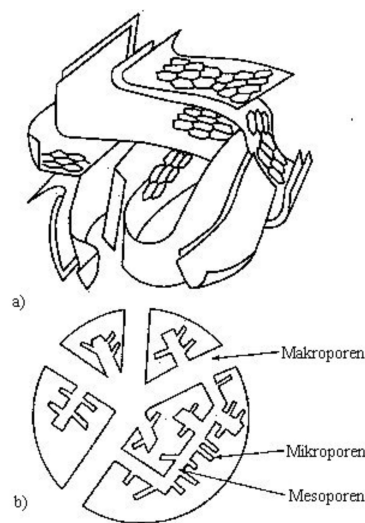


Abbildung 2.2: Porenstruktur von Aktivkohlen [25].

Neben unregelmäßigen Ausbildungsformen liegen überwiegend V-förmige und schlitzartige Poren vor. Durch dieses Hohlraumsystem erfolgt der Stofftransport für alle Vorgänge an der inneren Oberfläche des Kohlenstoffs. Hohlräume, die von außen nicht zugänglich sind, haben für die Adsorption keine Bedeutung [22].

Neben den Kohlenstoffträgern sind vor allem Al_2O_3 und TiO_2 als Katalysatorträgermaterial weit verbreitet. Werden aktive Metallkomponenten auf oxidische Träger aufgebracht, begründet sich deren Aktivität oftmals auf der Wechselwirkung zwischen der Metall- und der Metalloxidkomponente (Promotorwirkung).

2.1.4.1 Modifizierung der Kohlenstoffoberfläche

Kohlenstoffmaterialien bestehen aus einzelnen Kohlenstoffschichten, deren Oberfläche sich aus großen polycyclischen aromatischen Ringsystemen zusammensetzt. Neben Wasserstoff findet man Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in Kohlenstoffmaterialien. Während sich Schwefel und Stickstoff nur aufgrund der Zusammensetzung des Precursormaterials auf der Oberfläche befinden, kann Sauerstoff schon während der Herstellung der Materialien in die Kohlenstoffschichten eingelagert werden. Die Oberflächenchemie von Trägermaterialien kann durch Modifikation gezielt beeinflusst werden. Durch die Auswahl der Oxidationsmittel kann Einfluss auf Art und Anzahl der entstehenden Oberflächensauerstoffgruppen genommen werden. Durch Erhitzen von Kohlenstoff im Luftstrom oder durch eine Behandlung mit HNO_3 oder NaOCl -Lösung können zusätzliche Oberflächensauerstoffgruppen erzeugt werden. Diese haben einen starken Einfluss z.B. auf den pH-Wert von Kohlenstoffmaterialien. Je höher der Anteil an sauren Oberflächengruppen der Kohlen ist, desto saurer ist die Eigenschaft der gesamten Kohlenoberfläche. Stark saure Gruppen können auch durch Tieftemperatur-Flüssigphasenoxidation mit Wasserstoffperoxid, Ozon, Chromsäure oder Königswasser erzeugt werden [26]. Die Art der erzeugten Oberflächengruppen hängt vom Oxidationsmittel, seiner Konzentration und dem pH-Wert der oxidierenden Lösung ab. Neben Sauerstoff können auch Heteroatome wie Stickstoff oder Schwefel durch oxidative Behandlung mit stickstoffhaltigen bzw. schwefelhaltigen Oxidationsmitteln in die Kohlenstoffoberfläche integriert werden. Aus der Kristallstruktur der Kohlenstoffmaterialien ergibt sich, dass die Kohlenstoffatome am Rande der Schichtpakete chemisch nicht abgesättigt sind und sich somit in einem energiereichen Zustand befinden. Vor allem an diesen aktiven Zentren findet die chemische Modifizierung statt. Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes durch oxidative Behandlung kann die Hydrophilie des Kohlenstoffmaterials erhöhen. Die Hydrophilie spielt zum Beispiel bei der Metallimprägnierung aus wässrigen Lösungen eine wichtige Rolle. Die Existenz von Oberflächensauerstoffgruppen kann die Benetzbarkeit des hydrophoben Kohlenstoffmaterials während der Imprägnierung mit Metallprecursoren in einem polaren Medium positiv beeinflussen. Darüber hinaus kann die Modifizierung der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials einen erkennbaren Effekt auf die Precursor-Trägermaterial-Wechselwirkung erzeugen. Böhm [27] konnte durch abgestufte Titration mit Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natronlauge und Natriumethylat funktionelle Gruppen unterschiedlicher Acidität nachweisen. Durch Umsetzung mit Diazomethan, durch Veresterung mit Methylalkohol und durch andere Reaktionen konnten die chemische Konstitution dieser funktionellen Gruppen geklärt werden. Die funktionellen Gruppen (siehe Abbildung 2.3) auf der Kohlenstoffoberfläche sind verantwortlich für die basische bzw. saure Eigenschaft der Oberfläche und auch für das Redoxverhalten des Kohlenstoffs. Sie sind Keimbildungszentren für die Erzeugung fein verteilter Metallkristallite. Die Oberflächengruppen wirken als Anker-moleküle, an denen der Metallprecursor adsorbieren kann [25]. Je nachdem, welche Art von Oberflächengruppe in den Bildungsprozess integriert ist, kann die Oberflächengruppe die ionische Spezies des Metallprecursors an einem saurem

oder basischen Zentrum adsorbieren oder die Metallspezies kann sich über eine Redoxreaktion auf der Oberfläche ablagern.

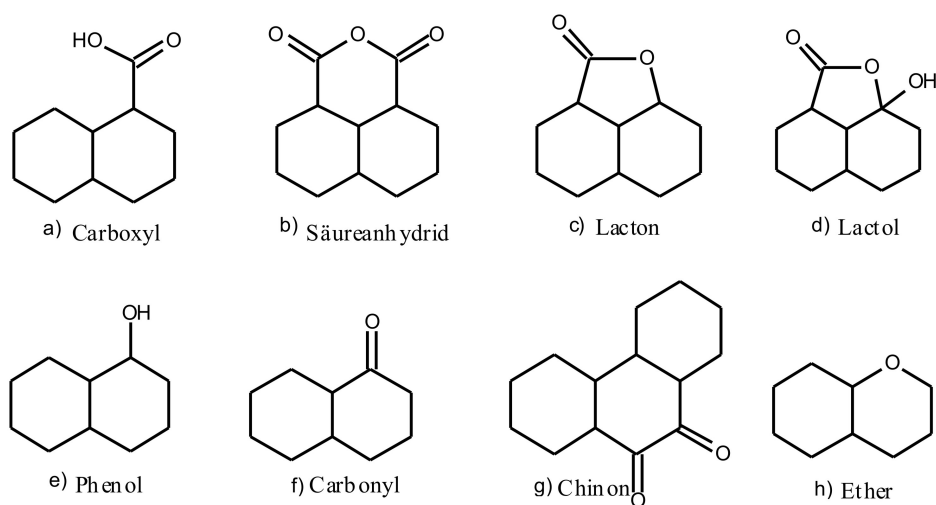


Abbildung 2.3: Überblick über mögliche Oberflächensauerstoffgruppen.

Eine bessere Dispersion und größere Resistenz gegen das Sintern kann auf mehreren Wegen erreicht werden [25]:

- Durch Oxidation wird die Kohlenstoffoberfläche oxidierter und über einen weiten pH-Bereich negativ geladen; negative Ionen wie PtCl_6^{2-} können abgestoßen werden und positive Ionen wie $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ können angezogen werden.
- Die Erhöhung basischer C_π -Seiten auf der Kohlenstoffoberfläche erhöht die elektrostatische Anziehungskraft mit dem Metall-Anion und setzt die elektrostatische Abstoßung herab.
- $\text{C}=\text{O}$ Gruppen fungieren als Anker-moleküle und erschweren somit Agglomeration und Oberflächendiffusion von Katalysatorpartikeln zwischen den Graphenschichten.

Physikalische Methoden, um Oberflächensauerstoffgruppen nachzuweisen, sind die Photoelektronenspektroskopie mit Anregung durch Röntgenstrahlen oder die IR-Spektroskopie.

2.1.4.2 Wässrige Dispersion von Kohlenstoffmaterialien

Ein Schlüsselproblem bei der Synthese und Anwendung von Materialien wie Graphen oder anderen Trägern auf Kohlenstoffbasis ist dessen Agglomeration in der Flüssigphase. Graphenschichten lassen sich nur schwer voneinander trennen. Sie tendieren dazu, irreversible Agglomerate zu bilden oder, aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen, sich wieder zu Graphit zusammen zu lagern [28]. Um Kohlenstoffmaterialien mit Metallen zu modifizieren, ist es allerdings von großer Wichtigkeit, dass das Material in der wässrigen Suspension nicht in Agglomeraten vorliegt, um eine homogene Verteilung der aktiven Komponenten zu gewährleisten. Bei Untersuchungen zur Herstellung von Graphen aus Graphit stellten Ruoff et al. [29] fest, dass nach oxidativer Behandlung von Graphit das entstandene Graphitoxid einfach im Ultraschallbad in einzelne Graphenoxidschichten aufgetrennt werden kann. Das entstandene Graphenoxid lässt sich anschließend z.B. mit Hydrazin wieder zu Graphen reduzieren. Studien zum Zeta-Potential zeigen, dass Graphitoxid aufgrund von Carboxyl- und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche in Wasser stark negativ geladen ist. Diese negative Ladung ist pH-Wert abhängig. Wird im Bereich von pH 6 gearbeitet, kann ein niedrigeres Zeta-Potential nachgewiesen werden, als im Bereich von pH 10. Das liegt darin begründet, dass die Ionisierung der Carboxylgruppen vom pH-Wert abhängt. Durch die oxidative Behandlung von Kohlenstoffoberflächen kann Einfluss auf die Struktur der Oberfläche genommen werden. Dies lässt sich durch die Bestimmung des Zeta-Potentials nachweisen.

2.2 Der Einfluss von Promotoren auf die Katalyse

Häufig bestehen Katalysatoren der heterogenen Katalyse aus zwei Phasen. Dabei wird die aktive Metallkomponente zumeist auf einem Metalloxidträger aufgetragen. Es existieren zwei Theorien zur Erklärung der Effektivität von binären Katalysatorsystemen. Frost [30] erklärt die hohe Aktivität beim Zusammenwirken von Metall und Träger durch einen Grenzflächeneffekt. Es wird ein Elektron des Trägermaterials in das Fermi-Level des angrenzenden Metalls übertragen und Sauerstoffstellen wandeln sich zu aktiven Zentren. Im Fall von Mischoxiden haben Weng und Delmon [31] argumentiert, dass eines der Oxide als Aktivator und Sauerstoffdonor benötigt wird, während das zweite die Reaktanten adsorbiert und die reaktive Sauerstoffspezies aufnimmt. Beide Theorien werden von Konzepten wie den Mars-van Krevelen Mechanismus gestärkt.

Eine weitere Möglichkeit der Promotion ist es, neben der eigentlichen aktiven Komponente weitere Metalle oder Metalloxide auf das Trägermaterial aufzubringen. Eine der bekanntesten Synthesen ist die Methanolsynthese an einem Cu/Zn/Al₂O₂-Katalysator. Gentry et al. [32] stellten fest, dass durch den Zusatz eines Promotors die Aktivierungsenergie für die Reduktion

nicht signifikant absenkt wird. Daraus folgt, daß der Grund für die Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit die Erhöhung des präexponentiellen Faktors sein muss. Dies kann auf zwei Wegen erfolgen:

- *direkt* durch die Steigerung der Anzahl der Kristallwachstumszentren, hervorgerufen durch die bevorzugte Reduktion des zugesetzten Metalls
- *indirekt* durch die Erzeugung hoher Konzentrationen aktivierten Wasserstoffs.

Ein Vergleich mit Metallen anderer Nebengruppen, die ebenfalls eine Reduktionsförderung bewirken, wie besonders die Elemente der 1. Nebengruppe, zeigt, dass die Metalle der 8. Nebengruppe die Reduktion in wesentlich stärkerem Umfang fördern. Gentry et al. [32] schlossen hieraus, dass die direkte Förderung durch beide Metallgruppen erfolgt, die indirekte zusätzlich durch die Metalle der 8. Nebengruppe. Diese haben die Fähigkeit, Wasserstoff dissoziativ zu adsorbieren. Der so entstandene atomare Wasserstoff ist wesentlich aktiver als der molekulare, woraus höhere Reduktionsgeschwindigkeiten resultieren. Als Mechanismus wird eine dissoziative Adsorption des Wasserstoffs an reduzierten Additivpartikeln gefolgt von einem Wasserstoff-Spillover zum Metalloxid vorgeschlagen. Als Spillover wird der Transport einer aktiven Spezies, die auf einer ersten Oberfläche adsorbiert oder gebildet wurde, zu einer anderen Oberfläche, auf der die aktive Spezies nicht unter denselben Bedingungen adsorbiert oder gebildet werden kann, bezeichnet [33]. Dieser Mechanismus wurde ebenfalls von Nowak et al. [34] zur Erklärung des Einflusses von Platin- oder Palladiumadditiven auf die Reduktion von Nickel-Katalysatoren beschrieben.

2.3 Oxidationsreaktionen an geträgerten Goldkatalysatoren

2.3.1 Gasphasenreaktion: Hydrochlorierung von Ethen, CO-Oxidation

Anfang der 1980er basierte die Herstellung von Vinylchlorid auf der Hydrochlorierung von Ethen an einem auf Kohlenstoff geträgerten Quecksilberkatalysator. Dieser zeigte schon nach kurzer Zeit aufgrund von Sublimation der aktiven Komponente starke Desaktivierung. Deshalb wurden Untersuchungen angestrengt, um einen stabileren Katalysator zu entwickeln. Shinoda [35] führte schon 1975 Berechnungen durch, die ergaben, dass Au(III)-Ionen die Reaktion am besten katalysieren sollten. Allerdings traten auch bei Goldkatalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur Desaktivierungserscheinungen auf. Bei einer Temperatur von 100 °C zeigt die Desaktivierungskurve ein Minimum, das Maximum der Aktivität liegt aber bei einer Temperatur von 180 °C. Der Grund der Desaktivierung bei Temperaturen unter 100 °C liegt darin, dass sich kohlenstoffhaltige Polymere auf der Goldoberfläche absetzen. Bei Temperaturen über 100 °C wird Au(III) zu Au(0) reduziert. Diese Reduktion kann durch die

Zugabe von NO in den Reaktor gestoppt werden. Der Goldkatalysator wird in-situ ohne Auswirkung auf die Selektivität wieder reaktiviert. Diese Untersuchung zur Katalyse an Gold zeigt erstmals dessen Effektivität als heterogener Katalysator. Weiterhin konnte Au(III) als aktive Form des Goldes nachgewiesen werden. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Einfachheit der Herstellung der Goldkatalysatoren durch Imprägnierung aus einer wässrigen Lösung [36].

Eine weitere Erkenntnis der 1980er bezüglich der Katalyse an Gold wurde von Haruta et al. gemacht [1]. Sie erkannten, dass Goldnanokristalle die Oxidation von CO schon bei niedrigen Temperaturen katalysieren, teilweise schon bei unter 0 °C. Diese überraschend große Aktivität konnte für kein anderes Metall nachgewiesen werden und erweckte endgültig das Interesse an Gold in der Heterogenen Katalyse. Daraufhin wurden in vielen Arbeitsgruppen Untersuchungen begonnen, was die Aktivität des Goldes ausmacht. 1985 wurde in Zusammenarbeit mit dem Elektronenmikroskopiker S. Iijima bestimmt, dass Goldpartikel der Größe 2-4 nm homogen verteilt auf Fe₂O₃, TiO₂, Co₃O₄ oder NiO die größte Aktivität zeigen [36]. Haruta und Mitarbeiter arbeiteten daraufhin daran, die effektivste Präparationsmethode zu entwickeln [36]. Die Oxidation von CO ist bis heute die am besten untersuchte katalytische Reaktion von Gold und wird häufig als Testreaktion eingesetzt [36].

2.3.2 Flüssigphasenreaktion

In den letzten Jahren erlangten eine Reihe von Flüssigphasenoxidationsreaktionen zur Erzeugung wertvoller Zwischenprodukte oder Produkte für die chemische Industrie ein hohes Maß an Bedeutung. Viele dieser industriell relevanten Reaktionen wie die Oxidation von Alkoholen und Polyolen können auch an Goldkatalysatoren durchgeführt werden.

Die Oxidation von Alkoholen ist ein wichtiger Bestandteil der chemischen Industrie. Ein Beispiel ist die Synthese von Vitamin C aus Glucose [37, 38]. Heute werden für die Alkoholorxidation meistens stöchiometrische Mengen an Oxidationsmitteln verwendet [39]. Dies können schwermetallhaltige Salze, z.B. K₂Cr₂O₇ oder KMnO₄, sein. Aus ökologischen Gründen ist diese Verfahrensweise zu überdenken, weil sich dabei größere Mengen an schwermetallhaltigem Abfall ergeben. Aufgrund der verfahrenstechnischen Vorteile der heterogenen Katalyse wächst der Bedarf an festen Katalysatoren, die bei milden Bedingungen mit umweltfreundlichen Oxidationsmitteln Alkohole selektiv zu den entsprechenden Oxoverbindungen umsetzen können. Als Oxidationsmittel soll Sauerstoff oder Luft dienen, da andere Oxidationsmittel, wie z.B. Peroxide, umweltschädlich und/oder für die industrielle Anwendung zu teuer sind. Somit ist es nicht überraschend, dass nach geeigneten Katalysatoren für die großtechnische Anwendung geforscht wird. Heterogene Katalysatoren sind dabei eines der erfolgversprechendsten Systeme. Für die Gasphasenreaktion sowie die Flüssigphasenreaktion unter milden Reaktionsbedingungen haben sich Platin- und Palladiumkatalysatoren als aussichtsreich erwiesen. Allerdings

zeigten sich dabei einige Probleme im Bereich der Selektivität und der Desaktivierung. Durch die Zugabe von Promotoren wie Bismut konnten Desaktivierungserscheinungen vermindert werden. Eine weitere interessante Alternative ist die Verwendung von Gold als Katalysator. Im Vergleich zu Platin- und Palladiumkatalysatoren zeigte sich eine höhere Resistenz gegen Vergiftung und eine höhere Selektivität zur primären Alkoholgruppe [40] wie z.B. folgende Reaktionen:

- Glykolsäure aus Ethylenglycol
- Milchsäure aus Propan-1,2-Diol
- Mandelsäure aus Phenyl-Propan-1,2-Diol
- Glycerinsäure aus Glycerol
- Aminosäuren aus den korrespondierenden Amonoalkoholen

Die Aktivität in den einzelnen Reaktionen ist abhängig von Parametern, die den Katalysator selbst betreffen (Partikelgrößenverteilung, Oberflächeneigenschaften) und von den Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, Konzentration, Sauerstoffpartialdruck) [40].

2.3.2.1 Oxidation von Glycerol

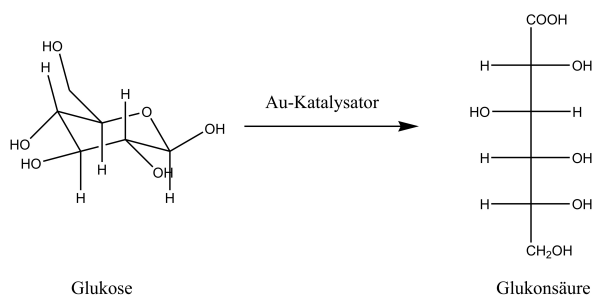
Glycerol gehört zu den sogenannten nachhaltigen Rohstoffen und lässt sich leicht aus Rapssaat und Sonnenblumenkernen gewinnen. Es ist als hochfunktionalisiertes Molekül ein hervorragender Ausgangsstoff für eine Reihe von industriell relevanten Produkten. Die Oxidation von Glycerol an geträgerten Pt und Pd Katalysatoren wurde von Kimura et al. [41] beschrieben. Die Bildung von ungewünschten Nebenprodukten erwies sich als die größte Schwierigkeit. Bei der Oxidation von Glycerol entstehen sechs verschiedene C3-Produkte, ein C2-Produkt (Oxalsäure) und verschiedene C1-Produkte. Dies stellt eine große Herausforderung bzgl. der Selektivität des gewählten Katalysators dar. Die Oxidation an Goldkatalysatoren zeigt allerdings eine 100% Selektivität und findet dabei schon unter milden Bedingungen statt [6].

2.3.2.2 Glukoseoxidation

Kohlenhydrate gehören zur Gruppe erneuerbarer Rohmaterialien. Daher sind sie für die chemische Industrie von großem Interesse. Tabelle 2.2 [42] zeigt einige Produkte aus Kohlenhydraten und deren Verwendung.

Tabelle 2.2: Mögliche Produkte aus Kohlenhydraten.

Rohstoff	Endprodukt	Verwendung
Cellulose	Celluloseester, Celluloseether	Folien, Fasern, Sprengstoffe, Waschmittelzusätze
Stärke	Stärkeester, Stärkeether	Folien, Fasern, Tenside
Saccharose	Saccharoseester	Tenside, Emulgatoren, Weichmacher
Glukose	Glukoseester, Sorbit, Ethanol	Tenside, Zuckerersatzstoff, Weichmacher, Kunststoffe, Pharmaka, Basischemikalien
Fruktose	Mannit	Zuckerersatzstoff, Schmiermittel, Kunststoffe

**Abbildung 2.4:** Die Oxidation von Glukose.

Oxidationsreaktionen an Kohlenhydraten verschaffen Zugang zu weiteren Materialien mit interessanten physikochemischen Eigenschaften. Biokatalytische, homogene wie auch heterogene Katalysereaktionen von Zuckermolekülen werden technisch realisiert. Die Oxidationsprodukte von Glukose sind aufgrund ihrer Fähigkeit, mit Metallionen wasserlösliche Komplexe zu bilden, eine mögliche Alternative zu Phosphaten in synthetischen Waschmittelzusätzen. D-Glukonsäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Lebensmittelindustrie und der Pharmaindustrie. Heutzutage wird sie in einem Maßstab von 60000 t pro Jahr [43] über den enzymatischen Weg hergestellt [44]. Abseits dieser Route gibt es die Möglichkeit, Glukonsäure über den heterogen katalysierten Weg mit Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel herzustellen.

Dirkx und van der Baan [45] untersuchten die Oxidation von Glukose zu Glukonsäure (Abbildung 2.4) unter milden Bedingungen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel an Platinkatalysatoren. Als ein großer Nachteil der Platinkatalysatoren erwiesen sich deren Desaktivierungerscheinungen im Laufe der Reaktion. Die Anwesenheit eines zweiten Metalls wie Bismut kann die Stabilität verbessern [46]. Bismut ist in alkalischen Medien nicht löslich und kann nur als Komplex mit einem Kohlenhydrat stabilisiert werden. Sobald sich Glukose oder Glukonsäure

im Reaktionsmedium befinden, löst sich Bismut teilweise von der Oberfläche des Katalysators. An der Oberfläche eines Palladiumkatalysators können Bismut-Kohlenhydrat-Komplexe an einem Pd-Atom adsorbiert werden und eine oxidative Dehydrierung eingehen. Dieser Oxidationsmechanismus benötigt zwei oder drei Palladium-Atome für ein Bismutatome. Ein optimales Verhältnis von Palladium zu Bismut ist somit Voraussetzung für eine hohe Aktivität. Bei einem ungünstigen Verhältnis der Metalle zueinander können während der Aktivierung große Partikel inaktiver intermetallischer Verbindungen (BiPd - Bi_2Pd - BiPd_3) entstehen [47]. Es werden sowohl auf der Katalysatoroberfläche als auch in der Reaktionslösung Bismut-Glukose oder Bismut-Glukonat Komplexe gebildet, welche die Glukosedehydrierung erleichtern. Diese Komplexierung begünstigt die Dehydrierung entweder:

- 1.) weil eine bessere Ausrichtung der Substratmoleküle zur Edelmetalloberfläche ermöglicht wird, oder
- 2.) weil eine Bi-O Bindung entsteht, welche die Glukosedeprotonierung und somit die Hydrid-Abstraktion erleichtert.

Darüber hinaus unterstützt die Bildung von Bismut-Glukonat-Komplexen die Desorption des Glukonats von der Katalysatoroberfläche und entfernt dadurch die Hauptursache der Desaktivierung [47]. Ist die Konzentration von Bismut-Kohlenhydratkomplexen zu hoch, kommt es zu einer zu starken Adsorption der Bismut-Glukose-Komplexe an Palladium-Atomen und die Aktivität sinkt. Zwei Arten von aktiven Zentren werden diskutiert:

- 1.) aktive Zentren, die während der Aktivierung (thermische Behandlung im Stickstoffstrom) des bimetalischen Katalysators entstehen,
- 2.) aktive Zentren, die entstehen, wenn monometallisches Palladium auf einem Kohlenstoffträgermaterial und gelöstes Bismut gleichzeitig in den katalytischen Prozess eingreifen.

Experimente mit den Bimetallen Bi_2Pd , BiPd und BiPd_3 zeigten, dass der Katalysator mit dem größten Bi-Anteil und somit auch dem am stärksten ausgeprägten Bismut-Leaching am reaktivsten ist. BiPd_3 erwies sich als inaktiv in der Glukoseoxidation. Experimente mit Palladiumkatalysatoren und gelöstem Bismut zeigten, dass die Stärke des positiven Effektes auf die Aktivität von der Konzentration der zugefügten Bismutlösung abhängig ist. Somit ist anzunehmen, dass gelöstes Bismut für die gute katalytische Aktivität von Palladium-Bismut-Katalysatoren verantwortlich ist.

Y. Önal et al. [48] beschreiben die oxidative Umsetzung von Glukose zu Glukonsäure an Goldkatalysatoren. Dabei konnte gezeigt werden, dass Goldkatalysatoren keine Desaktivierungserscheinungen zeigen, weshalb auf Promotoren verzichtet werden kann. Gold auf Kohlenstoffmaterial oder oxidischen Trägern wird deshalb bevorzugt, um funktionelle Gruppen wie

-OH, C=O zu oxidieren. Dabei haben sich Au/C Katalysatoren bei gleicher Partikelgröße in der Flüssigphasenoxidation von Alkoholen und Aldehyden als aktiver als Platin- oder Palladiumkatalysatoren erwiesen. Es zeigte sich auch im Vergleich zu Platinkatalysatoren eine geringere Abhängigkeit des Umsatzes vom pH-Wert während der Reaktion. Die Gold-Sol-Methode ist eine sehr einfache und effektive Präparationsmethode, um hochaktive Goldkatalysatoren mit kleinen Metallpartikeln von 4-9 nm zu erhalten [49]. Dabei kann die Partikelgröße sehr einfach durch die Variation der Präparationsparameter wie Reduktionsmittel, Konzentration der Reagenzien und Temperatur beeinflusst werden.

De Wilt und van der Baan [50] führten auf diesem Gebiet kinetische Untersuchungen durch. Das aufgestellte kinetische Modell (Abbildung 2.5) basiert auf dem Dehydriermechanismus und ist allgemein anerkannt:

- 1.) Hydratisierung des Glukosemoleküls durch Wasser
- 2.) Adsorption der hydratisierten Glukose an einer Metallkomponente
- 3.) Dehydrierung des Glukosemoleküls
- 4.) das frei werdende Wasserstoffmolekül reagiert mit Sauerstoff zu Wasser.

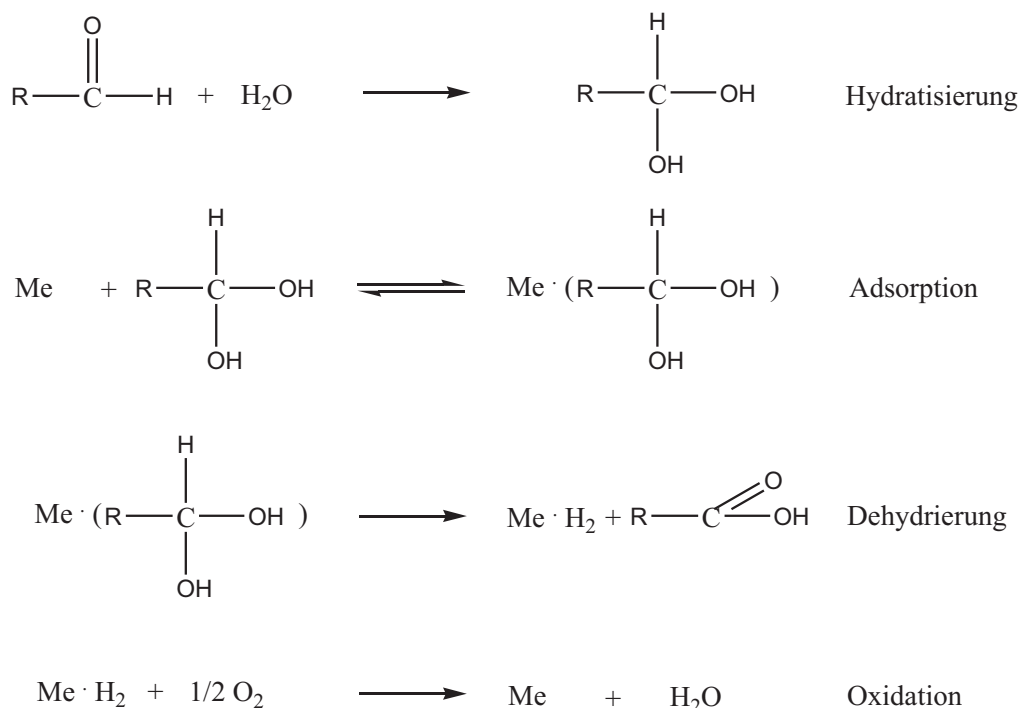


Abbildung 2.5: Mechanismus der Glukoseoxidation [45].

Die Oxidationsreaktion von Glukose an Edelmetallkatalysatoren ist von verschiedenen Parametern wie dem pH-Wert, der Temperatur und der Anwesenheit von Promotoren abhängig. Vor allem der pH-Wert spielt für die Aktivität eine große Rolle. Die Selektivität wird vom pH-Wert nicht stark beeinflusst, sie liegt im sauren Milieu bei 80% und im basischem bei 90%. Unter neutralen und sauren Reaktionsbedingungen findet eine rasche Katalysatorvergiftung durch die Reaktionsprodukte statt. D-Glukonsäure in ihrer freien Form wird als der Hauptgrund für die Inhibierung des Platinkatalysators während der Oxidationsreaktion angesehen. Im Vergleich zu pH 9 sinkt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei pH 7 um die Hälfte. Bei pH 5 wird nach 6 h ein Umsatz von 27% erreicht. Ohne pH-Kontrolle sinkt die Aktivität rasch und die Oxidation kommt zum Erliegen. Wird bei höherer Temperatur gearbeitet, verzögert sich die Inhibierung etwas [51]. S. Biella et al. [49] führten Untersuchungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Metallkatalysatoren durch und stellten fest, dass das katalytische Verhalten von Goldkatalysatoren in einem sehr viel geringerem Ausmaß vom pH-Wert abhängig ist als das von Platin- und Palladiumkatalysatoren. Unter stark alkalischen Bedingungen weisen katalytische Experimente an Goldkatalysatoren die größte Reaktionsgeschwindigkeit auf. Es konnte gezeigt werden, dass 1% Au/C eine Selektivität von 99% zu Glukonsäure hat und die Goldkatalysatoren im Vergleich zu Platin- und Palladiumkatalysatoren höhere Aktivitäten zeigen. Sie sind im neutralen wie im basischen Milieu aktiv, während Pd/Pt-Katalysatoren in neutraler Lösung nahezu keine Aktivität zeigen [40, 52]. Comotti et al. [52] beschreiben, dass Aktivitäten erreicht wurden, die mit den Umsätzen durch Enzyme vergleichbar sind. Dabei zeichnete sich ab, dass die katalytische Aktivität hauptsächlich von der Metallpartikelgröße abhängt. Je kleiner die Goldpartikel, desto höher die Aktivität. Kristallite mit einer Größe von über 10 nm, sind nahezu inaktiv [52].

2.4 Stoffübergangskoeffizient

Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient k_{1a} stellt einen wichtigen Parameter in chemischen Gas-Flüssigreaktoren dar. Hierbei ist von besonderer Bedeutung, wie der k_{1a} -Wert mit möglichst geringem Aufwand erhöht werden kann. So kann eine Erhöhung des Stoffübergangs durch die Änderung von Betriebsparametern erreicht werden. Konstruktive Auslegungen betreffen die Geometrie von Rührkesseln und Rührorganen sowie den Einbau von Stromstörern. Veränderbare Betriebsparameter sind die Rührerdrehzahl bzw. die Schüttelrate, die Begasungsrate, die Zusammensetzung des zugeführten Gases und der Gesamtdruck.

Die treibende Kraft für den Transport von Sauerstoff aus der Gasphase in die Flüssigphase ist der Konzentrationsgradient. Konzentrationsgradienten an der Gas-flüssig-Grenzfläche sind dabei vom Gas-flüssig-Stoffübergang, von der Geschwindigkeit der Sauerstoff zehrenden Reaktion, vom Sauerstoff-Partialdruck in der Gasphase und vom Transportwiderstand an der Grenzfläche abhängig. Der Stoffübergangskoeffizient k_1 wird durch die Diffusivität von

Sauerstoff in Wasser und durch die Dicke der stationären Grenzschicht bestimmt. Diese beiden Größen können durch Änderung der Betriebsbedingungen kaum beeinflusst werden. Die spezifische Phasengrenzfläche a wird durch verschiedene, insbesondere hydrodynamische und Grenzflächen betreffende Faktoren stark beeinflusst. Von besonderer Bedeutung ist der Leistungseintrag pro Volumen. Dieser bestimmt im Wesentlichen die Turbulenz und damit auch die Dispersion des eingetragenen Gases. Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient (k_1a) ist somit ein Maß für die tatsächlich in ein Volumenelement übertragbare Sauerstoffmenge und charakterisiert die Effizienz des O_2 -Übergangs.

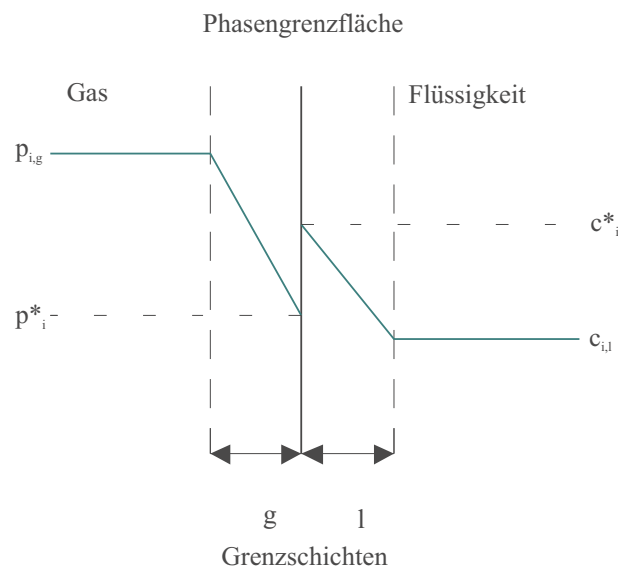


Abbildung 2.6: Zweifilmmodell nach Lewis und Whitman.

Zur Beschreibung des Stoffübergangs zwischen zwei bewegten fluiden Phasen wird häufig das von LEWIS und WHITMAN entwickelte Zweifilmmodell (siehe Abbildung 2.6) verwendet. Grundlage dieses Modells ist die Annahme, dass beim Stofftransport über eine Phasengrenze auf beiden Seiten der Phasengrenze eine Grenzschicht vorliegt. Die Dicke der flüssigseitigen Grenzschicht wird dabei mit δ_L , die Dicke der gasseitigen Grenzschicht mit δ_G bezeichnet. Außerhalb dieser Grenzschichten wird das Fluid als ideal durchmischt angesehen, in der flüssigen Phase bzw. in der Gasphase liegt demnach die gleiche Konzentration $c_{i,l}$ bzw. der gleiche Partialdruck $p_{i,g}$ der Komponente i vor. An der Phasengrenze stellt sich im stationären Zustand die Konzentration c_i^* bzw. der Partialdruck p_i^* ein. In der Grenzschicht wird ein ruhendes Fluid oder eine lediglich laminare Strömung angenommen, was bedeutet, dass der Stofftransport in der Grenzschicht nur diffusiv erfolgen kann. Der Konzentrationsverlauf der

Komponente i in der Grenzschicht kann daher durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$\dot{n}'_{i,l} = -D_{i,l} \cdot \frac{dc_{i,l}}{dz} \quad (2.1)$$

$$\dot{n}'_{i,g} = \frac{-D_{i,g}}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{i,g}}{dz} \quad (2.2)$$

Mit $D_{i,l}$ wird der Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Flüssigkeit, mit $D_{i,g}$ der Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasphase bezeichnet. $\dot{n}'_{i,l}$ bzw. $\dot{n}'_{i,g}$ stellen den auf die Fläche bezogenen Stoffstrom der Komponente i in der jeweiligen Fluidphase dar. R ist die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. $\frac{\partial c_{i,l}}{\partial z}$ bzw. $\frac{\partial c_{i,g}}{\partial z}$ stellt die Ableitung der Konzentration der Komponente i in der Flüssigkeit $c_{i,l}$ bzw. des Partialdrucks der Komponente i in der Gasphase $p_{i,g}$ nach dem Ort z dar.

Wird Gleichung 2.1 bzw. Gleichung 2.2 umgeformt wird folgendes erhalten:

$$\dot{n}'_{i,l} \cdot dz = -D_{i,l} \cdot dc_{i,l} \quad (2.3)$$

$$\dot{n}'_{i,g} \cdot dz = \frac{-D_{i,g}}{R \cdot T} \cdot dp_{i,g} \quad (2.4)$$

Einer Integration über die Grenzen, in denen der diffusive Stofftransport abläuft, d.h. von δ_G bis 0 bzw. von 0 bis δ_L , folgt:

$$\dot{n}'_{i,l} \cdot \delta_L = -D_{i,l} \cdot (c_i^* - c_{i,l}) \quad (2.5)$$

$$\dot{n}'_{i,g} \cdot \delta_G = \frac{-D_{i,g}}{R \cdot T} \cdot (p_{i,g} - p_i^*) \quad (2.6)$$

Die Gleichungen 2.5 und 2.6 werden üblicherweise durch die Dicke der jeweiligen Grenzschicht dividiert.

$$\dot{n}'_{i,l} = \frac{D_{i,l}}{\delta_L} \cdot (c_i^* - c_{i,l}) = k_l \cdot (c_i^* - c_{i,l}) \quad (2.7)$$

$$\dot{n}'_{i,g} = \frac{-D_{i,g}}{\delta_G} \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot (p_{i,g} - p_i^*) = k_g \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot (p_{i,g} - p_i^*) \quad (2.8)$$

Die Terme $k_l = D_{i,l}/\delta_L$ und $k_g = D_{i,g}/\delta_G$ werden dabei als flüssigseitiger bzw. gasseitiger Stoffübergangskoeffizient bezeichnet. Üblicherweise werden die Gleichungen 2.7 und 2.8 mit der spezifischen Phasengrenzfläche a multipliziert. Es wird ein auf das Volumen bezogener Stoffstrom $\dot{n}_{i,l}$ bzw. $\dot{n}_{i,g}$ erhalten:

$$\dot{n}_{i,l} = k_l \cdot a \cdot (c_i^* - c_{i,l}) \quad (2.9)$$

$$\dot{n}_{i,g} = k_g \cdot a \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot (p_{i,g} - p_i^*) \quad (2.10)$$

Das Produkt aus Stoffübergangskoeffizient k_l bzw. k_g und spezifischer Phasengrenzfläche a wird als volumetrischer Stoffübergangskoeffizient bezeichnet. Dieser wird vor allem dann bestimmt, wenn keine eindeutige Phasengrenzfläche ermittelt werden kann [53].

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Absorption ist die Diffusion des gelösten Gases durch die flüssigseitige Grenzschicht, da der gasseitige Stoffübergangskoeffizient k_g gegenüber dem flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizient k_l zumeist vernachlässigbar klein ist [54]. Daher kommt der Bestimmung des flüssigseitigen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_l \cdot a$ besondere Bedeutung zu. Um den flüssigseitigen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten experimentell zu ermitteln wird Gleichung 2.9 in folgende Form gebracht, wobei $\frac{\partial c_{i,l}}{\partial t}$ die Ableitung der Konzentration $c_{i,l}$ nach der Zeit t ist:

$$\dot{n}_{i,l} = \frac{\partial c_{i,l}}{\partial t} = k_l \cdot a \cdot (c_i^* - c_{i,l}) \quad (2.11)$$

Durch eine Trennung der Variablen folgt:

$$\frac{\partial c_{i,l}}{(c_i^* - c_{i,l})} = k_l \cdot a \cdot dt \quad (2.12)$$

Anschließend erfolgt eine Integration mit den geeigneten Integrationsgrenzen, d.h. es wird von $c = 0$ bis $c = c_{i,l}$ bzw. von $t = 0$ bis $t = t$ integriert. Es wird Gleichung 2.13 erhalten.

$$\ln \frac{c_i^*}{(c_i^* - c_{i,l})} = k_l \cdot a \cdot t \quad (2.13)$$

Diese Gleichung ist die Basisgleichung für die experimentelle Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten. Die Konzentration der Komponente i an der Phasengrenze c_i muss bestimmt werden indem die Sättigungskonzentration gemessen wird. Durch Messungen der Konzentration der Komponente i in der Flüssigkeit $c_{i,l}$ in Abhängigkeit von der Zeit t kann dann der volumetrische Stoffübergangskoeffizient bestimmt werden. Hierzu wird der Ausdruck $\ln \frac{c_i^*}{(c_i^* - c_{i,l})}$ gegen die Zeit t aufgetragen. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt wird eine Gerade der Form $y = m \cdot x$ erhalten, wobei die Steigung m der Geraden y dem volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_l a$ entspricht.

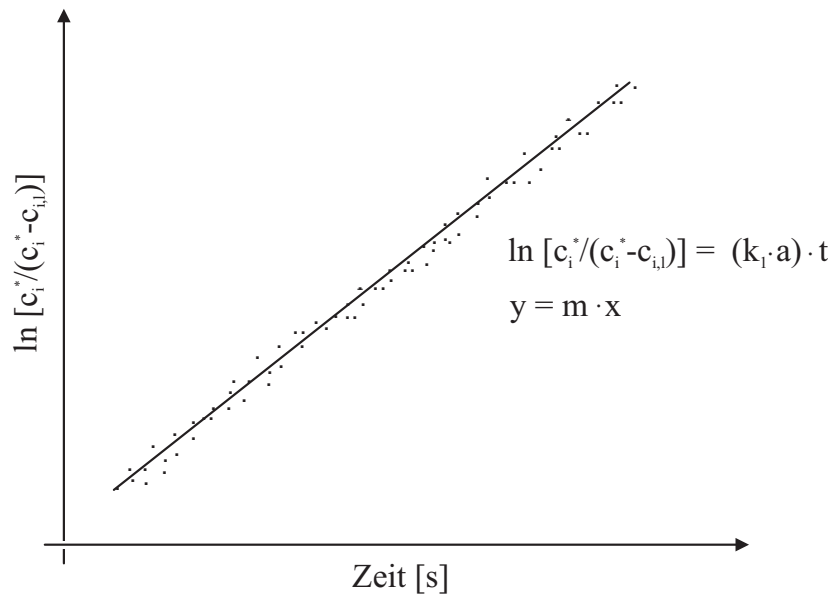


Abbildung 2.7: Bestimmung des flüssigkeitsseitigen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_l \cdot a$ aus Messwerten.

