

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Department Chemie  
Lehrstuhl I für Technische Chemie

# Innovative Strategien für die Synthese von Nickelkatalysatoren

Susanne Witt

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. Th. Fässler

Prüfer der Dissertation:

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

Die Dissertation wurde am 26.02.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 23.03.2009 angenommen.



# Vorwort

## 0.1 Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 2006 bis März 2009 am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig (April 06-März 07) und am Lehrstuhl I für Technische Chemie der Technischen Universität München (ab April 07) angefertigt.

Garching, den 26.02.2009 Susanne Witt

## 0.2 Danksagung

Herrn Prof. Dr.-Ing. Olaf Hinrichsen danke ich für die vielseitige Aufgabenstellung, seine stete Unterstützung und sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Köhler und Frau Prof. Dr. Weinkauff für den Prüfungsvorsitz.

Ein großes Dankeschön gilt allen Angehörigen des Lehrstuhls, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ins Besondere danke ich Karin Dänhardt für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme, Nikolas Jacobsen für die Chemisorptionsuntersuchungen, Georg Simson für die Thermogravimetrie-Experimente und Ursula Herrmann für die Physisorptionsuntersuchungen.

Ebenso danke ich Frau Dr. Marianne Hunzlik für die Unterstützung bei den Aufnahmen am Elektronenmikroskop, Frau Dr. Gabi Radauschl-Sieber für die Festkörper-NMR-Spektren und Herrn Helmut Kraus für die MALDi-ToF-Aufnahmen. Außerdem möchte ich Herrn Richard Schröter danken für die Unterstützung bei allen (elektro)technischen Fragestellungen und Dr. Volker Hagen für die Anleitung zum Apparatenaufbau und die Bereitschaft als Berater für alle technischen Fragen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Studenten, die während meiner Promotion an diesem Thema mitgewirkt haben und mich durch ihre Zusatzenarbeiten unterstützt haben.

An dieser Stelle möchte ich ganz besonders meiner Familie danken, vor allem meinen Eltern, die mich während des Studiums und der Promotion, verbunden mit dem Umzug nach München, sehr unterstützt haben.

### 0.3 Kurzzusammenfassung

Im Zuge der Arbeit wurden geträgerte Nickelkatalysatoren präpariert. Dabei wurden zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt, zum Einen nasschemische Routen wie In-situ-Imprägnierung oder Ionenaustausch, zum Anderen Beschichtung in der Gasphase. Diese trockenchemischen Beschichtungsmethoden bilden den Kernpunkt dieser Arbeit. Die über die verschiedenen Routen präparierten Katalysatoren wurden diversen Charakterisierungsmethoden unterzogen. Zu diesen gehören Physi- und Chemisorption, Röntgenbeugungsexperimente, elektronenmikroskopische Aufnahmen, Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie ICP-OES und thermogravimetrische Experimente.

Wird Nickel auf das silikatische Trägermaterial MCM-41 aufgebracht, so wird die Textur des Materials bei einer In-situ-Imprägnierung und Gasphasenbeschichtung nicht beeinflusst. Der Ionenaustausch an dem unkalzinierten Trägermaterial führt zu einer Verminderung der BET-Oberfläche und dem Verlust der unimodalen Porenweitenverteilung und der MCM-typischen Struktur. Die Partikelgrößen der Nickelpartikel sind bei einer In-situ-Imprägnierung sehr klein (unter 2 nm). Der Ionenaustausch erzeugt in Abhängigkeit des eingesetzten Nickelprecursors Partikel mit Durchmessern von bis zu 75 nm. Die Partikelgröße der mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung erzeugten Katalysatoren ist stark von den Beschichtungsparametern abhängig. Die Wahl der metallorganischen Precursoren ist einer dieser Parameter. Der Einsatz von Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) als Precursor führt zu deutlich größeren Partikeldurchmesser als die Wahl von Biscyclopentadienyl-nickel oder Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat). Die Verdampfungstemperatur ist ebenfalls ein wichtiger Einflussfaktor. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Verdampfungstemperatur zu einer drastischen Steigerung der Metallausbeute auf dem Träger führt. Allerdings nehmen die Partikelgrößen mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Eine Verringerung des Druckes, bei welchem die Beschichtung durchgeführt wird, führt zu einer Verkleinerung der Metallpartikel auf Größen unter 2 nm. Bei Drücken von 500 mbar kann bis zu 100% des verdampften Precursors auf der Oberfläche des MCM-Materials adsorbiert und dort fixiert werden. Die Untersuchungen zum Einfluss der Fluidisierungsgeschwindigkeit zeigen, dass vor allem bei dem schwer fluidisierbaren MCM-41 die Beschichtung am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit die besten Resultate bringt. Die Metallpartikel, welche über ein zweistufiges CVD-Verfahren erzeugt werden, sind deutlich geringer als die über ein einstufiges CVD-Verfahren bei sonst gleichen Bedingungen Präparierten. Unterschiede bei den Synthesestrategien zeigen sich außerdem bei der zugänglichen Metalloberfläche. Während die Ionenaustauschmethode zu geringen Dispersionen der Nickelpartikel führt, sind diese im Falle einer CVD-Beschichtung wesentlich höher.