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Katalysatoren

In dieser Arbeit wurden ausschließlich selbstpräparierte Katalysatoren eingesetzt. Ein Überblick der häufigsten verwendeten Katalysatoren zeigt Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Übersicht über die relevanten eingesetzten Katalysatoren.

Metallbeladung	Träger	spez. Oberfläche [m ² /g]	Methode
1% Au	TiO ₂	5	AV 3.1-3.4
1% Au	Al ₂ O ₃	160	AV 3.5-3.6
1% Au	EC	1375	AV 3.7-3.8
1% Au	MgO	74	AV 3.9
1% Au	Al ₂ O ₃ /ZnO	144	AV 3.10
1% Au	ZnO/CuO	45	AV 3.11
1% Au	Fe ₂ O ₃	59	AV 3.12

Um die Katalysatoren herzustellen, wurde die Auffällungsmethode (deposition-precipitation method, DP) verwendet. Als Trägermaterialien kamen vor allem Aluminiumoxid und Kohlenstoffmaterial zum Einsatz, deren Eigenschaften in Tabelle 3.1 dargestellt sind. Zusätzlich wurden auch andere Materialien wie z.B. Titandioxid und Magnesiumoxid getestet (siehe Kapitel 4.2). Wenn nicht anders angegeben, wurden die Trägermaterialien mit 1% Gold beladen. Der Metallgehalt der Katalysatoren wurde über ICP bestimmt.

3.1.1 Au-Katalysatoren

Arbeitsvorschrift AV 3.1 zur Herstellung von Au-TiO₂

Eine wässrige Suspension von 5 g TiO₂ in 150 ml deionisiertem Wasser wird auf 70 °C erwärmt und mit 0,1 M HCL auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt. Anschließend wird 1 ml Tetrachlorgoldsäure-Lösung (entspricht 5 mg Au) bei konstantem pH unter intensivem Rühren zugetropft. Der pH-Wert wird durch die kontinuierliche Zugabe von 0,1 M NaOH konstant gehalten. Dieser Ansatz wird 1 h bei 70 °C weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 0,1 g Magnesiumcitrat in 20 ml Wasser gelöst zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Weiterhin wird der Feststoff über eine Glasfritte (Porosität 4) abgetrennt, mit ca. 500 ml Wasser chloridfrei gewaschen und bei 70 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Precursor 3 h bei 250 °C im Ofen in synthetischer Luft kalziniert [55] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Titankatalysatoren nach AV 3.1.

Bezeichnung	anatase	rutil	nanopowder
TOI	x		
TOI-1	x		
TRI		x	
TRI-1		x	
TNI			x

Arbeitsvorschrift AV 3.2 zur Herstellung von Au-TiO₂

Zu einer Lösung, bestehend aus 80 mg HAuCl₄ in 400 ml Wasser, wird 2 ml 0,1 M NaOH getropft. Unter starkem Rühren erfolgt die Zugabe eines kolloidstabilisierenden Polymers (120 mg Polydiallyldimethylammoniumchlorid, MG = 100000 bis 200000, 35%tig in Wasser, verdünnt mit 4 ml Wasser). Nach der Reduktion der Gold(III)-Ionen mit Natriumborhydrid (76 mg NaBH₄ in 4 ml Wasser) wird sofort 4 g des TiO₂ unter starkem Rühren zugefügt. Nach einstündigem Rühren wird der Katalysator abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 4 h bei 50 °C getrocknet [56] (Katalysator siehe Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Titankatalysatoren nach AV 3.2.

Bezeichnung	anatase	rutil	nanopowder
TRII		x	

Arbeitsvorschrift AV 3.3 zur Herstellung von Au-TiO₂

Zu einer Lösung, bestehend aus 80 mg HAuCl₄ in 400 ml Wasser, wird 2 ml 0,1 M NaOH getropft. Unter starkem Rühren erfolgt die Zugabe eines kolloidstabilisierenden Polymers (120 mg Polydiallyldimethylammoniumchlorid, MG = 200000 bis 350000, 20%tig in Wasser, verdünnt mit 4 ml Wasser). Nach der Reduktion der Gold(III)-Ionen mit Natriumborhydrid (76 mg NaBH₄ in 4 ml Wasser) wird sofort 4 g des TiO₂ unter starkem Rühren zugefügt. Nach einstündigem Rühren wird der Katalysator abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 4 h bei 50 °C getrocknet [56] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Titankatalysatoren nach AV 3.3.

Bezeichnung	anatase	rutil	nanopowder
TOIII	x		
TRIII		x	

Arbeitsvorschrift AV 3.4 zur Herstellung von Au-TiO₂

Zu einer Lösung, bestehend aus 80 mg HAuCl₄ in 400 ml Wasser, wird 2 ml 0,1 M NaOH getropft. Unter starkem Rühren erfolgt die Zugabe von 4 ml Polyvinylalkohol-Lösung als Stabilisator. Nach der Reduktion der Gold(III)-Ionen mit Natriumborhydrid (76 mg NaBH₄ in 4 ml Wasser) wird sofort 4 g des TiO₂ unter starkem Rühren zugefügt. Nach einstündigem Rühren wird der Katalysator abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 4 h bei 50 °C getrocknet [56] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Titankatalysatoren nach AV 3.4.

Bezeichnung	anatase	rutil	nanopowder
TNIV			x

Arbeitsvorschrift AV 3.5 zur Herstellung von Au-Al₂O₃

Eine wässrige Suspension von 5 g Al₂O₃ in 150 ml deionisiertem Wasser wird auf 70 °C erwärmt und mit 0,1 M HCL auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Anschließend werden 2 ml Tetrachlorgoldsäure-Lösung (entspricht 10 mg Au) bei konstantem pH unter intensiven Rühren zugetropft. Der pH-Wert wird durch die kontinuierliche Zugabe von 0,1 M NaOH konstant gehalten. Dieser Ansatz wird 1 h bei 70 °C weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 0,2 g Magnesiumcitrat in 20 ml Wasser gelöst zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Im Anschluss wird der Feststoff über eine Glasfritte (Porosität 4) abgetrennt, mit ca. 500 ml Wasser chloridfrei gewaschen und bei 70 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Precursor 4 h bei 200 °C im Ofen in synthetischer Luft kalziniert [55] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Aluminiumkatalysatoren nach AV 3.5.

Bezeichnung	sauer	schwach sauer	neutral	2,5% Au
AOI	x			
AOI-1	x			
ASI		x		
ASI-1		x		
ASI-2		x		
ANI			x	
AFI	x			x

Arbeitsvorschrift AV 3.6 zur Herstellung von Au-Al₂O₃

Eine wässrige Lösung von H₂AuCl₄ und ein Überschuss an Harnstoff (9 g) werden 30 g Al₂O₃, welches in 600 ml deionisiertem Wasser suspendiert wurde, zugefügt. Die Lösung wird auf 70 °C erwärmt und 20 h bei dieser Temperatur gehalten, bis pH 6,8 erreicht wird. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Magnesiumcitrat-Lösung (4,17 g in 90 ml Wasser) zugegeben. Die Suspension wird 1 h gerührt. Anschließend wird sie filtriert, chloridfrei-gewaschen, getrocknet und 3 h bei 250 °C kalziniert [57] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Aluminiumkatalysatoren nach AV 3.6.

Bezeichnung	sauer	schwach sauer	neutral	anders kalziniert
AOII	x			
AOII-1	x			
ASII		x		
ASII-1		x		
ASII-2		x		x
ANII			x	

Arbeitsvorschrift AV 3.7 zur Herstellung von Au-C

THPC/NaOH Methode: 232 ml deionisiertes Wasser werden mit 7,5 ml 0,2 M NaOH gemischt, anschließend werden unter Rühren 5 ml THPC (eine 78 wt% THPC-Lösung) der alkalischen Lösung zugegeben. Nach 2 Minuten Rühren werden der Lösung 6 ml H₂AuCl₄ (0,043 M) zugegeben. Das Gold-Sol (eine braune Färbung der Lösung) bildet sich aus. Dann werden 5 g Kohlenstoffmaterial (EC 600) in 500 ml Wasser suspendiert. Die Gold-Sol-Lösung wird zu dem suspendierten Trägermaterial hinzugefügt. Die Immobilisierung des Goldes auf dem Träger ist

nach 1-3 Tagen unter ständigem Rühren abgeschlossen. In dieser Zeit entfärbt sich das Gold-Sol vollständig. Der Katalysatorprecursor wird filtriert, chloridfrei-gewaschen und getrocknet. Die organischen Bestandteile werden unter Inertgas vom Träger entfernt (3 h/350 °C/He). Anschließend wird der Katalysator im Wasserstoffstrom aktiviert (3 h/350 °C/H₂) [48] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8: Kohlenstoffkatalysatoren nach AV 3.7.

Bezeichnung	1 Tag	3 Tage	beh. mit konz. HNO ₃	beh. mit 1 N HNO ₃
ECI-T	x			
ECIa-T		x		
EC-T		x		
EC(1N24h)T		24 h		
EC(konz.4h)T		x	4 h	

Arbeitsvorschrift AV 3.8 zur Herstellung von Au-C

PVA/NaBH₄ Methode: 0,0877 g HAuCl₄ (258 mmol) werden in 1,725 l Wasser gelöst. Unter starkem Rühren werden 4 ml einer 2% PVA-Lösung zugegeben. Anschließend werden 10 ml NaBH₄ (0,1 M) tropfenweise zugegeben. Das Gold-Sol bildet sich unverzüglich. Danach werden 5 g Kohlenstoffträgermaterial (EC) zugegeben. Die Immobilisierung des Goldes auf dem Träger ist nach 1-3 Tagen unter ständigem Rühren abgeschlossen. In dieser Zeit entfärbt sich das Gold-Sol vollständig. Der Katalysatorprecursor wird filtriert, chloridfrei-gewaschen und getrocknet. Die organischen Bestandteile werden unter Inertgas vom Träger entfernt (3 h/350 °C/He). Anschließend wird der Katalysator im Wasserstoffstrom aktiviert (3 h/350 °C/H₂) [48] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9: Kohlenstoffkatalysatoren nach AV 3.8.

Bezeichnung	1 Tag	3 Tage	beh. mit 1N HNO ₃	beh. mit halbkonz. HNO ₃
ECII-P	x			
ECIIa-P		x		
ECIII-P		x		
EC-P		x		
EC(1N24hRT)P		x	24 h bei RT	
EC(1N3h)P		x	3 h	
EC(hk24hRT)P		x		24 h bei RT
EC(hk3h)P		x		3 h

Eine Behandlung mit halbkonzentrierter Salpetersäure wird bei der Bezeichnung als hk abgekürzt. RT steht für die Behandlung bei Raumtemperatur.

Arbeitsvorschrift AV 3.9 zur Herstellung von Au-MgO

Zu einer Lösung bestehend aus 532 mg HAuCl_4 in 400 ml Wasser werden 5 g MgO gegeben. Nach dreistündigem Rühren wird der Katalysator abfiltriert, mit Wasser gewaschen, 24 h bei 100 °C getrocknet und 1,5 h bei 350 °C in Luft und 1 h im Wasserstoffstrom kalziniert [58] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Magnesiumoxidkatalysatoren nach AV 3.9.

Bezeichnung	light	heavy	2-fache Kalzinierung
MLI-1	x		
MLI-2	x		x
MHI		x	

3.1.2 Au-Katalysatoren mit Promotoren

Arbeitsvorschrift AV 3.10 zur Herstellung von Au-ZnO/ Al_2O_3

Das Verhältnis von Zn:Au beträgt 5:1. Eine Lösung von HAuCl_4 und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ wird auf 70 °C erwärmt, der pH-Wert von 8,0 wird durch die Zugabe von 1 M NaOH erreicht. Anschließend erfolgt die Zugabe des Al_2O_3 -Trägers. Die Suspension wird für 2 h bei 70 °C gerührt. Dann wird der Katalysatorprecursor filtriert und chloridfrei gewaschen, über Nacht bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und 4 h bei 300 °C kalziniert. [59] (Katalysator siehe Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11: Aluminium-Zinkkatalysatoren nach AV 3.10.

Bezeichnung	5:1
AZ	x

Arbeitsvorschrift AV 3.11 zur Herstellung von Au-CuO/ ZnO

Eine Lösung von HAuCl_4 (0,1 M), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 M) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 M) im Volumenverhältnis von 1,5:2,4:0,1 wird auf 70 °C erwärmt, der pH-Wert von 8,5 wird durch die Zugabe von 1 M NaCO_3 erreicht. Die Suspension wird für 2,5 h bei 70 °C gerührt. Dann wird der Katalysatorprecursor filtriert, mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen, über Nacht bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und 3 h bei 300 °C in synthetischer Luft kalziniert [60] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Kupfer- Zinkkatalysatoren nach AV 3.11.

Bezeichnung	55:45	60:40	2-fache Kalzinierung
ZKF	x		
ZKO		x	
ZKO-2		x	x

Arbeitsvorschrift AV 3.12 zur Herstellung von Au-Fe₂O₃

Fe(NO₃)₃ wird in 500 ml Wasser gelöst und durch die Zugabe von 1 M NH₄OH wird ein pH-Wert von 8,6 eingestellt. Anschließend wird unter starkem Rühren bei 75 °C eine Lösung von HAuCl₄ zugegeben. Die Suspension wird für 6 h bei 75 °C gerührt. Dann wird der Katalysatorprecursor filtriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen, für 12 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und 4 h bei 300 °C in synthetischer Luft kalziniert [61] (Katalysatoren siehe Tabelle 3.13).

Tabelle 3.13: Eisenoxidstoffkatalysatoren nach AV 3.12.

Bezeichnung	1% Au	2 % Au
FO	x	
FF		x

3.2 Zeta-Potential-Messung

Bei der Zeta-Potential-Messung wird das elektrische Potential an der Grenzfläche einer (meist) festen Phase und einer Flüssigkeit bestimmt. Zeta-Potential-Messungen sind an der Oberfläche praktisch aller Arten von Feststoffen, d.h. Platten, Folien, Fasern, Membranen und (Nano)Partikeln, durchführbar. Das Zeta-Potential bestimmt ganz wesentlich die Wechselwirkungen mit der flüssigen Phase und ist daher in allen technologischen Prozessen, an denen fest-flüssig-Grenzflächen beteiligt sind, von Bedeutung. In einer Elektrolytlösung sind die elektrischen Ladungen der Ionen, die Richtung der Wasserdipole und auch die Bewegungsrichtung der Moleküle statistisch verteilt. An Phasengrenzen gilt das nicht mehr. Die meisten Substanzen erwerben insbesondere in Kontakt mit einem polaren Medium wie Wasser an den Phasengrenzen elektrische Ladungen. Beide Seiten der Grenzschicht erhalten Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens. Das gilt prinzipiell für alle Phasengrenzen, jedoch sind aufgrund der großen Bedeutung für biologische und technische Vorgänge die an der Phasengrenze fest-flüssig auftretenden elektrischen Erscheinungen von vorrangigem Interesse.

Die in der Grenzregion angereicherten Ladungen können auf verschiedene Art und Weise entstehen:

- an der Oberfläche können Ionen spezifisch adsorbiert werden, dies wird als die häufigste Quelle von Oberflächenladungserscheinungen betrachtet
- Oberflächenladungen können durch die Ionisation dissoziierbarer Gruppen erzeugt werden (z.B. $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$)
- aus Metallen können Elektronen in die Lösung übertreten
- bei Mineralien tritt häufig isomorphe Substitution (= Einbau anderswertiger Ionen in Gitterleerstellen) auf.

Die Anreicherung von Ladungen an der Phasengrenze führt zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Das ist jener Bereich, in dem das elektrische Potential ausgehend vom Oberflächenpotential Ψ bis zum Gleichgewichtswert in der flüssigen Phase abfällt.

Die elektrische Doppelschicht besteht nach dem Modell von Stern [62] aus fest adsorbierten Ionen (Stern- oder Helmholtz-Schicht) und einer diffusen Schicht (Gouy-Chapman-Schicht) von beweglichen Gegenionen. Innerhalb der starren Schicht ist der Potentialverlauf linear während das Potential in der diffusen Schicht exponentiell abfällt. Das Potential an der Grenze zwischen dem starren und dem diffusen Teil der elektrischen Doppelschicht wird als Stern-Potential bezeichnet.

Bei jeder Relativbewegung zwischen der festen und flüssigen Phase wird die diffuse Schicht ganz oder teilweise abgeschert. Das Potential an dieser Scherebene ist das sogenannte elektrokinetische oder Zeta-Potential.

Das durch das Abscheren der diffusen Schicht entstandene Ladungsungleichgewicht führt zu einer Reihe von elektrokinetischen Effekten. Die beiden wichtigsten, die auch zu Bestimmung des Zeta-Potentials genutzt werden, sind die Elektrophorese und das Strömungspotential. Während die Elektrophorese zur Messung des Zeta-Potentials kleiner Teilchen (z.B. Nanopartikel) verwendet wird, dient das Strömungspotential in erster Linie zur Messung an makroskopischen Oberflächen wie Platten, Filmen, Fasern, Membranen und Granulaten [63].

Als Elektrophorese wird die Wanderung von geladenen Teilchen (meist kolloidalen Partikeln oder Makromolekülen) im elektrischen Feld bezeichnet. Die elektrophoretische Beweglichkeit der Teilchen steht in direktem Zusammenhang mit dem Zeta-Potential. Meist wird die Helmholtz-Smoluchowski-Näherung (3.1) zur Berechnung des Zeta-Potentials verwendet:

$$\zeta = \frac{v}{\eta \cdot \epsilon \cdot E} \quad (3.1)$$

ζ : Zeta-Potential, v : Geschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Wechselfeld, η : Viskosität des Mediums, ϵ : Dielektrizitätskonstante, E : elektrische Feldstärke

Die Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit μ von Teilchen erfolgt meist mittels elektrophoretischer Lichtstreuung (ELS). Das von den im elektrischen Feld bewegten Partikeln gestreute Licht erfährt aufgrund des Doppler-Effektes eine Frequenzänderung, welche zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit herangezogen wird. Zur Messung sehr kleiner Potentiale, für Messungen in unpolaren Medien oder bei hohen Salzkonzentrationen wird auch die PALS-Technik (Phase analysis light scattering) angewandt.

Als Strömungspotential wird jenes Potential bezeichnet, das entsteht, wenn eine Flüssigkeit (z.B. durch eine Druckdifferenz) an einer ruhenden Festkörperoberfläche vorbeiströmt. Das Strömungspotential kann mittels zweier in einem Strömungskanal positionierter Elektroden abgegriffen werden. Das Zeta-Potential kann daraus mithilfe der Gleichung von Helmholtz und Smoluchowski (3.2) bestimmt werden:

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta p} \cdot \frac{L}{Q} \cdot \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \quad (3.2)$$

ΔU : Strömungspotential, Δp : Druckdifferenz, L, Q : Länge und Querschnitt des Strömungskanals, R : elektrischer Widerstand

Für die Messung wird eine Elektrolytlösung durch einen von der Probe gebildeten Strömungskanal, einen Faserpfropfen oder eine Membran gepumpt und die Druckdifferenz sowie das sich aufbauende Strömungspotential gleichzeitig gemessen. In einem weiterentwickelten Aufbau wird durch einen oszillierenden Kolben eine periodische sinusförmige Druckänderung erzeugt und das dann ebenfalls sinusförmige Strömungspotential gemessen. Durch diese Anordnung verringert sich das Elektrolytvolumen und die nötigen Messzeiten werden drastisch verkürzt. Dies erlaubt auch zeitaufgelöste Messungen sowie Messungen bei höheren Ionenstärken [64].

Das Zeta-Potential der Trägermaterialien wurde an einem Spektrometer des Types DT-1200 der Firma Dispersion Technology durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine 1% tige Suspension des zu vermessenden Materials hergestellt. Die dazu benötigte Dichtemessung erfolgt an einem Ultrapycnometer 1000 der Firma Quantachrome. Die Partikelgrößen wurden an einem LS 230 der Firma Coulter Beckman durchgeführt.

3.3 Physisorption

Treffen Atome oder Moleküle aus der Gasphase auf eine Substratoberfläche, so können sie auf dieser adsorbiert werden. Während des Adsorptionsprozesses gibt das Adsorbat einen großen Teil seiner Energie an das Substrat ab. Die verbliebene Energie reicht für eine Desorption nicht aus und das Adsorbat bleibt an das Substrat gebunden. Es kann über die Oberfläche diffundieren und befindet sich im Allgemeinen im angeregten Schwingungszustand. Durch Abgabe weiterer Energie geht das Adsorbat in niedrigere Schwingungsniveaus über. Dabei verringert sich sein mittlerer Abstand zur Oberfläche. Je nachdem, wie stark die Bindung zum Substrat erfolgt, spricht man entweder von Physisorption oder Chemisorption. Ist die Wechselwirkung des Adsorbates mit dem Substrat schwach, wird es als Physisorption bezeichnet. Tritt eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat auf, handelt es sich um Chemisorption. Die Grundlage für diese starke Wechselwirkung ist das Bestreben von Adsorbat und Substrat, die energetisch günstigere Elektronenkonfiguration zu erreichen. Dabei findet ein Ladungstransfer statt. Die elektronische Struktur wird dabei grundlegend verändert und es findet eine chemische Bindung zwischen Substrat und Adsorbat statt. Diese Bindung kann metallisch, kovalent oder ionisch sein.

Die textuellen Eigenschaften der präparierten Katalysatoren wurden mittels Stickstoffadsorption bei -196 °C untersucht. Das Messverfahren beruht auf der Adsorption und Desorption des Stickstoffs auf der Oberfläche des porösen Materials. Der Stickstoff wird dabei physisorbiert, d.h. das Gas tritt aufgrund von van-der-Waals-Kräften mit der Oberfläche in Wechselwirkung. Zur Aufnahme der Adsorptionsisotherme wird bei konstanter Temperatur und konstantem Messvolumen die adsorbierte Menge in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck während der Adsorption ermittelt. Dazu wird die zu messende Probe entgast, ausgeheizt und in einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar getaucht. Während die Stickstoffmoleküle auf der Oberfläche der Probe adsorbiert werden, wird ein Druckunterschied zwischen Proben- und Vergleichsgefäß beobachtet, welcher durch den Druck des Adsorptivs in der Gasphase hervorgerufen wird. Zur Porencharakterisierung werden im Allgemeinen die Adsorptionsisothermen des Typs I, IV und V verwendet. Die Auswertung der gemessenen Adsorptionsisothermen erfolgt nach der Methode von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET). Dazu werden die adsorbierten Volumina an Stickstoff und die jeweiligen relativen Drücke in die linearisierte Form der BET-Gleichung eingesetzt. Die Stickstoffadsorptionsmessungen wurden mit dem Analysator NOVA 4000e der Firma Quantachrome Instruments durchgeführt. Das adsorbierte Volumen an Stickstoff wird auf Normalbedingungen (25 °C , 1023 mbar) umgerechnet und in der Einheit cm^3/g angegeben. Die Porenweitenverteilung der hergestellten Materialien wurden unter Verwendung der Adsorptionskurve mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine statistisch-thermodynamisch begründete Theorie. Sie lässt Aussagen über Wechselwirkungen von Fluiden mit Wänden von Festkörpern zu. Die Auswertung der Adsorptionsisothermen mit dieser Methode erfolgt am Adsorptionszweig unter Annahme einer Schlitzporengeometrie.

3.4 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometrie (ICP-OES)

Die Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma wird vor allem für die Analyse von Spurenelementen in Lösung eingesetzt. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung aller Metalle und einiger Nichtmetalle aus angesäuerter, wässriger Lösung. Bei der ICP-OES-Analytik wird die Probenlösung über ein pneumatisches Zerstäubersystem in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma eingebracht. Bei einer Temperatur von 5000-7000 K im Plasma werden die in der Lösung enthaltenen Elemente atomisiert und zu Lichtemission angeregt. Das emittierte Licht wird bei der simultanen Analyse über einen Polychromator in elementspezifische Wellenlängen aufgespalten und die Lichtintensität mittels einer Reihe von fest installierten Photomultipliern detektiert. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, einzelne Wellenlängen im Emissionsspektrum mit einem sequentiell arbeitenden Monochromator hoher Auflösung zu erfassen. Die Lichtintensität ist proportional der Menge der im Plasma angeregten Atome eines Elements. Zur quantitativen Bestimmung des Elementgehalts einer Lösung wird das Gerät mit kommerziell erhältlicher Referenzlösungen kalibriert. Ein großer Teil der Bestimmung der Goldanteile der Katalysatoren wurde von der Wolfener Analytik GmbH übernommen, die restlichen Analysen wurden an dem Gerät SpectroFlame der Firma Spectro Analytical Instruments des Typs FTMOA81A durchgeführt.

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden die zu untersuchenden Proben mit einem Elektronenstrahl durchdrungen. Durch unterschiedlich starke Schwächung des Strahls entsteht aufgrund von Streuung an verschiedenen Stellen der Probe bei Belichtung einer photographischen Platte mittels der Elektronen ein Abbild der untersuchten Probe. Die Wellenlänge der Elektronen begrenzt das Auflösungsvermögen der Transmissionselektronenmikroskopie. Es kann die Wellenlänge (λ) durch unterschiedliche Beschleunigungsspannungen (U) und daraus resultierende Elektronengeschwindigkeiten (v) variiert werden. Über den Satz der Energieerhaltung ist die Wellenlänge mit dem Impuls ($m_e \cdot v$, de-Broglie-Beziehung (3.3)) bzw. mit der elektrischen Beschleunigungsarbeit gekoppelt:

$$E = h \cdot v = \frac{c}{\lambda} = \frac{m_e \cdot v^2}{2} = e \cdot U \quad (3.3)$$

m_e : Masse des Elektrons, e : Elementarladung, h : Planck'sches Wirkungsquantum

Bei entsprechend hoher Beschleunigungsspannung sind so Auflösungen bis in atomare Dimensionen möglich.

Die in dieser Arbeit gezeigten elektronenmikroskopischen Bilder wurden mit einem Elektronenmikroskop vom Typ JEOL JEM 100CX mit Wolfram-Kathode (max. Beschleunigungsspannung 100 kV) und konventioneller Abbildung (Hell- und Dunkelfeldabbildung, Feinbereichsbeugung) aufgenommen. Bei der Präparation der TEM-Proben wurden einige Partikel des Katalysatorpulvers für drei Minuten im Ultraschallbad in Ethanol dispergiert und wenige μl dieser Dispersion auf einen TEM-Probenträger aufgetragen. Der Probenträger bestand aus einer dünnen mit einem Kupfernetz verstärkten Lochfolie aus Kohlenstoff.

3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist ein Verfahren, das Informationen über Kristallstruktur, kristalline Defekte, Substratorientierungen und mechanische Spannungen im mikroskopischen Bereich liefert. Ein wichtiges Einsatzgebiet ist die röntgenografische Phasenanalyse von Festkörpern zur Bestimmung von Kristallbestandteilen. Die Untersuchungen können zerstörungsfrei durchgeführt werden. Die Röntgenquanten der beim XRD verwendeten Primärstrahlung treffen auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Diese Atome senden eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der anregenden Strahlung aus. In Kristallen besitzen die Streuzentren (Probenatome) eine regelmäßige periodische Anordnung mit Atomabständen, die etwa gleich groß sind wie die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. Es kommt daher zur Überlagerung (Interferenz) mit der von benachbarten Atomen ausgehender Strahlung. In bestimmten Richtungen liegt Verstärkung der emittierten Wellenfronten vor (Beugungsmaxima), in anderen Auslöschung (Beugungsminima). Aus dem gemessenen Bild kann die Kristallstruktur des untersuchten Probenbereichs ermittelt werden. Des Weiteren kann mit Hilfe der Pulverdifraktometrie die Größe kohärent streuender Bereiche (in der Regel gleich der Größe der Primärpartikel bzw. Kristallite) nach der Scherrer-Gleichung (3.4) aus der Reflex-Halbwertsbreite bestimmt werden:

$$r = \frac{360^\circ \cdot K_{\alpha, Cu}}{\omega_B \cdot 2\pi \cdot \cos\left(\frac{l_{max}}{2}\right)} \quad (3.4)$$

r: Partikelgröße, $K_{\alpha, Cu} = 1,540560 \text{ \AA}$, ω_B : Halbwertsbreite, l_{max} : 2θ -Wert

Die röntgendiffraktometrischen Messungen wurden an einem Diffraktometer der Firma Philips X'Pert des Typs 3040/60 MPD Pro DY 1467 durchgeführt. Die Pulverproben wurden als gleichmäßige Schicht auf einen Probenteller aus Edelstahl mit Vertiefung aufgebracht und mit Hilfe eines Stahlstempels festgepresst.

3.7 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie erlaubt als oberflächenanalytische Methode den Nachweis aller chemischen Elemente (außer Wasserstoff) und lässt Aussagen über die chemische Umgebung, Bindung und Oxidationsstufe der zu untersuchenden Elemente zu. Die Informationstiefe liegt dabei im Bereich bis zu 3 nm. Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit Photoenergie aus UV-Quellen, Synchrotronstrahlungsquellen oder Röntgenröhren werden Moleküle und Festkörper zur Emission von Elektronen angeregt. Bei der Energieanalyse dieser Elektronenspektren sind Peaks bei bestimmten kinetischen Energien zu beobachten, die den besetzten Elektronenniveaus in den Proben zugeordnet werden können. Durch niederenergetische Strahlung werden die Valenzelektronen angeregt. Die Bindungsenergie E_B dieser Elektronen in Festkörpern ergibt sich aus dem Energieerhaltungssatz. Die Messung erfolgt im Ultrahochvakuum, um die Streuung der emittierten Photoelektronen durch Restgasmoleküle und die Adsorption solcher Moleküle an der untersuchten Festkörperoberfläche innerhalb der erforderlichen Messzeiten vernachlässigbar zu halten.

Die XPS-Untersuchungen wurden an einem selbst konstruierten Gerät an der Ludwig-Maximilians Universität im Arbeitskreis von Professor Wintterlin durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit $MgK\alpha$ (1253,6 eV), es wurde bei einem Druck von 10^{-6} - 10^{-7} mbar gemessen. Zur Analyse wurde ein Halbkugelanalysator VSW HAC 5000 Control (Scientific Instruments Manchester England) verwendet. Die Übersichtsspektren und die Komponentenspektren wurden mit einer Passenergie von 22 eV aufgenommen. Die Daten wurden mit Hilfe des Programms „Igor Pro 6.02A“ ausgewertet. Dabei wurde eine Shirley-Untergrundsubtraktion durchgeführt. Das jeweilige Komponentenspektrum wurde mit Gauß-Lorentz-Kurven angepasst. Die Flächen aller aufgenommenen Elementspektren wurden integriert und mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte über die Gleichung 3.5 wurde die Zusammensetzung der Oberfläche ermittelt.

$$A_{korrr} = \frac{A \cdot E_{kin}}{\phi} \quad (3.5)$$

Für die XPS-Messungen der Pulverproben stand ein Probenteller aus Edelstahl mit einer runden Vertiefung zur Verfügung. Dieser Teller wurde auf einen Probenhalter geschraubt. Die Probensubstanz wurde in den Teller eingebracht und von Hand mit Hilfe eines Stahlstempels eingepresst.

3.8 Katalytische Testreaktionen

3.8.1 Glukoseoxidation

3.8.1.1 Katalysator-teststand

Die Untersuchung der Oxidation von Glukose an verschiedenen Trägerkatalysatoren wird mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Aktivität der Katalysatoren wird in einem diskontinuierlichen Teststand bestimmt. Der prinzipielle Aufbau dieses Teststandes ist in Abbildung 3.1 skizziert.

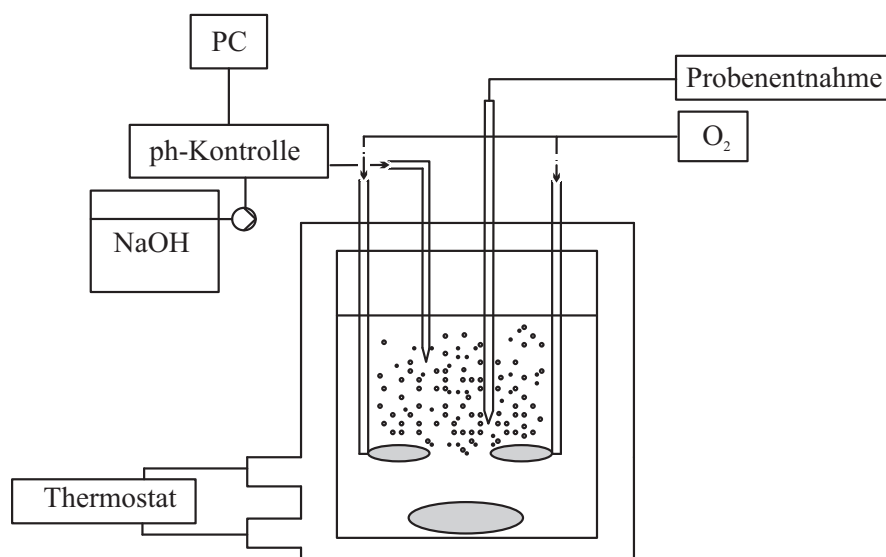


Abbildung 3.1: Reaktorskizze zur Glukoseoxidation.

Der Versuchsstand besteht aus einem doppelwandigen thermostatisierbaren Glasreaktor (Flüssigkeitsvolumen 500 ml), dessen Flüssigkeitsvolumen durch einen Magnetrührer vermischt wird. Die gewünschte Temperatur wird über einen Thermostaten eingestellt. Der pH-Wert wird kontinuierlich mit einer pH-Elektrode gemessen und über die automatische Dosage von Lauge (1 M NaOH) mit einer Autotitrationseinheit konstant gehalten. Das Oxidationsmittel Sauerstoff wird über zwei Gasverteilungsrohre permanent durch den Reaktor geleitet und der Gasstrom von 1 l/min über einen Massendurchflussregler eingestellt. Mittels einer Spritze mit Kanüle können Proben (Probenvolumen 1-2 ml) entnommen werden. Die Proben werden sofort nach der Entnahme über einen 0,45 μm PTFE-Filter filtriert und für die spätere HPLC-Analyse abgefüllt.

3.8.1.2 Reaktionsbedingungen

Sofern nicht anders angegeben, werden beim Einsatz der Katalysatoren zur Oxidation von Glukose die folgenden Reaktionsbedingungen eingehalten:

Reaktionsvolumen:	400 ml
Menge Katalysator:	500 mg
Glukoseanfangskonzentration:	180 mmol/l
Temperatur:	50 °C
pH-Wert:	8,5
Flussrate Sauerstoff:	1 l/min
Konzentration NaOH:	1 mol/l
Rührerdrehzahl:	800 upm

3.8.1.3 Durchführung der Versuche

Zur Durchführung eines Versuches zur katalytischen Oxidation wird zunächst die erforderliche Menge an Glukose in 400 ml deionisiertem Wasser im Reaktor vorgelegt und diese Lösung unter Rühren (800 upm) und unter ständiger Sauerstoffzufuhr auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht. Der Startpunkt der Reaktion wird durch die Zugabe des Katalysators markiert. Durch Zugabe von NaOH in geeigneter Konzentration über eine Titrationseinheit wird der pH-Wert konstant gehalten, der sonst durch die Bildung der Reaktionsprodukte (Zuckersäuren) absinken würde. Zu geeigneten Zeiten werden über eine Kanüle Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Diese Proben werden unmittelbar nach der Entnahme über einen 0,45 μm PTFE-Filter zur Abtrennung des Katalysatormaterials filtriert, mit deionisiertem Wasser verdünnt (Verdünnungsfaktor 10) und mittels HPLC analysiert.

3.8.1.4 Ermittlung der Aktivität

Die Aktivitäten für die Oxidation von Glukose werden aus den in Konzentrations-Zeit-Diagrammen dargestellten Daten bestimmt, die sich aus den in geeigneten Abständen gezogenen Proben durch die HPLC-Analyse ermitteln lassen.

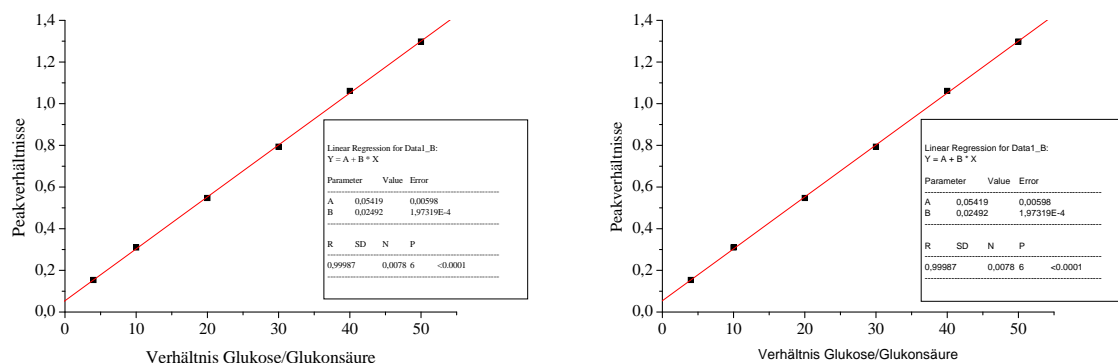


Abbildung 3.2: Kalibrierung (links) und Kalibriergerade (rechts) für die Oxidation von Glukose

Die Aktivität, die in dieser Arbeit angegeben wird, ist die Anfangsabbauaktivität des Substrates bei 2% Umsatz. Zur Bestimmung der Aktivität wird eine lineare Regression der Umsatzkurve bis zu einem Umsatz von 2% durchgeführt. Die Steigung der Regressionsgerade entspricht dann der Anfangsaktivität. Die Aktivität wird als spezifische Aktivität angegeben. Dazu wird die Aktivität nicht auf die eingesetzte Katalysatormenge, sondern auf die Metallmenge bezogen, die sich in der eingesetzten Katalysatormenge befindet. Die spezifische Aktivität in der Einheit $mmol_{\text{Substrat}} / (\text{min} \cdot g_{\text{Gold}})$ angegeben.

3.8.1.5 Analytische Methoden

Die Bestimmung der Glukose und deren Oxidationsprodukt Glukonsäure wird über eine HPLC-Anlage (HPLC = High Performance Liquid Chromatography, Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie) durchgeführt.

stationäre Phase:	Vorsäule: SepServ UltraSep ES SACCH VSK 10 x 3 mm Trennsäule: SepServ UltraSep ES SACCH 250 x 3 mm
mobile Phase:	0,02 mol/l H ₃ PO ₄ , Flussrate 0,6 ml/min
Pumpe:	KNAUER HPLC Pump 64
Probenaufgabe:	manuell
Detektion:	UV-photometrisch bei 195 nm KNAUER Variable Wavelength Monitor
Auswertung:	PC, Software: HPLC system 2.21

Die Ermittlung der Edukt- und Produktkonzentrationen erfolgt bei jeder Messung über eine Kalibrierung mit angefertigten Standards (siehe Abbildung 3.2).

3.8.2 Alkoholoxidation

3.8.2.1 Teststand der Katalysatoren

Die Untersuchung der Oxidation von Methanol oder Ethanol an verschiedenen Trägerkatalysatoren wird mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Aktivität der Katalysatoren wird in einem diskontinuierlichen Teststand bestimmt. Der prinzipielle Aufbau dieses Teststandes ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

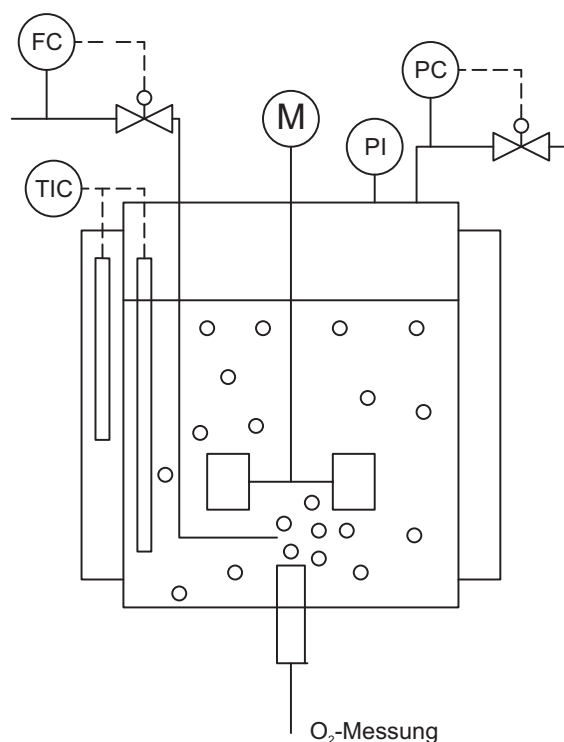


Abbildung 3.3: Reaktorskizze zur Alkoholoxidation.

Der Versuchsstand besteht aus einem Edeldruckreaktor (Flüssigkeitsvolumen 500 ml), dessen Flüssigkeitsvolumen mit einem Scheibenrührer gerührt wird. Die gewünschte Temperatur wird über ein Heizband erreicht. Das Oxidationsmittel Sauerstoff wird permanent in den Reaktor geleitet und der Gasstrom von 1 l/min über einen Massendurchflussregler eingestellt. Mittels eines Probenentnahmesystems können Proben (Probenvolumen 1-2 ml) entnommen werden. Die Proben werden sofort nach der Entnahme über einen 0,45 μm PTFE-Filter filtriert und für die spätere gaschromatographische Analyse abgefüllt.

3.8.2.2 Gewählte Reaktionsbedingungen

Sofern nicht anders angegeben, werden beim Einsatz der Katalysatoren zur Oxidation von Methanol oder Ethanol die folgenden Reaktionsbedingungen eingehalten:

Reaktionsvolumen:	400 ml
Menge Katalysator:	1 g
Alkoholanfangskonzentration:	3,5 mol/l
Temperatur:	50-200 °C
Druck:	5-20 bar
Flussrate Sauerstoff:	1 l/min
Rührerdrehzahl:	755 upm

3.8.2.3 Durchführungen der Versuche

Zur Durchführung eines Versuches zur katalytischen Oxidation von Methanol oder Ethanol wird zunächst die erforderliche Menge an Katalysator in 400 ml einer 20%tigen Alkohollösung im Reaktor vorgelegt und das Gemisch unter Rühren (755 upm) auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht. Dabei wird der Reaktor für einen Zeitraum von 15 Minuten mit Stickstoff begast. Der Startpunkt der Reaktion wird durch den Beginn der Sauerstoffbegasung markiert. Zu geeigneten Zeiten werden Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Diese Proben werden unmittelbar nach der Entnahme über einen 0,45 μm PTFE-Filter zur Abtrennung des Katalysatormaterials filtriert und mittels GC analysiert.

3.8.2.4 Ermittlung der Aktivitäten

Die Aktivitäten für die Oxidation von Methanol und Ethanol werden aus den in Konzentrations-Zeit-Diagrammen dargestellten Daten bestimmt, die sich aus den in geeigneten Abständen gezogenen Proben durch die GC-Analyse ermitteln lassen.