Neben der eingehenden Charakterisierung der Struktur und Textur der Katalysatoren, sowie der Größe, Verteilung und Art der Metallpartikel werden die Materialien auf ihre katalytische Aktivität getestet. Das angestrebte Ziel ist es dabei, die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen zu katalysieren. Diese läuft in drei Schritten ab. Zuerst erfolgt die Dimerisierung von

Ethen an Nickel zu 1-Buten. Anschließend soll das gebildete 1-Buten zu *cis* und *trans* 2-Buten isomerisiert werden. Aus den entstandenen 2-Butenen und nicht abreagiertem Ethen wird Propen gebildet. Die Isomerisierung findet an aciden Zentren des Katalysatorträgers statt. Bei dem finalen Schritt der Propenbildung handelt es sich wahrscheinlich um eine Metathese, welche an einem aktiven Nickelzentrum stattfindet. Wie dieses genau beschaffen ist, ist bisher unklar. Die einzelnen Teilschritte dieser Reaktion wurden an den präparierten Katalysatoren getestet. Es zeigt sich, dass alle drei Teilschritte an den über die verschiedenen Syntheserouten präparierten Katalysatoren aktiv sind. Die Dimerisierung erfolgte in einem Batch-Betrieb mit einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 673 K. Dabei zeigten sich vor allem die über einen Ionenaustausch hergestellten Ni-Al-MCM-41-Materialien als reaktiv. Die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten wurde im Durchfluss in einem Temperaturbereich zwischen 323-673 K untersucht. Alle verwendeten Trägermaterialien zeigen dabei Isomerisierungsaktivitäten. Durch den Ionenaustausch und die In-situ-Imprägnierung wird die Acidität des MCM-Materials erheblich gesteigert. Dieses zeigt sich deutlich bei der Isomerisierung. Bei einer Temperatur von 673 K wird bei dem MCM-41 ca. 10% des eingeleiteten 1-Buten zu 2-Buten umgesetzt. An den ionenausgetauschten Katalysatoren wird hingegen bei den gleichen Bedingungen über 80% des 1-Buten vorwiegend zu *trans* 2-Buten isomerisiert. Die mittels chemischer Gasphasenabscheidung beschichteten MCM-41-Materialien sind vergleichsweise schwach acide und katalysieren die Isomerisierung vergleichbar gut wie das unbeschichtete Trägermaterial. Die verwendeten Aluminiumoxide zeigen in Abhängigkeit ihrer Acidität alle Isomerisierungsaktivitäten. Dabei wird erwartungsgemäß bei dem acidesten Material der höchste Umsatz an 1-Buten nachgewiesen.

Die Metathese wird von allen auf MCM-41 basierten Nickelkatalysatoren katalysiert. Dabei liegen die nachgewiesenen Ausbeuten von Ethen bzw. Propen bei den in situ imprägnierten Katalysatoren im einem Bereich bis 2%. Die Trägerkatalysatoren, welche mittels CVD präpariert wurden, katalysieren die Metathese mit vergleichbaren Aktivitäten (bis zu 6%). Die auf Aluminiumoxid präparierten Katalysatoren führen zu einer Umsetzung des eingeleiteten Propens zu Ethen, allerdings handelt es sich hierbei vermutlich nicht um eine Metathese, da neben dem Ethen keine äquimolaren Anteile an Buten entstehen. Die aktivsten Katalysatoren für die Metathese sind die ionenausgetauschten MCM-41-Materialien. Es werden Turnover-Frequenzen von bis zu  $740 \text{ h}^{-1}$  erzielt.

## 0.4 Abstract

The main objective of this thesis was investigating the preparation of supported nickel catalysts. As support materials the silica materials MCM-41, MCM-48 and aluminaoxides were employed. Two different synthesis methods were used: First, classical wet impregnation synthesis routes like ion exchange and in-situ-impregnation, and second, the chemical vapor deposition (CVD) as a dry impregnation method. Standard characterization methods like physi- and chemisorption, XRD, XPS as well as electron-microscope photos and ICP-OES analyses were used to determine the catalysts' properties.

The texture of the support material MCM-41 is not affected by in-situ-impregnation and chemical vapor deposition, whereas ion exchange of the uncalcined MCM-41 precursor results in decreasing surface area and loss of the formerly sharp, unimodal pore size distribution and the typical MCM structure. While the diameters of nickel particles are small (under 2 nm) using in situ impregnated material, they are very widely distributed applying the ion exchange method. Furthermore, diameters depend on the utilized nickel precursor. The particle size of metal particles produced via chemical vapor deposition depends on several parameters like the choice of the precursor, evaporation temperature, fluidization velocity, pressure and one or two-step mechanism. The use of nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionate) produces considerably higher diameters as nickelcyclopentadienyle or nickel-bis(hexafluoroacetylacetonate) do. Another important parameter that influences the particle diameter is the evaporation temperature. It is shown that an increasing temperature results in a drastically increased concentration of deposited metal on the support surface. This effect is accompanied by an increasing particle diameter. Decreasing the pressure leads to smaller particle sizes. At pressures of 500 mbar the nickel particle diameters are below 2 nm. Countering this effect, the metal content increases when reducing the pressure. Up to 100 % of the precursor is evaporated and adsorbed on the support surface at low pressure conditions (500 mbar). Analyzing the influence of the fluidization velocity indicates best results for chemical vapor deposition at a minimal fluidization velocity. The deposited metal content is very high and the nickel particle diameters are very small. This fluidization velocity shows the highest metal content as well as a favorable distribution of nickel particle diameters at low values.

The comparison of one and two step CVD at the same conditions shows that the two step CVD process generates much smaller metal particles. However the deposited metal content is higher for the one step CVD. Besides the particle size, the accessible metal surface area is important for the catalytic activity. Whereas in-situ-impregnation and ion exchange generate catalysts with small dispersions, the accessible nickel surface area is higher for CVD-coated catalysts.

In addition to previously mentioned characterizations of the prepared catalysts, they are tested for their catalytic activity. The target of this thesis is the direct conversion of ethene to propene. The three step process starts with the dimerisation of ethene to 1-butene followed

by the isomerization to *cis* and *trans* 2-butene. In a second step a metathesis reaction forms propene from 2-butene and unreacted ethene. The isomerization takes place at the acidic sites of the support materials. The final step, a presumptive metathesis, occurs on a nickel active site. The nature of these active sites is not yet known, but Iwamoto et al. presume they have a nickel-silica-sandwich-structure [64]. The prepared catalysts are tested for all three reaction steps, showing that they are all active in each reaction step. The dimerisation is tested in a batch reactor with a dwell time of 24 hours at 673 K. The ion exchanged nickel and alumina containing MCM-41 catalysts show the highest activities for these reaction steps. The isomerization of 1- to 2-butene was tested in a flow-through experiment, with temperatures ranging from 323 to 673 K. All tested support materials showed isomerization activities. The MCM-41 converts 10% of the introduced 1-butene to 2-butene at a temperature of 673 K. The in situ impregnated and ion exchanged MCM-41 materials are considerably more acidic than the original MCM-41, which is obviously influencing isomerization. The acidity of the CVD coated materials does not increase notably compared to the uncoated materials. That is why the CVD-coated materials are less acidic and therefore catalyze the isomerization not that well. The ability of applied aluminum oxides to catalyze the isomerization of 1-butene depends on their acidity. As expected the material with the highest acidity catalyzes the isomerization best.