Die angegebene Aktivität, ist die Anfangsabbauaktivität des Substrates bei 25% Umsatz. Zur Bestimmung wird eine lineare Regression der Umsatzkurve bis zu einem Umsatz von 25% durchgeführt. Die Steigung der Regressionsgerade entspricht der Anfangsaktivität. Die Aktivität wird als spezifische Aktivität angegeben. Dazu wird die Aktivität nicht auf die eingesetzte Katalysatormenge, sondern auf den Goldanteil bezogen, die sich in der eingesetzten Katalysatormenge befindet. Die Aktivität wird in der Einheit $\text{mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})$ angegeben.

3.8.2.5 Analytische Methode

Die Bestimmung des zu oxidierenden Alkohols (Methanol, Ethanol) und dessen Oxidationsprodukt (Formaldehyd, Essigsäure) wird mit einem Gaschromatographen (GC-2014) der Firma SHIMADZU durchgeführt.

Im Rahmen kinetischer Untersuchungen der katalytischen Oxidation von Methanol von Gruber et al. [65] ergab sich das analytische Problem, die Zersetzungsprodukte des Methanols von unverbrauchtem Methanol zu trennen. Der gaschromatographische Nachweis von Formaldehyd erwies sich aufgrund seiner hohen Polarität und Polymerisationsfreudigkeit als schwierig. Es zeigte sich, dass Formaldehyd immer wieder zu unerwarteten Retentionszeiten durchbricht. Schließlich konnten Gruber et al. zeigen, unter welchen Bedingungen eine gute Trennung von Wasser, Methanol und Formaldehyd möglich ist. Die Trennung erfolgt bei über 100 °C, weil nur dann Formaldehyd als freies Monomer vorliegt, auf einer Porapak N-Säule unter Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Aufgrund dessen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Porapak-Säule gewählt. An Porapak können nicht nur Wasser, Methanol und Formaldehyd gut getrennt werden (siehe Abbildung 3.4 links), auch Kohlendioxid tritt neben Luft als eigener Peak auf. Auch die Analyse der Oxidationsprodukte von Ethanol kann an Porapak durchgeführt werden (siehe Abbildung 3.4 rechts). Die Ermittlung der Edukt- und Produktkonzentrationen erfolgt über eine Kalibrierung mit angefertigten Standards.

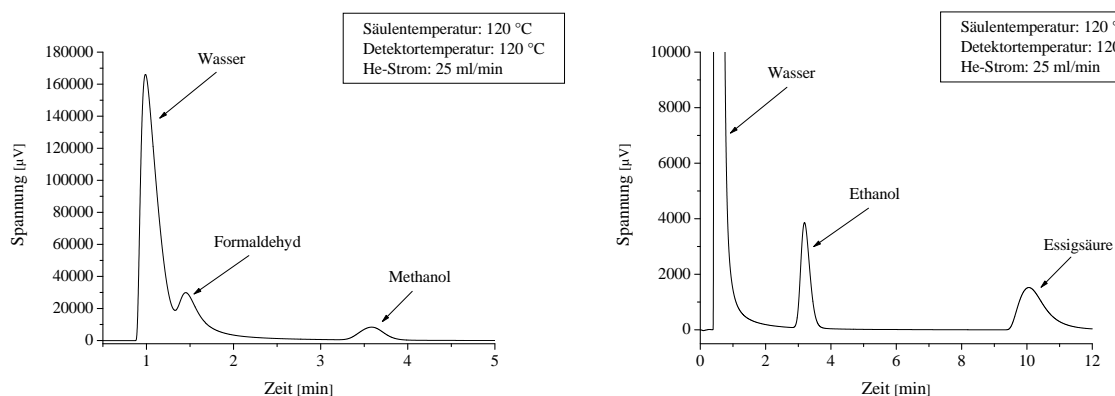


Abbildung 3.4: Chromatogramme für die Auftrennung von Methanol (links) und Ethanol (rechts) von deren Oxidationsprodukten

Säule:	Analytische Säule Porapak Q 80/100 Silcosteel, Referenzsäule Porapak Q Edelstahl
Probenaufgabe:	Autosampler
Detektion:	WLD
Auswertung:	Software: SHIMADZU LabSolutions GC-Solution

4 Ergebnisse und Diskussionen

4.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Es wurden verschiedene Katalysatorsysteme präpariert. Als Trägermaterialien kamen zum Einsatz: mesoporöses Kohlenstoffmaterial Ketjenblack EC-600JD der Firma Akzo Nobel (elektroleitender Russ, Pastillen; im weiteren Verlauf als EC abgekürzt); neutrales, schwach saures und saures Aluminiumoxid (Sigma-Aldrich); TiO₂ nanopowder, rutil und anatases Titandioxid (Sigma-Aldrich) sowie schweres und leichtes Magnesiumoxid (Sigma-Aldrich). Weiterhin wurden über gemeinsames Ausfällen Goldkatalysatoren auf Eisenoxid und Zink-Kupferoxid hergestellt. Die Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Trägermaterialien sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Das Kohlenstoffmaterial wurde teilweise mit HNO₃ oxidativ vorbehandelt. Dabei wurden Oxidationsdauer und Säurekonzentration variiert. Einwirkdauer, strukturelle Eigenschaften sowie die Auswirkung des Oxidationsmittels auf die spezifische Oberfläche sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Alle Katalysatorträgermaterialien wurden, wenn nicht anders ausgewiesen, mit 1% Gold beladen. Eine Übersicht über alle Katalysatoren ist in einer Tabelle im Anhang D aufgeführt.

Tabelle 4.1: Übersicht über die strukturellen Eigenschaften der Trägermaterialien.

	spez. Oberfläche	spez. Porenvolumen	Porenweite
neutrales Al ₂ O ₃	6 m ² /g	0,077 cm ³ /g	4 nm
schwach saures Al ₂ O ₃	160 m ² /g	0,244 cm ³ /g	2 nm
saures Al ₂ O ₃	155 m ² /g	0,238 cm ³ /g	3 nm
EC	1400 m ² /g	2,100 cm ³ /g	2 nm
TiO ₂ nanopowder	6 m ² /g	0,077 cm ³ /g	4 nm
TiO ₂ rutil	5 m ² /g	0,006 cm ³ /g	2 nm
TiO ₂ anatase	8 m ² /g	0,011 cm ³ /g	4 nm
MgO leicht	82 m ² /g	0,194 cm ³ /g	5 nm
MgO schwer	74 m ² /g	0,194 cm ³ /g	12 nm

Eine oxidative Behandlung hat starken Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften des Trägers. Ziel ist es, zusätzliche Oberflächensauerstoffgruppen zu erzeugen, die für den Goldprecursor als Anker-moleküle fungieren können. Dadurch wird die Immobilisierung des Goldes auf dem Trägermaterial verbessert. Während dieser Behandlung wird das Kohlenstoffmaterial entweder bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen in Salpetersäure oxidiert. Wie in der Tabelle 4.2 zu sehen, verringert sich die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung und der Säurestärke. Bei einer vierstündigen Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure weist die BET-Oberfläche weniger als 50% des Ausgangswertes auf. In halbkonzentrierter HNO_3 verringert sich die Oberfläche um 46%. In 1 N Salpetersäure für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt wird eine Verringerung der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials um 42% erreicht. Wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt, sinkt der Ausgangswert der Oberfläche um 14% und bei der Behandlung bei Raumtemperatur verkleinert sich die Oberfläche um 4%. Es lässt sich eine Abhängigkeit der Auswirkungen auf die Oberfläche des Trägermaterials von der Oxidationsmittelkonzentration und der Einwirkzeit verzeichnen. Wird der Träger mit einem Oxidationsmittel höherer Konzentration bzw. über einen längeren Zeitraum behandelt, verringert sich die BET-Oberfläche und das Porenvolumen mehr, als bei niedrigerer Konzentration und kürzerer Einwirkzeit. Es ist an dieser Stelle zu vermuten, dass bei einer Beladung mit Gold bei Trägermaterialien mit größerem Porenvolumen die Goldcluster wahrscheinlich zu einem großen Teil in den Poren vorliegen. Bei einem kleinen Porenvolumen und einer kleinen spezifischen Oberfläche befinden sich die Goldpartikel eher auf der Oberfläche des Trägermaterials.

Tabelle 4.2: Auswirkung der Behandlung mit Salpetersäure auf die strukturellen Eigenschaften der Trägermaterialien.

Konz.	Zeit	Dichte	spez. Oberfläche	spez. Porenvolumen	Porenweite
1 N	3 h	2,24 cm ³ /g	1200 m ² /g	1,499 cm ³ /g	5 nm
1 N	24 h	2,24 cm ³ /g	800 m ² /g	0,887 cm ³ /g	1 nm
1 N	24 h RT	2,24 cm ³ /g	1300 m ² /g	1,719 cm ³ /g	5 nm
hk	4 h	2,19 cm ³ /g	740 m ² /g	0,792 cm ³ /g	5 nm
hk	24 h RT	2,19 cm ³ /g	720 m ² /g	0,685 cm ³ /g	1 nm
konz.	4 h	2,19 cm ³ /g	615 m ² /g	0,285 cm ³ /g	6 nm

4.1.1 Zeta-Potential Messungen

Der Einfluss der oxidativen Behandlung auf die Oberfläche des Kohlenstoffmaterials (EC) kann über Zeta-Potential-Bestimmungen nachgewiesen werden. Dafür wurde eine wässrige Suspension des zu vermessenden Materials hergestellt. Das Zeta-Potential wurde zeitabhängig über einen Bereich von 20 Minuten gemessen. Dabei ergeben sich die in Abbildung 4.1 gezeigten Verläufe.

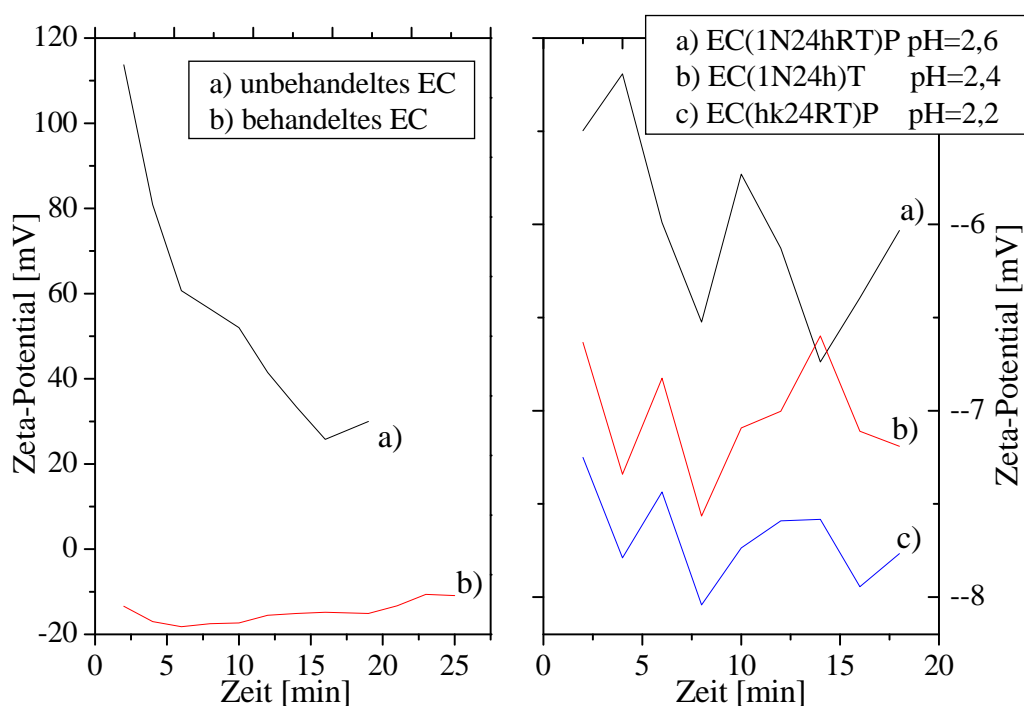


Abbildung 4.1: Zeta-Potential von unbehandeltem Kohlenstoffmaterial und behandeltem Kohlenstoffmaterial sowie das Zetapotential von EC(1N24hRT)P, EC(1N24h)T und EC(hk24RT)P im Vergleich.

Unbehandeltes EC bildet in 10%tiger wässriger Suspension schon nach kurzer Zeit Agglomerate [28] und ist somit für die Messung nur noch bedingt geeignet. Aufgrund der Agglomeration stellt sich kein stabiler Wert für das Zeta-Potential ein. Es ist zu erkennen, dass das Potential bei $\text{pH} = 11$ ausgehend von einem stark positiven Wert von 114 mV abfällt und sich bei einem Wert von 30 mV einpegelt. Die genauen Beträge der Messung können durch die Agglomeration nicht bestimmt werden. Es lässt sich nur feststellen, dass unbehandeltes EC ein positives Potential aufweist.

Oxidativ behandeltes EC lässt sich in Wasser gut suspendieren und ist somit für die Bestimmung des Zeta-Potentials geeignet [28]. Über 4 Stunden mit halbkonzentrierter HNO_3 behandeltes EC zeigt bei $\text{pH} = 1$ ein Zeta-Potential von -16 mV. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Zeta-Potential von -20 mV für Graphenoxid, das Li et al. erhalten haben [28].

Die Bildung von Oberflächensauerstoffgruppen durch die oxidative Behandlung bewirkt eine starke Änderung der Oberflächenladung des Kohlenstoffmaterials. Die durch die Behandlung zusätzlich entstehenden COOH- sowie phenolischen OH-Gruppen geben in wässriger Suspension H^+ -Ionen in die Lösung ab und bewirken somit eine negative Oberflächenladung. Weiterhin können an anderen aktiven Oberflächengruppen H^+ oder OH^- adsorbiert werden. Dadurch bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht auf der Oberfläche aus. Je mehr Oberflächensauerstoffgruppen sich gebildet haben, desto negativer ist die Ladung der gesamten Kohlenstoffoberfläche. Dies zeigt sich auch bei der Messung des Zeta-Potentials von 1%tigen Kohlenstoffmaterialiensuspensionen, welche unterschiedlich lange und mit unterschiedlich konzentrierter HNO_3 behandelt wurden. Der pH-Wert liegt bei 2,2-2,6. Es zeigt sich eine Abhängigkeit des Zeta-Potentials von der Behandlungsdauer und der Konzentration des Oxidationsmittels. Die Werte sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Tabelle 4.3: Gemittelte Zeta-Potentiale der Kohlenstoffmaterialien.

Kohlenstoffmaterial	Zeta-Potential	pH-Wert
unbehandelt	positiv (+55 mV) ⁽¹⁾	11,3
halbkonz. HNO_3 4h	negativ (-16 mV) ⁽¹⁾	1,2
halbkonz. HNO_3 24h RT	negativ (-768 mV) ⁽²⁾	2,2
1 N HNO_3 24h	negativ (-703 mV) ⁽²⁾	2,4
1 N HNO_3 24h RT	negativ (-603 mV) ⁽²⁾	2,6

⁽¹⁾: 10 Gew.-%-ige Suspension (350 g), Partikelgröße 40 μm

⁽²⁾: 1 Gew.-%-ige Suspension (300 g), Partikelgröße 224 μm

Der Vergleich der unter der Bedingung⁽²⁾ gemessenen Zeta-Potentiale der behandelten Kohlenstoffträgermaterialien zeigt, dass eine höhere Konzentration der eingesetzten HNO_3 und höhere Temperaturen während der Einwirkung die oxidativen Vorgänge an der Oberfläche begünstigen und daraus ein negativeres Zeta-Potential resultiert (vgl. halbkonz. HNO_3 , 24 h, Raumtemperatur -768 mV und 1 N HNO_3 , 24 h, Raumtemperatur -603 mV). Dieser Trend kann auch anhand des pH-Wertes der Suspension (siehe Tabelle 4.3) nachvollzogen werden. Es gilt, dass mit zunehmenden Gehalt an Oberflächensauerstoffgruppen, der sich durch eine stärkere Behandlung ergibt, die Acidität zunimmt und somit der pH-Wert fällt (vgl. halbkonz. HNO_3 , 24 h, Raumtemperatur pH = 2,2 und 1 N HNO_3 , 24 h, Raumtemperatur pH = 2,6). Bei allen fünf Messungen sind allerdings die Beträge des Zeta-Potentials kritisch zu hinterfragen. Eine exakte Messung ist durch die Agglomeration der Teilchen beeinträchtigt, deren Reduzierung, im Gegensatz zu repräsentativen Zeta-Potential-Messungen, zudem eine niedrige Feststoffkonzentration in der Suspension nötig macht. Es lässt sich ein Trend hin zu höheren Oberflächensauerstoffgehalten durch die oxidative Behandlung mit HNO_3 erkennen, der in folgenden Kapiteln zur Elementarbestimmung und XPS-Messungen noch bestätigt werden wird.

4.1.2 Physisorptionsmessungen

Von allen präparierten Katalysatoren wurden Stickstoffadsorptions- und -desorptionsisothermen aufgenommen, um die BET-Oberfläche sowie die Porenweitenverteilung zu bestimmen. Damit kann die Auswirkung der Präparation sowie der oxidativen Behandlung auf die strukturellen Eigenschaften der Trägermaterialien untersucht werden. Die Bestimmung der Oberfläche erfolgte über die BET-Methode. Die Bestimmung der Porenweitenverteilung erfolgte nach der Dichte-Funktional-Theorie (DFT). Abbildung 4.2 zeigt die Stickstoffadsorptions- und -desorptionsisothermen sowie die Porenweitenverteilung zweier auf Kohlenstoff geträgerter Goldkatalysatoren. Die Beladung mit Gold erfolgte bei EC-T auf unbehandeltem Kohlenstoffmaterial und bei EC(hk4h)T auf mit halbkonzentrierter Salpetersäure oxidativ vorbehandeltem Kohlenstoffträger. In Tabelle 4.4 sind die strukturellen Eigenschaften zusammengefasst.

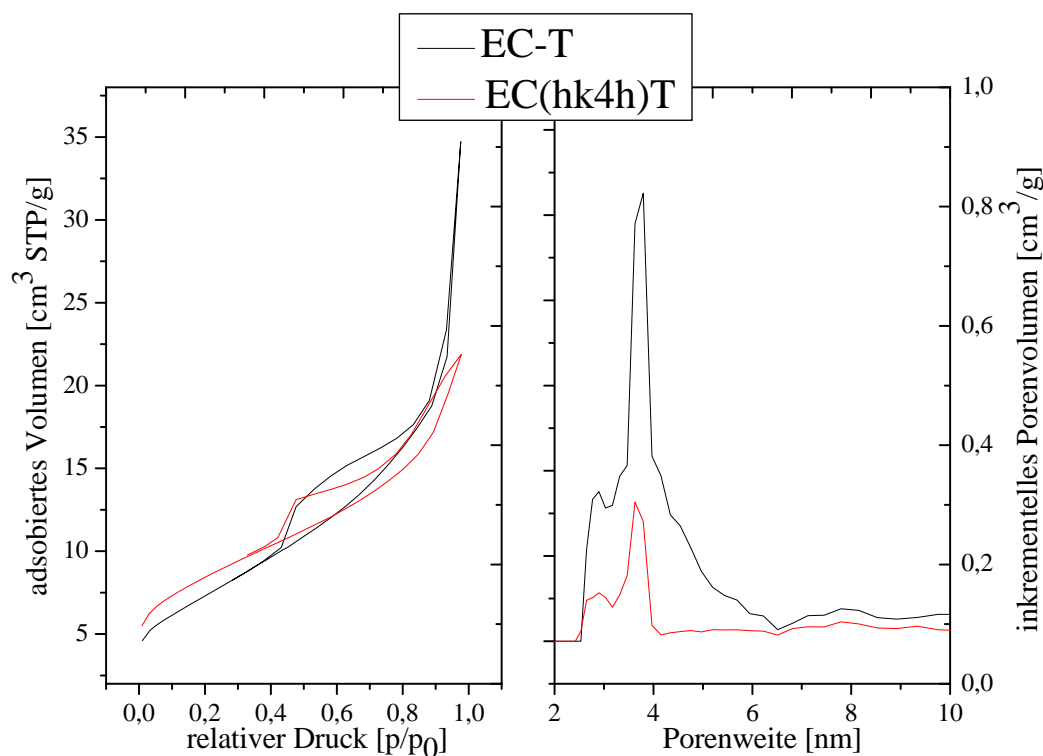


Abbildung 4.2: Stickstoffadsorptions- und -desorptionsisothermen bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie die Porenweitenverteilung nach DFT von EC-T und EC(hk4h)T.

Tabelle 4.4: Vergleich der strukturellen Eigenschaften der Katalysatoren EC-T und EC(hk4h).

Bezeichnung	spez. Oberfläche	spez. Porenvolumen	Porenweite
EC-T	1322 m ² /g	2,2 cm ³ /g	3,8 nm
EC(hk4h)	645 m ² /g	0,7 cm ³ /g	3,5 nm

Die Isothermen für das Kohlenstoffträgermaterial lassen sich nach IUPAC dem Typ IV für mesoporöse Materialien zuordnen. Wie in der Abbildung 4.2 zu sehen ist, hat die Behandlung über 4 Stunden mit halbkonzentrierter HNO₃ einen Einfluss auf den Verlauf der Adsorptions- und -desorptionsisotherme sowie auf das Porenvolumen. Das Gesamtporenvolumen liegt mit 0,66 cm³/g unter dem Porenvolumen des Ausgangsmaterials (2,0 cm³/g). Die BET-Oberfläche verringert sich durch die oxidative Vorbehandlung mit Salpetersäure von 1400 m²/g auf 645 m²/g. Eine einfache Beladung über das Imprägnierungsverfahren hat einen wesentlich geringeren Einfluss auf die textuellen Eigenschaften. Die oxidativen Vorgänge verringern die frei zugängliche Oberfläche der Kohlenstoffpartikel. Dies gilt für alle vorbehandelte Kohlenstoffträgermaterialien, wobei halbkonzentrierte und konzentrierte HNO₃ die Oberfläche, verglichen mit der Behandlung mit 1 N Salpetersäure, stark verändern. Das Porenvolumen und die Porenweite werden über die DFT-Methode aus der Adsorptionskurve errechnet. Es wird eine Porenweitenverteilung erhalten. Der Katalysator EC-T verfügt über ein Porenvolumen von 2,2 cm³/g und eine mittlere Porenweite von 3,8 nm, EC(hk4h)P über 0,65 cm³/g und 3,6 nm. EC(hk4h)T zeigt im Gegensatz zu EC-T eine deutlich schärfere Porengrößenverteilung um das Maximum bei 3,6 nm und ein kleineres Porenvolumen. Daraus lässt sich schließen, dass aus der oxidativen Behandlung eine gleichmäßigere Porenverteilung resultiert, aber die Zahl der Poren, indirekt ausgedrückt durch das Porenvolumen, proportional zur Oberfläche um ca. 30% abnimmt. Die Verringerung des Porenvolumens ist bei allen behandelten Kohlenstoffträgermaterialien festzustellen. Die Unterschiede der mittleren Porenweiten aller unbehandelten und behandelten Kohlenstoffträger liegen im Bereich der Messungenauigkeit und können somit als unabhängig von der Vorbehandlung und der Präparationsmethode der Katalysatoren angesehen werden.

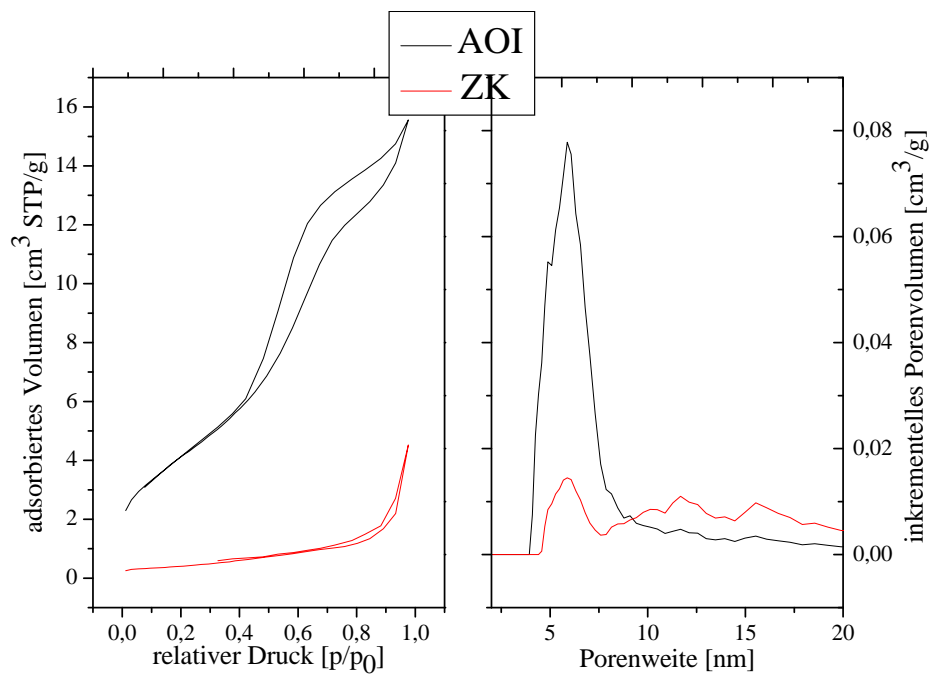


Abbildung 4.3: Stickstoffadsorptions- und -desorptionsisothermen bei -196 °C sowie die Porenweitenverteilung nach DFT von AOI und ZK.

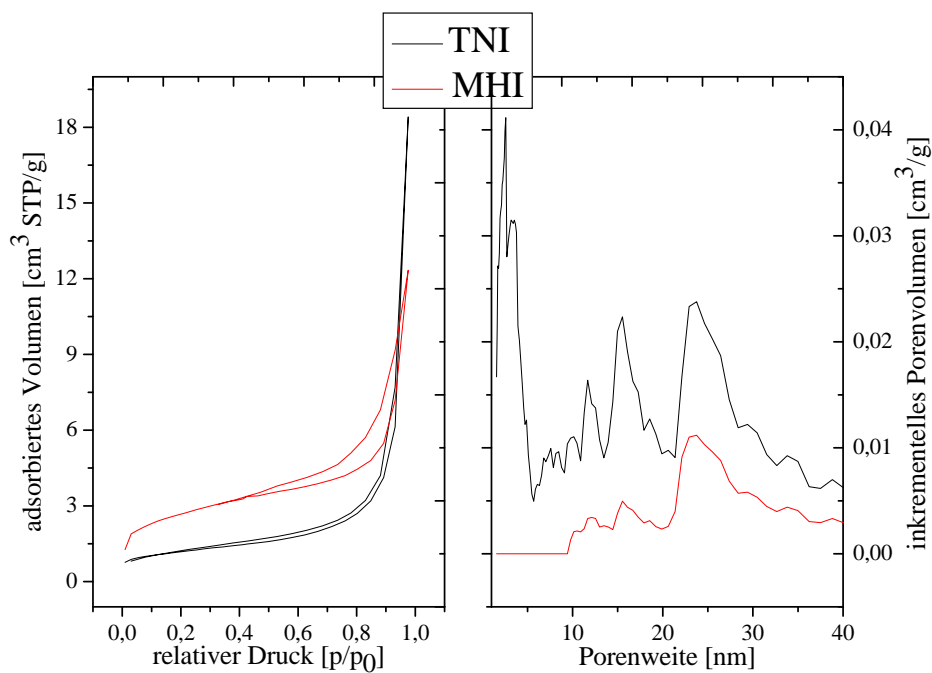


Abbildung 4.4: Stickstoffadsorptions- und -desorptionsisothermen bei -196 °C sowie die Porenweitenverteilung nach DFT von TNI und MHI.

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die Adsorptions- und -desorptionsisothermen sowie die Porenweitenverteilung der auf oxidischen Materialien geträgerten Goldkatalysatoren. Im

Vergleich zeigt sich, dass Kohlenstoff mit bis zu 1400 m²/g den höchsten Wert für die BET-Oberflächen aufweist, Titanoxid mit 3,1 m²/g und 9,2 m²/g die kleinsten (siehe Tabelle 4.5). Allgemein gilt, dass die Oberfläche gleicher Trägermaterialien unabhängig vom Imprägnierungsverfahren mit Gold in der gleichen Größenordnung liegt. Bei allen Trägermaterialien verhält sich das Porenvolumen proportional zur Größe der Oberfläche. Vollkommen unabhängig von der möglichen Vorbehandlung und der Präparationsmethode des Katalysators zeigt sich dagegen die mittlere Porenweite. Diese kann für jedes Trägermaterial als spezifisch angenommen werden, wobei die auf Eisenoxid geträgerten Goldkatalysatoren mit 9,1 nm bis 10,5 nm die größte, Kohlenstoffkatalysatoren mit 3,5 nm bis 3,8 nm neben TOI (3,5 nm) und MHI (2,6 nm) die kleinste Porenweite aufweisen. Bei allen Trägern handelt es sich somit um mesoporöse Materialien, die sich definitionsgemäß durch Porenweiten zwischen 2 nm und 50 nm auszeichnen.

Tabelle 4.5: Überblick über die strukturellen Eigenschaften der Goldkatalysatoren auf Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zink-Kupferoxid und Titandioxid.

Bezeichnung	spez. Oberfläche	spez. Porenvolumen	Porenweite
AOI	164 m ² /g	0,25 cm ³ /g	5,9 nm
MHI	293 m ² /g	0,56 cm ³ /g	2,6 nm
ZK	69 m ² /g	0,2 cm ³ /g	4,0 nm
TOI	9 m ² /g	0,015 cm ³ /g	3,5 nm
FOI	7 m ² /g	0,017 cm ³ /g	9 nm

4.1.3 Ermittlung des Goldgehaltes mittels ICP-OES

Der Goldgehalt aller präparierten Katalysatoren wurde mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) bestimmt. Dabei wurden die Proben mit Königswasser behandelt, um die aktive Komponente vom Träger zu lösen. Ein Unterschied zwischen theoretischer Beladung von einem Prozent und der tatsächlichen Goldbeladung kann auf eine nicht quantitative Immobilisierung des Goldes auf dem Trägermaterial zurückgeführt werden. Es zeigt sich, dass die Immobilisierung des Goldprecursors stark vom Trägermaterial sowie der Präparationsmethode abhängt (siehe Abbildung 4.5).

Für auf Kohlenstoff geträgerte Au-Katalysatoren wurden Goldgehalte gefunden, die weit unter den theoretischen Werten liegen. Dies lässt vermuten, dass das Gold entweder nicht vollständig auf dem Träger abgeschieden wird oder sich bei der Vorbereitung für die Vermessung mittels ICP-OES mit Königswasser schlecht vom Träger lösen lässt. Verursacht wird das durch den strukturellen und chemischen Aufbau der Kohlenstoffoberfläche, der zudem meist auch Auswirkungen auf die Verteilung der Goldpartikel und deren Wechselwirkung mit dem Trägermaterial zeigt [48]. Deshalb wurden Untersuchungen mittels Elementaranalyse

durchgeführt, was zu guten Resultaten führt (siehe Tabelle 4.6). Im direkten Vergleich der Präparationen zeigen Katalysatoren der THPC-Methode (EC-T: 0,83% nach AV 3.7 mit THPC als Reduktionsmittel) gegenüber denen der PVA-Methode (EC-P: 0,82%, nach AV 3.8 mit PVA als Stabilisator und NaBH₄ als Reduktionsmittel) einen geringfügig höheren Goldgehalt. Eine Steigerung des Au-Anteils ist durch die Vorbehandlungen des Trägermaterials durchaus zu erreichen (EC-P 0,82% und EC(hk4h)P 1,1%). Dabei gilt im Regelfall, dass eine stärkere oxidative Behandlung einen höheren prozentualen Anteil an Gold zur Folge hat. Begründet werden kann dieser Trend durch die vermehrte Ausbildung von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche, wodurch das oxophile Edelmetall Gold besser an den Träger gebunden werden kann [27].

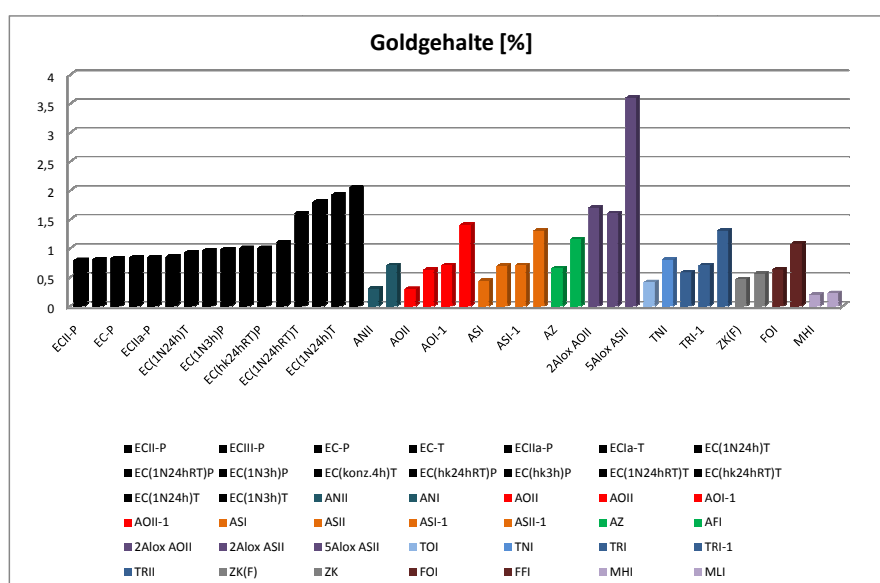


Abbildung 4.5: Mittels ICP und Elementaranalyse ermittelte Goldgehalte der präparierten Goldkatalysatoren auf Kohlenstoff, Aluminiumoxid, Titandioxid, Eisenoxid, Zink-Kupferoxid, Zink-Aluminiumoxid und Magnesiumoxid im Überblick.

Aus der graphischen Auftragung (siehe Abbildung 4.5) des Goldgehaltes ist ersichtlich, dass sich Katalysatoren auf Al₂O₃ (AV 3.6 und AV 3.10), ZnO/CuO und Fe₂O₃ durch Werte von 0,56% bis 0,69% und Magnesiumoxidkatalysatoren (0,19% - 0,22%) durch viel geringere Werte auszeichnen. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich zwischen den drei Arbeitsvorschriften für Al₂O₃-Katalysatoren, wobei sich für die Vorschrift AV 3.5 eine weit geringere Effektivität bei der Goldbeladung gegenüber den anderen ergibt. Dies wird durch Arbeiten von BERNDT et al. bestätigt [27]. Auch die Wahl verschiedener Modifikationen von Trägermaterialien hat

einen Einfluss. So ist der Au-Anteil bei schwach saurem Al_2O_3 (ASI und ASII) um bis zu 50% höher als bei saurem Al_2O_3 (AOI und AOII), bei rutil TiO_2 (TRI) um 40% höher als bei anatase TiO_2 (TOI). Für Magnesiumoxid lässt sich kein Unterschied für schweres bzw. leichtes Material nachweisen. Eine Immobilisierung des Goldes auf Magnesiumoxid ist anscheinend nach der verwendeten Methode nicht möglich.

Vergleiche mit in der Literatur angegebenen Werten zeigen, dass die experimentell ermittelten Werte für TiO_2 - (bis zu 0,88% [55]) geringer ausfallen, die für Al_2O_3 -Katalysatoren (0,60% - 0,87% [57]) und Kohlenstoffkatalysatoren (0,42% - 0,70% [48]) in vergleichbaren Bereichen liegen. Die Ergebnisse der Untersuchung des Goldgehaltes sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Auf den verschiedenen Trägermaterialien bestimmte Goldanteile in Prozent.

Katalysator	Goldanteil [%]	Katalysator	Goldanteil [%]
EC-T	0,83 ⁽²⁾	AOII	0,62 ⁽¹⁾
EC(1N24h)T	0,92 ⁽²⁾	ASII	0,69 ⁽¹⁾
EC(konz.4h)T	1,00 ⁽²⁾	2Alox AOII	1,70 ⁽²⁾
EC-P	0,82 ⁽²⁾	5Alox ASII	3,60 ⁽²⁾
EC(hk4h)P	1,10 ⁽²⁾	AZ(5:1)	0,65 ⁽¹⁾
EC(1N3h)P	0,98 ⁽²⁾	ZK(60,40)	0,56 ⁽¹⁾
2EC(1N24hRT)T	1,60 ⁽²⁾	TOI	0,41 ⁽¹⁾
2EC(hk24hRT)T	1,80 ⁽²⁾	TRI	0,58 ⁽¹⁾
2EC(1N3h)T	2,05 ⁽²⁾	ZKF	0,46 ⁽¹⁾
2EC(1N24h)T	1,92 ⁽²⁾	FOI	0,63 ⁽¹⁾
AOI	0,29 ⁽¹⁾	FFI	1,08 ⁽¹⁾
ASI	0,43 ⁽¹⁾	MHI	0,19 ⁽¹⁾
AFI	1,15 ⁽¹⁾	MLI	0,22 ⁽¹⁾

⁽¹⁾: Wert mittels ICP bestimmt

⁽²⁾: Goldgehalt durch Elementaranalyse bestimmt

Die Elementaranalysen wurden durchgeführt, um neben dem Anteil an Gold auch den Einfluss der oxidativen Vorbehandlung auf das Kohlenstoffmaterial zu untersuchen. Tabelle 4.7 zeigt die Zusammensetzung ausgewählter Katalysatoren. Bestimmt wurden die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff sowie Aluminium für die Katalysatoren auf Aluminiumoxidbasis. Der Sauerstoffanteil kann über Differenzbildung bestimmt werden. Aus Abbildung 4.6 wird deutlich, dass durch die oxidative Vorbehandlung zusätzliche Sauerstoffoberflächengruppen gebildet werden können. Je länger die Einwirkdauer des Oxidationsmittels bzw. je höher dessen Konzentration, desto größer ist der Anteil an Sauerstoff auf der Kohlenstoffoberfläche. Der Sauerstoffanteil des mit halbkonzentrierter HNO_3 behandelten Kohlenstoffmaterials ist um 35% höher als der des für 24 Stunden mit 1 N HNO_3 bei Raumtemperatur behandelten Trägermaterials. Durch die Erhöhung des Anteils an Oberflächensauerstoffgruppen kann der Goldprecursor besser an das Trägermaterial binden und der Goldanteil steigt im Vergleich von 1,6% auf 1,8%. Eine Behandlung über 24 h mit 1 N HNO_3 erreicht eine Sauerstofferhöhung von 23% gegenüber einer Behandlung über 3 Stunden.

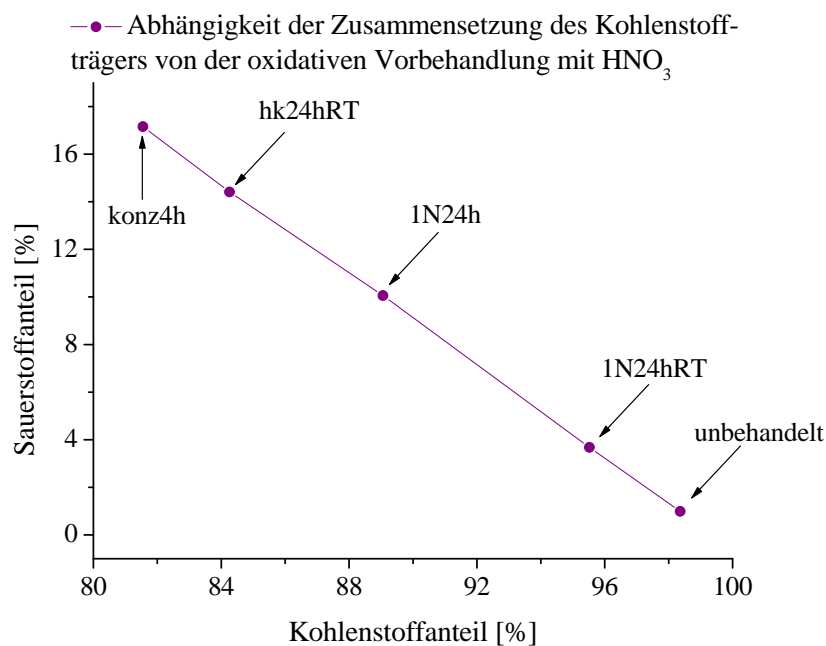


Abbildung 4.6: Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile des Kohlenstoffträgers in Abhängigkeit von der oxidativen Vorbehandlung mit Salpetersäure.

Tabelle 4.7: Elementzusammensetzung ausgewählter Goldkatalysatoren (mittels Elementaranalyse bestimmt).

Bezeichnung	Au	C	O	H	N	Al
EC	-	98,36	0,99	0,65	-	-
EC(1N24hRT)	-	95,52	3,68	0,52	0,28	-
EC(1N24h)	-	89,06	10,06	0,42	0,46	-
EC(hk24RT)	-	84,26	14,41	0,67	0,66	-
EC(konz4h)	-	81,55	17,16	0,70	0,59	-
2EC(1N24hRT)T	1,6	91,67	6,44	0,19	<0,1	-
2EC(hk24hRT)T	1,8	79,01	18,29	0,44	0,46	-
2EC(1N3h)T	2,3	88,50	8,18	0,68	0,34	-
2EC(1N24h)T	1,8	86,35	10,57	0,91	0,37	-
2AOII ^(a)	1,8	1,0	53,3	0,6	-	43,3
2ASII ^(a)	1,6	1,0	67,6	0,6	-	29,8
5ASII ^(a)	3,6	1,0	55,3	0,6	-	39,5
2AOII ^(b)	1,7	1,0	62,3	0,6	-	34,4
2ASII ^(b)	1,6	1,0	63,1	0,6	-	33,7
5ASII ^(b)	3,6	1,0	54,5	0,6	-	40,3

^(a) keine Stabilisierung mit Magnesiumcitrat

^(b) Stabilisierung mit Magnesiumcitrat laut Vorschrift

Bei der Immobilisierung von Gold auf dem Aluminiumträger kann für eine theoretische Beladung des Trägers von 2% eine reale Goldabscheidung aus der Lösung von 1,6-1,8% auf den Träger erfolgen. Bei der theoretischen Beladung mit 5% Gold bleibt ein Teil des Goldes in Lösung und wird nicht auf dem Trägermaterial abgeschieden. Daraus ergibt sich für die reale Beladung 3,6% für beide Präparationsmethoden.

4.1.4 TEM-Aufnahmen

Zur Bestimmung der mittleren Goldpartikelgröße, der Größenverteilung sowie der Goldkristallstruktur wurden für die meisten der Katalysatoren TEM-Untersuchungen durchgeführt. Dabei erscheint Gold aufgrund der im Vergleich zum Trägermaterial höheren Elektrodichte schwarz, wohingegen das Trägermaterial grau abgebildet wird (Ausnahme TiO_2). Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch für jedes der präparierten Katalysatorsysteme eine der TEM-Aufnahmen. Es ergeben sich für die unterschiedlichen Trägermaterialien verschiedene Kontraste sowie Goldpartikelgrößenverteilungen.