The metathesis reaction is catalyzed best by the MCM-41 based materials. The detected yields of ethene respectively propene using in situ impregnated materials are approximately 2%. The CVD-coated materials have comparable activities. The catalyst with aluminiumoxide as support material shows high conversion of propene to ethene. Unfortunately, no equimolar portion of butene is detected, so it is assumed, that this reaction is no metathesis. The most active catalysts for this reaction are ion exchanged MCM-41 materials. The determined turnover-frequencies are up to  $740 \text{ h}^{-1}$ .



## 0.5 Akronyme und Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
acac	Acetylacetonat
BET	Brunauer, Emmett, Teller
bed	Wirbelschichtreaktorbett
CP/MAS	Cross polymerization/magic angle spinning
cp	Cyclopentadienyl
CVD	Chemical vapor deposition
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedisperse Röntgenmikroanalyse
ESR	Elektronenspinresonanz
ETP	Ethen to Propen (direkte Umsetzung von Ethen zu Propen)
FWHM	Full width at half maximum
GC	Gaschromatographie
HTMABr	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
hfa	Hexafluoroacetylacetonat
ICP	Inductively coupled plasma
NMR	Nuclear magnetic resonance
MCM	Mobile composite of matter
MALDI	Matrix assisted Laser desorption/ionisation
OES	optical emissionspectroscopy
PVD	Physical vapor deposition
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
sat	Saturator
TG	Thermogravimetrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
thmd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat
TOF	Turnover-Frequenz
ToF	Time of flight
TPA	Temperaturprogrammierte Adsorption
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
XPS	X-ray photoemission spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
Verd.	Verdampfung



## 0.6 Symbole und Formelzeichen

$\Delta$	Differenz	
$\epsilon_L$	Lockerungsporosität	
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{kg}^*(\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\rho$	Dichte	$\text{kg}^*\text{m}^{-3}$
$\rho_s$	Dichte Feststoff	$\text{kg}^*\text{m}^{-3}$
$\rho_f$	Dichte Fluid	$\text{kg}^*\text{m}^{-3}$
$\theta$	Glanzwinkel (XRD)	°
$v$	Fluidisierungsdurchflussverhältnis	
$\xi$	Formfaktor	
1B	1-Buten	
Ar	Archimedeszahl	
c	Konstante (BET-Gleichung)	
cB	<i>cis</i> 2-Buten	
$c_p$	Wärmekapazität	$\text{J}^*\text{K}^{-1}*\text{mol}^{-1}$
d	Netzebenenabstand	°A
$d_{23}$	mittlere Korngröße	m
D	Reaktordurchmesser	m
dp	Partikelgröße	m
E	Ethen	
g	Erdbeschleunigung	$\text{m}^*\text{s}^{-2}$
G	molare Freie Enthalpie, Gibbs-Funktion	$\text{J}^*\text{mol}^{-1}$
h; k; l	Millersche Indizes	
$h_t$	Höhe der Schüttung	m
H	molare Enthalpie	$\text{J}^*\text{mol}^{-1}$
K	Scherrerkonstante (bezogen auf FWHM)	0,09
$K_p$	Gleichgewichtskonstante des Druckes	$\text{bar}^{-1}$
$m_s$	Masse der Schüttung	kg
p	Druck	bar
$p_s$	Sättigungsdampfdruck	bar
P	Propen	
q	molare Wärme	$\text{J}^*\text{mol}^{-1}$
S	molare Entropie	$\text{J}^*\text{K}^{-1}*\text{mol}^{-1}$

---

T	Temperatur	K
tB	<i>trans</i> 2-Buten	
U	molare innere Energie	J* $\text{mol}^{-1}$
$u_{mf}$	minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	$\text{m}^*\text{s}^{-1}$
V	Volumen	$\text{m}^3$
$V_M$	Volumen einer Monolage	$\text{m}^3$
$V_R$	Volumen des Wirbelschichtreaktors	$\text{m}^3$
w	molare Arbeit	J* $\text{mol}^{-1}$
wt%	Gewichtsprozent	
Z	Kompressionsfaktor	



# Inhaltsverzeichnis

0.1	Erklärung . . . . .	III
0.2	Danksagung . . . . .	IV
0.3	Kurzzusammenfassung . . . . .	V
0.4	Abstract . . . . .	VII
0.5	Akronyme und Abkürzungen . . . . .	X
0.6	Symbole und Formelzeichen . . . . .	XII
	Vorwort	i
	Inhaltsverzeichnis	v
I	Schriftliche Abfassung	1
1	Einleitung	3
1.1	Einführung . . . . .	3
2	Stand des Wissens	5
2.1	Chemical Vapor Deposition . . . . .	5
2.1.1	Methoden der CVD . . . . .	6
2.1.2	CVD-Beschichtungen in der Wirbelschicht . . . . .	7
2.1.3	Nickelprecursoren . . . . .	10
2.2	Umsetzung von Ethen zu Propen . . . . .	14
2.2.1	Ethendimerisierung an nickelhaltigen Katalysatoren . . . . .	15
2.2.2	Butenisomerisierung . . . . .	16
2.2.3	Metathese . . . . .	16
2.2.4	direkte Umsetzung von Ethen zu Propen . . . . .	19
3	Methoden	23
3.1	Präparation . . . . .	23
3.1.1	Trägermaterialien . . . . .	23
3.1.2	In-situ-Präparation . . . . .	24
3.1.3	Ionenaustausch . . . . .	24
3.1.4	Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	24

3.2	Charakterisierung . . . . .	26
3.2.1	Physisorption . . . . .	26
3.2.2	Chemisorption . . . . .	27
3.2.3	Elektronenmikroskopie . . . . .	28
3.2.4	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	28
3.2.5	Optische Emissions-Spektroskopie . . . . .	29
3.2.6	Festkörper-NMR-Spektroskopie . . . . .	30
3.2.7	Thermogravimetrie . . . . .	31
3.2.8	MALDI-ToF . . . . .	31
3.2.9	Bestimmung der katalytischen Aktivität . . . . .	32
4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Trägermaterialien . . . . .	35
4.2	Nasschemische Beschichtungsverfahren . . . . .	40
4.2.1	In-situ-Imprägnierung . . . . .	40
4.2.2	Ionenaustausch . . . . .	46
4.3	Beschichtungen aus der Gasphase . . . . .	53
4.3.1	Ablauf der Beschichtung . . . . .	53
4.3.2	Untersuchungen zum Fluidisierungsverhalten . . . . .	59
4.3.3	Einfluss der Verdampfungstemperatur . . . . .	73
4.3.4	Beschichtungen bei unterschiedlichen Drücken . . . . .	79
4.3.5	Einfluss der Wasserstoffzugabe . . . . .	88
4.3.6	Vergleich zwischen einstufiger und zweistufiger CVD . . . . .	92
4.4	Thermodynamik der Ethen zu Propen-Umsetzung . . . . .	95
4.4.1	Enthalpien . . . . .	95
4.4.2	Entropien . . . . .	97
4.4.3	Freie Reaktionsenthalpien . . . . .	98
4.4.4	Gleichgewichtskonstanten . . . . .	99
4.4.5	Partialdrücke . . . . .	101
4.4.6	Zusammenfassung . . . . .	107
4.5	Katalytische Messungen . . . . .	108
4.5.1	Dimerisierung . . . . .	108
4.5.2	Isomerisierung von Buten . . . . .	112
4.5.3	Metathese . . . . .	116
5	Zusammenfassung	125
5.1	Vergleich der Katalysatoren . . . . .	125
5.2	Katalyse . . . . .	129
6	Ausblick	131

---

II	Anhang	133
A	Anhang 1	135
A.1	verwendete Chemikalien und Geräte . . . . .	136
A.2	Katalysatoren . . . . .	139
A.3	Thermodynamik . . . . .	149
A.3.1	Gleichungen . . . . .	149
A.3.2	Graphen und Tabellen . . . . .	152
B	Literaturverzeichnis	157
B.1	Literaturverzeichnis . . . . .	157
C	Abschließende Erklärung	165
D	Lebenslauf	167



Teil I

Schriftliche Abfassung



# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung, engl. *chemical vapor deposition* (CVD), hat sich in den letzten 20 Jahren rapide entwickelt und ist zu einem Schlüsselement in der Fertigung vieler industrieller Produkte geworden. Der CVD-Prozess wird unter anderem für die Herstellung von Halbleitern, Optiken, Schneidwerkzeugen, hitzebeständigen Fasern, Filtern und optoelektronischen Bauteilen genutzt [99]. So ist die Gasphasenabscheidung Verfahren wie der Sintertechnik, elektrolytischer Abscheidung oder konventionellen Keramikbearbeitung gleichzustellen. Im Speziellen wird der Prozess zur Fertigung von Diffusions-sperrschichten für in Halbleiter integrierte Stromkreisläufe oder über die Plasma-CVD zur Synthese von Diamant-ähnlichen Kohlenstoffbeschichtungen für den Einsatz in flexiblen und beanspruchbaren Textilien genutzt. Ebenso werden Werkzeuge mit Titancarbid oder Titanitrid überzogen und energiesparende optische Beschichtungen auf Fensterglas bei Normaldruck aufgebracht.