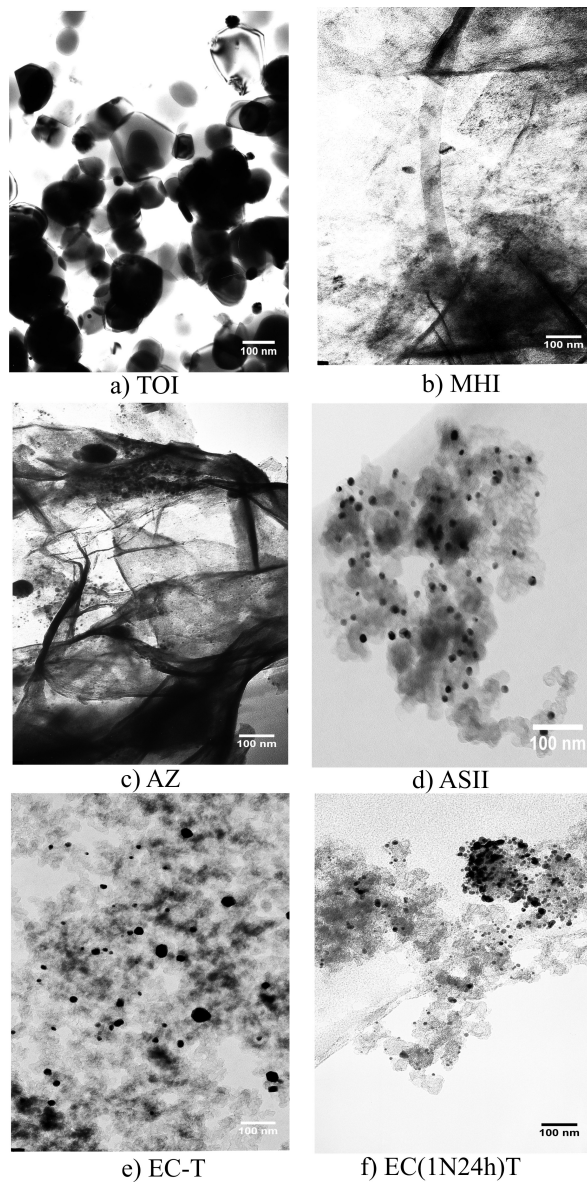


Abbildung 4.7: TEM-Aufnahmen von: a) TOI, b) MHI, c) AZ, d) ASII, e) EC-T und f) EC(1N24h)T

- a) TOI - Titandioxid besitzt eine kristalline Struktur, so dass aufgrund des Beugungsmusters von Titandioxid sich die Goldcluster wenig vom Trägermaterial abheben. Die Goldcluster liegen wenig dispers auf dem Trägermaterial vor und weisen eine mittlere Partikelgröße von 29 nm auf (Abbildung 4.9).
- b) MHI - Magnesiumoxid als Trägermaterial zeigt einen relativ schlechten Kontrast zu den Goldclustern. Zu erkennen ist hier die dreieckige Form der großen aufgetragenen Goldpartikel. Die mittlere Partikelgröße liegt bei 43 nm.
- c) AZ - Aluminium-Zinkoxid als Trägermaterial weist einen schwachen Kontrast zur aufgetragenen Edelmetallkomponente auf. Die TEM-Aufnahmen zeigen neben sehr vielen fein verteilten Goldpartikeln auch wenige große Metallcluster von 100 nm Ausdehnung. Die mittlere Goldpartikelgröße liegt bei 6 nm (die beiden großen Partikel außer Acht gelassen).
- d) ASII - Aluminiumoxid als Trägermaterial zeigt einen relativ guten Kontrast zu den aufgetragenen Goldpartikeln. Zu erkennen ist eine gute Dispersität, eine enge Partikelgrößenverteilung und sehr kleine Partikel von 5 nm im Mittel (siehe Abbildung 4.9).
- e) EC-T - Kohlenstoffträgermaterial lässt von allen gewählten Trägermaterialien den besten Kontrast zu den Goldpartikeln erkennen. Auf unbehandeltem Kohlenstoff zeigt sich eine wenig disperse, sehr weite Goldpartikelgrößenverteilung von einigen wenigen nm bis über 100 nm. Die mittlere Partikelgröße beträgt 28 nm.
- f) EC(1N24h)T - oxidativ behandeltes Kohlenstoffmaterial weist im Vergleich zu unbehandeltem Kohlenstoffträger kleinere Partikel in einer engeren Partikelgrößenverteilung auf. Die mittlere Metallpartikelgröße liegt bei 13 nm.

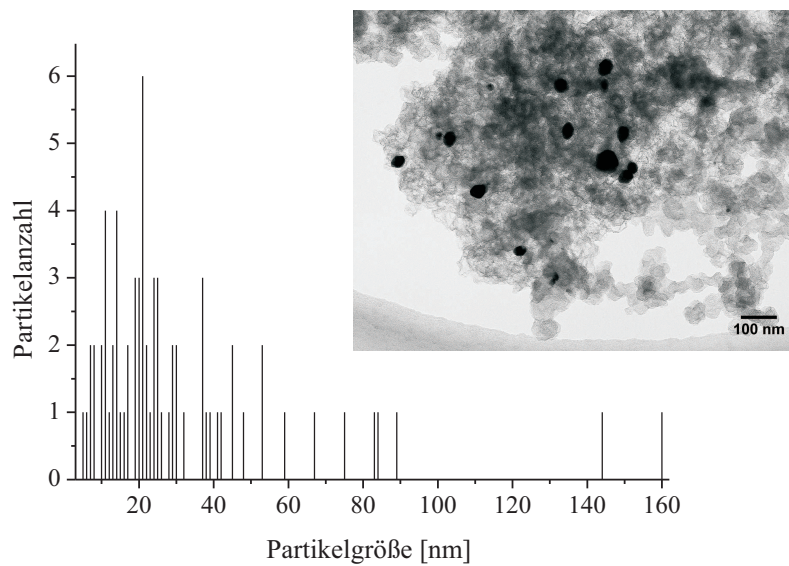


Abbildung 4.8: Partikelgrößenverteilung von Gold auf dem Kohlenstoffkatalysator EC-T.

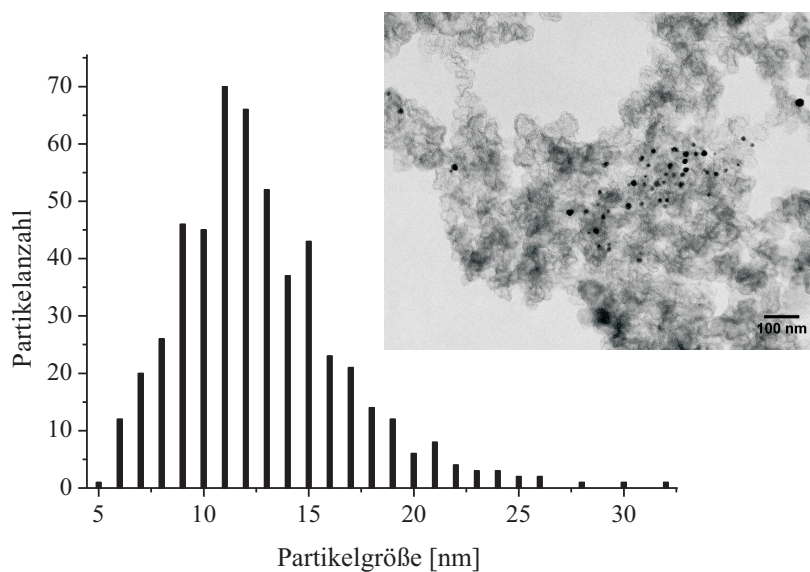


Abbildung 4.9: Partikelgrößenverteilung von Gold auf dem Kohlenstoffkatalysator EC(1N24h)T.

Die TEM-Aufnahme des Au-Kohlenstoffkatalysators EC-T zeigt, dass die Goldpartikel in ihrer Größe deutlich variieren, aber homogen über die Katalysatoroberfläche verteilt sind. Der Abbildung 4.8 kann die Partikelgrößenverteilung entnommen werden. Hieraus lässt sich erkennen, dass sich für EC-T die Au-Partikel größenmäßig im Bereich von wenigen Nanometern bis zu 160 nm mit einem Maximum bei etwa 20 nm bewegen. Der geträgerte Au-Kohlenstoffkatalysator EC(1N24h)T weist hingegen eine regelmäßige, gaußähnliche Verteilung der Goldpartikel zwischen 5 nm und 25 nm mit einem Maximum bei 11 nm auf. Aus dem Vergleich dieser beiden Proben lässt sich folgern, dass nach einer oxidativen Behandlung des Trägermaterials mit Salpetersäure eine größere Zahl von kleinen Goldpartikel (EC-T 68 und EC(1N,24h)T 530) in gleichmäßiger Größe (EC-T $27,6 \pm 2,3$ nm und EC(1N24h)T $12,6 \pm 0,2$ nm) vorliegen. Auf den repräsentativ betrachteten Ausschnitten sind auf vorbehandeltem Träger zehnmal mehr Partikel zu finden, die sich in ihrer Größe um 10 nm von denen auf dem unbehandeltem Kohlenstoffträgermaterial unterscheiden. Dies kann durch die Bildung neuer Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche erklärt werden, die den oxophilen Goldprecursor besser und somit bevorzugt gegenüber dem hydrophoberen Kohlenstoffträger immobilisieren. Bei der anschließenden Reduktion des Goldprecursors auf der Trägeroberfläche entstehen kleinere, gut dispergierte aktive Zentren, an denen schließlich die Katalyse stattfinden kann.

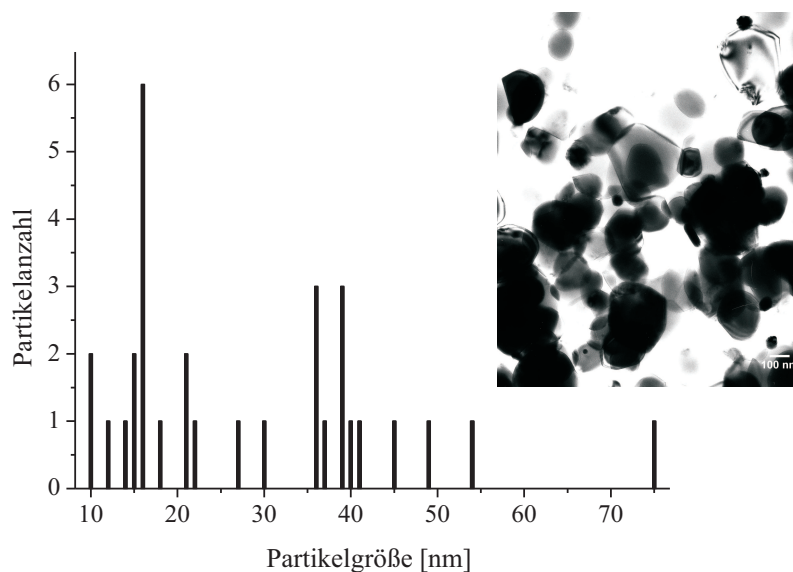


Abbildung 4.10: Partikelgrößenverteilung des Katalysators TOI.

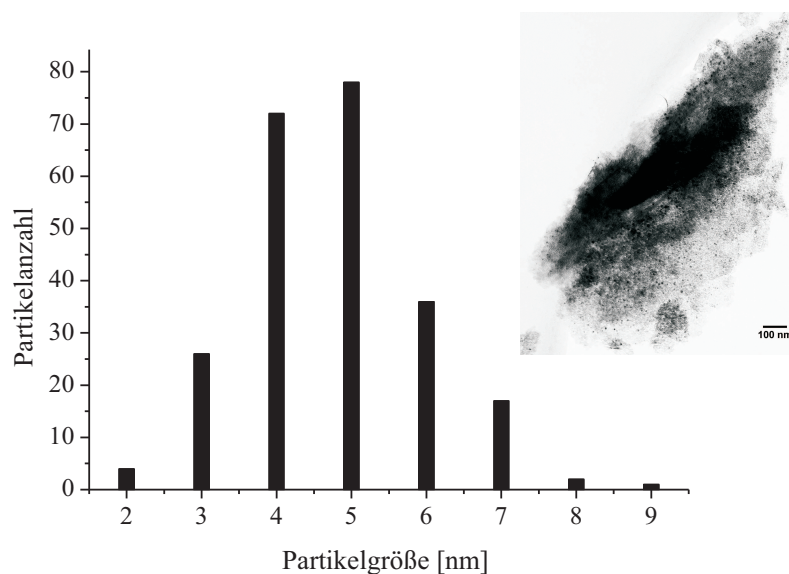


Abbildung 4.11: Partikelgrößenverteilung des Katalysators ASII.

Die Abbildung 4.11 zeigt, dass für ASII sehr kleine Au-Partikel mit $4,7 \pm 0,1$ nm, die zudem eine hohe Dispersität aufweisen, bestimmt werden können. Für TOI kann aufgrund des sehr schlechten Kontrastverhältnisses zwischen dem kristallinen Titanoxid und den Goldclustern die mittlere Partikelgröße nur schlecht ermittelt werden. Sie liegt bei $29,3 \pm 1,8$ nm.

Tabelle 4.8: Bestimmung der Goldpartikelgrößen.

Bezeichnung	Bereiche der Partikelgrößen	Partikelanzahl	gemittelte Partikelgröße
TOI	13,1-48,0 nm	61	$29,3 \pm 1,8$ nm
MHI	13,1-48,0 nm	53	$43,6 \pm 1,2$ nm
AZ	3,9-20,2 nm	302	$6,5 \pm 0,3$ nm
ASII	2,9-18,2 nm	237	$4,5 \pm 0,1$ nm
EC-T	6,6-37,2 nm	68	$27,6 \pm 2,3$ nm
EC(1N24h)T	5,6-17,9 nm	530	$12,6 \pm 0,2$ nm

Im Vergleich mit den anderen Trägermaterialien werden durch die nasse Imprägnierung auf Aluminiumoxid die kleinsten Edelmetallpartikel erhalten. Dies weist bereits auf eine sehr hohe katalytische Aktivität hin. Gefolgt wird reines Aluminiumoxid von Aluminium-Zink-Mischträgermaterial. Auch auf dem Mischoxid können kleine Goldcluster erhalten werden. Auf unbehandeltem Kohlenstoffmaterial entstehen große Goldcluster, die wenig dispers auf dem Trägermaterial vorliegen. Wird das Kohlenstoffmaterial oxidativ mittels Salpetersäure vorbehandelt, zeigt sich eine positive Auswirkung auf Metallpartikelgröße, Partikelgrößenverteilung und auch auf die Dispersität. In Abhängigkeit von der Konzentration des Oxidationsmittels und der Einwirkdauer entstehen sehr kleine Goldpartikel auf dem Kohlenstoffträger. Titandioxid weist, obwohl es in der Literatur anders beschrieben wurde, mit Abstand die größten Goldcluster auf; dies ist ein Hinweis darauf, dass keine hohe katalytische Aktivität zu erwarten ist.

Ein Vergleich der über die TEM-Aufnahmen ermittelten Größen der Au-Partikel mit Literaturangaben zeigt, dass die Goldpartikel auf Kohlenstoffträgern mit 12,6-27,6 nm (3-6 nm [48]) und bei Titandioxidkatalysatoren mit 29,3 nm (3-5 nm [60]) über denen der Literaturwerte liegen. Dies ist hauptsächlich auf die Verwendung unterschiedlicher Trägermaterialien bzgl. Modifikation und Zusammensetzung sowie auf die Präparationsmethode zurückzuführen. Der untersuchte Al_2O_3 -geträgerte Katalysator ASII (4,7 nm) weicht hingegen nur gering ab (2 nm [57]). Außerdem können in der Literatur für die anderen Trägermaterialien folgende Goldpartikelgrößen aus TEM-Aufnahmen gefunden werden: Al_2O_3 mit ZnO (im Verhältnis 5:1) als Promotor 3,8 nm [59] AZ(5:1) 9,4 nm); ZnO/CuO 2,5-6 nm [66] 7,8-8 nm); Fe_2O_3 2-4 nm [61] FFI 15,2 nm.

4.1.5 Untersuchungen mittels XRD

Neben den TEM-Aufnahmen wurden zur Bestimmung der Goldpartikelgröße von allen Katalysatoren XRD-Untersuchungen durchgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Pulverdiffraktogramme mit anschließender Bestimmung der Goldpartikelgrößen wird mit dem Programm X'Pert High Score durchgeführt. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung, geräte-spezifischer Daten und der Halbwertsbreite (FWHM) des Au-Signals lässt sich die Goldpartikelgröße errechnen.

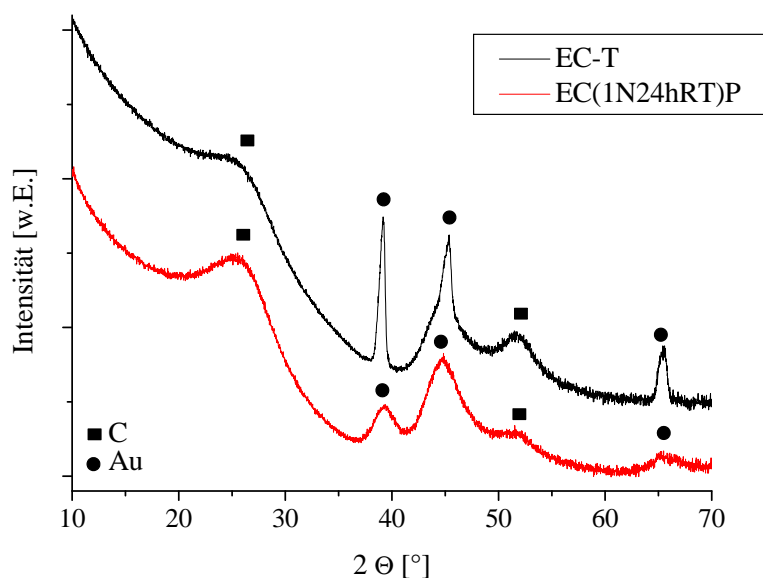


Abbildung 4.12: Röntgendiffraktogramme der Au-Kohlenstoffmaterialien EC-T und EC(1N24hRT)P von $2\theta = 10$ bis 70° .

Wie in Abbildung 4.12 dargestellt, sind für EC-T neben den Reflexen für Kohlenstoff bei $2\theta = 25,0^\circ$, $42,2^\circ$, $44,7^\circ$, $45,8^\circ$ und $66,0^\circ$, die durch das Katalysatorträgermaterial bedingt werden, deutlich die drei Reflexe für metallisches Gold bei $2\theta = 38,2^\circ$ (Au (111)), $44,4^\circ$ (Au (200)) und $64,5^\circ$ (Au (220)) zu erkennen. Diese Signale mit hoher Intensität, vor allem bei $44,4^\circ$ und $64,5^\circ$, lassen große Goldpartikel vermuten. EC(1N,24h)T zeigt die gleichen Au-Reflexe, allerdings abweichende Kohlenstoffsignale bei $2\theta = 21,6^\circ$, $23,8^\circ$, $26,3^\circ$, $28,5^\circ$, $42,4^\circ$, $43,9^\circ$, $44,1^\circ$ und $45,7^\circ$. Dies und der leicht unterschiedliche Verlauf im Diffraktogramm weisen zudem auf eine Veränderung des Kohlenstoffträgermaterials hin, verursacht durch die oxidative Vorbehandlung. Für die Bestimmung der Goldpartikelgröße wird für alle Proben ausschließlich der Reflex bei $38,2^\circ$ 2θ verwendet. Für EC(1N,24h)T ergeben sich Partikelgrößen von 9,5 nm. Hier zeigt sich, dass durch die oxidative Vorbehandlung des Trägermaterials neben der Erhöhung des Goldgehaltes eine Verkleinerung der Goldpartikelgrößen um etwa 50% (EC-T 18,4 nm und EC(1N,24h)T 9,5 nm) erreicht wird. Im Vergleich dazu

haben verschiedene Einwirkzeiten und Konzentrationen der Salpetersäure nur eine geringe Auswirkung (EC(konz,4h)T 8,9 nm und EC(1N,24h)T 9,5 nm). Beträchtliche Unterschiede ergeben sich allerdings wiederum zwischen den beiden Präparationsmethoden. Während die THPC-Methode einen leicht höheren Goldgehalt ergibt, führt die PVA-Methode zu deutlich kleineren Goldpartikeln bis zu 6 nm (EC-T 18,4 nm und EC-P 11,9 nm). Bei Untersuchungen von ÖNAL et al. zeigten Katalysatoren nach der THPC-Methode ebenfalls einen höheren Au-Anteil, aber auch kleinere Partikelgrößen [48]. Eine Abhängigkeit der experimentell ermittelten Partikelgrößen vom Au-Anteil ist bei allen Kohlenstoffkatalysatoren jedoch nicht ersichtlich.

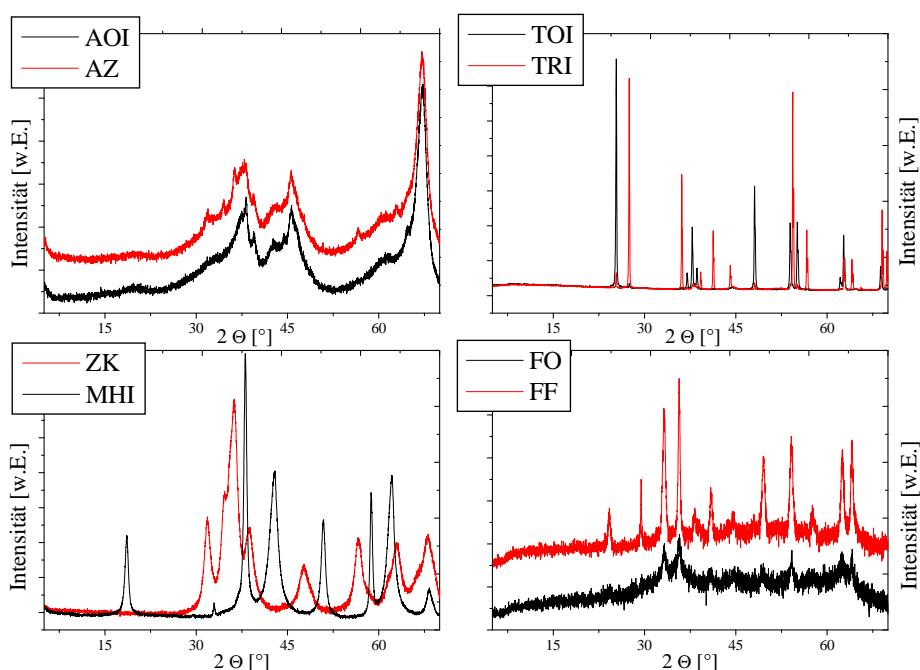


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramme ausgewählter Katalysatoren auf Aluminiumoxid, Titandioxid, Zink-Kupferoxid, Magnesiumoxid und Eisenoxid von $2\theta = 10$ bis 70° .

Bei der Bewertung der Partikelgrößen auf den anderen Trägermaterialien, wie in Abbildung 4.13 dargestellt, ist zu berücksichtigen, dass es in den XRD-Spektren zu Überlagerungen von Reflexen des Trägermaterials und des Goldes kommt. Dies ist besonders bei Al_2O_3 -, TiO_2 - (rutile) und ZnO/CuO -Katalysatoren zu sehen. Für auf Fe_2O_3 geträgerte Goldpartikel ist die Intensität des Au-Reflexes teilweise so gering, dass das Signal nur schwer vom Rauschen unterschieden werden kann und somit die Halbwertsbreitenbestimmung stark verfälscht wird. Werden die auf Al_2O_3 -geträgerten Katalysatoren untereinander verglichen, kann festgestellt werden, wie die Goldpartikelgröße sowohl von der Modifikation des Trägermaterials als auch von der Präparationsmethode beeinflusst wird. Katalysatoren, deren Träger aus schwach

saurem Aluminiumoxid (AS) besteht, zeigen eine Verkleinerung der Au-Partikel bis zu 30% (vgl. AOI 27,9 nm und ASI 18,7 nm); Katalysatoren, die nach AV 3.6 oder unter Verwendung von ZnO als Promotor hergestellt wurden, zeigen eine Verkleinerung von mehr als 60% (vgl. ASI 18,7 nm und ASII 6,0 nm bzw. AOI 27,9 nm und AZ(5:1) 9,4 nm). Bei Einhaltung vergleichbarer Bedingungen ist aus dem Abgleich mit den ICP-Daten zu erkennen, dass mit höherem Goldgehalt auch die Partikelgrößen abnehmen (vgl. AOI 27,9 nm und AFI 22,2 nm). Eine Ausnahme bildet ZK(60,40) / ZKF, wobei dies durch die Präparation über die Ausfällungsmethode entstehende abweichende Zusammensetzung von ZnO:CuO bedingt sein kann. Bei den MgO-Katalysatoren weist MHI (27,5 nm) trotz deutlich größerer BET-Oberfläche und somit einer höheren Anzahl an möglichen Adsorptionsplätzen gegenüber MLI (18,0 nm) die größeren Goldpartikel auf. Ein genereller Zusammenhang zwischen den Ergebnissen aus der Physisorption und der Größe der Au-Partikel ist aber aufgrund der nur bedingten Vergleichbarkeit durch Änderungen des Imprägnierverfahrens oder der Vorbehandlungen nicht zu erkennen.

• Einfluss des Kalzinierens auf die Goldpartikelgröße

Um nach der Imprägnierung des Trägermaterials mit dem Goldprecursor die auf der Oberfläche aktive Spezies zu erhalten, werden die Katalysatorvorläufer einem Kalzinierungsprozess unterzogen. Die Größe der erhaltenen Metallpartikel ist abhängig von der Aufheizrate, der Endtemperatur, der Reduktionszeit und der Wasserstoffkonzentration. Wird mit reduzierenden Gasen bei zu hoher Temperatur gearbeitet, dann läuft die Reduktion mit zu hoher Geschwindigkeit und großer Wärmeentwicklung ab, was zum Sintern des Metalls oder zu einer inhomogenen Verteilung auf der Trägeroberfläche führen kann. Mit Hilfe der XRD-Aufnahmen können durch die Kalzinierung entstehende Unterschiede in den Partikelgrößen aufgezeigt werden.

Die in Abbildung 4.14 gezeigte Röntgenbeugungsanalyse verdeutlicht den Einfluss des Kalzinierungsablaufs auf die Goldpartikelgrößen der kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren.

Bei der Kalzinierung der auf Kohlenstoff geträgerten Katalysatoren wurden zwei verschiedene Kalzinierungsabläufe realisiert. Zum einen erfolgte die dreistündige Kalzinierung bei 350 °C im Heliumstrom ohne zwischenzeitliches Abkühlen der Probe und zum anderen erfolgte das Kalzinieren mit zwischenzeitlichem Abkühlen. Wird im sofortigen Anschluss an den Heliumstrom bei 350 °C auf Wasserstoff umgestellt, werden Partikelgrößen von 9 nm erhalten. Wird eine Abkühlphase zwischen den verschiedenen Gasströmen eingehalten, wird für die Goldpartikel eine Größenordnung von 6 nm erreicht.

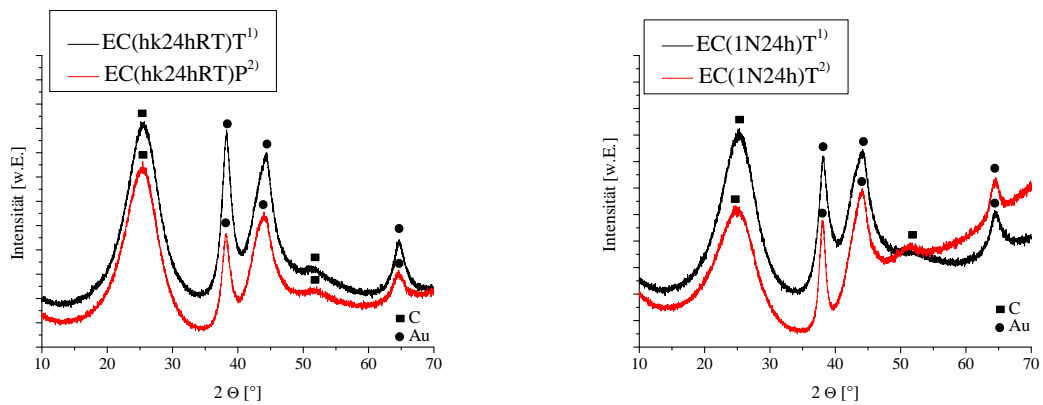


Abbildung 4.14: Einfluss des Kalzinierungsablaufs auf die Goldpartikelgröße von geträgerten Kohlenstoffkatalysatoren.

(1): über 3 h bei 350°C (Heizrate 2°C/min) in einem Heliumgasstrom ohne zwischenzeitlichem Abkühlen in einem Wasserstoffstrom kalziniert.

(2): über 3 h bei 350°C (Heizrate 2°C/min) in einem Heliumgasstrom und nach zwischenzeitlichem Abkühlen in einem Wasserstoffstrom kalziniert.

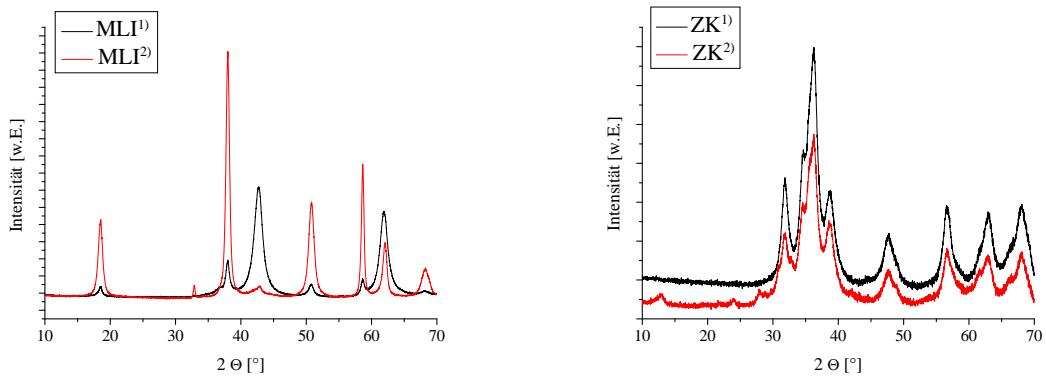


Abbildung 4.15: Einfluss des Kalzinierungsablaufs auf die Struktur der Magnesium- und Zink-Kupferoxid geträgerten Goldkatalysatoren.

(1): einmaliges Kalzinieren

(2): zweimaliges Kalzinieren

Bei der Kalzinierung der auf Magnesiumoxid und Zink-Kupferoxid geträgerten Katalysatoren wurden ebenfalls zwei verschiedene Kalzinierungsabläufe gewählt. Der Kalzinierungsprozess wurde einmal oder zweimal durchgeführt. Die in Abbildung 4.15 gezeigten XRD-Spektren verdeutlichen den Einfluss des zweimaligen Kalzinierens auf die Struktur der Katalysatoren. Für den auf leichtem Magnesiumoxid geträgerten Katalysator zeigt sich eine Änderung der Reflexe bei $2\Theta = 18,5, 37,9, 42,8, 50,7, 58,5, 61,8$ und $68,1^\circ$ hinsichtlich ihrer Intensität. Auch für Zink-Kupferkatalysatoren lässt sich eine durch die Kalzinierung hervorgerufene

Veränderung der amorphen Struktur des Trägers nachweisen. Die Größen der Goldpartikel lassen sich aufgrund der Überlagerung durch den Träger über die Röntgenbeugungsanalyse jedoch nicht bestimmen. Aus TEM-Bildern lassen sich allerdings für den einfach oder den zweifach kalzinierten Katalysator keine Unterschiede der Goldpartikelgrößen feststellen. Die mittlere Partikelgröße liegt, unabhängig von der Kalzinierung, für Magnesiumoxid als Träger bei 16 nm und für Zink-Kupferoxid als Trägermaterial bei 8 nm (siehe Kapitel 4.1.4). Aus Tabelle 4.9 wird ersichtlich, dass die Au-Katalysatoren geträgert auf schwach saurem Aluminiumoxid nach Vorschrift AV 3.6 (ASII), auf behandeltem Kohlenstoffträger nach der PVA-Methode (EC(1N,3h)P und EC(halbkonz,4h)P) sowie auf ZnO/CuO (ZK(60,40) und ZKF) die kleinsten Au-Partikel aufweisen. Katalysatoren auf MgO (MHI und MLI), auf Al₂O₃ nach Arbeitsvorschrift AV 3.5 (AOI, ASI und AFI) und auf unbehandeltem Kohlenstoff weisen hingegen die größten Goldpartikel auf. Zur Goldpartikelbestimmung mittels XRD konnten nur für TiO₂-Katalysatoren entsprechende Literaturwerte gefunden werden. Diese liegen allerdings mit bis zu 5 nm [60] deutlich unter den in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Werten.

Tabelle 4.9: Mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Goldpartikelgrößen aus XRD-Messungen.

Katalysator	Goldpartikelgröße [nm]	Katalysator	Goldpartikelgröße [nm]
EC-T	18,4	ASII	6,0
EC(1N24h)T	9,5	AZ(5:1)	9,4
EC(konz.4h)T	8,9	ZK(60,40)	8,0
EC-P	11,9	TOI	9,0
EC(hk24hRT)P	9,0	TRI	16,5
EC(1N3h)P	6,9	ZKF	7,8
AOI	27,9	FOI	2,1
ASI	18,7	FFI	15,2
AFI	22,2	MHI	27,5
AOII	9,5	MLI	18,0

Werden die Ergebnisse für die Partikelgrößen des Goldes, die über XRD-Messungen erhalten wurden, mit denen aus TEM-Aufnahmen bestimmten verglichen, kann ein Unterschied festgestellt werden. Die Abweichungen der über die Scherrer-Gleichung berechneten Goldpartikelgrößen zu den über TEM-Aufnahmen (Kapitel 4.1.4) bestimmten liegt in den Messmethoden begründet. Die Auswertung über TEM-Bilder findet nur auf einem sehr kleinen Ausschnitt der Trägeroberfläche statt, auf dem die Auszählung gemacht werden kann. Bei XRD-Aufnahmen ist es möglich eine mittlere Partikelgröße des gesamten untersuchten Probenmaterials zu erhalten. Weiterhin ist bei den meisten TEM-Aufnahmen, abgesehen vom Kohlenstoffmaterial, der Kontrast zwischen den Goldpartikel und dem Trägermaterial zu schlecht, um eine genaue Größenangabe machen zu können.

4.1.6 XPS-Messungen

Über Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie kann die Oberflächenzusammensetzung von Katalysatoren bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode vor allem für auf Kohlenstoff geträgerte Katalysatoren angewendet. Mit XPS lassen sich neben der chemischen Zusammensetzung auch funktionelle Gruppen wie Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen und Carboxylgruppen nachweisen. Dies wurde exemplarisch für einen oxidativ nicht vorbehandelten und für sechs vorbehandelte Goldkatalysatoren auf Kohlenstoffträgern durchgeführt, um den Einfluss der Vorbehandlung auf die Oberfläche zu zeigen. Dafür wurden jeweils die Übersichtsspektren sowie die Detailspektren für Kohlenstoff, Sauerstoff und, wenn möglich, für Gold aufgenommen. Weiterhin wurde exemplarisch einer der auf Aluminiumoxid geträgerten Katalysatoren untersucht. Es wurde das Übersichtsspektrum sowie das Detailspektrum für Aluminium aufgenommen. Die Daten wurden mit Hilfe des Programms „Igor Pro 6.02A“ ausgewertet. Dabei wurde eine Shirley-Untergrundsubtraktion durchgeführt und das jeweilige Signal mit Gauß-Lorentz-Kurven angepasst. Um einen Vergleich der verschiedenen vorbehandelten Materialien auf ihre Zusammensetzung hin zu ermöglichen, wurden die Intensitätsverhältnisse von Kohlenstoff zu Sauerstoff berechnet. Weiterhin wurden mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte die Oberflächenzusammensetzung in Atomprozent bestimmt.

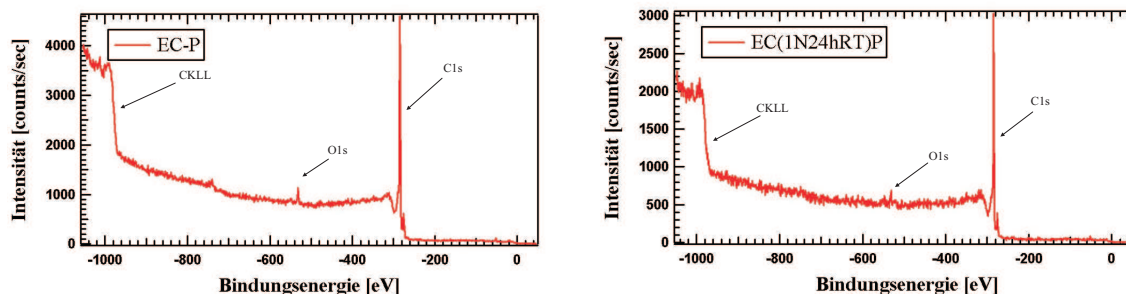


Abbildung 4.16: XPS-Übersichtsspektrum des auf unbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators EC-P und des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators EC(1N24hRT)P.

In der Abbildung 4.16 (links) ist das Übersichtsspektrum des geträgerten Goldkatalysators auf unbehandeltem Kohlenstoff EC-P sowie das Übersichtsspektrum des auf behandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators EC(1N24hRT)P (rechts) dargestellt. Die Spektren zeigen die C1s-Peaks, die O1s-Peaks sowie die Auger-Signale für Kohlenstoff. Weitere Bestandteile können dem Übersichtsspektrum nicht entnommen werden. Die Beladung mit Gold kann nicht erfasst werden. Aufgrund der sehr hohen Oberfläche von $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, des großen Porenvolumens von $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ sowie einer mittleren Porenweite von 5 nm liegen die

Goldcluster wahrscheinlich in den Kohlenstoffporen vor und können durch die Oberflächenanalysemethode XPS nicht gezeigt werden.

Im Vergleich zu unbehandeltem Kohlenstoff bewirkt die Vorbehandlung über 24 Stunden bei Raumtemperatur mit 1 N Salpetersäure nur eine geringfügige Erniedrigung des Anteils an graphitischem Kohlenstoff und eine geringe Erhöhung des Sauerstoffanteils auf der Oberfläche. Dies kann durch das Kohlenstoff zu Sauerstoffverhältnis bestätigt werden. Untersuchungen über Elementaranalysen haben gezeigt, dass in unbehandeltem Kohlenstoffmaterial rund 1% Sauerstoff vorhanden sind, während nach der Behandlung bei Raumtemperatur 6% Sauerstoff nachzuweisen waren (siehe Kapitel 4.1.3).

Im Folgenden sind weitere Übersichtsspektren untersuchter Katalysatoren (siehe Abbildung 4.17 und 4.18) gezeigt.

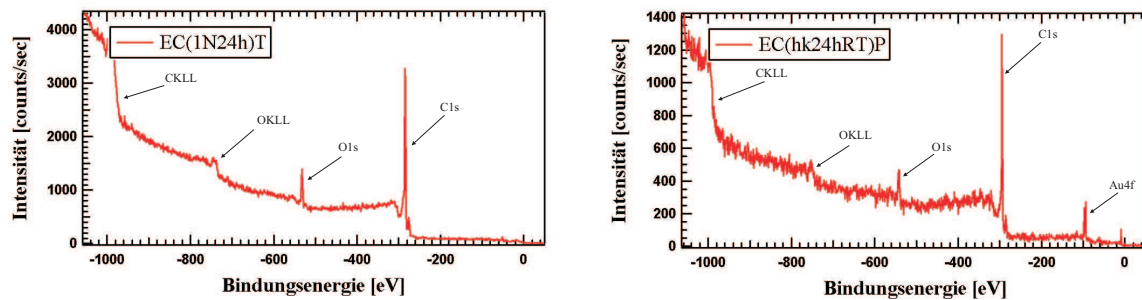


Abbildung 4.17: XPS-Übersichtsspektren der auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysatoren EC(1N24h)T und EC(hk24hRT)P.

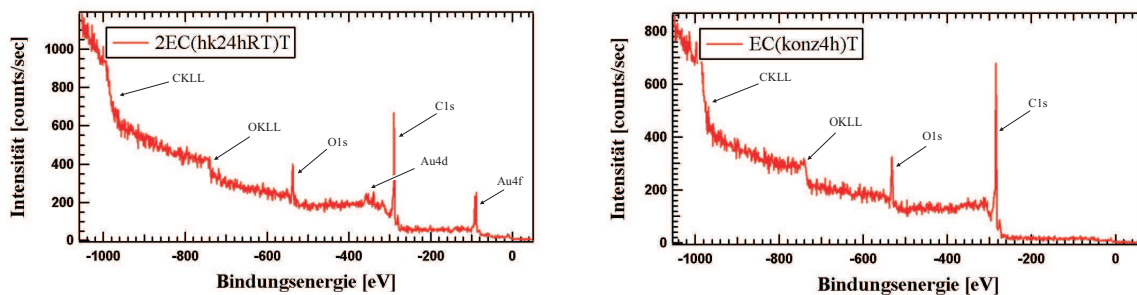


Abbildung 4.18: XPS-Übersichtsspektren der auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysatoren 2EC(hk24hRT)T und EC(konz4h)T.

Für die analysierten auf Kohlenstoff geträgerten Goldkatalysatoren lassen sich im Übersichtsspektrum der C1s-Peak, der O1s-Peak sowie die Auger-Signale für Kohlenstoff und

Sauerstoff zuordnen. Es kann ein kleiner werdendes Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnis bei ansteigender Behandlungsdauer und höherer Salpetersäurekonzentration berechnet sowie durch das Erscheinen der Auger-Signale für Sauerstoff bestätigt werden. Dies stimmt mit Untersuchungen mittels Elementaranalyse überein. Je länger die Behandlungsdauer bzw. höher die Salpetersäurekonzentration, desto mehr Sauerstoff wird in die Trägermaterialoberfläche eingebracht. In Tabelle 4.10 sind die Komponenten der Katalysatoren, die dem Übersichtsspektrum zu entnehmen sind, sowie die Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnisse aufgeführt. Unbehandeltes Trägermaterial weist einen Sauerstoffanteil von 0,99% auf (siehe Kapitel 4.1.3) und das Kohlenstoff zu Sauerstoffverhältnis liegt bei 13,3. Wird der Träger für 24 Stunden bei Raumtemperatur in 1 N Salpetersäure behandelt steigt der Gehalt an Sauerstoff auf 6% an und das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff liegt bei 8,1. Bei der Behandlung mit halbkonzentrierter Salpetersäure erhöht sich der Gehalt an Sauerstoff auf 18% und das Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnis beträgt 2,3.

Für 2EC(1N24hRT)T und EC(1N24h)T kann kein Goldpeak gefunden werden. Analysen über Physisorptionsmessungen zeigen für diese beiden Materialien große BET-Oberflächen von 1400 m²/g und Porenvolumina von 2 cm³/g, so dass sich die Goldcluster wahrscheinlich im Porensystem des Trägers befinden.

Bei EC(konz4h)T wird trotz sehr kleiner BET-Oberfläche von 615 m²/g kein Gold detektiert, weil es durch die drastische Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure zu einer Aufweitung der Poren kommt und die Goldpartikel sich im Porensystem befinden.

Für EC(hk24hRT)P kann der Au4f-Peak erfasst werden. Aufgrund der kleinen spezifischen Oberfläche von 650 m²/g, des kleinen Porenvolumens von 0,6 cm³/g und der kleinen mittleren Porenweite von 4 nm liegen die Goldpartikel mit einer mittleren Größe von 9 nm auf der Oberfläche des Trägermaterials vor.

Für 2EC(hk24hRT)T wird aufgrund der Beladung von 2% neben dem Au4f-Peak auch der Au4d-Peak erfasst.

Tabelle 4.10: Komponenten der über XPS analysierten Katalysatoren sowie das Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnis auf der Oberfläche.

Bezeichnung	C1s	O1s	Au4f _{7/2}	Au4d _{7/2}	C/O-Verhältnis
EC-P	-284,6 eV	-532 eV	-	-	13,3
EC(1N24hRT)P	-284,6 eV	-532 eV	-	-	11,5
2EC(1N24hRT)T	-284,6 eV	-532 eV	-	-	8,1
EC(1N24h)T	-284,6 eV	-532 eV	-	-	4,0
EC(hk24hRT)P	-284,6 eV	-532 eV	-84,2 eV	-	3,25
2EC(hk24hRT)T	-284,6 eV	-532 eV	-84,2 eV	-335 eV	2,30
EC(konz4h)T	-284,6 eV	-532 eV	-	-	2,10

Mittels Anpassung der C1s-Peaks über Gauß-Lorentzkurven ist es möglich, die einzelnen Kohlenstoff-Komponenten auf der Katalysatoroberfläche zu bestimmen.

Die Bindungsenergie des C1s-Hauptpeaks aller auf Kohlenstoff geträgerter Goldkatalysatoren beträgt $-284,6$ eV, wie bei den meisten graphitischen Kohlenstoffen. Das Detailspektrum von C1s ergibt jeweils drei Komponentenpeaks. Er teilt sich auf in den graphitischen Kohlenstoff bei $-284,6$ -($-285,1$) eV (Peak I), den Kohlenstoff in phenolischen, alkoholischen oder Ethergruppen bei $-286,3$ -($-287,0$) eV (Peak II) und den Kohlenstoff in Carbonyl- oder Chinongruppen bei $-287,5$ -($-288,1$) eV (Peak II) [67].

Für die vorbehandelten Materialien zeigt sich eine Verringerung des relativen Gehaltes an graphitischen Kohlenstoff. Dafür steigt der relative Gehalt an mit funktionellen Gruppen verknüpften Kohlenstoff nach der oxidativen Vorbehandlung. Durch die Oxidation mit Salpetersäure erhöht sich vor allem der Anteil an C-OH Gruppen (Peak II). Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes lässt sich auch mit Ergebnissen aus der Messung des Zeta-Potentials (siehe Kapitel 4.1.1) sowie aus den Ergebnissen aus der Elementaranalyse bestätigen (siehe Kapitel 4.1.3). Die folgende Abbildungen 4.19 - 4.21 zeigen die gefitteten Detailspektren der C1s-Region der untersuchten Katalysatoren.

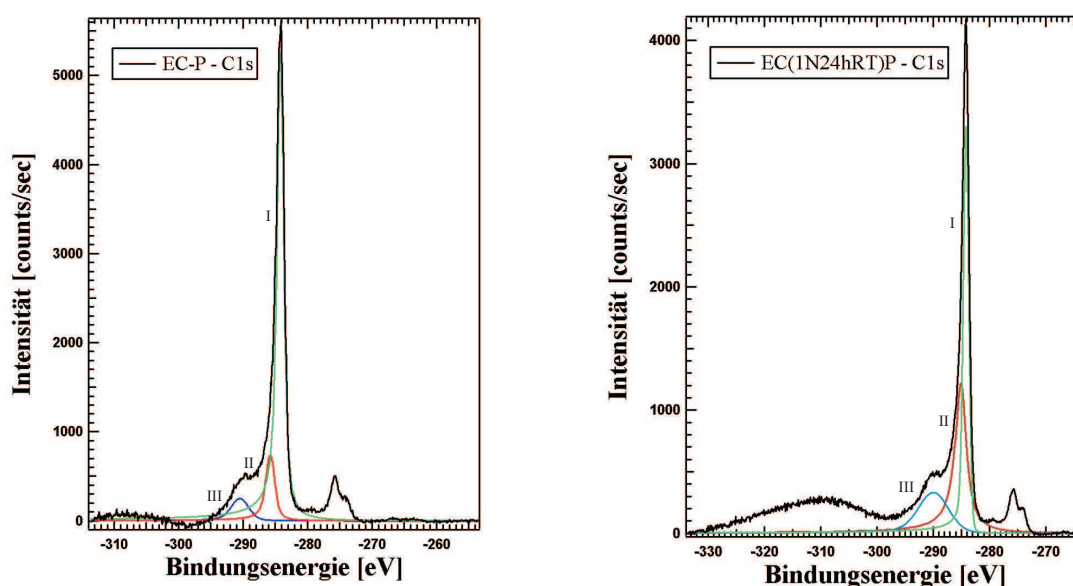


Abbildung 4.19: C1s-XPS-Detailspektren des auf unbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators EC-P und des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Katalysators EC(1N24hRT)P.

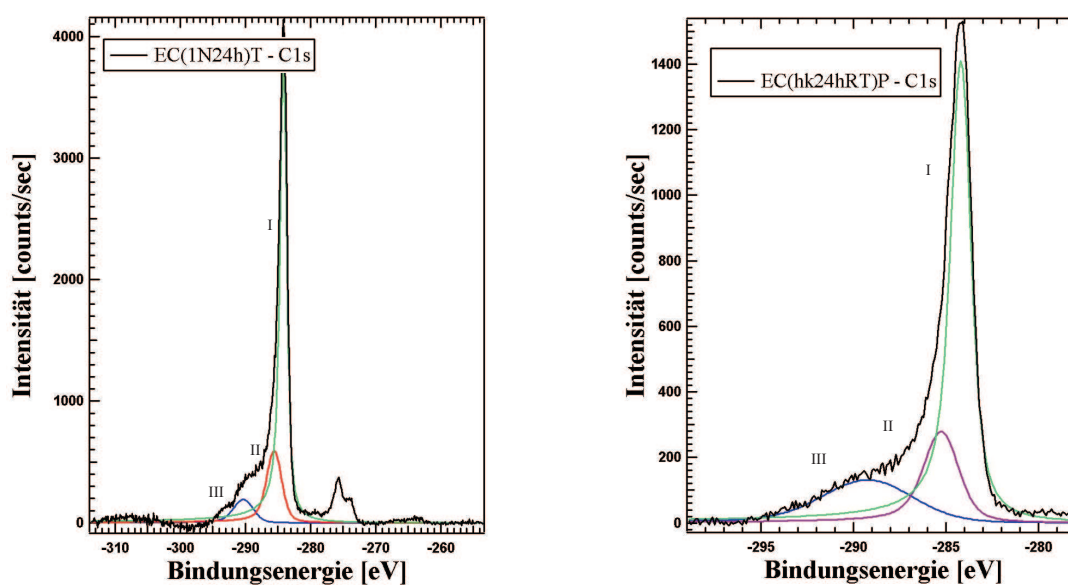


Abbildung 4.20: C1s-XPS-Detaillenspektren der auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysatoren EC(1N24h)T und EC(hk24hRT)P.

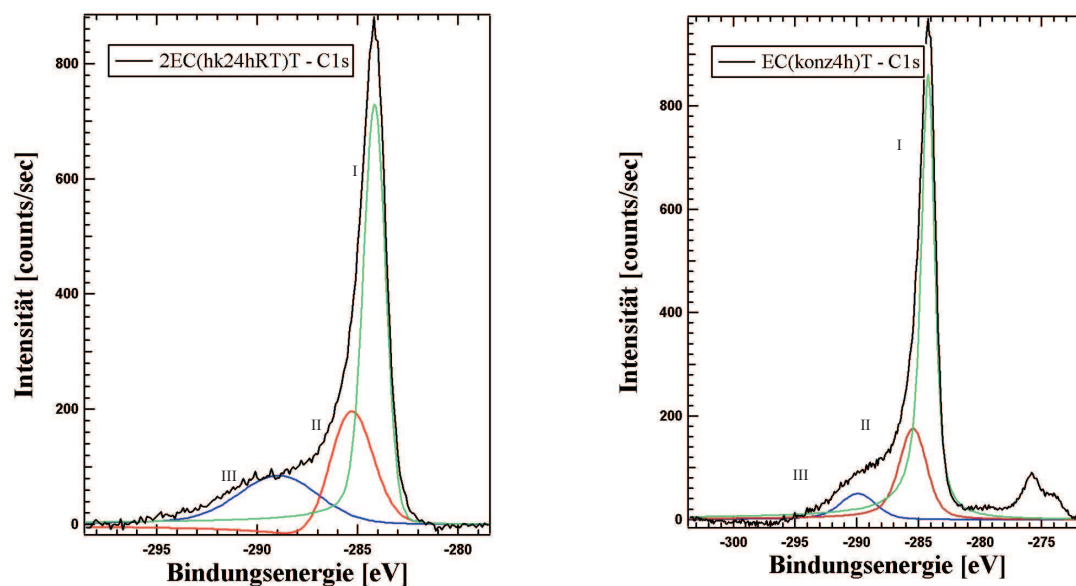


Abbildung 4.21: C1s-XPS-Detaillenspektren der auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysatoren 2EC(hk24hRT)T und EC(konz4h)T.

Über Detailspektren der O1s-Region können die Sauerstoffkomponenten der untersuchten Katalysatoren bestimmt werden. Diese sind in den folgenden Abbildungen 4.22-4.24 dargestellt.

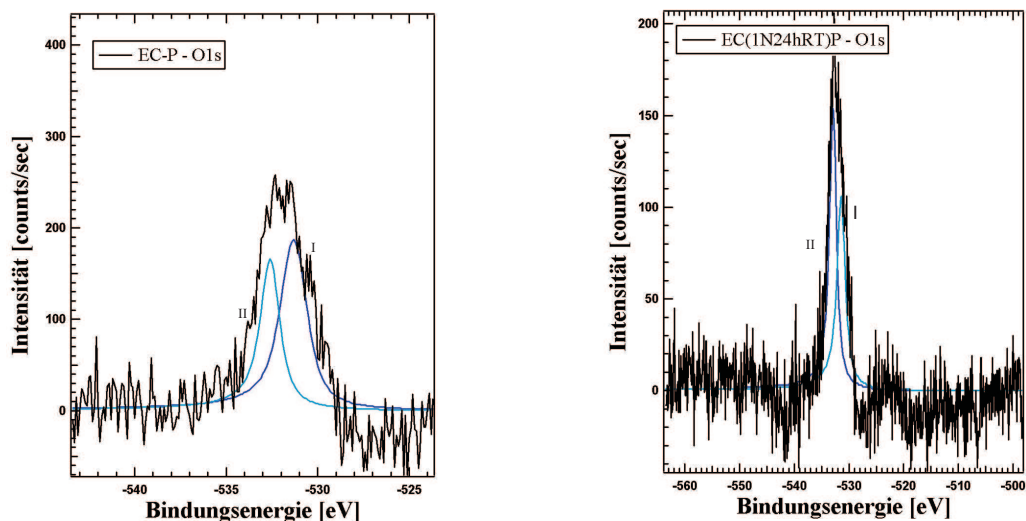


Abbildung 4.22: O1s-XPS-Detailspektrum des auf unbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators EC-P und des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Katalysators EC(1N24hRT)P.

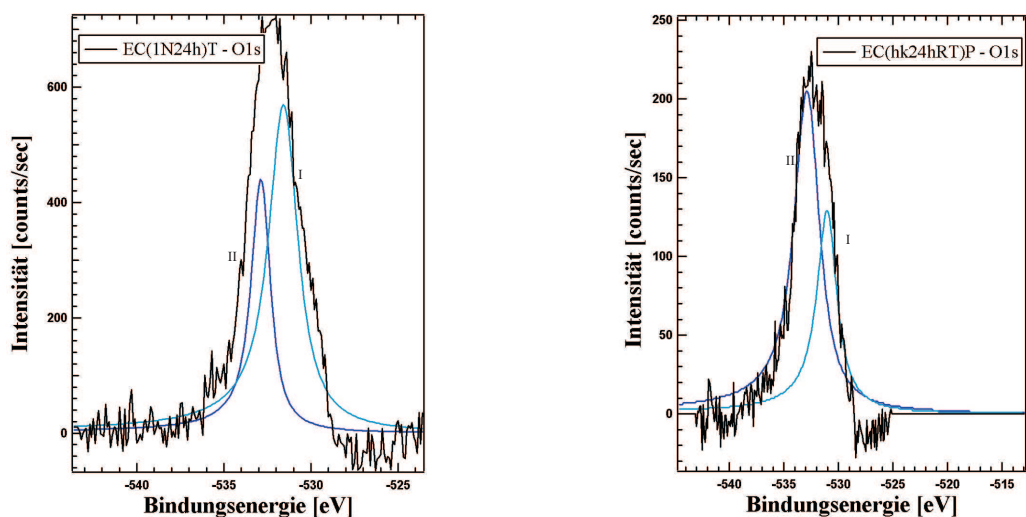


Abbildung 4.23: O1s-XPS-Detailspektren der auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysatoren EC(1N24h)T und EC(hk24hRT)P.

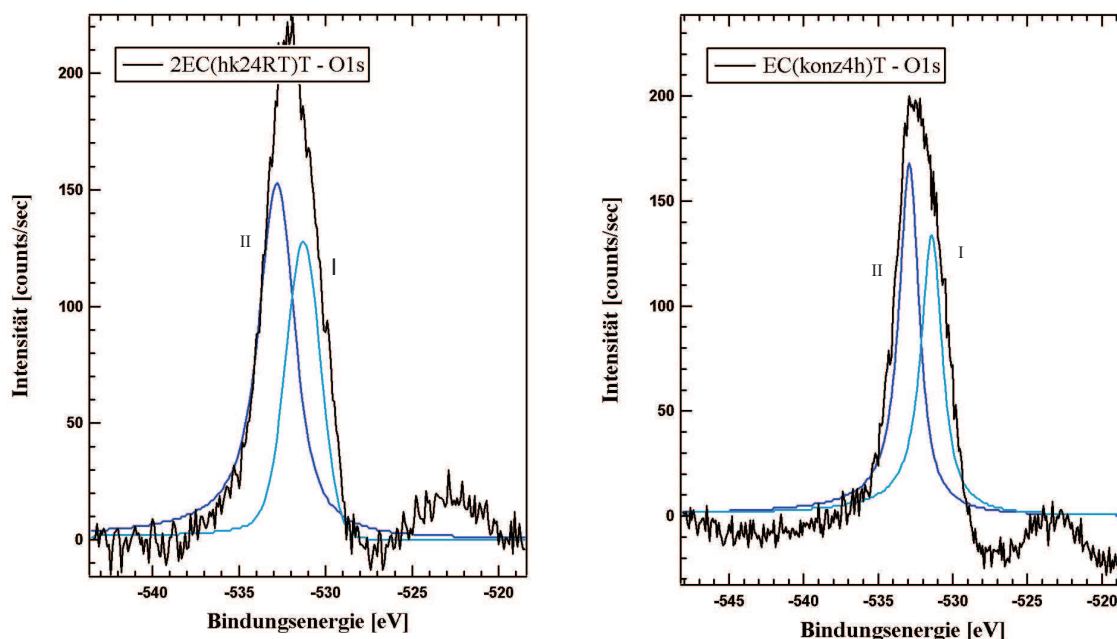


Abbildung 4.24: O1s-XPS-Detailspektrum der auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysatoren 2EC(hk24hRT)T und EC(konz4h)T.

Bei der Auswertung der O1s-Detailspektren fällt eine Asymmetrie auf. Das Maximum und damit die Hauptkomponente liegt bei -532 eV. Die Verbreiterung des Signals repräsentiert eine oder mehrere weitere Sauerstoffspezies. Auch das Vorhandensein von adsorbiertem Wasser kann nicht ausgeschlossen werden. Das Detailspektrum von O1s zeigt jeweils 2 Komponentenpeaks. Dem Peak bei -531,27 eV können ketonische, lactonische oder Carbonylgruppen und C-OH-Gruppen zugeordnet werden (Peak I). Bei Bindungsenergien von -532,57 eV erscheinen C-O-C-Gruppen (Peak II) [67]. Die Verbreiterung des O1s-Signals wird hauptsächlich von OH-Gruppen, die sich an der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials befinden, verursacht. Das Kohlenstoff zu Sauerstoffverhältnis liegt für unbehandeltes Material bei 13,3. Ein Ansteigen des Anteiles an Oberflächensauerstoffgruppen für die behandelten Materialien in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer und der Konzentration des Oxidationsmittels ist nachweisbar. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen den Anstieg des Sauerstoffanteils im Vergleich zum unbehandelten Trägermaterial (Kapitel 4.1.3). Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes lässt sich auch mit Ergebnissen aus der Messung des Zeta-Potentials (siehe Kapitel 4.1.1) sowie aus den Ergebnissen aus der Elementaranalyse bestätigen (siehe Kapitel 4.1.3).

Im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren kann bei EC(hk24hRT)P und 2EC(hk24hRT)T auch ein Signal für Gold detektiert werden. Die Gold-Detailspektren sind in folgenden Abbildung 4.25-4.27 gezeigt.

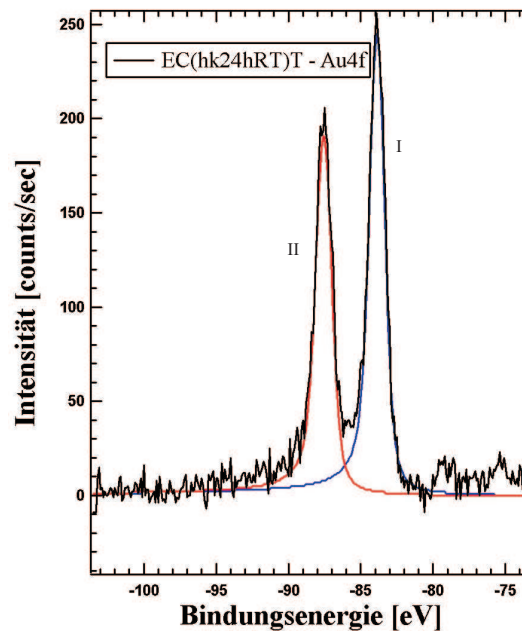


Abbildung 4.25: Au4f-XPS-Detailspektrum des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators EC(hk24hRT)P.

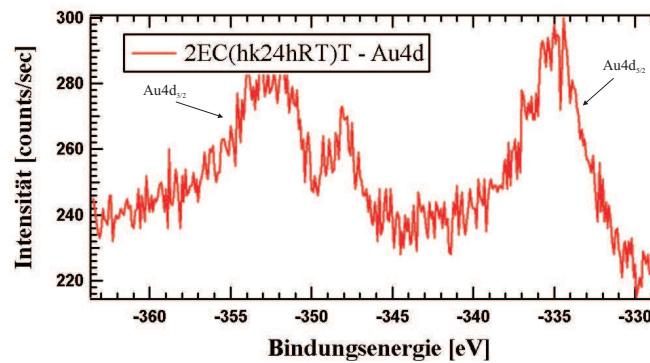


Abbildung 4.26: Au4d-XPS-Detailspektrum des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators 2EC(hk24hRT)T.

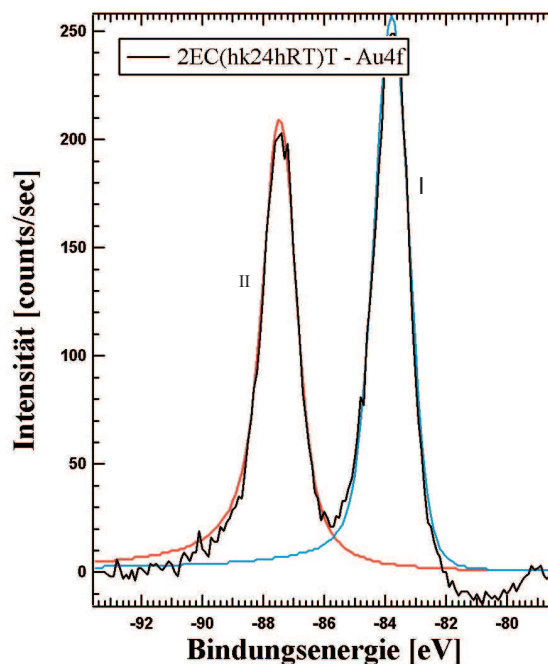


Abbildung 4.27: Au4f-XPS-Detailspektrum des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators 2EC(hk24hRT)T.

Abbildung 4.25 zeigt den Au4f-Peak von EC(hk24hRT)T. Sowohl der Au4f_{7/2}-Peak (Peak I) bei einer Bindungsenergie von -84,2 eV, als auch der Au4f_{5/2}-Peak (Peak II) bei einer Bindungsenergie von -87,9 eV entspricht hierbei Gold im metallischen Zustand. Der Goldanteil auf der Oberfläche beträgt 1,05%. Da das Trägermaterial ein geringes Porenvolumen aufweist und die Beladung mit Gold über XPS-Messungen nachgewiesen werden kann, kann davon ausgegangen werden, dass sich das Gold auf der Oberfläche befindet.

Für eine 2%tige Goldbeladung lässt sich für 2EC(hk24hRT)T auch der Au4d-Peak ermitteln, wie in Abbildung 4.26) zu sehen ist. Sowohl der Au4d_{5/2}-Peak (Peak I) bei einer Bindungsenergie von -335 eV sowie der Au4f_{3/2}-Peak (Peak II) bei einer Bindungsenergie von -353 eV entspricht hierbei Gold im metallischen Zustand. Abbildung 4.27 zeigt den Au4f-Peak von 2EC(hk24hRT)T. Der Au4f_{7/2}-Peak (Peak I) bei einer Bindungsenergie von -84,2 eV und der Au4f_{5/2}-Peak (Peak II) bei einer Bindungsenergie von -87,9 eV kann Gold im metallischen Zustand zugeordnet werden.

Mit Hilfe der elementspezifischen Wirkungsquerschnitte kann die Oberflächenzusammensetzung der Katalysatoren in Atomprozent berechnet werden. In Tabelle 4.11 sind die Werte der einzelnen Komponenten aufgeführt.

Tabelle 4.11: Mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte berechnete Oberflächenzusammensetzung der Goldkatalysatoren in Atomprozent (mittels XPS bestimmt) sowie der über Elementaranalyse bestimmte Sauerstoffanteil der Volumenphase.

Bezeichnung	Au [%]	Au ⁽¹⁾ [%]	C [%]	O ₂ [%]	O ₂ ⁽²⁾ [%]
Wirkungsquerschnitt [Mb]	$4,2 \cdot 10^{-1}$		$2,2 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	
EC-P	-	0,82	98,50	1,50	2,06
EC(1N24hRT)P	-	0,96	98,56	1,44	3,68
2EC(1N24hRT)T ⁽³⁾	-	1,60	97,07	2,93	6,44
EC(1N24h)T	-	0,92	94,08	5,92	10,06
EC(hk24hRT)P	1,05	0,89	92,31	6,64	14,41
2EC(hk24hRT)T	2,40	1,80	88,38	9,21	18,29
EC(konz4h)T	-	1,00	92,80	7,20	17,16

(1): durch Elementaranalyse bestimmter Goldanteil in der Volumenphase in [%]

(2): durch Elementaranalyse bestimmter Sauerstoffanteil in der Volumenphase in [%]

(3): XPS-Spektren siehe Anhang E

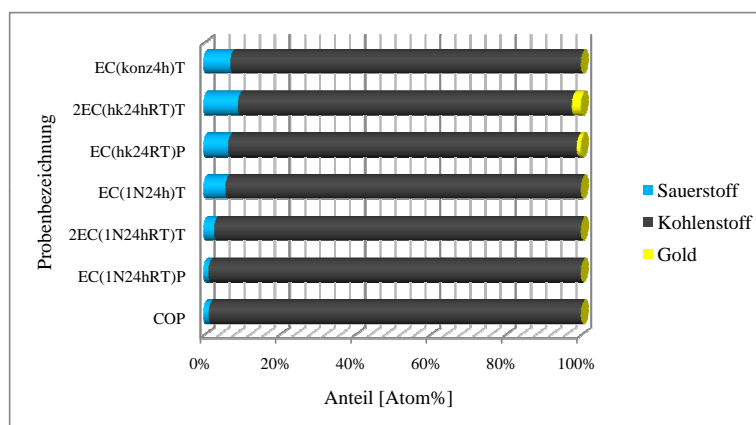


Abbildung 4.28: Mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte berechnete Oberflächenzusammensetzung der Goldkatalysatoren in Atomprozent (mittels XPS bestimmt).

Die Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung (siehe Abbildung 4.28) bestätigen die Ergebnisse der Berechnungen des Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnisses, der Elementaranalysen und der Zeta-Potential-Messungen (siehe Kapitel 4.1.3) und 4.1.1. Mit der Stärke der

Salpetersäurekonzentration sowie mit steigender Behandlungsdauer erhöht sich der prozentuale Anteil an Oberflächensauerstoffgruppen. Weiterhin kann nachgewiesen werden, dass sich die aktive Komponente im Fall der Katalysatoren EC(hk24hRT)P und 2EC(hk24hRT)T fast vollständig auf der Katalysatoroberfläche und nicht im Porensystem des Trägermaterials befindet. Dies deutet bereits auf eine hohe katalytische Aktivität hin, da die Edukte rasch zu den aktiven Zentren gelangen können.

Neben den auf Kohlenstoff geträgerten Goldkatalysatoren wurde ein Katalysator auf saurem Aluminiumoxid mittels XPS analysiert. Abbildung 4.29 zeigt das Übersichtsspektrum von 5ASII und in Abbildung 4.30 sind die Detailspektren für Al2s und Al2p zu sehen.

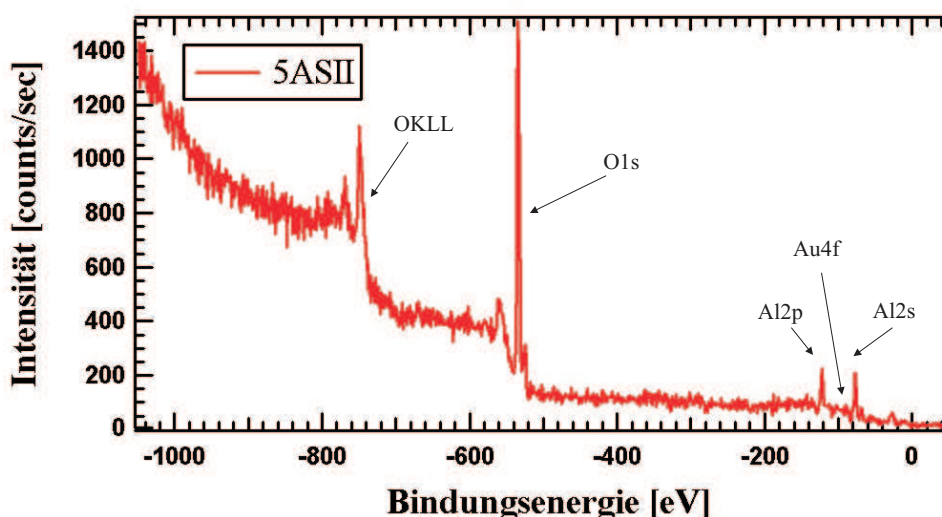


Abbildung 4.29: XPS-Übersichtsspektrum des auf Aluminiumoxid geträgerten Goldkatalysators 5ASII.

Dem Übersichtsspektrum für 5ASII kann der Al2s-Peak, der Au4f-Peak, der Al2p-Peak und der O1s-Peak sowie das Auger-Signal für Sauerstoff entnommen werden. Die Intensität des Au4f-Peaks ist trotz einer Beladung von 5% sehr gering. Das Trägermaterial weist eine geringe spezifische Oberfläche von $170 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein kleines Porenvolumen von $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Die mittlere Porenweite liegt bei 10 nm , so dass ein Großteil der Goldcluster, deren mittlere Größe bei 6 nm liegt, sich nicht auf der Oberfläche des Trägermaterials befinden.

In Abbildung 4.30 links ist das Detailspektrum der Al2s-Region bei einer Bindungsenergie von -118 eV zu sehen.

In Abbildung 4.30 rechts ist die Al2p-Region bei einer Bindungsenergie von -73 eV dargestellt.

Der Au4f-Peak lässt sich vom Rauschen nur schlecht unterscheiden, aber durch den Abstand von 3,67 eV zwischen Au4f_{7/2} bei -84,2 eV und Au4f_{5/2} bei -87,9 eV kann er Gold im metallischen Zustand zugeordnet werden.

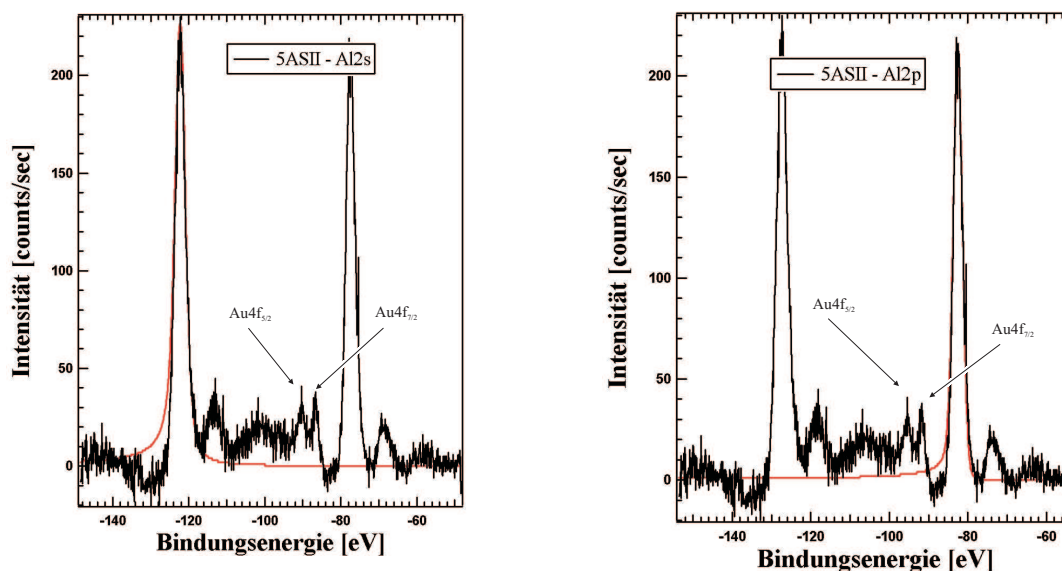


Abbildung 4.30: Al2s- und Al2p-XPS-Detaillenspektrum des auf Aluminiumoxid geträgerten Goldkatalysators 5ASII.

Es wurden mittels XPS-Analysen die Oberflächenzusammensetzung verschiedener auf Kohlenstoff geträgerter sowie eines auf Aluminiumoxid geträgerten Goldkatalysators bestimmt. Hauptaugenmerk war dabei, den Einfluss der oxidativen Vorbehandlung auf das Trägermaterial zu untersuchen. Die Kohlenstoffträgermaterialien wurden über unterschiedliche Zeiträume mit verschiedenen konzentrierter Salpetersäure behandelt. Es zeigt sich eine Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes von der Behandlungsart und -dauer. Bei stärker konzentrierter Säure bzw. bei längerer Einwirkzeit ist es möglich, im Vergleich zu niedriger konzentriertem Oxidationsmittel bzw. einer kürzeren Behandlungsdauer, eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes auf der Oberfläche zu erreichen. Es ist ein stetiger Anstieg des Anteils an Sauerstoffoberflächengruppen zu verzeichnen. Eine Behandlung für 24 Stunden mit 1 N Salpetersäure bei Raumtemperatur hat eine geringere Auswirkung auf die Oberflächenzusammensetzung als eine Behandlung mit 1 N Salpetersäure für 24 h unter Rückfluss. Dies lässt sich auch durch die Physisorptionsergebnisse bestätigen (siehe Kapitel 4.1.2). Die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen verringern sich bei einer starken Behandlung in siedender Salpetersäure um ein Vielfaches mehr.

Unbehandeltes Material weist ein Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnis von 13,3 auf. Material, welches über 24 h mit 1 N Salpetersäure bei Raumtemperatur behandelt wurde, hat einen Kohlenstoff- zu Sauerstoffgehalt von 11,5. Wurde der Kohlenstoffträger mit 1 N Salpetersäure über 24 Stunden unter Rückfluss behandelt, liegt das Verhältnis der Hauptkomponenten bei 4. Mit halbkonzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur gerührtes Material hat ein Verhältnis von 3,2 und das kleinste Verhältnis von 2,1 weist mit konzentrierter Salpetersäure behandeltes Trägermaterial auf. Dieser Anstieg des Sauerstoffgehaltes auf der Oberfläche des Katalysatorträgers in Abhängigkeit von der Vorbehandlung kann durch die Ergebnisse aus Elementaranalysen (siehe Kapitel 4.1.3) und Zeta-Potentialbestimmungen (Kapitel 4.1.1) bestätigt werden.

Es konnten vor allem graphitischer Kohlenstoff aber auch phenolische, alkoholische oder Ethergruppen sowie Carbonyl-Oberflächengruppen gefunden werden. Eine Entstehung neuer Sauerstoffgruppen konnte nicht nachgewiesen werden. Es findet ausschließlich eine Veränderung der Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche statt. Mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte der nachgewiesenen Elemente konnte die genaue Zusammensetzung berechnet werden.

Neben dem Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil konnte für drei der untersuchten Materialien auch metallisches Gold gefunden werden. Dabei zeigt sich, dass Gold nur nachweisbar war, wenn das Trägermaterial eine geringe spezifische Oberfläche, ein kleines Porenvolumen und vor allem eine mittlere Porenweite aufweist, die unter der Goldpartikelgröße liegt. Kohlenstoffträgermaterial, das unter milden Bedingungen (z.B. bei Raumtemperatur mit 1 N Salpetersäure) oxidativ behandelt wurde, weist große Oberflächen und Porenvolumina auf. Somit ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die Goldcluster im Porensystem des Trägers vorliegen und von der XPS-Analyse nicht erfasst werden können.

4.2 Katalysemodellsystem Glukoseoxidation

Die Oxidation von Glukose an geträgerten Edelmetallkatalysatoren ist eine gut untersuchte Reaktion [52, 68, 69]. Die dabei entstehende Glukonsäure wird im industriellen Maßstab von 60 000 t pro Jahr über ein biochemisches Verfahren hergestellt. Eingesetzt werden kann Glukonsäure als Komplexbildner oder Säuerungsmittel. Zahlreiche Pt-Katalysatoren wurden in vorangegangenen Untersuchungen zur Oxidation von Glukose eingesetzt. Die Selektivität und vor allem die Langzeitstabilität waren nicht zufriedenstellend. Auch Pd-Katalysatoren können für die Umsetzung verwendet werden. Nach Devillers weisen bimetallische Bi/Pd/C-Katalysatoren die höchste Aktivität auf [47]. Jedoch zeigt sich während des Versuches eine Austragung des Bismutes aus dem Katalysatorsystem, welches durch Glukonsäure komplexiert wird und sich anschließend frei in der Reaktionslösung befindet. Der bisher vielversprechendste Katalysator stellt Gold dar. BIELLA et al. [69] haben bereits vor 2001 über Oxidation von Glukose an geträgerten Goldkatalysatoren berichtet. Dabei wurde eine 100% tige Umsetzung zu Glukonsäure verzeichnet, allerdings auch ein Aktivitätsverlust von 50% nach mehrmaligen aufeinanderfolgenden Einsätzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Katalysatorscreening für die Umsetzung von Glukose zu Glukonsäure durchgeführt, um die Aktivitäten der verschiedenen Au-Trägerkatalysatoren zu erhalten (Kapitel 4.2.1). Dabei kamen Trägermaterialien wie Kohlenstoff, Aluminiumoxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Eisenoxid sowie gemischte Träger wie Zink-Kupferoxid und Zinkaluminiumoxid zum Einsatz. Aufgebracht wurde das Gold über die Gold-Sol- oder die Auffällungs- sowie die Ausfällungsmethode (siehe Kapitel 3.1). Anschließend erfolgte die Reduktion im Wasserstoff und/oder Inertgasstrom. Es sollte gezeigt werden, dass Gold sowohl eine gute Aktivität als auch eine 100%tige Selektivität bei der Oxidation aufweist. Weiterhin sollte der Einfluss des Trägermaterials sowie dessen Vorbehandlung auf die katalytische Umsetzung gezeigt werden. Auch die Wahl des Oxidationsmittels wurde als Einflussgröße auf die katalytische Testreaktion untersucht. Es sollte gezeigt werden, dass ein 100%tiger Umsatz der Glukose in kurzer Reaktionszeit möglich ist.

4.2.1 Katalysatorscreening

Für das Katalysatorscreening wurden Katalysatoren ausgewählt, die über verschiedene Syntheseprotokolle nach den Arbeitsvorschriften AV 3.1-3.12 (siehe Kapitel 3.1.1) erhalten wurden. Die verschiedenen Präparationsmethoden ergeben variierende Goldgehalte sowie Goldpartikelgrößen, was sich schließlich in den Aktivitäten bei der Glukoseoxidation widerspiegelt. Einen Überblick über die präparierten Katalysatorsysteme sowie ihre Umsätze zeigen die folgenden Tabellen 4.12-4.17. Angeben ist die Anfangsabbauaktivität des Substrates bei 2% Umsatz als spezifische Aktivität in der Einheit $mmol_{\text{Substrat}} / (\text{min} \cdot g_{\text{Gold}})$.

Zunächst wurden Au-Katalysatoren auf kommerziell erhältlichem mesoporösen Kohlenstoffträgermaterial (EC) für die Glukoseoxidation eingesetzt. Als Produkt lässt sich bei allen Untersuchungen nur das Hauptprodukt Glukonsäure detektieren, was den Schluss einer 100%tigen Selektivität zulässt. Mögliche Nebenprodukte wie Fruktose, Glukuronsäure, 2-Keto-Glukonsäure, 5-Keto-Glukonsäure oder Glukarsäure konnten nicht nachgewiesen werden. Der theoretische Goldanteil auf dem Trägermaterial betrug jeweils 1%, die Reaktionsdauer für diese Testreaktion üblicherweise eine Stunde. Dabei wurden in regelmäßigen Abständen aus der Reaktionslösung Proben entnommen und anschließend mittels HPLC-Analyse analysiert. Über den Umsatz konnte die spezifische Aktivität bestimmt werden. Es zeigt sich die im Folgenden erläuterte Abhängigkeit des Umsatzes von der Präparationsmethode.

Tabelle 4.12: Aktivitäten von unbehandelten Au/C-Katalysatoren in der Oxidation von Glukose. Reaktionsbedingungen: $T = 50\text{ °C}$, $\text{pH} = 8,5$, $c_{\text{Substrat}} = 80\text{ mmol/l}$, $c_{\text{Kat}} = 1,25\text{ g/l}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 1\text{ l/min}$.

Metall	Träger	Bezeichnung	spez. Akt. ⁽¹⁾	Umsatz [mol%]	Zeit [min]
1% Au	C	ECI-T ⁽²⁾	12	3,4	60
1% Au	C	ECIa-P ⁽²⁾	22	5,8	60
1% Au	C	ECII-T ⁽²⁾	27	5,9	60
1% Au	C	ECIIa-P ⁽²⁾	20	5,2	60
1% Au	C	ECIII-P ⁽²⁾	17	5,0	60
1% Au	C	EC-T ⁽³⁾	4	1,6	60
1% Au	C	EC-P ⁽³⁾	3	1,14	60

⁽¹⁾ spez. Aktivität in $[mmol_{\text{Substrat}} / (\text{min} \cdot g_{\text{Gold}})]$

⁽²⁾ an der Universität Leipzig präpariert

⁽³⁾ an der TU München präpariert

Für die Goldkatalysatoren auf unbehandeltem Kohlenstoffträgermaterial ergibt sich, dass alle nach der Präparationsmethode AV 3.7 (siehe Tabelle 3.8) mit THPC als Reduktionsmittel hergestellten Katalysatoren geringere Umsätze aufweisen als die nach AV 3.8 (siehe Tabelle 3.9) mit PVA hergestellten Katalysatoren. Das lässt sich auf den etwas niedrigeren Goldgehalt und die größeren Goldpartikel auf der Katalysatoroberfläche zurückführen. Bei Untersuchungen von ÖNAL et al. [48] wurden nach AV 3.8 der höhere Goldanteil und kleinere Goldpartikelgrößen ermittelt. Die Unterschiede sind allerdings auch bei diesen Untersuchungen geringfügig. Ein Vergleich von Katalysatoren, die mit derselben Präparationsmethode (z.B. EC-P, ECI-P, ECII-P, ECIII-P) hergestellt wurden, zeigt, dass für die Goldpartikelgröße, den Goldanteil und daraus folgend für die katalytische Aktivität sich abweichende Werte ergeben (vgl. EC-P 3, EC-III-P 20 und ECIa-P 22). Die über die Präparationsmethoden erhaltenen Goldpartikelgrößen sind nur schlecht reproduzierbar.

Tabelle 4.13: Aktivitäten von vorbehandelten Au/C-Katalysatoren bei der Oxidation von Glukose. Reaktionsbedingungen: $T = 50\text{ °C}$, $\text{pH} = 8,5$, $c_{\text{Substrat}} = 80\text{ mmol/l}$, $c_{\text{Kat}} = 1,25\text{ g/l}$, $\dot{V}_{O_2} = 1\text{ l/min}$.

Metall	Träger	Bezeichnung	spez. Akt. ⁽¹⁾	Umsatz [mol%]	Zeit [min]
1% Au	C	EC(1N24h)T	1,5	0,93	60
1% Au	C	EC(konz4h)T	-	n.a.	60
1% Au	C	EC(hk4h)P	21	5,7	60
1% Au	C	EC(1N3h)P	12	3,6	60
1% Au	C	EC(1N24hRT)P	26	15,1	60
1% Au	C	EC(hk24hRT)P	1,7	0,93	60

⁽¹⁾spez. Aktivität in $[mmol_{\text{Substrat}} / (\text{min} \cdot g_{\text{Gold}})]$

Die oxidative Vorbehandlung mit Salpetersäure und die damit verbundene Oberflächenmodifizierung hat, wie aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 4.1.1 bis 4.1.6 erwartet, deutliche Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften. Für die Aktivität von Goldkatalysatoren auf behandeltem Kohlenstoffträgermaterial ergibt sich eine Abhängigkeit von der Dauer der oxidativen Behandlung und der Konzentration des Oxidationsmittels (siehe Tabelle 4.13). Die höchste Aktivität weist der Katalysator auf, dessen Träger unter milden Bedingungen für 24 Stunden bei Raumtemperatur mit 1 N Salpetersäure vorbehandelt wurde. Die zweihöchste Aktivität zeigt sich bei einem Katalysator, der über vier Stunden in 1 N Salpetersäure unter Rückfluss behandelt wurde. Eine weitere Erhöhung der Salpetersäurekonzentration sowie der Einwirkzeit führt zur weiteren Verringerung der Aktivität. Das liegt in der Entstehung größerer Goldpartikel während der Katalysatorpräparation begründet. Wie in den Kapiteln 4.1.4 (TEM) und 4.1.5 (XRD) gezeigt, können Au-Partikelgrößen durch die vorangegangene Modifizierung um etwa 50% verkleinert werden. Wird die Trägermaterialoberfläche mit halbkonzentrierter oder konzentrierter Salpetersäure behandelt, finden eine zu starke Oberflächenveränderung durch die oxidative Behandlung statt und die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen verringern sich deutlich. Aus Physisorptionsmessungen geht hervor, dass in Abhängigkeit von der Stärke der Behandlung die frei zugängliche Oberfläche und das Porenvolumen bis zu 60% abnimmt. Dies kann durch Arbeiten von PRADHAM und SANDLE bestätigt werden [70]. Deshalb kann im Porensystem des Kohlenstoffs nicht die Entstehung kleiner aktiver Edelmetallpartikel erfolgen, sondern es liegen nach der Reduktion große Goldcluster auf der Trägermaterialoberfläche vor.