Der Markt für die Anwendung von CVD-Prozessen steigt beständig, was auf verschiedene Punkte zurückzuführen ist. Das Verfahren ist relativ flexibel und ist mit den unterschiedlichsten Variationen in Einklang zu bringen. Es können fast alle Größen und Formen an Trägermaterialien unkompliziert beschichtet werden. Ebenso kann das Verfahren, im Gegensatz zu anderen filmbildenden Techniken, wie zum Beispiel Sputtern, zur Bildung von Fasern, Monolithen, Schäumen und Partikeln genutzt werden. Nicht zuletzt ist der CVD-Prozess ökonomisch sinnvoll.

Das CVD-Verfahren kann auch für die Herstellung von Metall-Träger-Katalysatoren genutzt werden. Von Vorteil gegenüber nasschemischen Beschichtungsmethoden ist vor allem, dass auf ein Lösungsmittel verzichtet werden kann. So werden Poren des Trägers während der Imprägnierung nicht blockiert und diverse Wasch- und Trocknungsschritte entfallen. Gerade dieser Punkt ist ein wichtiger Vorteil der CVD. Bei größeren Mengen zu beschichtender Katalysatoren kann ein hoher Anteil der Prozesskosten eingespart werden, da der Wasserverbrauch relativ gering ist und die Entsorgung und Aufbereitung von Abwasser entfällt. Im Zuge der hier beschriebenen Arbeit wurden geträgerte Nickelkatalysatoren hergestellt, welche ihren Einsatz in einer neuen Syntheseroute von Bioethanol zu Polypropylen finden sollen.

Polypropylen gehört mit einer europaweiten Produktion von fast 10 Millionen Tonnen zu den wichtigsten Kunststoffen [12]. Heutzutage wird Propen meist mittels milden Crackens von

größeren Kohlenwasserstoffen oder durch die Metathese-Reaktion von Ethen und Buten (z.B. ABB LUMMUS PROZESS) hergestellt. Aufgrund der stetig wachsenden Nachfrage werden neue, innovative Syntheserouten von Propen gesucht. Ein aussichtsreicher Weg ist dabei die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen an einem heterogenen Katalysator bei Normaldruck. Die Umsetzung erfolgt über drei Teilschritte: der Dimerisierung des Ethens zu 1-Buten, einer Isomerisierung zu 2-Buten und anschließender Reaktion von 2-Buten mit verbliebenem Ethen zu Propen. Der Einsatz von geträgerten Nickelkatalysatoren für diese Reaktion zeigt bisher vielversprechende Ergebnisse.

In dieser Arbeit standen zwei Themengebiete im Vordergrund: zum einen die Beschichtung von verschiedenen Trägermaterialien mit Nickel zur Erzeugung von kleinen, fein verteilten Nickelpartikeln auf der Oberfläche von Trägermaterialien. Bei den Beschichtungen, wurden die metallorganischen Precursoren variiert, ebenso wie diverse Parameter der Beschichtung, wie Temperatur, Druck, Bedampfungszeit, Wasserstoffzugabe und Fluidisierungsparameter. Des Weiteren wurden die synthetisierten Katalysatoren auf ihre katalytische Aktivität getestet und die einzelnen Schritte der Reaktion untersucht, um ein größeres Verständnis für die ablaufenden Teilschritte zu erlangen.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Chemical Vapor Deposition