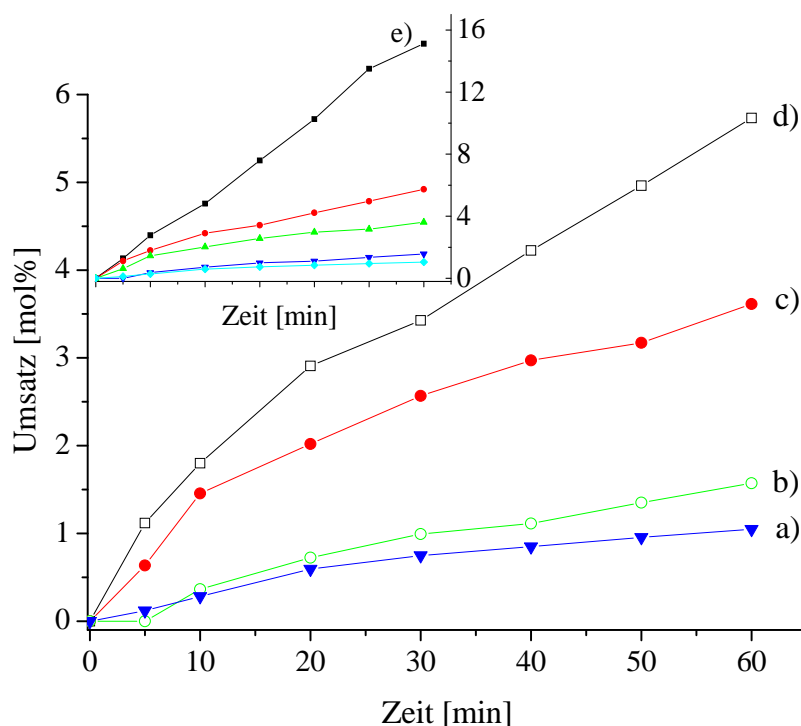


Abbildung 4.31: Übersicht über den Umsatz an a) EC-P, b) EC-T, c) EC(1N3h)P, d) EC(hk4h)P und e) EC(1N24hRT)P.

Abbildung 4.31 zeigt den Anstieg des Umsatz über einen Zeitraum von 60 Minuten für zwei Goldkatalysatoren auf unbehandeltem Kohlenstoffmaterial (EC-P und EC-T) sowie für drei auf behandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerte Goldkatalysatoren. Es zeigt sich deutlich, dass der Katalysator, der zuvor unter milden Bedingungen (mit 1 N Salpetersäure bei RT) oxidativ vorbehandelt wurde, mit Abstand den höchsten Umsatz von 15 mol% aufweist.

Die Ergebnisse der katalytischen Experimente bestätigen somit, dass Katalysatoren, deren Kohlenstoffträgermaterial zuvor oxidativ behandelt wird, besser zur katalytischen Reaktion geeignet sind als unbehandelte Katalysatoren. Ein Vergleich der Aktivitäten von unbehandelten Goldkatalysatoren und geträgerten Katalysatoren, die vorher einer Behandlung unterzogen wurden, zeigt, dass vor allem die Behandlung unter milden Bedingungen zu einer Umsatzsteigerung von bis zu 88,5% (vgl. EC-P 3% und EC(1N24hRT)P 26%) führt.

Werden die erhaltenen Werte für die spezifische Aktivität der auf Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysatoren mit Literaturwerten verglichen, zeigt sich vor allem durch den Erhalt abweichender Goldpartikelgrößen unterschiedliche Ergebnisse für die Aktivität. Das bestätigt die Vermutung, dass vor allem die Goldpartikelgröße für die Aktivität der Katalysatoren bestimmend ist [71]. Die vorliegenden Werte im Bereich von $1\text{-}26 \text{ mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})$ lassen sich in Literatur wiederfinden [55]. Eine Änderung der Präparations- und/oder Katalysebedingungen kann zu deutlich höheren Aktivitäten führen.

Weiterhin wurden Au-Katalysatoren auf Aluminiumoxid als Trägermaterial untersucht. In Tabelle 4.14 sind deren Aktivitäten aufgezeigt.

Tabelle 4.14: Aktivitäten von Au/Al₂O₃-Katalysatoren bei der Oxidation von Glukose.

Reaktionsbedingungen: T = 50 °C, pH = 8,5, c_{Substrat} = 80 mmol/l,
c_{Kat} = 1,25 g/l, \dot{V}_{O_2} = 1 l/min.

Metall	Träger	Bezeichnung	spez. Akt. ⁽¹⁾	Umsatz [mol%]	Zeit [min]
1% Au	Al ₂ O ₃	ANI	-	n.a.	60
1% Au	Al ₂ O ₃	ANII	34	8,9	60
1% Au	Al ₂ O ₃	ASI-1	82	31,1	60
1% Au	Al ₂ O ₃	AOI-1	135	39,7	60
1% Au	Al ₂ O ₃	ASII-1	2,5	1,4	60
1% Au	Al ₂ O ₃	AOII-1	-	n.a.	60
1% Au	Al ₂ O ₃	AOI-2	12	3,4	60
1% Au	Al ₂ O ₃	AOI-2a	30	9,1	60
1% Au	Al ₂ O ₃	AOII-2	6	2,2	60
1% Au	Al ₂ O ₃	AOI	-	n.a.	60
1% Au	Al ₂ O ₃	AOII	47	24,9	60
1% Au	Al ₂ O ₃	ASI	4,6	1,7	60
1% Au	Al ₂ O ₃	ASII	64	30,4	60

⁽¹⁾spez. Aktivität in $[mmol_{\text{Substrat}} / (\text{min} \cdot g_{\text{Gold}})]$

Im Vergleich zu den Au/C- zeigen die meisten Au/Al₂O₃-Katalysatoren eine höhere Aktivität bei der Umsetzung von Glukose, wobei auch hier eine Abhängigkeit von der Präparationsmethode bzw. von der Art des Aluminiumträgers besteht. Die Aktivität der auf schwach sauren Aluminiumoxid präparierten Goldkatalysatoren liegt über der der auf stark saurem Aluminiumoxid präparierten Katalysatoren. Des Weiteren zeigt sich beim Vergleich der Präparationsmethoden AV 3.5 und AV 3.6, dass die Katalysatoren, die mit Harnstoff als Fällungsmittel präpariert wurden, höhere Aktivität zeigen. Dies lässt sich durch Literaturangaben bestätigen [72]

Wie in Kapitel 4.1.5 gezeigt, korreliert die spezifische Aktivität sehr stark mit der Goldpartikelgröße [71]. Der Katalysator AOI weist eine Goldpartikelgröße von 28 nm auf, ASI hat Goldpartikel in der Größe von 19 nm. Die spezifische Aktivität ist auf Grund der großen Goldpartikel sehr gering. AOII hat mittlere Partikelgrößen von 9,5 nm und ASII, das die höchste spezifische Aktivität zeigt, hat Goldpartikel in der Größe von 6 nm. Daraus lässt sich schließen, dass mit schwach saurem Aluminiumoxid als Trägermaterial, das nach der Arbeitsvorschrift 3.6 mit einem Überschuss an Harnstoff behandelt wurde, der aktivste

geträgerte Goldkatalysator auf Aluminiumoxidbasis erhalten werden kann.

Die gefundenen Aktivitäten stimmen gut mit in der Literatur zu findenden Werten für Katalysatoren, die unter ähnlichen Bedingungen präpariert und getestet wurden, überein [55]. Werden andere Reaktionsbedingungen wie zum Beispiel die Oxidation von Glukose unter kontinuierlichen Bedingungen gewählt, können Werte für die spezifische Aktivität von 167 bis 245 $mmol_{\text{Substrat}}/(min \cdot g_{\text{Gold}})$ erhalten werden [73]. Prüße et al. haben über die Präparation von 0,1wt% Au auf Aluminiumoxid geträgerter Katalysatoren mittels Incipient Wetness bzw. Deposition Precipitation mit NaOH als Fällungsmittel sehr kleine mittlere Goldpartikelgrößen von 1,9-3 nm und sehr hohe spezifische Aktivitäten von rund 1000 $mmol_{\text{Substrat}}/(min \cdot g_{\text{Gold}})$ erhalten können [72, 74].

Ferner wurden Au-Katalysatoren auf TiO_2 untersucht. In Tabelle 4.15 sind deren Aktivitäten aufgelistet.

Tabelle 4.15: Aktivitäten von Au/ TiO_2 -Katalysatoren bei der Oxidation von Glukose.

Reaktionsbedingungen: T = 50 °C, pH = 8,5, $c_{\text{Substrat}} = 80$ mmol/l,
 $c_{\text{Kat}} = 1,25$ g/l, $\dot{V}_{O_2} = 1$ l/min.

Metall	Träger	Bezeichnung	spez. Akt. ⁽¹⁾	Umsatz [mol%]	Zeit [min]
1% Au	TiO_2	TNI	0,7	0,95	60
1% Au	TiO_2	TNIV	4,6	7	60
1% Au	TiO_2	TRI-1	2,1	1,24	60
1% Au	TiO_2	TRII	-	n.a.	60
1% Au	TiO_2	TRIII	-	n.a.	60
1% Au	TiO_2	TOI-1	3	1,6	60
1% Au	TiO_2	TOIII	-	n.a.	60
1% Au	TiO_2	TOI	-	n.a.	60
1% Au	TiO_2	TRI	1,3	0,5	60

⁽¹⁾spez. Aktivität in $[mmol_{\text{Substrat}}/(min \cdot g_{\text{Gold}})]$

Im Vergleich zu den vorgenannten Katalysatoren zeigten Au/ TiO_2 -Katalysatoren eine sehr geringe Aktivität. In der Literatur können spezifische Aktivitäten für auf Titandioxid geträgerte Goldkatalysatoren von 56 $mmol_{\text{Substrat}}/(min \cdot g_{\text{Gold}})$ gefunden werden (vgl. PRÜSSE et al. [75, 76]). In der vorliegenden Arbeit führen die meisten Präparationsmethoden zu sehr großen Goldpartikeln (> 20 nm) und deswegen lässt sich kein Umsatz an Glukose erreichen. Diese Ergebnisse weichen stark von den in der Literatur zu findenden Werten ab. CHANG et al. [77] erhielten für auf Titandioxid geträgerte Katalysatoren Partikelgrößen von 5 nm.

Die daraus resultierende Aktivität liegt auf Grund des Größenunterschieds weit über der hier gefundenen.

Auch auf MgO geträgerte Au-Katalysatoren wurden untersucht. In Tabelle 4.16 sind die Aktivitäten dargestellt.

Tabelle 4.16: Aktivitäten von Au/MgO-Katalysatoren bei der Oxidation von Glukose.

Reaktionsbedingungen: T = 50 °C, pH = 8,5, $c_{\text{Substrat}} = 80 \text{ mmol/l}$,

$c_{\text{Kat}} = 1,25 \text{ g/l}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 1 \text{ l/min}$.

Metall	Träger	Bezeichnung	spez. Akt. ⁽¹⁾	Umsatz [mol%]	Zeit [min]
1% Au	MgO-heavy	MHI	-	n.a.	60
1% Au	MgO-light	MLI	-	n.a.	60

⁽¹⁾spezif. Aktivität in $[\text{mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})]$

Im Vergleich zu den vorgenannten Katalysatoren zeigen Au/MgO-Katalysatoren keine Aktivität. Für den Umsatz von Glukose zu Glukonsäure ist Magnesiumoxid als Katalysatorträger nicht geeignet.

Schließlich erfolgte die Untersuchung von Au-Katalysatoren geträgert auf Mischoxiden. In Tabelle 4.17 sind deren Aktivitäten zusammengefasst.

Tabelle 4.17: Aktivitäten von Au/Promotor-Katalysatoren bei der Oxidation von Glukose.

Reaktionsbedingungen: T = 50 °C, pH = 8,5, $c_{\text{Substrat}} = 80 \text{ mmol/l}$,

$c_{\text{Kat}} = 1,25 \text{ g/l}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 1 \text{ l/min}$.

Metall	Träger	Bezeichnung	spez. Akt. ⁽¹⁾	Umsatz [mol%]	Zeit [min]
2,5% Au	ZnO/CuO	ZK(F)	-	n.a.	60
2,5% Au	Fe ₂ O ₃	FF	-	n.a.	60
1% Au	ZnO/CuO	ZK(60,40)	-	n.a.	60
1% Au	Fe ₂ O ₃	FO	25	7,0	60
1% Au	Al ₂ O ₃ /ZnO	AZ	35	13,0	60

⁽¹⁾spez. Aktivität in $[\text{mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})]$

Stellvertretend für promotierte Katalysatoren wurden geträgerte Goldkatalysatoren auf Zink-Kupferoxid, Eisenoxid- und Aluminium-Zinkoxid untersucht. Dabei zeigt sich, dass Zink-Kupferoxidkatalysatoren keine Aktivität aufweisen. Die Katalysatoren auf Eisenoxid zeigen gute Umsätze. Auch der gemischte Zink-Aluminiumoxidkatalysator ist für den Umsatz von Glukose zu Glukonsäure geeignet. Die Umsätze reichen allerdings nicht an die eines auf reinem Aluminiumoxid geträgerten Katalysators heran.

4.2.2 Vergleich der Aktivitäten bei verschiedenen Oxidationsmitteln

Als Oxidationsmittel zur Flüssigphasenoxidation von Glukose zu Glukonsäure kann als Alternative zu Sauerstoff Luft verwendet werden. Deshalb wurde ein Vergleich der Umsätze bei der Oxidation an verschiedenen Katalysatoren mit Luft und mit Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt.

Die Wahl des Oxidationsmittels hat einen großen Einfluss auf die resultierende spezifische Aktivität. Reiner Sauerstoff ist besser als Luft für die Oxidationsreaktion geeignet. Die Abbildung 4.32 verdeutlicht den Unterschied bei der Verwendung der verschiedenen Oxidationsmittel. Die Zunahme des Sauerstoffgehaltes erhöht zugleich die Sättigungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in der Reaktionslösung und somit die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens einer aktiven Komponente mit dem benötigten Sauerstoff. Dadurch kommt es zu einem Anstieg der Umsatzrate. Dies ist für alle getesteten Katalysatortypen zu verzeichnen. Es ist ersichtlich, dass die Interaktion des Trägers mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff erheblich besser ablaufen kann als mit Luft. Für den Katalysator AOII kommt es zu einer Erhöhung der Umsatzrate um 63%. Auch für die weiteren Katalysatoren kann ein Anstieg der Aktivität zwischen 15 und 65% verzeichnet werden: für Titandioxid um 41% und für Kohlenstoff um bis zu 65%. In der Tabelle 4.18 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

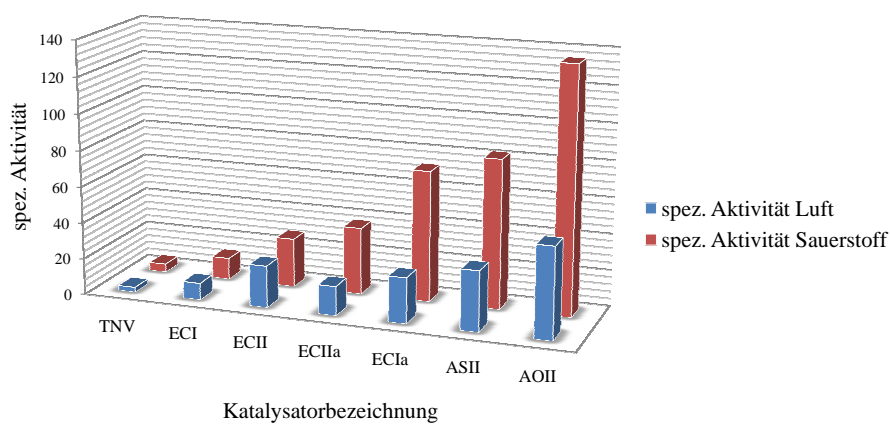


Abbildung 4.32: Aktivitäten von Au-Katalysatoren bei der Oxidation von Glukose mit Luft und Sauerstoff als Oxidationsmittel.

Tabelle 4.18: Aktivitäten von Au-Katalysatoren bei der Oxidation von Glukose mit Luft und Sauerstoff als Oxidationsmittel. Reaktionsbedingungen: $T = 50\text{ °C}$, $\text{pH} = 8,5$, $c_{\text{Substrat}} = 80\text{ mmol/l}$, $c_{\text{Kat}} = 1,25\text{ g/l}$, $\dot{V}_{\text{Luft/O}_2} = 1\text{ l/min}$.

Bezeichnung	spez. Aktivität in Luft ⁽¹⁾	spez. Aktivität in Sauerstoff ⁽¹⁾
TNV	2,7	4,6
ECI	9,2	12
ECII	23	27
ECIIa	16	37
ECIa	25	72
ASII	33	82
AOII	50	135

⁽¹⁾spez. Aktivität in $[\text{mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})]$

4.2.3 Langzeitmessungen

Während bei den bisher beschriebenen Katalysatorortestreaktionen nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten die Bestimmung der Reaktionsprodukte mittels HPLC-Analyse erfolgte, wurden Langzeitmessungen einiger ausgewählter Katalysatoren über einen Zeitraum durchgeführt, bis annähernd 100% Umsatz erreicht wurde. Der Umsatz wurde über den NaOH-Verbrauch bestimmt. Die Aktivitäten sind in Tabelle 4.19 dargestellt. Alle Katalysatoren zeigen hohe Aktivitäten und erreichen fast vollständige Umsätze in Reaktionszeiten zwischen 88 und 300 Minuten. Die Selektivität wurde in diesem Fall nicht bestimmt. Vorangegangene Untersuchungen mittels HPLC zeigten allerdings keine weiteren Produkte neben der Glukonsäure, so dass hier auch davon auszugehen ist, dass ausschließlich Glukonsäure entsteht.

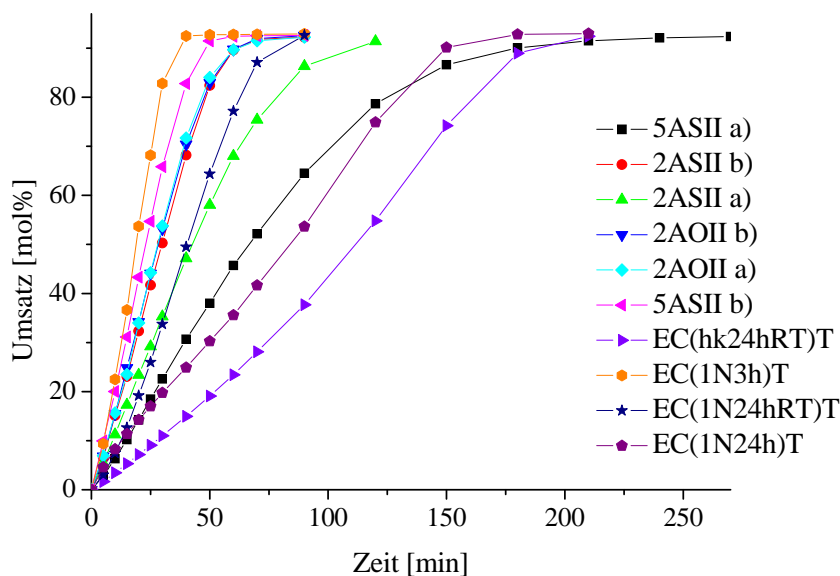


Abbildung 4.33: Umsatz-Zeit-Kurven von Au-Katalysatoren bei der Langzeitoxidation von Glukose. Reaktionsbedingungen: $T = 50\text{ °C}$, $\text{pH} = 8,5$, $c_{\text{Substrat}} = 80\text{ mmol/l}$, $c_{\text{Kat}} = 1,25\text{ g/l}$, $\dot{V}_{O_2} = 1\text{ l/min}$.

Im Vergleich zu den Katalysatoren, die mit einem Prozent Gold beladen wurden, zeigen die hier untersuchten Materialien sehr hohe Aktivitäten (siehe Abbildung 4.33). Alle Katalysatoren weisen in wenigstens 88 Minuten und höchstens 300 Minuten einen Umsatz von rund 93% auf. Dabei zeigt sich je nach Ablauf der oxidativen Vorbehandlung bei den auf Kohlenstoff geträgerten Katalysatoren und bei den Aluminiumkatalysatoren je nach Präparationsmethode die im Folgenden beschriebene Abhängigkeit der spezifischen Aktivität: Bei den Kohlenstoffkatalysatoren zeigt der unter Rückfluss mit 1 N HNO_3 behandelte Katalysator die höchste Aktivität, gefolgt von einem für 24 Stunden bei Raumtemperatur Behandelten. Erfolgt die Behandlung über 24 Stunden unter Rückfluss oder mit halbkonzentrierter HNO_3 ,

ist die Aktivität im Vergleich zu den beiden anderen wiederum etwas geringer. Die Behandlung mit oxidierenden Mitteln führt zur Bildung neuer Oxo-Gruppen auf der Oberfläche, die das oxophile Gold besser und somit bevorzugt gegenüber dem hydrophoben Kohlenstoffträger immobilisieren. Wird die Oberfläche allerdings zu stark durch das Oxidationsmittel verändert, sind wahrscheinlich wieder weniger Zentren vorhanden, an denen der Goldprecursor sich anlagern kann. Die resultierenden Goldpartikel auf drastisch vorbehandeltem Trägermaterial sind größer als auf Kohlenstoffmaterial das unter milden Bedingungen oxidativ behandelt wurde.

Tabelle 4.19: Aktivitäten von Au-Katalysatoren bei der Langzeitoxidation von Glukose.
Reaktionsbedingungen: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,5$, $c_{\text{Substrat}} = 80\text{ mmol/l}$,
 $c_{\text{Kat}} = 1,25\text{ g/l}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 1\text{ l/min}$.

Metall	Träger	Bezeichnung	spez. Akt. ⁽¹⁾	Umsatz [mol%]	Zeit [min]
2% Au	C	EC(1N24hRT)T	44	92,73	102
2% Au	C	EC(hk24hRT)T	27	92,63	233
2% Au	C	EC(1N3h)T	98	93,93	94
2% Au	C	EC(1N24h)T	75	92,99	228
2% Au	Al ₂ O ₃	AOII (a)	84	92,27	97
2% Au	Al ₂ O ₃	ASII (a)	78	91,77	128
5% Au	Al ₂ O ₃	ASII (a)	17	92,56	300
2% Au	Al ₂ O ₃	AOII (b)	88	92,62	98
2% Au	Al ₂ O ₃	ASII (b)	67	92,32	88
5% Au	Al ₂ O ₃	ASII (b)	53	92,60	90

⁽¹⁾ spez. Aktivität in $[\text{mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})]$

(a) keine Stabilisierung mit Magnesiumcitrat

(b) Stabilisierung mit Magnesiumcitrat laut Vorschrift

Werden die untersuchten auf Aluminiumoxid geträgerten Katalysatoren miteinander verglichen, lässt sich in diesem Fall keine Abhängigkeit vom Trägermaterial sondern nur vom Präparationsablauf erkennen. Bei der Präparationsmethode ohne Magnesiumcitrat als Zusatz zur Reaktionslösung lassen sich etwas geringere Aktivitäten nachweisen als bei den Katalysatoren, bei der ein Zusatz von Magnesiumcitrat erfolgte. Weiterhin hat die Erhöhung des Goldgehaltes von 2 auf 5% keine weitere Erhöhung der spezifischen Aktivität zur Folge. Allerdings lässt sich eine Abhängigkeit der spezifischen Aktivität von der Partikelgröße des Goldes nachweisen. Der Katalysator mit den kleinsten Goldpartikeln von 5 nm (siehe Kapitel 4.1.5) zeigt die höchste katalytische Aktivität. Eine Desaktivierung konnte bei keinem der Katalysatoren festgestellt werden. Ein Wiedereinsatz hat keine Umsatzerniedrigung zur Folge.

In der Arbeit von MIRESCU [55] wurden neben Palladium, Platin auch bi- bzw. trimetallische Katalysatoren mit Platin und Bismut bzw. Palladium, Platin und Bismut sowie kommerziell erhältliche Goldkatalysatoren auf Kohlenstoff, Aluminiumoxid und Titandioxid in der Oxidation von Glukose zu Glukonsäure getestet. Dabei zeichneten sich die Goldkatalysatoren trotz niedrigster Metallbeladung durch die höchste Aktivität aus. Die dabei gewählten Reaktionsbedingungen waren: $c_{\text{Glukose}} = 100 \text{ mmol/l}$, $c_{\text{Kat}} = 1 \text{ g/l}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 11$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 500 \text{ ml/min}$. Die Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität, ihren Umsatz und ihrer Selektivität zu Glukonsäure getestet. Für die beiden Kohlenstoffkatalysatoren mit Goldbeladungen von 0,7 und 1% wurden Umsätze von 91 und 93% bei einer Selektivität zu Glukonsäure von 95 und 97% erreicht. Als einziges Nebenprodukt wurde aufgrund des hohen pH-Wertes von 11 Fructose gebildet. Die Reaktionszeiten lagen bei 185 Minuten und bei 400 Minuten. Für die spezifischen Aktivitäten wurden Werte von 226 und $7 \text{ mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})$ bestimmt. Die Aktivitäten sind vergleichbar mit den in der vorliegenden Arbeit erreichten. Für den 1,5 %tigen Goldkatalysator auf Aluminiumoxid wurde nach 180 Minuten ein Umsatz von 95% mit einer Selektivität von 95% zu Glukonsäure erhalten. Die Aktivität liegt dabei bei $89 \text{ mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})$. Auch dieser Wert ist mit denen für die Aktivität der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Aluminiumkatalysatoren vergleichbar. Als drittes Trägermaterial kam bei MIRESCU Titandioxid mit Goldbeladungen von 0,45-1% zum Einsatz. Hier wurden nach 120-430 Minuten Umsätze zwischen 74-100% bei Selektivitäten von 95-98% erhalten. Die spezifische Aktivität liegt dabei zwischen 55 und $298 \text{ mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})$. Diese Aktivitäten liegen für alle Katalysatoren weit über denen, die für die auf Titandioxid präparierten Katalysatoren in der vorliegenden Arbeit erreicht wurden. Hier scheint ein grundlegender Unterschied bei der Präparation vorzuliegen, der zu diesen abweichenden Ergebnissen führt.

4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Oxidation von Glukose

Es wurde ein Katalysatorscreening für die Oxidation von Glukose an geträgerten Goldkatalysatoren durchgeführt, bei dem verschiedene Katalysatorträgermaterialien zum Einsatz kamen. Ziel der Untersuchungen war es, einen Überblick über die Selektivität und Aktivität der geträgerten Goldkatalysatoren in der Glukoseoxidation zu erhalten. Die Katalysatoren wurden über verschiedene Synthesewege hergestellt. Auf Kohlenstoff geträgerte Katalysatoren wurden über die Gold-Sol-Methode erhalten, oxidisch geträgerte Katalysatoren über die Auffällungsmethode und auf Mischoxiden geträgerte Katalysatoren über die Ausfällungsmethode.

Alle präparierten Katalysatoren wurden über 60 Minuten in der Glukoseoxidation bei milden Reaktionsbedingungen (50 °C und pH 8,5) eingesetzt. Das Screening ergab, dass sich die Katalysatoren in Abhängigkeit vom Trägermaterial und der Präparationsmethode als unterschiedlich aktiv zeigen. Geträgerte Goldkatalysatoren auf Magnesium- und Zink/Kupferoxid zeigten keine Aktivität bei der Umsetzung von Glukose. Für Aluminium-Zinkoxid und Eisenoxid konnten hohe Aktivitäten nachgewiesen werden. Titandioxid erwies sich trotz gegenteiliger Angaben in der Literatur ebenfalls als zumeist inaktiv oder sehr wenig aktiv. Aufgrund der niedrigen Aktivität sind diese Goldkatalysatoren für einen potenziellen technischen Einsatz ungeeignet.

Kohlenstoff als Trägermaterial erwies sich wie erwartet als geeignet und erreichte Aktivitäten, die mit den in der Literatur zu findenden vergleichbar sind [55]. Durch oxidative Vorbehandlung kann die Aktivität gesteigert werden. Vor allem die Behandlung unter relativ milden Bedingungen mit 1 N HNO₃ bei Raumtemperatur führte durch die Entstehung zusätzlichen Oxo-Gruppen, an denen der Goldprecursor anlagern und zusätzliche Goldpartikel bilden konnte, zu einer hohen spezifischen Aktivität. Es erfolgte eine Optimierung der Oberflächenbehandlung, durch die die beste Dispersion der Goldpartikel und somit die höchste Aktivität erreicht werden konnte. Die Experimente mit verschieden vorbehandelten Goldkatalysatoren zeigten, dass die beste Aktivität bei der Verwendung von 1 N Salpetersäure über 24 Stunden erhalten wird. Grundsätzlich kann bestätigt werden, dass die Katalysatoren, die die kleinsten Goldpartikel aufweisen, auch die höchste katalytische Aktivität besitzen. Goldkatalysatoren auf Aluminiumoxidbasis zeigen das größte Potential in der Oxidation von Glukose zu Glukonsäure, wobei auch hier eine Abhängigkeit vom Trägermaterial und der Präparationsmethode zu beobachten ist. Die höchste spezifische Aktivität wird mit schwach saurem Aluminiumoxid nach der Präparationsmethode AV 3.6 erreicht.

Neben einer Reaktionszeit von 60 Minuten wurden einige Katalysatoren eingesetzt, bis ein Umsatz von annähernd 100% erreicht wurde. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert und erneut für die Oxidation von Glukose verwendet. Das Screening ergab, dass die aktiven Au-Katalysatoren die Glukose selektiv ohne Bildung von Nebenprodukten oxidieren. Bei

der Untersuchung der Langzeitstabilität wurden insgesamt drei aufeinanderfolgende Batches durchgeführt, in denen der Katalysator keine signifikante Änderung in der Aktivität oder Selektivität zeigte. Die höchste Aktivität weist ein auf schwach saurem Aluminiumoxid hergestellter Katalysator auf. Mit diesem konnte bei 2%tiger Goldbeladung schon nach 88 Minuten ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht werden. Aufgrund der hohen Aktivität erscheint dieser Katalysator auch für die industrielle Herstellung von Glukonsäure interessant. Der Einsatz eines auf Al_2O_3 geträgerten Goldkatalysator könnte zu einer günstigen Alternative zu den mikrobiologischen Verfahren werden.

Weiterhin wurde der Einfluss des Oxidationsmittels auf die Aktivität der Goldkatalysatoren untersucht. Es zeigte sich, dass mit Sauerstoff als Oxidationsmittel höhere Umsätze erreicht werden können als mit Luft. Dies gilt vor allem für den Einsatz von Aluminiumoxid als Trägermaterial. Durch die Verwendung von Sauerstoff kann die Aktivität um 37% gesteigert werden.

Schließlich kann mit den vorliegenden Ergebnissen gezeigt werden, dass die Aktivität vor allem durch die Präparationsabläufe beeinflusst wird. Auch eine Wiederholung der gleichen Imprägnierungsmethode kann zu abweichenden Goldpartikelgrößen und Verteilungen auf der Trägermaterialoberfläche führen. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen der Testreaktion wieder. Um aktive Zentren erhalten zu können, deren Größe nicht von der jeweiligen Charge abhängt, müssen die Imprägnierungsmethoden weiter optimiert werden.

4.3 Katalysemodellsystem Alkoholoxidation

4.3.1 Reaktorkonstruktion

Zur Untersuchung von Alkoholoxidationsreaktionen wurde speziell ein Druckreaktor konzipiert, ausgelegt und gefertigt. Er sollte vor allem für die Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten zwischen Sauerstoff und der alkoholhaltigen Lösung geeignet sein, jedoch auch für zukünftige Reaktionen Verwendung finden können. Die Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten sollte bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen möglich sein. Dabei wird das Reaktionsgefäß sowohl thermisch als auch mechanisch zusätzlich belastet. Diese Belastungen müssen bei der Auslegung des Reaktors berücksichtigt werden. Weiterhin müssten folgende Randbedingungen erfüllt sein:

- der Reaktor muss kontinuierlich begasbar sein
- eine Entnahme der Proben muss möglich sein
- Rührerdrehzahl, Temperatur und Druck sowie der Volumenstrom des Sauerstoffs muss ablesbar und einstellbar sein.

Dabei sollte bei Drücken von 1 bar bis 50 bar, bei Temperaturen von 100-200 °C und bei einem Volumenstrom von 0,5-1 l/min gearbeitet werden können.

Aufgrund des brandfördernden Sauerstoffs als eingesetztes Fluid, fällt der Reaktor nach der „Richtlinie über Druckgeräte“ Artikel 9 unter Fluidgruppe 1. Auf ein Komformitätsbewertungsverfahren konnte verzichtet werden, da der Reaktor in keine der nach den Komformitätsbewertungsdiagrammen der Druckgeräterichtlinie genannten Kategorien fällt. Der Reaktor besteht aus:

- einer Zylinderschale
- je einem Flansch oben und unten
- je einem Deckel oben und unten
- Schrauben

Aufgrund der zu erwartenden Belastung wurde als Werkstoff ein Stahl der Zusammensetzung X1NiCrMoCu25-20-5 mit der Werkstoffnummer 1.4539 gewählt. Um die einzelnen Teile miteinander zu verschweißen, wurde als Schweißzusatz der Werkstoff 1.4519 als geeignet gefunden. Da die Schrauben mit dem Reaktionsmedium nicht in Berührung kommen, konnte

ein Standardstahl als Schraubenwerkstoff gewählt werden. Beheizt wird der Reaktor über ein Heizband, die Abdichtung erfolgt über eine Flachdichtung. Als Rührer wurde ein Scheibenrührer gewählt, dessen minimale Rührerleistung den Fluidstrom im Reaktor gleichmäßig verteilen kann. Um Trombenbildung im Reaktor zu vermeiden, wurden zwei Stromstörer in den Reaktor eingebaut. Somit ist gewährleistet, dass bei hoher Rührerdrehzahl die Rührerwelle nicht freigelegt wird und ein Abknicken dieser verhindert werden kann. Die Abdichtung der rotierenden Welle erfolgt über eine Magnetkupplung. Der Reaktor wird mit einem kontinuierlichen und konstanten Volumenstrom an Gas beschickt, dies wird durch einen Durchflussregler sichergestellt. Der eingestellte Druck kann an einem Manometer abgelesen werden. Um den Druck im Reaktor einzustellen und konstant zu halten, wird ein Druckhalteventil (Vordruckregler) eingesetzt. Die Regelung der Temperatur des Heizbandes erfolgt über eine Sensor-Regler-Konstruktion. Um den Reaktor gegen eine unzulässige Drucküberschreitung abzusichern, wird eine Berstscheibe verwendet. Die Sauerstoffmessung erfolgt über einen geeigneten Sensor und das dazugehörige Auswertegerät.

4.3.2 Ermittlung des Sauerstoffübergangskoeffizienten

Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient k_{1a} stellt eine wichtige Einflussgröße in der chemischen Mehrphasenreaktion dar. Um die genauen Bedingungen für die Oxidation von Alkoholen im Reaktionsgemisch zu ermitteln, wurde der Sauerstoffübergangskoeffizient im Druckreaktor in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Konzentration der Edukte und Rührgeschwindigkeit bestimmt. Dabei wurde mit einem Sauerstoffsensoren die Sauerstoffkonzentration im System in Abhängigkeit von der Zeit sowie die Sättigungskonzentration gemessen.

Abbildung 4.34 zeigt die Abhängigkeit von k_{1a} von der Temperatur. Bestimmt wurde der Sauerstoffübergangskoeffizient für reines Wasser, für eine 5%tige Methanol- sowie Ethanol-lösung und für eine 10%tige Methanol- sowie Ethanol-lösung. Die Temperaturen umfassten Raumtemperatur, 40 °C und 60 °C. Ein Anstieg des k_{1a} -Wertes mit der Temperatur ist zu verzeichnen. Weiterhin kann für reines Wasser der kleinste Sauerstoffübergangskoeffizient bestimmt werden. Mit steigender Alkoholkonzentration erhöht sich der k_{1a} -Wert, wobei der Wert bei gleichen Temperaturen für Ethanol-lösung über dem von Methanol-lösung liegt.

Abbildung 4.35 zeigt die Abhängigkeit des Sauerstoffübergangskoeffizienten vom Druck. Bestimmt wurde er für Normaldruck, 3 bar und 6 bar. Der k_{1a} -Wert erniedrigt sich mit steigendem Druck.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit des volumetrischen Sauerstoffübergangskoeffizienten, wie in Abbildung 4.36 zu sehen, von der Rührgeschwindigkeit bestimmt. Dabei wurde mit einer 5% Methanol-lösung bei Raumtemperatur, einem Sauerstoffdurchfluss von 500 ml/min und drei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten gearbeitet. Für eine Rührgeschwindigkeit von 500 upm wurde der niedrigste Koeffizient erhalten und für die höchste Rührgeschwindigkeit von 1000 upm der größte.

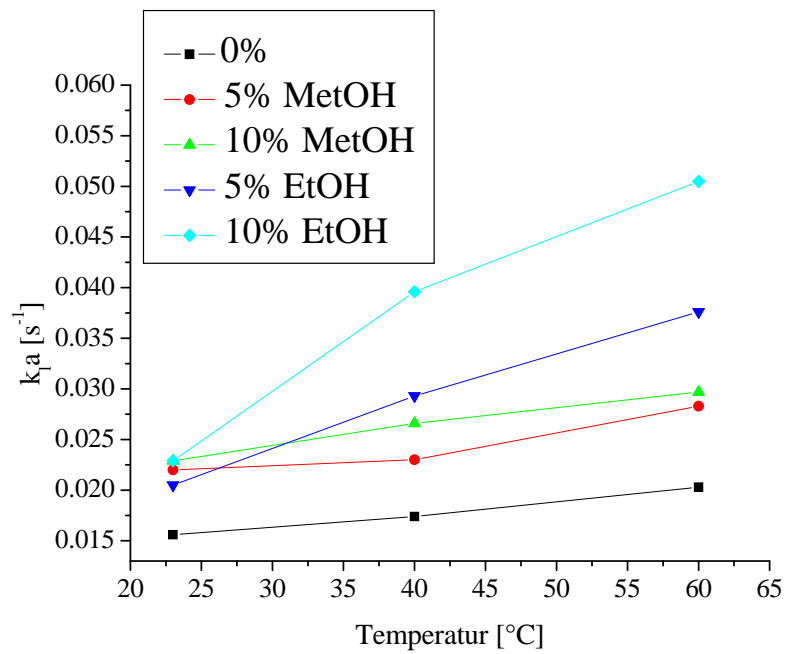


Abbildung 4.34: Temperaturabhängigkeit des volumetrischen Sauerstoffübergangskoeffizienten für Wasser, eine 5%tige Methanol- bzw. Ethanollösung und eine 10% Methanol- bzw. Ethanollösung.

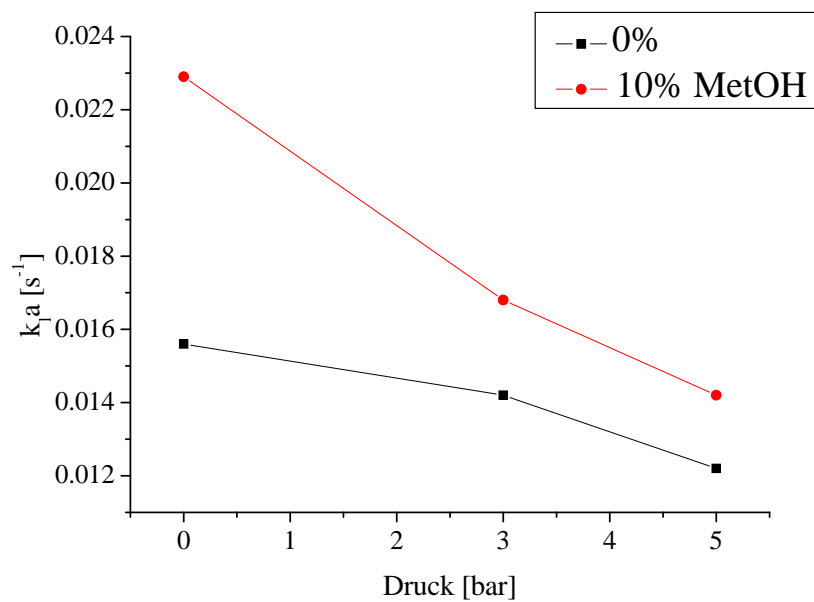


Abbildung 4.35: Druckabhängigkeit des volumetrischen Sauerstoffübergangskoeffizienten für Wasser und eine 10% Methanollösung.

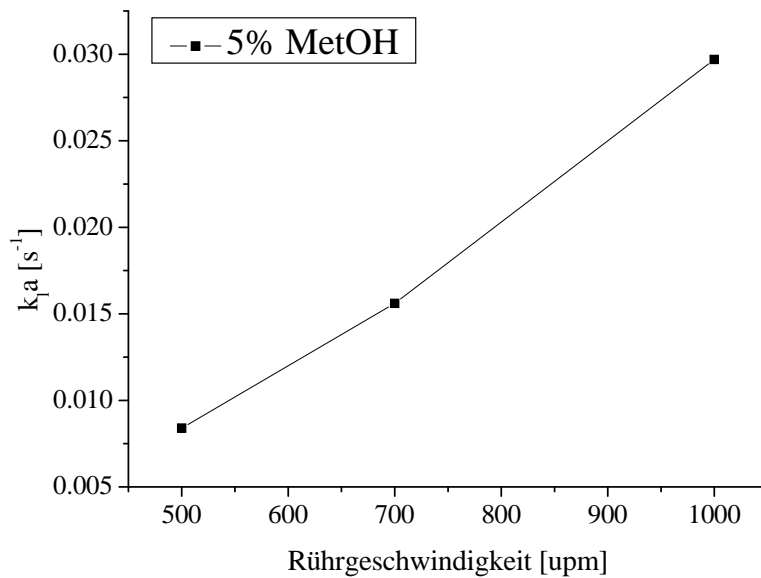


Abbildung 4.36: Abhängigkeit des volumetrischen Sauerstoffübergangskoeffizienten für alkoholische Lösungen von der Rührgeschwindigkeit bei Raumtemperatur und Normaldruck.

Das Zweifilmmodell nach LEWIS und WHITMAN beschreibt den Konzentrationsverlauf beim Stoffübergang anschaulich, besitzt jedoch nur Näherungscharakter. Ein wesentlicher Schwachpunkt des Modells liegt darin begründet, dass das Konzentrationsprofil in der Nähe der Grenzfläche nicht stetig differenzierbar ist. Um die Abhängigkeit des Sauerstoffübergangs von den untersuchten Einflussfaktoren in der vorliegenden Arbeit erklären zu können, wurde zusätzlich das Oberflächenerneuerungsmodell von HIGBIE oder DANCKWERTS hinzugezogen. Dieses beruht auf der Annahme, dass die Flüssigkeitselemente an der Grenzfläche nach einer Verweilzeit durch Flüssigkeitselemente aus der Kernphase ausgetauscht werden. Der Abtransport kann durch turbulente Strömung hervorgerufen werden. Dabei gilt, je kürzer die Verweilzeit Θ ist, umso größer ist die übertragene Stoffmenge. Mit zunehmender Rührwirkung, wird die Verweilzeit Θ kleiner und demnach die übertragene Stoffmenge größer. Die Werte für die volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten sind im Anhang F in den Tabellen F.1 und F.2 zu finden.