Die chemische Gasphasenabscheidung ist ein Verfahren, mit dem diverse Träger mit einer Komponente, wie verschiedenen Metallen, beschichten werden können. Dabei wird ein Substrat verdampft, welches auf der Oberfläche des Trägermaterials adsorbiert und dort zersetzt wird. Diese Zersetzung kann sowohl chemisch als auch durch Zuführung von thermischer Energie von statten gehen. Auf diese Weise können zum Beispiel dünne Metallschichten oder kleine Partikel auf dem Träger aufgebracht werden. Wichtig bei der Gasphasenabscheidung ist auch, dass der Transport der verdampften Spezies zum Abscheidepunkt gewährleistet ist. Dies kann durch verschiedene apparative Parameter eingestellt werden. So können Substrat und Träger gemischt und erhitzt werden, oder ein Temperaturgradient erzeugt werden. Ebenso ist es möglich, durch einen Gasstrom den verdampften Precursor durch eine Apparatur zu transportieren. Dieses Verfahren wird beispielsweise bei der Beschichtung von Materialien in Wirbel- oder Sprudelschichtbetten genutzt. Diese grundsätzlich ablaufenden Punkte eines CVD-Prozesses wurden nach einer IUPAC-Empfehlung zusammengefasst [62]. Dabei werden die bereits beschriebenen Punkte noch einmal genau unterteilt.

- 1.) Sublimation des Substrates
- 2.) Transport des Substrates zum Träger
- 3.) Adsorption des Substrates auf dem Träger
- 4.) Zersetzung des Substrates bzw. Abscheidung nicht flüchtiger Verbindung und Desorption aller flüchtigen Anteile
- 5.) Wachstum eines Partikels oder einer Schicht

Die chemische Gasphasenabscheidung ist kein neuer Prozess. Bereits in den 1880er Jahren wurde der Prozess erstmals praktisch zur Produktion von Glühbirnen verwendet. Die Filamente wurden durch Beschichtung von Kohlenstoff bzw. Metall verbessert [103]. In derselben Dekade entwickelte LUDWIG MOND den Carbonylprozess zur Produktion von reinem Nickel

[86]. Weitere Patente beinhalteten ebenfalls die Grundlagen der CVD. Danach, über die nächsten Jahrzehnte hinweg, entwickelte sich der CVD-Prozess nur langsam weiter und wurde meistens zur Herstellung von hochreinen Metallen wie Tantal, Titan und Zirkonium genutzt. Dabei kamen vor allem der Carbonylprozess nach MOND, die Iodidzersetzung (DE BOER-VAN ARKEL-Prozess) und die Magnesiumreduktionsreaktion (KROLL-Prozess) zum Einsatz. Nach dem zweiten Weltkrieg fand der CVD-Prozess immer breitere Anwendung bei der Beschichtung von freistehenden Formen. Weitere Meilensteine in der Entwicklung der CVD sind die 1960 getroffene Unterscheidung zwischen CVD und PVD (*physical vapor deposition*) sowie die ersten Anwendungen in der Halbleiterfertigung [103]. 1963 wurde die Plasma-CVD in der Elektronikindustrie erstmals verwendet. In den 1980er Jahren fand die CVD Anwendung zur Erzeugung von Diamant-Beschichtungen, in den 1990er Jahren wurde die metallorganische CVD eingeführt und zu der Beschichtung mit Metall- und Keramikschichten genutzt.

### 2.1.1 Methoden der CVD

Das genaue Vorgehen bei einer chemischen Gasphasenabscheidung kann stark variieren. So unterscheidet man beispielsweise einstufig oder zweistufig ablaufende Prozesse. Bei einem einstufigen CVD-Prozess geschehen die Adsorption und die Zersetzung des Precursors simultan. Bei einer zweistufigen CVD hingegen wird das Substrat zuerst adsorbiert und bildet eine Schicht auf dem Träger. Anschließend wird das Substrat direkt auf dem Träger zersetzt. Dies hat eine bessere Kontrolle der einzelnen Adsorptions- und Zersetzungsschritte und damit des Kernstückes der Beschichtung zur Folge. Neben der Unterteilung in ein- und zweistufig arbeitende CVD können auch verschiedene CVD-Verfahren unterschieden werden. Hier sei zum Einen die PECVD (*plasma enhanced Chemical Vapor Deposition*) genannt, bei der direkt über der zu beschichtenden Fläche ein Plasma gezündet wird. Dadurch kann die Temperatur niedrig gehalten werden, was für temperaturempfindliche Substrate einen großen Vorteil mit sich bringt. Eine weitere gängige Methode ist die HFCVD (*hot filament CVD*), bei der die Abscheidung mit Hilfe von glühenden Drähten (meist aus Wolfram) erreicht werden [130]. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die MOCVD (*metal organic CVD*) genutzt. Dabei werden metallorganische Verbindungen verdampft und auf ein Trägermaterial aufgebracht. Diese Verfahren werden zurzeit vor allem für die Erzeugung dünner Metallfilme auf Trägeroberflächen genutzt [104]. Die Anzahl der einsetzbaren Precursoren steigt dabei stetig, da immer neue metallorganische Verbindungen für den Einsatz in der CVD synthetisiert und getestet werden. Die Hauptanforderungen liegen vor allem darin, dass sich der Precursor bei niedrigen Temperaturen zersetzen lässt, aber nicht zu leicht flüchtig ist, so dass er unter Standardbedingungen gut handhabbar ist. Nach der Verdampfung erfolgt die Zersetzung auf der Trägeroberfläche. Dabei wird das Metall auf der Oberfläche zurückgelassen, ohne zu Verunreinigungen zu führen.