4.3.3 Umsetzung von Methanol

Formaldehyd ist eines der wichtigsten Ausgangsstoffe in der chemischen Industrie. Allein die BASF hat eine jährliche Produktionskapazität von etwa 500 000 Tonnen, um es anschließend in Produktionsschienen wie der Farbstoff- und Kosmetikindustrie einsetzen zu können. Die großtechnische Produktion von Formaldehyd erfolgt über eine katalytische Gasphasenreaktion. Als Katalysator wird dabei Silber oder Metallmischoxide verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd in dem Druckreaktor (Kapitel 4.3.1) an verschiedenen Katalysatoren unter variierenden Katalysebedingungen getestet. Dabei standen vor allem Druck und Temperatur im Mittelpunkt (50-200 °C und 5-25 bar). Abbildung 4.37 zeigt das Chromatogramm einer Messung an einem 5%tigen Au-Aluminiumkatalysator über 89 Stunden. Bei einer Temperatur von 200 °C und 23 bar zeigte sich zwar der höchste Umsatz an Methanol von 77%, allerdings konnte kein Produkt detektiert werden. Wahrscheinlich erfolgte eine Totaloxidation zu CO₂.

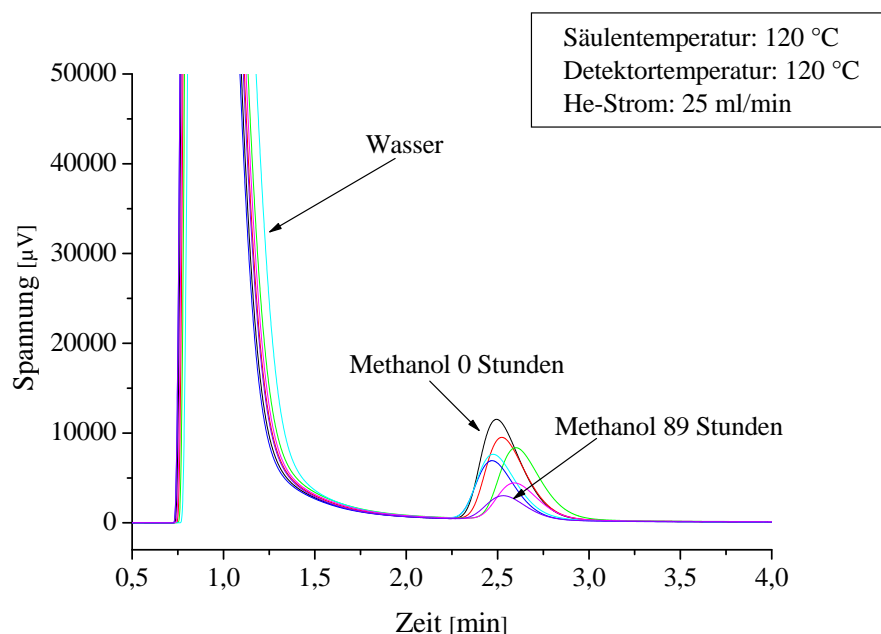


Abbildung 4.37: Chromatogramm der Oxidation von Methanol über 89 Stunden.

Reaktionsbedingungen: $T = 200 \text{ °C}$, $p = 23 \text{ bar}$, $c_{\text{Methanol}} = 20 \text{ mol/l}$,
 $c_{\text{Kat}} = 2,5 \text{ g/l}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ l/min}$.

Mittels der präparierten geträgerten Goldkatalysatoren auf Kohlenstoff, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Eisenoxid, Titandioxid und Zink-Kupferoxid ließ sich Methanol unter den gewählten Katalysebedingungen von 50-200 °C und 5-20 bar nicht zu Formaldehyd oxidieren. Die Flüssigphasenoxidation erscheint unter den gewählten Bedingungen als ungeeignet, um Methanol zu Formaldehyd umzusetzen.

4.3.4 Umsetzung von Ethanol

Essigsäure hat vor allem eine große Bedeutung als Konservierungs- und Geschmacksstoff. Essigsäure und ihre Salze Kaliumacetat (E 261), Natriumacetat (E 262) und Calciumacetat (E 263) werden als Säuerungsmittel für Obst und Gemüse in Dosen und Gläsern (0,5-3% Essigsäure), Fisch, Marinaden und beim Einlegen verwendet. Klassisch erfolgt die Herstellung von Essigsäure durch Veratmung von Ethanol durch Acetobacter- oder Gluconobacter-Kulturen. Diese wandeln durch Gärungsprozesse entstandenes Ethanol durch Oxidation in Essigsäure um. Die bedeutendste industrielle Synthese für Essigsäure ist die katalytische Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid unter Druck (Monsanto-Prozess). Weiterhin konnte 2006 erstmalig nachgewiesen werden, dass sich Ethanol auch in der Flüssigphase unter recht milden Bedingungen (niedrige Temperaturen von 150-200 °C und geringer Druck 25-50 bar) an Goldkatalysatoren zu Essigsäure umsetzen lässt [11]. Diese Arbeit soll zeigen, dass sich Essigsäure an verschiedenen geträgerten Goldkatalysatoren bei Temperaturen von bis zu 200 °C und Drücken bis zu 15 bar herstellen lässt. Die Reaktion findet in dem Druckreaktor, der in Kapitel 4.3.1 beschrieben wurde, statt. Es wurden in regelmäßigen Abständen über das Probenentnahmesystem flüssige Proben abgeführt und mittels Gaschromatographie analysiert. Zum Einsatz kamen ausgewählte geträgerte Goldkatalysatoren, die in Kapitel 3.1 vorgestellt wurden, auf Aluminiumoxid, Eisenoxid und Kohlenstoffmaterial, wobei der Hauptaugenmerk auf Grund einer vielversprechenden Aktivität auf Aluminiumoxid als Trägermaterial lag.

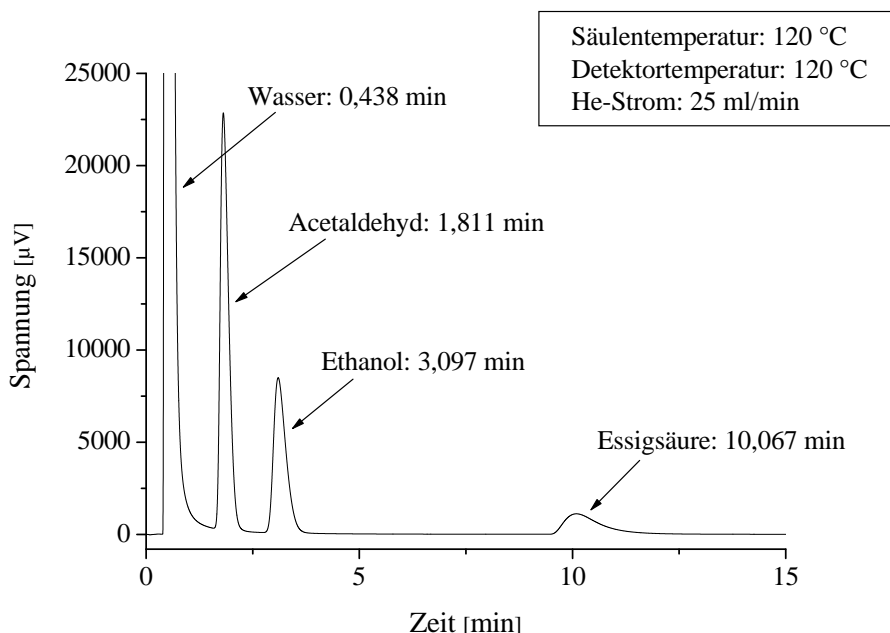


Abbildung 4.38: Beispieldiagramm der GC-Analytik (WLD-Detektor): Retentionszeiten des Eduktes Ethanol und der Produkte Acetaldehyd und Essigsäure.

In der Abbildung 4.38 sind die Retentionszeiten der wässrigen Ethanollösung (20%tig) und der möglichen Oxidationsprodukte gezeigt. Bei einer Säulentemperatur von 120 °C, einer Detektortemperatur von 120 °C und einem Durchfluss von 25 ml/min Helium kann eine vollständige Trennung erreicht werden. Dabei zeigt sich für Wasser eine Retentionszeit von 0,438 Minuten, für Acetaldehyd als mögliches Oxidationsprodukt ergibt sich eine Retentionszeit von 1,811 Minuten, Ethanol erscheint nach 3,097 Minuten und das Hauptprodukt Essigsäure weist eine Retentionszeit von 10,067 Minuten auf. Durch mögliche Totaloxidation entstehendes CO oder CO₂ sowie weitere Nebenprodukte konnten bei den Experimenten nicht nachgewiesen werden.

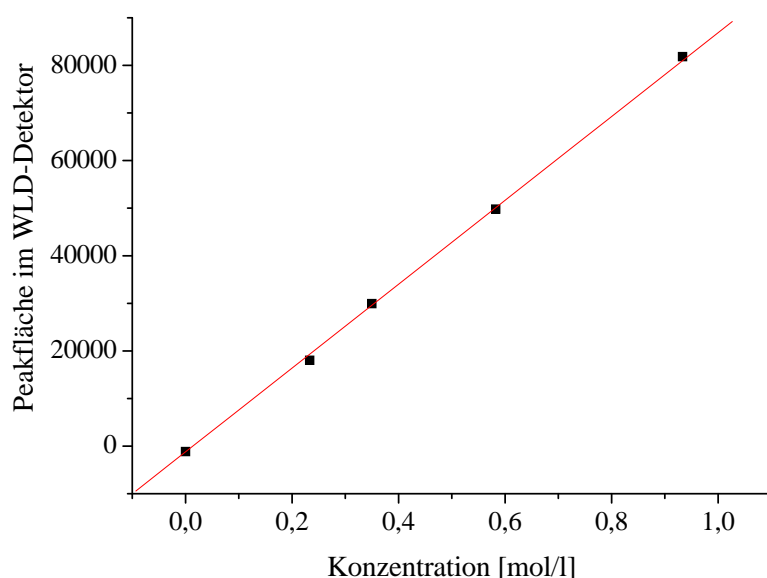


Abbildung 4.39: Kalibrierung für Essigsäurebestimmung.

Die Ermittlung der Edukt- und Produktkonzentrationen erfolgte über eine externe Kalibrierung mit Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 0,1-1 mol/l. Dabei wurde jeder Standard dreifach vermessen und der Mittelwert der erhaltenen Peakflächen in die Konzentration-Peakfläche-Diagramme eingetragen. Diese Kalibrierung wurde in Zeitabständen von 3-6 Monaten durchgeführt, um die Stabilität des GC-Systems zu überprüfen. Der Umsatz an Ethanol kann über die Abnahme der Peakfläche bestimmt werden. Über die Steigung der Kalibriergeraden kann mit Hilfe der bestimmten Peakfläche für Essigsäure die gebildete Stoffmenge sowie die Ausbeute in Prozent berechnet werden. Die Kalibrierung von Ethanol ist exemplarisch in Abbildung 4.39 dargestellt.

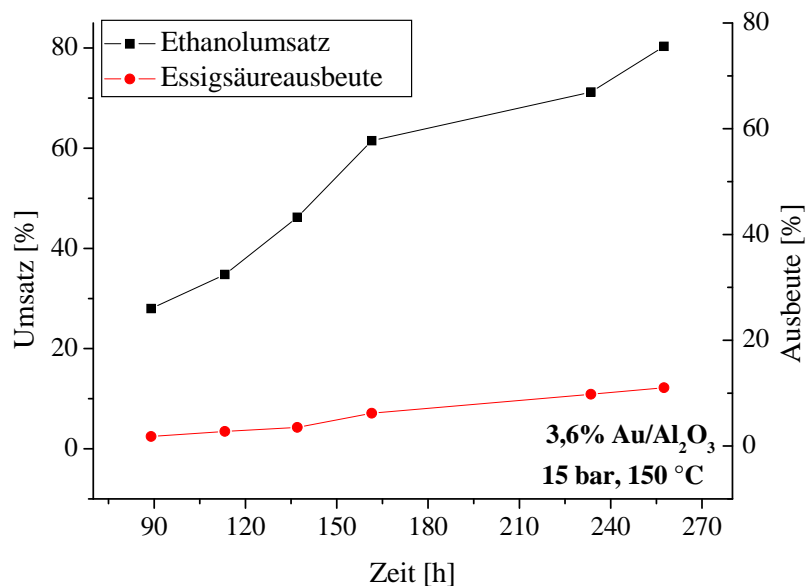


Abbildung 4.40: Umsatz an Ethanol und Ausbeute an Essigsäure über die Zeit.
 Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanollösung, Druck 15 bar,
 Temperatur 150 °C in Anwesenheit von 1 g 3,6% Au-Al₂O₃ Katalysator.

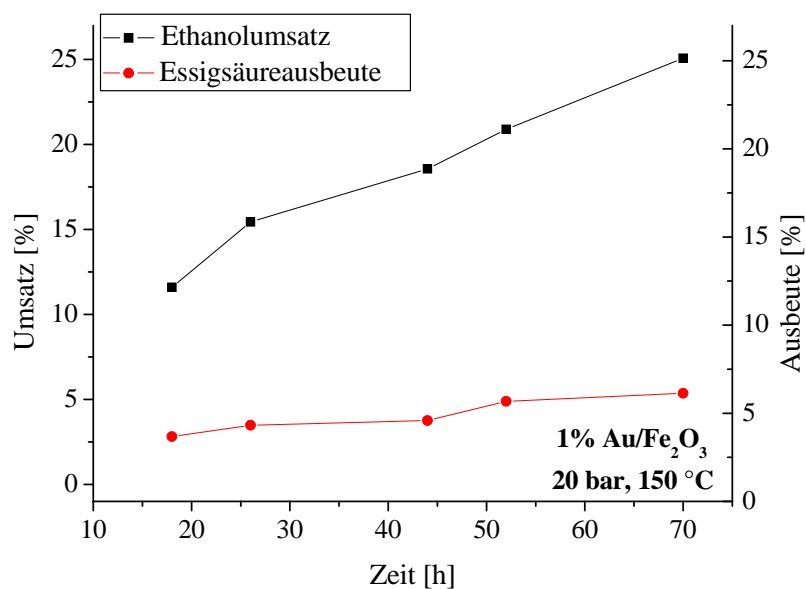


Abbildung 4.41: Umsatz an Ethanol und Ausbeute an Essigsäure über die Zeit.
 Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanollösung, Druck 20 bar,
 Temperatur 150 °C in Anwesenheit von 1 g 1% Au-Fe₂O₃ Katalysator.

Die Abbildungen 4.40 und 4.41 zeigen die Umsatz-Zeit-Diagramme zwei katalytischer Testreaktionen in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei wurden 400 ml einer 20%tigen Ethanolösung bei 150 °C und 15 bzw. 20 bar an 1 g auf Aluminiumoxid bzw. Eisenoxid geträgertem Goldkatalysator umgesetzt. Dafür wurden in spezifischen Zeitabständen über das Probenentnahmesystem aus dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und extern mittels Gaschromatographie analysiert. Es zeigt sich, dass am auf Aluminiumoxid geträgerten 3,6%tigen Goldkatalysator nach 257 Stunden ein Umsatz des Ethanols von 80% erreicht wird. Die Ausbeute an Essigsäure liegt dabei bei 12%. Als einziges Nebenprodukt konnte Acetaldehyd detektiert werden.

Bei der katalytischen Umsetzung von Ethanol an dem auf Eisenoxid geträgerten 0,6%tigen Goldkatalysator ist bereits nach 17 Stunden ein Umsatz von 12% erreicht. Nach 67 Stunden sind 25% des Ethanols umgesetzt. Für beide Trägermaterialien zeigt sich eine hohe Anfangsaktivität, welche im weiteren Verlauf der Reaktion stark abnimmt. Für Aluminiumoxid als Trägermaterial kann bei einem Umsatz von 25% eine spezifische Aktivität von $0,13 \text{ mmol}_{\text{Substrat}} / (h \cdot g_{\text{Gold}})$ ermittelt werden (siehe Tabelle 4.20). Dieser Wert liegt aufgrund der höheren Goldbeladung weit unter dem Wert von $11 \text{ mmol}_{\text{Substrat}} / (h \cdot g_{\text{Gold}})$ des auf Eisenoxid geträgerten Goldkatalysators.

Beim Einsatz des nicht-oxidischen Materials Kohlenstoff als Katalysatorträger für die Oxidation, konnte das Edukt Ethanol nicht zu Essigsäure umgesetzt werden.

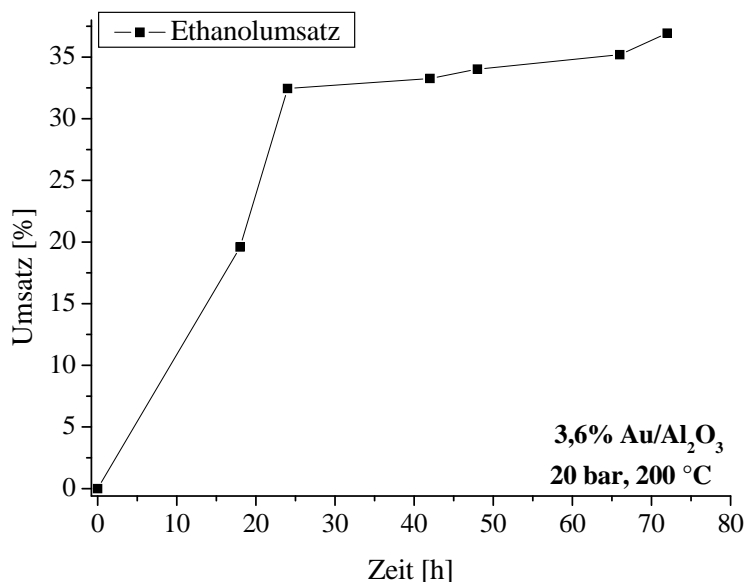


Abbildung 4.42: Umsatz an Ethanol über die Zeit. Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanolösung, Druck 23 bar, Temperatur 200 °C in Anwesenheit von 1 g 3,6% Au-Al₂O₃ Katalysator.

In Abbildung 4.42 soll die Anfangsaktivität der geträgerten Goldkatalysatoren verdeutlicht werden. Die Reaktionsbedingungen waren eine Temperatur von 200 °C und ein Druck von 23 bar. In den ersten 18 Stunden wird bereits 19% der Eduktanfangskonzentration umgesetzt. Das entspricht einer spezifischen Aktivität von $0,58 \text{ mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})$. Nach den ersten 20 Stunden der Reaktionsdauer ist wie in Abbildung 4.40 zu erkennen innerhalb der nächsten 300 Stunden ein Umsatz von bis zu 80% erreicht. Der Abfall der Umsatzkurve soll im Weiteren hinsichtlich Katalysatoroberflächenveränderungen bzw. in Bezug auf einen vermuteten Goldaustrag in die Reaktionslösung untersucht werden.

Weiterhin zeigt sich im Vergleich zum Einsatz des geträgerten Goldkatalysators auf Aluminiumoxid bei 150 °C und 15 bar ein starker Anstieg der spezifischen Aktivität. Deshalb wurden Untersuchungen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit der katalytischen Umsetzung von Ethanol durchgeführt.

Tabelle 4.20: Spezifische Aktivitäten.

Bezeichnung	spez. Aktivität ⁽¹⁾	Druck [bar]	Temperatur [°C]
3,6% Au Al ₂ O ₃	0,13	15	150
3,6% Au Al ₂ O ₃	0,58	23	200
0,6% Au Fe ₂ O ₃	11	20	150

⁽¹⁾ spez. Aktivität in $[\text{mmol}_{\text{Substrat}}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Gold}})]$

• Temperaturabhängigkeit der Ethanolumsetzung

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure von der Temperatur gezeigt. Vor jeder Messung wurde der Reaktor zur Reinigung mit 5 l Wasser gespült. Die Oxidation einer 20%igen Ethanollösung erfolgte über 72 Stunden bei einer Temperatur von 50-200 °C, einem Druck von 15 bar an 1 g eines 5,6%tgem auf Aluminiumoxid geträgerten Goldkatalysators. Der Reaktor (Volumen von 500 ml) wurde mit 400 ml der 20%igen Ethanollösung beschickt. Unter Rühren wird der Katalysator zugegeben und der Reaktor geschlossen. Anschließend wird mit Sauerstoff der Reinheit 5.0 der gewünschte Druck von 15 bar eingestellt. Der Reaktor wird auf die Reaktionstemperatur zwischen 50-200 °C erhitzt. Die Zeit zum Erreichen der Reaktionstemperatur variiert leicht. Der Druck wurde über die ganze Reaktionszeit kontrolliert. Im Anschluss an die 72 Stunden Reaktionsdauer wurde eine Probe des Reaktionsgemisches entnommen und mittels Gaschromatographie analysiert. Dabei konnten als Hauptprodukt Essigsäure und als Nebenprodukt Acetaldehyd detektiert werden. Es wurden die Umsätze an Ethanol und die Selektivitäten für Essigsäure berechnet. Die restliche Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend erfolgte die Filtration und Trocknung des verwendeten Katalysators. Von einigen eingesetzten Katalysatoren wurde im Anschluss an die katalytische Testreaktion eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Abbildungen 4.43 und 4.44 zeigen zwei ausgewählte Gas-Chromatogramme für die analysierten Proben der katalytischen Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure bei 50 und bei 175 °C. Die Chromatogramme zeigen mit zunehmender Reaktionstemperatur eine Abnahme der Peakfläche für Ethanol sowie eine Zunahme der Peakfläche und -höhe für Essigsäure.

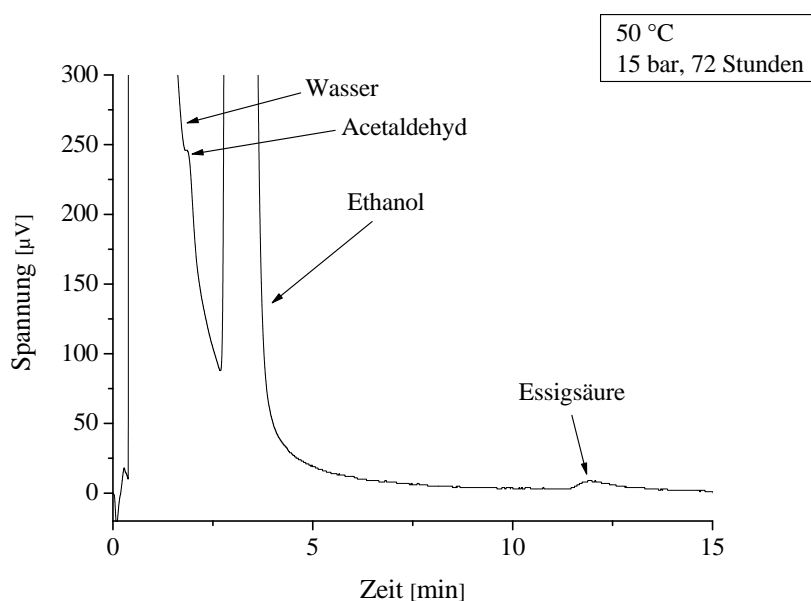


Abbildung 4.43: Gas-Chromatogramm zur Analyse des Umsatzes an Ethanol bei 50 °C. Weitere Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanollösung, Druck 15 bar, in Anwesenheit von 1 g 5,6% Au- Al_2O_3 Katalysator.

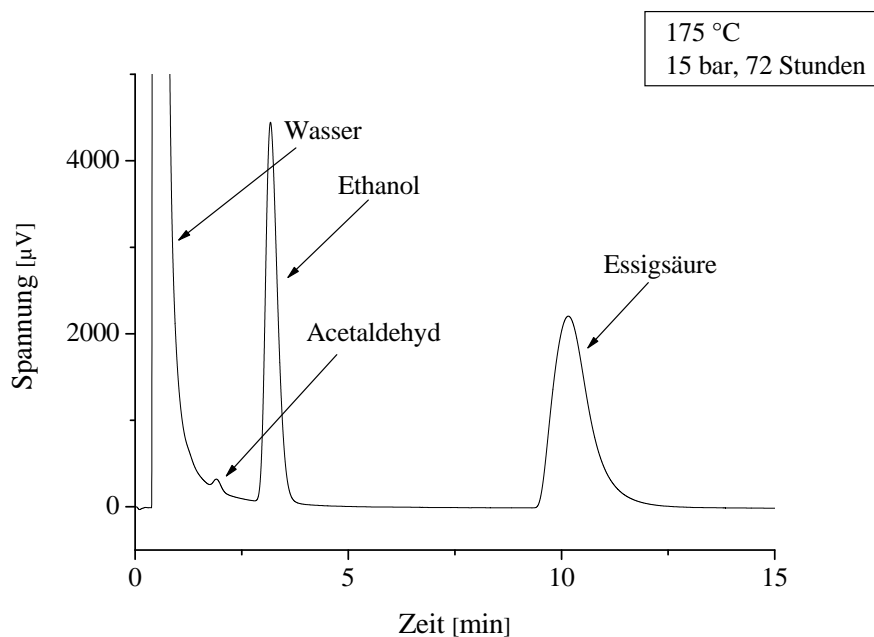


Abbildung 4.44: Gas-Chromatogramm zur Analyse des Umsatzes an Ethanol bei 175 °C. Weitere Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanollösung, Druck 15 bar, in Anwesenheit von 1 g 5,6% Au-Al₂O₃ Katalysator.

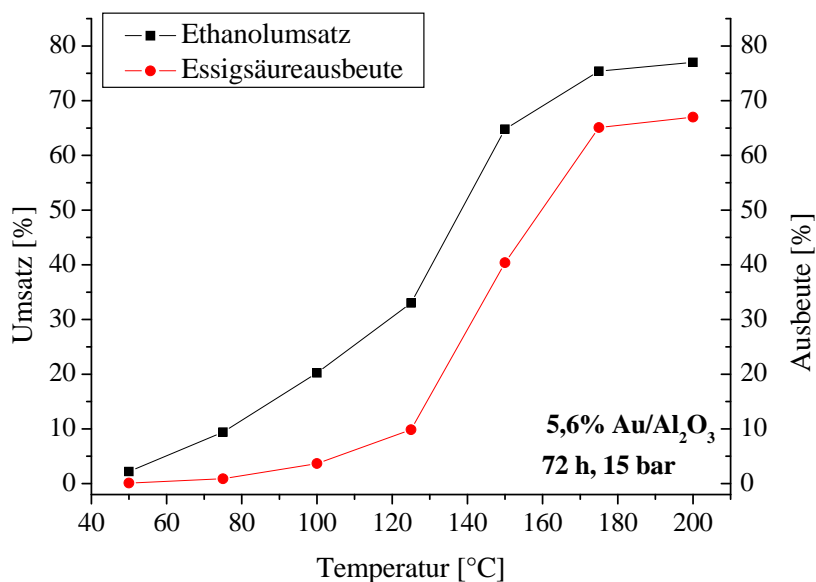


Abbildung 4.45: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes an Ethanol und der Ausbeute an Essigsäure. Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanollösung, 72 Stunden Reaktionsdauer, Druck 15 bar, Temperatur 50-200 °C in Anwesenheit von 1 g 5,6% Au-Al₂O₃ Katalysator.

In Abbildung 4.45 ist der Umsatz von 400 ml einer 20%tigen Ethanollösung bei 50-200 °C und 15 bar an 1 g auf Aluminiumoxid geträgertem 5,6%tigen Goldkatalysator über der Temperatur aufgetragen. Die Auftragung zeigt einen fast linearen Anstieg des Umsatzes für den Temperaturbereich 50-125 °C. Für die Reaktionstemperatur ab 150 °C ergibt sich ein starker Anstieg des Umsatzes. Wie auch in Arbeiten von CHRISTENSEN et al. gezeigt [11], kommt es bei weiterer Temperaturerhöhung zu einem Abflachen der Kurve. Ab einer Temperatur von 200 °C stellt sich ein Gleichgewicht des Umsatzes ein und es ist keine weitere Erhöhung zu verzeichnen. Für alle durchgeführten Versuche wurde der Umsatz an Ethanol, die Ausbeute sowie die Selektivität zu Essigsäure bestimmt.

Tabelle 4.21: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes an Ethanol und der Selektivität zu Essigsäure. Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanollösung, 72 Stunden Reaktionsdauer, Druck 15 bar, Temperatur 50-200 °C in Anwesenheit von 1 g 5,6% Au-Al₂O₃ Katalysator.

Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	Selektivität ⁽¹⁾ [%]
50	2,2	0,1	5,1
75	9,4	0,9	9,3
100	20,2	3,7	18,2
125	33,0	9,9	29,9
150	64,8	40,4	62,3
175	75,4	65,1	86,3
200	77,1	67,3	87,3

⁽¹⁾ Selektivität zu Essigsäure [%]

Wie in der Tabelle 4.21 gezeigt werden bei 50 °C 2,2% Ethanol umgesetzt, ein Vierfaches der Ausbeute an Essigsäure kann durch eine Erhöhung der Temperatur auf 75 °C erreicht werden, bei 100 °C werden 20,2% umgesetzt und das Maximum von 65% Umsatz wird bei 175 °C erreicht. Es lässt sich somit eine Umsatzsteigerung von 97% durch eine Temperaturerhöhung von 50 auf 175 °C erreichen. Als einziges Nebenprodukt zeigt sich ab 75 °C Acetaldehyd. Die Selektivität zu Essigsäure steigt mit Erhöhung der Temperatur und kann von 5% auf 86% erhöht werden. Das Maximum der Acetaldehydbildung liegt bei 125 °C. Es scheint ein Gleichgewicht zwischen Essigsäure und Acetaldehyd vorzuliegen, welches sich für höhere Temperaturen zu Essigsäure hin verschiebt. Die Selektivitätsberechnung ergibt eine Differenz, die auf die Entstehung von CO₂ durch Totaloxidation zurückzuführen ist, welches nicht detektiert werden konnte.

Ab einer Temperatur von 150 °C ist die resultierende Reaktionslösung gelblich verfärbt und weist einen unangenehmen Geruch auf. Der Katalysator scheint äußerlich keine Veränderungen aufzuweisen. Bei der Temperatur von 175 °C ist die Reaktionslösung noch geruchsintensiver und tief-gelb verfärbt. Der Goldkatalysator verliert seine ursprünglich tief violette Farbe und zeigt sich als braunes Pulver. Um die Auswirkung der Reaktionsbedingungen auf den Katalysator zu untersuchen, wurden Elementaranalysen der bei 150 und 175 °C verwendeten Katalysatoren durchgeführt (siehe Tabelle 4.22). Die Untersuchungen der eingesetzten Katalysatoren mittels Elementaranalyse zeigen, dass ein wesentlicher Austrag der aktiven Komponente vom geträgerten Goldkatalysator zu verzeichnen ist. Es zeigt sich, dass sich die ursprüngliche Beladung mit Gold von 5,6% bei dem Einsatz des Katalysators bei 150 °C um rund 20% verringert und bei der Reaktionstemperatur von 175 °C sinkt die Beladung mit Gold um 30% von 5,6% auf 3,9% ab.

Weiterhin bildet sich ab einer Reaktionstemperatur von 150 °C durch Verkokung eine Kohlenstoffschicht auf der Katalysatoroberfläche. Wird bei noch höheren Temperaturen gearbeitet, steigt der Anteil des Kohlenstoffs auf der Oberfläche weiter an. Nach dem Einsatz des Katalysators bei 150 °C sind rund 8% Kohlenstoff auf dem Katalysator zu finden und bei einer Reaktionstemperatur von 175 °C befinden sich rund 18% Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche.

Tabelle 4.22: Elementzusammensetzung ausgewählter Goldkatalysatoren (mittels Elementaranalyse bestimmt).

Bezeichnung	Au	C	O	Al	H	N
5,6% Au Al ₂ O ₃	5,6	0,39	49,98	43,4	0,72	0,00
5,6% Au Al ₂ O ₃ -150 °C	4,5	7,55	50,32	36,3	1,23	<0,1
5,6% Au Al ₂ O ₃ -175 °C	3,9	17,98	48,62	27,3	2,20	0,00

Das Kohlenstoff- zu Wasserstoffverhältnis des bei 175 °C eingesetzten Katalysators von 8, wobei davon noch Wasserstoffanteil auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist, weist darauf hin, dass keine Polymere oder aromatische Ringe, sondern inaktives Kohlenstoffmaterial auf der Oberfläche zu finden ist. Lösungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln für Maldi-TOF-Untersuchungen erwiesen sich als ergebnislos, was ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von Kohlenstoff und nicht von Polymeren ist. Der Zugang zu den aktiven Zentren wird mit zunehmender Temperatur und daraus resultierend mit zunehmender Kohlenstoffschichtbildung erschwert und es kommt zu einer Verringerung des Umsatzes. Dies wird auch durch die Abbildung 4.45 deutlich. Die Umsatzkurve zeigt ab 175 °C keine weitere Steigerung, sondern nähert sich einem Gleichgewichtszustand an.

• Druckabhängigkeit der Ethanolumsetzung

Abbildung 4.46 zeigt die Umsetzung von 400 ml einer 20%tigen Ethanol­lösung bei 150 °C, 5-15 bar an 1 g auf Aluminiumoxid geträ­gertem 7,9%tigem Goldkatalysator. Es zeigt sich ein linearer Anstieg des Umsatzes für den Druckbereich 5-15 bar. Für den Druck von 5 bar ergibt sich ein Umsatz von 18%. Während bei 10 bar 24% des Eduktes mit einer Selektivität von 33% zu Essigsäure umgesetzt wurden, kann bei 15 bar 37% des Eduktes umgesetzt werden. Als Nebenprodukt wird nur Acetaldehyd beobachtet. Es zeigt sich eine Steigerung der Selektivität von 33% auf 60% bei der Erhöhung des Drucks von 10 bar auf 15 bar (siehe Tabelle 4.23).

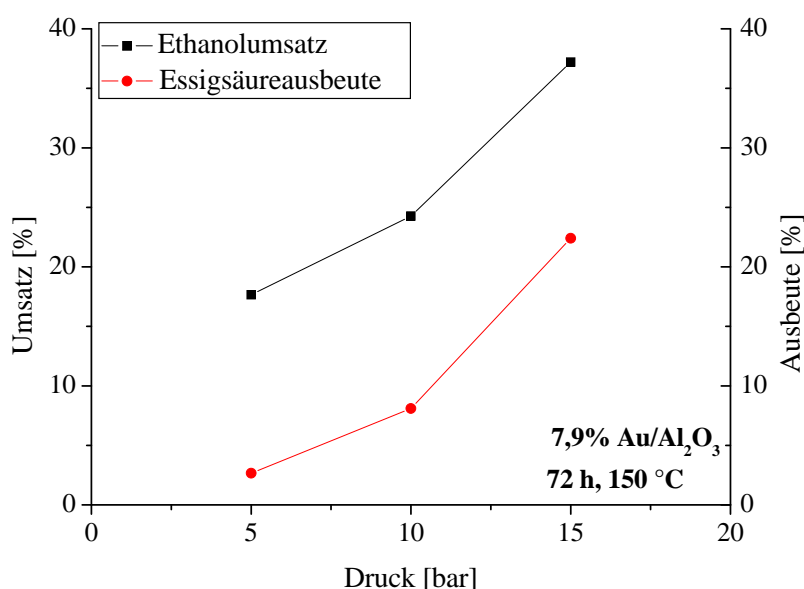


Abbildung 4.46: Druckabhängigkeit des Umsatzes an Ethanol und der Ausbeute an Essigsäure. Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanol­lösung, 72 Stunden Reaktionsdauer, Druck 5-15 bar, Temperatur 150 °C in Anwesenheit von 1 g 7,9% Au-Al₂O₃ Katalysator.

Vergleiche mit in der Literatur angegebenen Werten sind auf Grund der sehr verschiedenen Parameter schwer zu ziehen. CHRISTENSEN et al. [11] wählten einen Spinell als Katalysator­trägermaterial, welcher über Imprägnierung mit Gold beladen wurde. Die katalytische Testreaktion fand in einem 50 ml Autoclaven statt. Es wurden 10 ml einer 5%tigen Ethanol­lösung eingesetzt und an 150 mg eines 1%tigen Au/MgAl₂O₄ Katalysator bei 150 °C und 30 bar nach 30 Stunden zu 96% umgesetzt. Die Selektivität zu Essigsäure lag dabei bei 81%. Als Nebenprodukt konnte nur CO₂ detektiert werden. Weitere Untersuchungen von CHRISTENSEN et al. [11] zur Temperaturabhängigkeit zeigen den gleichen Trend wie in der vorliegenden Arbeit. Dabei wurden 10 ml einer 5%tigen Ethanol­lösung mit 150 mg eines 1%tigen Au/MgAl₂O₄ Katalysator bei Temperaturen von 90-200 °C und einem Druck von 30

bar und einer Reaktionsdauer von 4 Stunden umgesetzt. Bis zu einer Temperatur von 180 °C konnte ein linearer Anstieg des Umsatzes und der Selektivität nachgewiesen werden. Ab einer Temperatur von 200 °C lässt sich keine Umsatzsteigerung mehr erreichen. Untersuchungen zur Druckabhängigkeit wurden von CHRISTENSEN et al. [11] im Bereich von 30-45 bar bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Auch hier konnte wie in der vorliegenden Arbeit eine Umsatz- und Selektivitätssteigerung mit dem Anstieg des Drucks gezeigt werden.

Tabelle 4.23: Druckabhängigkeit des Umsatzes an Ethanol und der Ausbeute an Essigsäure.
Reaktionsbedingungen: 400 ml 20% Ethanollösung, 72 Stunden Reaktionsdauer,
Temperatur 150 °C in Anwesenheit von 1 g 7,9% Au-Al₂O₃ Katalysator.

Druck [bar]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	Selektivität ⁽¹⁾
5	18	3	15
10	24	8	33
15	37	22	60

⁽¹⁾ Selektivität zu Essigsäure [%]

4.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Oxidation von Methanol und Ethanol

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Druckreaktor ausgelegt und aufgebaut, mit dem es möglich ist, die Oxidation von Alkoholen an geträgerten Metallkatalysatoren durchzuführen. Ein Sauerstoffsensoren ermöglicht es, die Sauerstoffkonzentration im Reaktor zu messen und somit den volumetrischen Sauerstoffübergangskoeffizient zu ermitteln. Dieser wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Rührgeschwindigkeit und Eduktkonzentration berechnet. Dadurch konnten die für die untersuchten Testreaktionen geeigneten Reaktionsbedingungen ermittelt werden.

Weiterhin wurden in dem Druckreaktor Oxidationsreaktionen durchgeführt. Dabei kamen als Edukte Methanol und Ethanol zum Einsatz. Die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd ließ sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen von 50-200 °C und 5-25 bar an den präparierten Goldkatalysatoren in der Flüssigphase nicht realisieren. Für die Oxidation von Ethanol zu Essigsäure wurden Goldkatalysatoren auf Kohlenstoff, Eisenoxid und Aluminiumoxid eingesetzt. Das Ziel der Untersuchungen war es, einen Überblick über die Selektivität und Aktivität verschiedener geträgerter Goldkatalysatoren in der Ethanoloxidation zu erhalten. Auf Aluminiumoxid geträgerter Goldkatalysator zeigte die vielversprechendsten Aktivitäten. Deshalb wurden die weiteren Abhängigkeiten mittels dieses Katalysators bestimmt.

Um die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur zu bestimmen, wurde jeweils 1 g des Katalysators über 72 Stunden bei 50-200 °C und 15 bar für die Oxidation von Ethanol eingesetzt. Es zeigte sich eine Steigerung des Umsatzes und der Selektivität zu Essigsäure mit der Temperatur. Als einziges Nebenprodukt konnte Acetaldehyd detektiert werden. Ein Wiedereinsatz des Katalysators ist ab einer Reaktionstemperatur von 150 °C aufgrund von Verkokung auf der Katalysatoroberfläche nicht mehr möglich. Weiterhin verringert sich die Goldbeladung.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit des Umsatzes vom Druck untersucht. Dabei wurde bei Drücken von 5-15 bar gearbeitet. Es wurde eine ansteigende Aktivität und Selektivität mit dem Druck gefunden.

Es konnte nachgewiesen werden, dass auf oxidischen Material geträgerte Goldkatalysatoren in der Lage sind, Ethanol zu Essigsäure umzusetzen. Der Einsatz von auf Kohlenstoffmaterial geträgerten Katalysatoren zeigte keine Aktivität. Der beste Umsatz für das vorliegende System wurde mit einem 5,6%tigen Gold auf Aluminiumoxid geträgerten Katalysator bei 175 °C und 15 bar erreicht. Allerdings ist eine Katalysatorwiederverwendung aufgrund der Kohlenstoffbildung auf der Oberfläche des Trägermaterials unter diesen Bedingungen nicht gewährleistet.

Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Katalysatoren würde zu einer wesentlich besseren Selektivität und zu kürzeren Reaktionszeiten führen. Eine Erhöhung des Reaktionsdruckes und die Wahl eines anderen Katalysatorträgers wäre denkbar, um die in der Literatur gefundenen Aktivitäten zu erreichen [11]. Somit wäre diese heterogene Umsetzung von Ethanol in der Flüssigphase eine Alternative zur Fermentation, bei der auf Grund der Empfindlichkeit der Enzyme unter sehr milden Bedingungen gearbeitet werden muss. Die Stabilität der Goldkatalysatoren kann dazu genutzt werden, um bei höheren Temperaturen und höherem Druck größere Umsatzraten zu erreichen.

5 Zusammenfassung

Kohlenhydrate stellen einen wichtigen Anteil der nachwachsenden Rohstoffe dar, deren Nutzung sowohl ökologisch als auch ökonomisch sinnvoll ist. Die katalytische Oxidation von Kohlenhydraten mit Edelmetallkatalysatoren ermöglicht die Herstellung von Zuckersäuren, die biologisch abbaubar sind, und als Komplexmierungsmittel, Inhaltsstoff für Lebensmittel, Pharmazeutika und Kosmetika eingesetzt werden können. Sie wurde bislang meist unter Verwendung von Platin- und Palladiumkatalysatoren untersucht. Die geringe Aktivität, Selektivität und Standzeit der Pt- und Pd-Katalysatoren limitieren jedoch die industrielle Verwendung der oxidativen Konversion von Kohlenhydraten. In den letzten Jahren zeigte sich, dass geträgerte Goldkatalysatoren mit Partikelgrößen kleiner 10 nm ebenfalls sehr hohe Aktivitäten und Selektivitäten, aber vor allen auch sehr gute Stabilitäten in der Flüssigphasenoxidation von Kohlenhydraten aufweisen. Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb im ersten Teil mit der selektiven Oxidation von Glukose an Goldkatalysatoren.

Es wurde ein Katalysatorscreening für die Oxidation von Glukose durchgeführt, bei dem ca. 50 verschiedene selbst präparierte Au-Katalysatoren eingesetzt wurden. Als Trägermaterialien kamen vor allem mesoporöser Kohlenstoff und Aluminiumoxid zum Einsatz. Aber auch Titandioxid, Magnesiumoxid, Eisenoxid, Kupfer-Zinkoxid und Zink-Aluminiumoxid wurden verwendet. Das Gold wurde mittels eines Goldprecursors auf die Trägeroberfläche aufgebracht und anschließend durch Kalzinierung zu seiner aktiven Form reduziert. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Verwendung von mesoporösem Kohlenstoff. Dieser wurde teilweise oxidativ mit Salpetersäure vorbehandelt, um die Anzahl an Oberflächensauerstoffgruppen zu erhöhen. An diesen Gruppen wird der oxophile Metallprecursor bevorzugt adsorbieren, was zu einer Steigerung der Anzahl an aktiven Zentren führen kann. Daraus resultiert einer höhere Metallbeladung sowie eine bessere Verteilung der Goldpartikel auf der Oberfläche.

Die Auswirkung der oxidativen Vorbehandlung auf das Kohlenstoffmaterial wurde mit zahlreichen Charakterisierungsmethoden untersucht. Sowohl die Bestimmung des Zeta-Potentials als auch photoelektronenspektroskopische Analysen ergaben, dass eine deutliche Erhöhung des Anteils an Oberflächensauerstoffgruppen durch die oxidative Behandlung erreicht werden konnte. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit von der Konzentration des Oxidationsmittels und der Einwirkdauer. Allerdings führt eine Behandlung mit hoch konzentrierter oder siedender Säure zu einer Verringerung bzw. Zerstörung der Oberfläche, wie Physisorptionsaufnahmen zeigen. Eine Abnahme der spezifischen Oberfläche durch eine Goldbeladung von 1-5% konnte

nicht festgestellt werden. Der Goldgehalt der Volumenphase des Katalysators wurde mittels ICP-OES oder durch Elementaranalysen bestimmt. Für die Beladung wurden in Abhängigkeit von der Präparationsmethode annähernd die theoretischen Werte erhalten. Die Goldpartikelgrößen wurden über TEM-Aufnahmen bzw. mit Hilfe von XRD-Untersuchungen bestimmt. Dabei ergibt sich eine große Spannbreite an Partikelgrößen von sehr kleinen Partikeln von 2 nm zu großen Partikeln von über 20 nm. Es ist bekannt, dass nur Goldpartikel mit einer Größe von unter 10 nm katalytisch aktiv sind. Somit war hier bereits zu vermuten, dass die Katalysatoren mit großen Goldpartikeln katalytisch wenig aktiv sind.

Nach der Präparation und der Charakterisierung wurden die Katalysatoren in der Glukoseoxidation eingesetzt. Dabei wurde die Glukose mit einer Anfangskonzentration von je 8 mmol/l bei 50 °C und pH 8,5 oxidiert. Als aktiv haben sich die auf Kohlenstoff, auf Aluminiumoxid, Eisenoxid, und Zink-Aluminiumoxid geträgerten Katalysatoren gezeigt. Auf Titandioxid geträgerte Katalysatoren wiesen trotz gegenteiliger Literaturangaben sehr große Goldpartikel auf und waren deshalb meist inaktiv. Auch auf Magnesiumoxid und Zink-Kupferoxid konnten bei der Glukoseoxidation keine Umsätze erreicht werden. Die höchsten Umsätze wurden mit Aluminiumoxid erreicht. Einer dieser Katalysatoren zeigte nach 88 Minuten einen Umsatz von 93%. Das Screening ergab, dass die aktiven Goldkatalysatoren Glukose selektiv zu Glukonsäure oxidieren. Zusätzlich wurden Langzeitstabilitäten ausgewählter Katalysatoren untersucht. Auch ein dreimaliger Einsatz führte zu keiner Aktivitätsminderung. Somit können für geträgerte Goldkatalysatoren im Gegensatz zu geträgerten Platin- oder Palladiumkatalysatoren eine Desaktivierung während der Katalyse ausgeschlossen werden.

Als ein weiteres Anwendungsgebiet für den Einsatz von Goldkatalysatoren in der Flüssigphasenkatalyse wurde die Oxidation von Alkoholen untersucht. Dafür wurde ein Druckreaktor konstruiert, der durch den Anschluss an einen Sauerstoffsensoren ermöglichte, die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung zu bestimmen. Über die Konzentration an Sauerstoff konnte der Sauerstoffübergangskoeffizient bestimmt werden. Es zeigt sich eine Abhängigkeit des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten vom Druck, Temperatur, Rührgeschwindigkeit sowie von der Konzentration und Art des Reaktionsmediums.

Als katalytische Testreaktion wurde zunächst die Oxidation von Methanol untersucht. Allerdings ließ sich bei keiner der eingestellten Reaktionsbedingungen von 50-200 °C und 5-15 bar Methanol zu Formaldehyd oxidieren. Anschließend wurde Ethanol als Edukt eingesetzt, wobei hauptsächlich Eisen- und Aluminiumoxid als Katalysatorträger zum Einsatz kam. Es konnte gezeigt werden, dass eine Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure in der Flüssigphase unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur an den auf oxidischen Material geträgerten Goldkatalysatoren möglich ist. Auf Kohlenstoff geträgerte Goldkatalysatoren wiesen keine katalytische Aktivität auf. Für die oxidischen Materialien konnte, in Abhängigkeit von Temperatur und Druck die Bildung von Essigsäure nachgewiesen werden, wobei als einziges Nebenprodukt

Acetaldehyd detektiert werden konnte. Die Selektivität zu Essigsäure verschiebt sich mit ansteigender Temperatur, so dass der Anteil an Acetaldehyd vernachlässigbar klein wird. Ab einer Temperatur von 150 °C kommt es zur Verkokung auf der Katalysatoroberfläche. Elementaranalysen haben gezeigt, dass sich nach der Reaktion 10-20% Kohlenstoff auf dem Katalysator befinden. Dies führt dazu, dass ab einer Reaktionstemperatur von 175 °C durch die Ablagerung des Kohlenstoffes der Zugang zu den aktiven Zentren erschwert wird und keine weitere Umsatzsteigerung mehr zu verzeichnen ist.

6 Ausblick

Die bezüglich der auf Kohlenstoffmaterialien geträgerten Goldkatalysatoren vorgestellten Ergebnisse bilden eine Basis für die Entwicklung hoch aktiver Goldkatalysatoren. Die in dieser Arbeit verwendete Syntheseroute bietet eine vielfältige Möglichkeiten zur allgemeinen Präparation von Goldkatalysatoren, bei denen eine große Dispersion der aktiven Komponente erreicht werden kann. Allerdings müssen die Synthesebedingungen noch weiter optimiert werden, um besser reproduzierbare Oberflächeneigenschaften zu erhalten.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist die Goldpartikelgröße über die oxidative Vorbehandlung des Kohlenstoffträgers mit Salpetersäure wesentlich zu reduzieren. Weitere Experimente auch mit anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder NaOCl könnten dazu führen, nach der Imprägnierung mit dem Gold-Precursor noch kleinere Metallpartikel zu erzeugen und damit noch aktivere Goldkatalysatoren zu präparieren. Diese Katalysatoren könnten in der Glukoseoxidation eine günstigere Alternative zu den mikrobiologischen Verfahren sein, die heutzutage für die Herstellung von Glukonsäure eingesetzt werden, darstellen. Die Durchführung der Kohlenhydratoxidation mit Goldkatalysatoren könnte die Herstellung neuer Produkte, die derzeit nicht kommerziell verfügbar sind, ermöglichen. Dadurch können die Anwendungsfelder der nachwachsenden Rohstoffe deutlich erweitert werden.

Eine weitere Fragenstellung hat einen methodischen Charakter: Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einfluss des Kalzinierungsablaufes auf die Edelmetallpartikelgröße auf Kohlenstoffmaterial nicht zu vernachlässigen ist. Ein Kalzinierungsablauf mit zwischenzeitlicher Abkühlung zwischen der Behandlung im Heliumstrom und der reduzierenden Behandlung unter Wasserstoff (3 h bei 350 °C) bewirkt eine Abnahme der mittleren Teilchengröße. Zugleich ist von diesen Katalysatoren bekannt, dass sie nach der zweistufigen Reduktion eine höhere katalytische Aktivität aufweisen. In weiteren Experimenten kann nun geprüft werden, ob dieser Anstieg der katalytischen Aktivität grundsätzlich auf die Abnahme der Teilchengröße der Au-Cluster zurückzuführen ist. Sollten die Auswirkungen auf die Aktivitäten reproduzierbar sein, würde dies die Hypothese von einer optimalen Teilchengröße der Edelmetallpartikel erhärten.

Ein nächster interessanter Aspekt wäre die Untersuchung des Bindungszustandes des Goldes auf der Kohlenstoffoberfläche. Weitere Charakterisierungen der Katalysatoren könnten einen wesentlichen Beitrag zum Studium der Metall-Trägermaterialwechselwirkung liefern.

In Bezug auf den Einsatz der Goldkatalysatoren in der Oxidation von Glukose zu Glukonsäure könnten die Reaktionsbedingungen dahingehend verändert werden, dass unter Sauerstoffüberdruck gearbeitet wird. Der Einfluss des Drucks auf die katalytische Aktivität wäre ein noch zu untersuchender Aspekt. Weiterhin wird aktuell in der Literatur diskutiert, dass geträgerte Katalysatoren auf Aluminiumoxid, die viel geringere Goldgehalte als 1% aufweisen (0,1-0,45%), im Vergleich zu höher beladenen Katalysatoren das Dreifache der spezifischen Aktivität in der Oxidation von Glukose erreichen können. Eine Präparation und Einsatz solcher Katalysatoren wäre zusätzlich von Interesse.

Hinsichtlich des Einsatzes der Goldkatalysatoren in der Alkoholoxidation besteht ein weitaus größeres Potential an weiterführenden Untersuchungen. So müssen sicherlich die Synthesebedingungen für die Katalysatoren für den Einsatz in einem Druckbehälter noch dahingehend optimiert werden, dass Katalysatoren mit reproduzierbaren Eigenschaften erhalten werden können. Zu den wichtigsten Faktoren dabei zählen die Verringerung der Reaktionsdauer, das Erreichen höherer Umsätze und Ausbeuten sowie das Verhindern der Bildung von Kohlenstoff während der Reaktion. Ein mögliches Ziel hierbei stellt u.a. die Erzeugung verkokungsunempfindlicher Katalysatoren dar, um so den Wiedereinsatz der Katalysatoren zu ermöglichen. Die Variationsvielfalt bei der Herstellung reicht vom verwendeten Goldprecursor, über den Einsatz weiterer Promotoren bis hin zur anderen Trägermaterialien. In der Literatur wird zum Beispiel ein Katalysatorsystem auf einer Spinellstruktur diskutiert, welcher ohne Desaktivierung Ethanol selektiv zu Essigsäure oxidiert.

Eine Optimierung des Umsatzes und vor allem der Ausbeute an Essigsäure könnte zum Beispiel durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen hin zu höheren Reaktionsdrücken sein. In Arbeiten von CHRISTENSEN et al. konnten sehr gute Umsätze bei 30-50 bar erreicht werden [11]. Auch wäre nach den Erkenntnissen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit eine weitere Steigung der Temperatur denkbar für höhere Umsätze und Ausbeuten.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, dass Gold auf oxidischen Trägermaterialien in der Lage ist Ethanol zu oxidieren. Als weitere Ergänzungen zu dieser Studie könnten auch die Oxidation anderer Alkohole als katalytische Testreaktion herangezogen werden. Es besteht die Möglichkeit, dass auch z.B. Butanol selektiv umgesetzt werden kann.

In jüngster Zeit wird in der Literatur die katalytische Umsetzung von Ethanol als Alternative zu den enzymatischen Prozessen diskutiert. Eine weitere Herausforderung wäre die Entwicklung einer effektiven Route zur Herstellung von Brennstoffen und Chemikalien zum Beispiel aus Bioethanol.

Literaturverzeichnis

- [1] M. HARUTA, T. KOBAYASHI, H. SANO und N. YAMADA: *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C*. Chemical Letters, 2: 405–408, 1987.
- [2] M. HARUTA, N. YAMADA, T. KOBAYASHI und S. IJIMA: *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide*. Journal of Catalysis, 115: 301–309, 1989.
- [3] G. HUTCHINGS: *Vapor phase hydrochlorination of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts*. Journal of Catalysis, 96: 292–295, 1985.
- [4] L. PRATI und M. ROSSI: *Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols*. Journal of Catalysis, 176: 552–560, 1998.
- [5] C. BIANCHI, F. PORTA, L. PRATI und M. ROSSI: *Selective liquid phase oxidation using gold catalysts*. Topics in Catalysis, 13: 231–236, 2000.
- [6] S. CARRETTIN, P. McMORN, P. JOHNSTON, K. GRIFFIN, C.J. KIELY, G.A. ATTARD und G.J. HUTCHINGS: *Oxidation of glycerol using supported gold catalysts*. Topics in Catalysis, 27: 131–136, 2004.
- [7] A. ABAD, P. CONCEPTION, A. CORMA und H. GARCIA: *Gold-organic-inorganic high-surface-area materials as precursors of highly active catalysts*. Angewandte Chemie, 117: 4134–4137, 2005.
- [8] D.I. ENACHE, D.W. KNIGHT und G.J. HUTCHINGS: *Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts*. Catalysis Letters, 103: 43–52, 2005.
- [9] J. THIEM: *Aktuelle Entwicklungen und Perspektiven der Kohlenhydratchemie. Kohlenhydratchemie: Zucker*. Conference Proceeding, Frankfurt: 6–17, 1987.
- [10] H. HUSTEDE, H.-J. HABERSTROH und E. SCHINZIG: *Gluconic acid*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

- [11] C.H. CHRISTENSEN, B. JORGENSEN, J. RASS-HANSEN, KRESTEN EGEBLAD, ROBERT MADSEN, S.K. KLITGAARD, S.M. HANSEN, M.R. HANSEN, H.C. ANDERSEN und A. RIISAGER: *Formation of acetic acid by aqueous-phase oxidation of ethanol with air in the presence of a heterogeneous gold catalyst*. *Angewandte Chemie*, 118: 4764–4767, 2006.
- [12] J. HAGEN: *Technische Katalyse: Eine Einführung*. Wiley-VHC, Weinheim, 1996.
- [13] M. HARUTA: *Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation*. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7: 163–172, 2004.
- [14] I. DOBROSZ, K. JIRATOVA, V. PITCHON und J. RYNKOWSKY: *Effect of the preparation of supported gold particles on the catalytic activity in CO oxidation reaction*. *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical*, 234: 187–197, 2005.
- [15] L. PRATI und G. MARTRA: *New gold catalysts for liquid phase oxidation*. *Gold Bulletin*, 32: 96–1001, 1999.
- [16] M. HARUTA: *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. *Catalysis Today*, 36: 153–166, 1997.
- [17] D.M. COX, R. BRICKMAN, K. CREEGAN und A. KALDOR: *Gold clusters: reactions and deuterium uptake*. *Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, 19: 353–355, 1991.
- [18] E. AUER, A. FREUND, J. PIETSCH und T. TACKE: *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 173: 259–271, 1998.
- [19] B.R. WATERHOUSE, M. JAECKEL und M. ISHIKAWA: *Chemical Economics Handbooks-Activated Carbon*. SRI International, 1996.
- [20] J.F. AUCHTER, T. SCHELLENBERG und Y. YOSHIDA: *Economics Handbooks-Carbon Blacks*. SRI International, 1995.
- [21] W. BLYTH: *Economics Handbooks-Graphite*. SRI International, 1997.
- [22] H. VON KIENLE und E. BÄDER: *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Enke Verlag, Stuttgart, 1980.
- [23] H.P. BOEHM: *Functional groups on the surfaces of solids*. *Angewandte Chemie*, 5: 533–622, 1966.

- [24] P.A. MARSH, A. VOET, T.J. MULLENS und L.D. PRICE: *Electron micrography of interplanar spacings in carbon blacks*. Rubber Chemistry and Technology, 43: 470–481, 1970.
- [25] F. RODRIGUEZ-REINOSO: *The role of carbon material in heterogeneous catalysis*. Carbon, 36: 159–175, 1998.
- [26] R. SCHLÖGL: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [27] H.P. BOEHM: *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*. Carbon, 32: 759–769, 1994.
- [28] D. LI, M.B. MÜLLER, S. GILJE, R.B. KANER und G.G. WALLACE: *Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets*. Nature Nanotechnology, 3: 101–105, 2008.
- [29] S. STANKOVICH, A.D. DIKIN, R.D. PINER, K.A. KOHLHAAS, A. KLEINHAMMES, Y. JIA, Y. WU, S.B.T. NGUYEN und R.S. RUOFF: *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 45: 1558–1565, 2007.
- [30] J.C. FROST: *Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts*. Nature, 334: 577–580, 1988.
- [31] L.-T. WENG und B. DELMON: *Phase cooperation and remote control effects in selective oxidation catalysts*. Applied Catalysis A, 81: 141–213, 1992.
- [32] S.J. GENTRY, N.W. HURST und A. JONES: *Study of the promoting influence of transition metals on the reduction of cupric oxide by temperature programmed reduction*. Journal of the Chemical Society Faraday, Transaction 1, 77: 603–619, 1981.
- [33] W.C. CONNOR und J.L. FALCONER: *Spillover in heterogeneous catalysis*. Chemical Reviews, 95: 759–788, 1995.
- [34] E.J. NOWAK und R.M. KOROS: *Activation of supported nickel oxide by platinum and palladium*. Journal of Catalysis, 7: 50–56, 1967.
- [35] K. SHINODA: *The vapor-phase hydrochlorination of acetylene over metal chlorides supported on activated carbon*. Chemical Letters, 4: 219–220, 1975.
- [36] G.J. HUTCHINGS und M. HARUTA: *A golden age of catalysis: A perspective*. Applied Catalysis A, 291: 2–5, 2005.

- [37] B. OSTER und U. FECHTEL: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. B. Elvers, S. Hawkins (Hrsg.), Bd. A27, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [38] M. KRAUS: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 5, Weinheim-VCH, 1997.
- [39] B.-Z. ZHAN und A. THOMPSON: *Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols*. *Tetrahedron*, 60: 2917–2935, 2004.
- [40] L. PRATI und F. PORTA: *Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts Part 1. Alcohols*. *Applied Catalysis A*, 291: 199–203, 2005.
- [41] H. KIMURA: *Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor*. *Applied Catalysis A*, 105: 147–158, 1993.
- [42] M. KRÖGER: *Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural aus D-Fructose und In-situ-Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Furandicarbonsäure ausgehend von D-Fructose; Entwicklung neuartiger Verfahren auf Basis von Membranen und immobilisierten Katalysatoren*. Doktorarbeit, TU Braunschweig, 2002.
- [43] F.W. LICHTENTHALER: *Unsaturated o- and n-heterocycles from carbohydrate feedstocks*. *Accounts of Chemical Research*, 35: 728–737, 2002.
- [44] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 6th ed. Wiley-VCH, Weinheim, Electronic Release, 2003.
- [45] J.M.H. DIRKX und H.S. VAN DER BAAN: *Oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst*. *Journal of Catalysis*, 67: 1–13, 1981.
- [46] P. BESSON, R.A. GALLEZOT, H. SHELDON und H. VAN BEKKUM: *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [47] M. WENKIN, P. RUIZ, B. DELMON und M. DEVILLERS: *The role of bismuth as promoter in Bi-Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconate*. *Journal of Molecular Catalysis A*, 180: 141–159, 2002.
- [48] Y. ÖNAL, S. SCHIMPF und P. CLAUS: *Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts*. *Journal of Catalysis*, 223:122–133, 2004.
- [49] S. BIELLA, G.L. CASTIGLIONI, C. FUMAGALLI, L. PRATI und M. ROSS: *Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation*. *Catalysis Today*, 72: 43–49, 2002.

- [50] H.G.J. DE WILT und H.S. VAN DER BAAN: *Part II. Oxidation of glucose to D-gluconate: Platinum-catalyzed oxidation with oxygen in aqueous alkaline solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 11: 374–378, 1972.
- [51] A. ABBADI und H. VAN BEKKUM: *Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid*. Journal of Molecular Catalysis, 97: 111–118, 1995.
- [52] M. COMOTTI, C.D. PINA, R. MATARRESE, M. ROSSI und A. SIANI: *Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts Part 2. Sugar*. Applied Catalysis A, 291: 204–209, 2005.
- [53] M. BAERNS, H. HOFMANN und A. RENKEN: *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, 1987.
- [54] M. ZLOKARNIK: *Rührtechnik*. Springer-Verlag, 1999.
- [55] A.V. MIRESCU: *Selektive Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten und Diolen mit Edelmetallkatalysatoren*. Doktorarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006.
- [56] WO2004/099114, SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT MANNHEIM / OCHSENFURT: *Verfahren zur selektiven Kohlenhydrat-Oxidation unter Verwendung geträgerter Gold-Katalysatoren*.
- [57] H. BERNDT, A. MARTIN, I. PITSCH, U. PRÜSSE und K.-D. VORLOP: *Partial oxidation of polyvalent oxygen substituted compounds on nano-scale gold catalysts*. Catalysis Today, 91-92: 191–194, 2004.
- [58] J.L. MARGITFALVI, A. FÁSI, M. HEGEDÜS, F. LÓNYI, S. GÖBÖLÖS und N. BOGDANCIKOVA: *Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation*. Catalysis Today, 72: 157–169, 2002.
- [59] F.-W. CHANG, S.-C. LAI und L.S. ROSELIN: *Hydrogen production by partial oxidation of methanol over ZnO-promoted Au/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A, 282: 129–135, 2008.
- [60] H.-C. YANG, F.-W. CHANG und L.S. ROSELIN: *Hydrogen production by partial oxidation of methanol over Au/CuO/ZnO catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A, 276: 184–190, 2007.
- [61] F.-W. CHANG, L.-S. ROSELIN und T.-C. OU: *Hydrogen production by partial oxidation of methanol over bimetallic Au-Ru/Fe₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 334: 147–155, 2008.

- [62] K. HANNIG und H.G. HEIDRICH: *Free-flow electrophoresis: An important preparative and analytical technique for biology, biochemistry and diagnostics*. GIT, 1990.
- [63] V. RIBITSCH, C. JORDE, J. SCHURZ und H.J. JAKOBASCH: *Zeta-potential measurement of films, fibres and granules*. Progress in Colloid & Polymer Science, 77: 49–54, 1988.
- [64] M. REISCHL, K. STANA-KLEINSCHKEK und V. RIBITSCH: *Adsorption of surfactants on polymer surfaces investigated with a novel zeta-potential measurement system*. Materials Science Forum, 514-516: 1374–1378, 2006.
- [65] H.L. GRUBER und H. PLAINER: *Gas chromatographic analysis of formaldehyde and its by-products*. Chromatographia, 3: 490–496, 1970.
- [66] T.J. YANG und J.H. LUNSFORD: *Partial oxidation of methanol to formaldehyde over molybdenum oxide on silica*. Journal of Catalysis, 103: 55–64, 1987.
- [67] Z.R. YUE, W. JIANG, L. WANG, S.D. GARDNER und C.U. PITTMAN JR.: *Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers*. Carbon, 37:1785–1796, 1999.
- [68] W. BANG, X. LU, A.M. DUQUENNE, I. NIKOV und V. BASCOUL: *Glucose oxidation in a three-phase stirred airlift reactor: experiments and model*. Catalysis Today, 48: 125–130, 1999.
- [69] S. BIELLA, L. PRATI und M. ROSSI: *Selective oxidation of D-glucose on gold catalysts*. Journal of Catalysis, 206: 242–247, 2002.
- [70] B.K. PRADHAM und N.K. SANDLE: *Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons*. Carbon, 37: 1323–1332, 1999.
- [71] T. ISHIDA, N. KINOSHITA, H. OKATSU, T. AKITA, T. TAKEI und M. HARUTA: *Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation*. Angewandte Chemie, 120: 9405–9408, 2008.
- [72] C. BAATZ, N. THIELECKE und U. PRÜSSE: *Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose*. Applied Catalysis B: Environmental, 70: 653–660, 2007.
- [73] N. THIELECKE, M. AYTEMIR und U. PRÜSSE: *Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation*. Catalysis Today, 121: 115–120, 2007.
- [74] C. BAATZ und U. PRÜSSE: *Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness*. Journal of Catalysis, 249: 34–40, 2007.

- [75] A. MIRESCU und U. PRÜSSE: *Selective glucose oxidation on gold colloids*. Catalysis Communications, 7: 11–17, 2006.
- [76] A. MIRESCU und U. PRÜSSE: *A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 70: 644–652, 2007.
- [77] F.-W. CHANG, H.-Y. YU, L.S. ROSELIN und H.-C. YANG: *Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over Au/TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 290: 138–147, 2005.

Teil II

Anhang

A Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
AV	Arbeitsvorschrift
BET	BRUNAUER, EMMETT und TELLER
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Fa.	Firma
g	Gramm
h	Stunde
HPLC	High-Performance-Liquid-Chromatography
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
Konz.	Konzentration
l	Liter
Lsm.	Lösungsmittel
M	molar
Masse%	Masseprozent
max.	maximal
Mb	Megabarn
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mM	Millimol
mV	Millivolt
N	Normalität
n.a.	nicht aktiv
nm	Nanometer
NS	Niederschlag
RT	Raumtemperatur
spez. Akt.	spezifische Aktivität
t	Zeit
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

A *Verwendete Abkürzungen und Symbole*

TOF	Turnover-Frequenz
TON	Turnover-Zahl
upm	Umdrehung pro Minute
vgl.	vergleiche
w.E.	willkürliche Einheit
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
z.B.	zum Beispiel
° C	Grad Celsius

B Chemische Symbole

Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Au	Gold
Au(OH) ₃	Goldhydroxid
B	Bor
Bi	Bismut
C	Kohlenstoff
CH ₄	Methan
Cl	Chlor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Co ₃ O ₄	Cobaltoxid
Cu	Kupfer
Cu(NO ₃) ₂	Kupfernitrat
CuO	Kupferoxid
Fe	Eisen
Fe ₂ O ₃	Eisenoxid
H ₂	Wasserstoff
HAuCl ₄	Tetrachlorogoldsäure
HCl	Salzsäure
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HCOOH	Formaldehyd
He	Helium
HNO ₃	Salpetersäure
K ₂ Cr ₂ O ₇	Kaliumdichromat
KMnO ₄	Kaliumpermanganat
Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
N ₂	Stickstoff
Na	Natrium
NaBH ₄	Natriumborhydrid

NaCO ₃	Natriumcarbonat
NaOCl	Natriumhypochlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid
NiO	Nickeloxid
O ₂	Sauerstoff
Pd	Palladium
PDADMAC	Poly(diallyldimethyl)ammoniumchlorid
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Ti	Titan
TiO ₂	Titandioxid
Zn	Zink
ZnCl ₂	Zinkchlorid
Zn(NO ₃) ₂	Zinknitrat
ZnO	Zinkoxid

C Formelverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

c_i^*	Sättigung der Komponente i an der Phasengrenze
$c_{i,l}$	Konzentration der Komponente i in der Flüssigphase
$D_{i,g}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasphase
$D_{i,l}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Flüssigphase
e	Elementarladung
E	elektrische Feldstärke
h	Planck'sches Wirkungsquantum
k_g	gasseitiger Stoffübergangskoeffizient
k_l	flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient
$k_{l,a}$	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient
$K_{\alpha,Cu}$	K-alpha-Strahlung von Kupfer
L	Länge des Strömungskanals
l_{max}	2 Θ -Wert
m_e	Masse des Elektrons
$\dot{n}'_{i,g}$	Stoffmengenstrom in der Gasphase (auf Fläche bezogen)
$\dot{n}'_{i,l}$	Stoffmengenstrom in der Flüssigphase (auf Fläche bezogen)
$\dot{n}_{i,g}$	Stoffmengenstrom in der Gasphase (auf Volumen bezogen)
$\dot{n}_{i,l}$	Stoffmengenstrom in der Flüssigphase (auf Volumen bezogen)
p_i^*	Partialdruck der Komponente i an der Phasengrenze
$p_{i,g}$	Partialdruck der Komponente i in der Gasphase
Δp	Druckdifferenz
Q	Querschnitt des Strömungskanals
r	Partikelgröße
R	elektrischer Widerstand
t	Zeit
U	Beschleunigungsspannung
ΔU	Strömungspotential
v	Geschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Wechselfeld
v_e	Elektronengeschwindigkeit

Griechische Formelzeichen

η	Viskosität
ϵ	Dielektrizitätskonstante
λ	Wellenlänge
ω_B	Halbwertsbreite
ζ	Zeta-Potential

D Eingesetzte Katalysatoren

Tabelle D.1: Verwendete Katalysatoren auf Titandioxid.

Bezeichnung	TiO ₂ -anatase	TiO ₂ -rutil	TiO ₂ -nanopowder
TOI	x		
TOI-1	x		
TRI		x	
TRI-1		x	
TNI			x
TRII		x	
TOIII	x		
TRIII		x	
TNIV			x

Tabelle D.2: Verwendete Katalysatoren auf Aluminiumoxid.

Bezeichnung	Al ₂ O ₃ sauer	Al ₂ O ₃ -schwach sauer	Al ₂ O ₃ -neutral	2,5% Au	1-fache Kalzinierung	2-fache Kalzinierung
AOI	x				x	
AOI-1	x				x	
ASI		x			x	
ASI-1		x			x	
ASI-2		x			x	
ANI			x		x	
AFI	x			x	x	
AOII	x				x	
AOII-1	x				x	
ASII		x			x	
ASII-1		x			x	
ASII-2		x				x
ANII			x		x	

Tabelle D.3: Verwendete Katalysatoren auf Kohlenstoff.

Bezeichnung	1 Tag im Gold-Sol	3 Tage im Gold-Sol	konz. HNO ₃	1 N HNO ₃	halbkonz. HNO ₃
ECI-T	x				
ECIa-T		x			
EC-T		x			
EC(1N24h)T		x		24 h	
EC(konz.4h)T		x	4 h		
ECII-P	x				
ECIIa-P		x			
ECIII-P		x			
EC-P		x			
EC(1N24hRT)P		x		24 h RT	
EC(1N3h)P		x		3 h	
EC(hk24hRT)P		x			24 h RT
EC(hk3h)P		x			3 h

Tabelle D.4: Verwendete Katalysatoren auf Magnesiumoxid.

Bezeichnung	MgO-light	MgO-heavy	2-fache Kalzinierung
MLI-1	x		
MLI-2	x		x
MHI		x	

Tabelle D.5: Verwendete Katalysatoren auf Zink-Aluminiumoxid.

Bezeichnung	Verhältnis 5:1
AZ	x

Tabelle D.6: Verwendete Katalysatoren auf Kupfer-Zinkoxid.

Bezeichnung	Verhältnis 55:45	Verhältnis 60:40	2-fache Kalzinierung
ZKF	x		
ZKO		x	
ZKO-2		x	x

Tabelle D.7: Verwendete Katalysatoren auf Eisenoxid.

Bezeichnung	1% Au	2 % Au
FO	x	
FF		x

E XPS-Spektren des Katalysators 2EC(1N24hRT)T

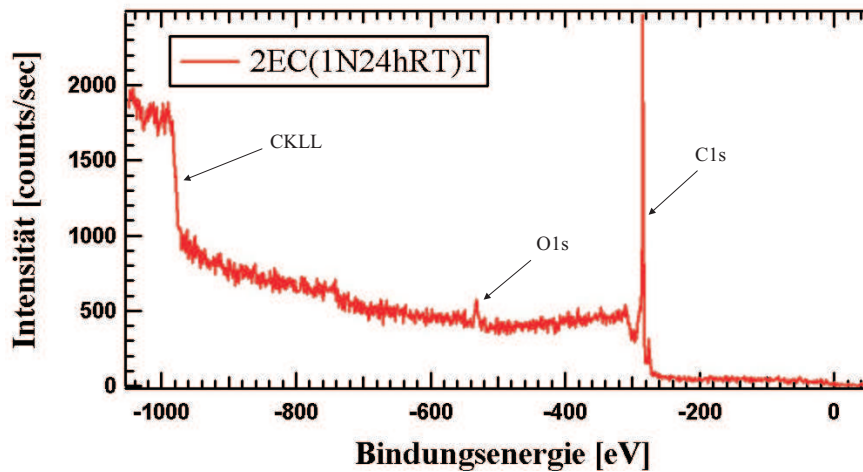


Abbildung E.1: XPS-Übersichtsspektrum des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators 2EC(1N24hRT)T.

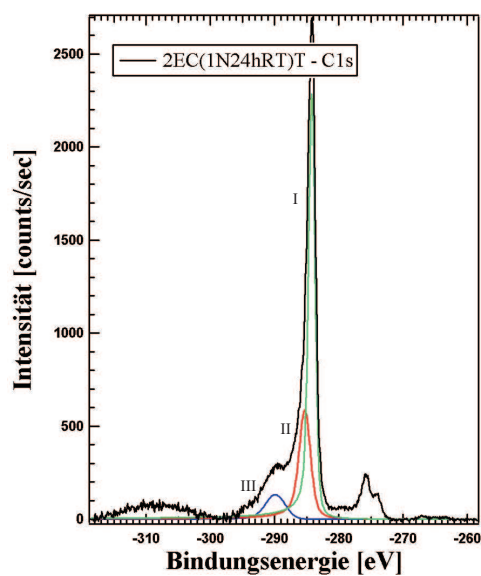


Abbildung E.2: C1s-XPS-Detailspektrum des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators 2EC(1N24hRT)T.

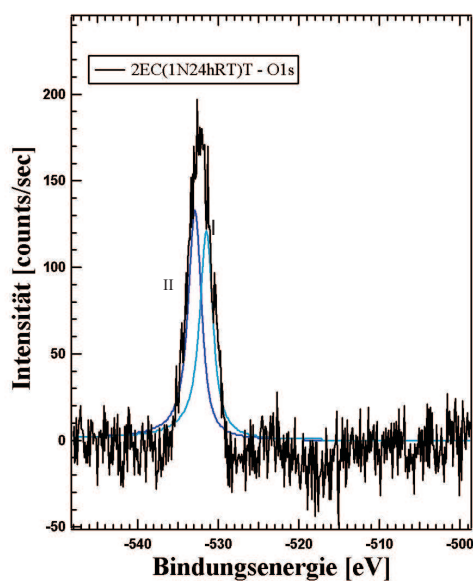


Abbildung E.3: O1s-XPS-Detailspektrum des auf vorbehandeltem Kohlenstoffmaterial geträgerten Goldkatalysators 2EC(1N24hRT)T.

F Stoffübergangskoeffizienten

Tabelle F.1: Übersicht über die k_{1a} -Werte für methanolische Lösung.

Druck	Temp.	Konzentration	Rührerdrehzahl	k_{1a} [s^{-1}]
1 bar	RT	0%	500 upm	0,0084
1 bar	RT	0%	700 upm	0,0156
1 bar	RT	0%	1000 upm	0,0297
3 bar	RT	0%	700 upm	0,0142
5 bar	RT	0%	700 upm	0,0122
1 bar	40 °C	0%	700 upm	0,0174
1 bar	60 °C	0%	700 upm	0,0203
1 bar	RT	5%	700 upm	0,0220
1 bar	40 °C	5%	700 upm	0,0230
1 bar	60 °C	5%	700 upm	0,0283
1 bar	RT	10%	700 upm	0,0229
3 bar	RT	10%	700 upm	0,0168
5 bar	RT	10%	700 upm	0,0142
1 bar	40 °C	10%	700 upm	0,0266
1 bar	60 °C	10%	700 upm	0,0297

Tabelle F.2: Übersicht über die k_1a -Werte für ethanolische Lösung.

Druck	Temp.	Konzentration	Rührerdrehzahl	k_1a [s^{-1}]
1 bar	RT	5%	700 upm	0,0205
1 bar	RT	10%	700 upm	0,0229
1 bar	40 °C	5%	700 upm	0,0293
1 bar	40 °C	10%	700 upm	0,0396
1 bar	60 °C	5%	700 upm	0,0376
1 bar	60 °C	10%	700 upm	0,0505

G Verwendete Geräte und Chemikalien

Allgemeine Laborgeräte

Waagen: Typ 434, Fa. Kern, Typ AG245 Fa. Mettler Toledo, Greifensee (Schweiz)

Magnetrührer: Typ VMS-D, Fa. VWR, Fontenay sous Bois

Herstellung der Katalysatoren

Kalzinierofen: Typ CTF 12/75/700, Fa. Carbolite, HopeValley (England)

Muffelofen: Typ ELF 11/6, Fa. Carbolite, Hope Sheffield (England)

Trockenschrank: Typ T 5050 EK, Fa. Heraeus, Hanau

Katalysatorteststände

Glasdoppelwandreaktor (Eigenbau)

pH-stat-Anlage (Titratoren): Typ TitroLine alpha plus, Fa. Schott, Mainz

Thermostat: Typ TB 75, Fa. Lauda Dr. R. Wobser, Lauda-Königshofen

PTFE-Filter: Typ Puradisc, Porengröße 0,45 μm , Fa. Whatman, Dassel

Edelstahldruckreaktor / (Eigenbau)

PTFE-Filter: Typ Spartan 13, Porengröße 0,45 μm , Fa. Whatman, Dassel

Anionenanalytik (HPLC)

stationäre Phase: Vorsäule: Typ UltraSep ES SACCH VSK, Trennsäule: UltraSep ES SACCH 250 x 3 mm, Fa. SepServ, Berlin

Pumpe: Typ HPLC Pump 64, Fa. Knauer, Berlin

Detektoren: RI-Detektor Typ RID-6A, Fa. Shimadzu, Duisburg, UV-Detektor Typ SPD 10AV, Fa. Knauer, Berlin

Thermostat: Typ MGW, Fa. Lauda Dr. R. Wobser, Lauda-Königshofen

Auswertessoftware: Typ PC-Software HPLC system 2.21, Fa. Knauer, Berlin

Gaschromatograph-2014

stationäre Phase: Typ Porapak Q 80/100 Silcosteel; Typ Porapak Q Edelstahl, Fa. Shimadzu, Duisburg

Autosampler: Typ AOC-20s, Fa. Shimadzu, Duisburg

Detektoren: WLD-Detektor Typ TCD-2014, Fa. Shimadzu, Duisburg

Auswertessoftware: Typ PC-Software LabSolutions GC-Solution, Fa. Shimadzu, Duisburg

Charakterisierung der Katalysatoren

Zeta-Potential: Typ Ultrapycnometer 1000, Fa. Quantachrome Instruments

Physisorption: Typ NOVA 4000e, Fa. Quantachrome Instruments

Röntgendiffraktometrie: Typ 3040/60 MPD Pro DY 1467, Fa. Philips X'Pert

Transmissionselektronenmikroskopie: Typ JEM 100CX mit Wolfram-Kathode, Fa. JEOL

Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometrie: Typ Spectro Flame FTM OA81A, Fa. Spectro Analytical Instruments

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie: Arbeitskreis Prof. Winterlin, LMU

Verwendete Chemikalien

Aluminiumoxid aktiv sauer/schwach sauer/neutral, Acetonitril, Eisennitrat Nonahydrat, D-(+)-Glukose, Gold(III)chlorid-trihydrat, Harnstoff, Magnesiumoxid light/heavy, Natriumborhydrid, Natriumcarbonat, Natriumgluconat, Natriumhydroxid, Phosphorsäure, Titandioxid nanopowder / anatase / rutil, Zinknitrat Hexahydrat: Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim

Mowiol, Salpetersäure: Fa. Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim

Formaldehyd-Lösung 37%, Gold-Standard, Methanol: Fa. Merck, Darmstadt

Magnesiumcitrat: Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe

Kaliumchlorid 3 mol/l, Pufferlösung pH 4 und pH 7: Fa. VWR, Fontenay sous Bois

Ethanol, Kupfer(II)-nitrat Pentahemihydrat, Salzsäure: Fa. Riedel-de Haen, Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim

Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid 80% in Wasser, Poly(diallyl- dimethylammoniumchlorid) medium molekular 20 wt% in Wasser, Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) very low molecular 35 wt% in Wasser: Fa. Aldrich, Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim

Kettenblack EC-600JD: Fa. Akzo Nobel, Deventer (Niederlande)

Sauerstoff, synthetische Luft: Fa. Linde, Pullach Helium: Fa. Air Liquid, Düsseldorf Stickstoff, Sauerstoff: Fa. Westfalen, Münster

alle weiteren Chemikalien: Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim und Fa. Merck, Darmstadt

H Posterbeiträge und Publikationen

Publikationen

- K. Dänhardt, O. Hinrichsen; Influence of Surface Charge on Catalytic Activity of Carbon Supported Gold Catalysts for the Oxidation of Glucose (in Arbeit)

Posterbeiträge

- K. Dänhardt, O. Klepel, K. Böhme, J. Scholz, C. Breitung, O. Hinrichsen; Oxidation von Glucose an edelmetallhaltigen Kohlenstoffen, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2007)
- K. Dänhardt, O. Hinrichsen, O. Klepel, K. Böhme, C. Breitung; Template assisted synthesized carbons as catalyst in oxidation of glucose, EUROPACAT VIII, Turku (2007)
- K. Dänhardt, O. Hinrichsen; Flüssigphasenoxidation an geträgerten Goldkatalysatoren, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2008)
- K. Dänhardt, O. Hinrichsen; Flüssigphasenoxidation von Alkoholen an geträgerten Goldkatalysatoren, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2009)

I Lebenslauf

Karin Dänhardt geb. Uhlig

- Geburtsdatum: 27.07.1981
 - Geburtsort: Berlin
 - Familienstand: verheiratet, keine Kinder
 - Staatsangehörigkeit: deutsch
-

SCHULE

1982-1990

Grundschule in Leipzig

1990-1994

Gymnasium in Leipzig

Abschluss: Abitur

STUDIUM

10/2000-09/2001

Studium an der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg

10/2001-03/2006

Studium an der Universität Leipzig

Diplomarbeit: Verwendung mesoporöser Kohlenstoffmaterialien als Katalysatorträger in der selektiven Flüssigphasenoxidation

Abschluss: Diplom Chemie

04/2006-03/2007

Promotion an der Universität Leipzig

04/2007-03/2009

Promotion an der Technischen Universität München

BESCHÄFTIGUNG

06/2005-08/2005

studentische Hilfskraft an der Universität Leipzig

04/2006-03/2007

wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Leipzig

04/2007-03/2009

wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität München Lehrstuhl I für Technische Chemie

J Abschließende Erklärung

Die von mir vorgelegte Arbeit ist von Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen (Technische Universität München) – Lehrstuhl I für Technische Chemie, betreut worden.

Versicherung

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel aus der Primär- und Sekundärliteratur vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die dieser Literatur im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Desweiteren versichere ich, dass diese Arbeit bisher von mir nicht an Dritte weitergeleitet oder veröffentlicht worden ist. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung der Technischen Universität München sind von mir beachtet worden.

Bemerkung zum Internet

Das Internet wurde während der gesamten Arbeit für Recherchen und Gegenrecherchen genutzt. Viele der hier gegebenen Stichworte, Referenzen und sonstige Angaben können im Internet nachgeprüft werden. Es werden aber keine Quellen angegeben, da sämtliche in dieser Arbeit getroffenen Aussagen durch die genannten Literaturquellen vollständig abgedeckt sind. Wegen der Schnellebigkeit des Mediums "Internet" scheint die Angabe von Adressen zu Webseiten auch nur bedingt verlässlich. Dennoch war das Internet für das Gelingen dieser Arbeit ein wichtiges Hilfsmittel.

Garching, den 25. Februar 2009

Karin Dänhardt