In Kapitel 2.1.3 sind Nickel-organische Verbindungen beschrieben, welche als Precursoren genutzt werden können. In diesem Abschnitt wird auch darauf eingegangen, dass die Wahl

des Precursors zur Herstellung von Katalysatoren eminent wichtig ist, da Verunreinigungen mit Kohlenstoff zu einer Verkokung der Oberfläche und damit zu inaktiven Katalysatoren führen.

Bei der Verdampfung der Precursoren kann die entstehende Gasphase im Gleichgewicht mit dem kondensierten Precursor stehen. Dies kann durch den apparativen Aufbau der Beschichtungsanlage realisiert werden. Sind der Sättiger, in dem der Precursor verdampft wird, und der Reaktor, in dem das Trägermaterial beschichtet wird, räumlich getrennt, kommt es nicht zu der Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen Dampfphase und kondensiertem Precursor [33]. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass die Zersetzung auf dem Träger kinetisch kontrolliert und die physikalischen Eigenschaften der Beschichtung gut variiert werden können. Die Abscheidung in einem gesättigten Dampfstrom hat wiederum den Vorteil, dass bevorzugt kleine Partikel auf der Oberfläche gebildet werden. Dies lässt sich mit der wesentlich höheren Anzahl an Keimpartikel erklären, die unter diesen Bedingungen entstehen. Die Keimbildung erfolgt bevorzugt vor dem Wachstumsschritt der Metallpartikel. Die Abscheidung ist hier allerdings wesentlich schwerer zu kontrollieren [131].

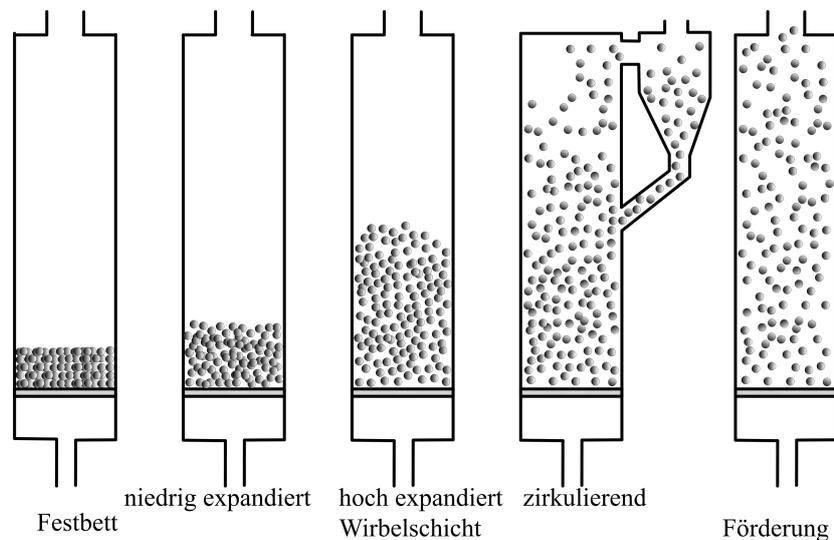
### 2.1.2 CVD-Beschichtungen in der Wirbelschicht

Der MOCVD-Prozess wurde bis Mitte der 1990er Jahre vor allem in Festbettreaktoren durchgeführt. Dabei befindet sich der Träger in einem Festbett und der Precursor wird mittels Gasstrom an die Oberfläche transportiert. Dieses Verfahren eignet sich nur beschränkt für die Beschichtung von Partikeln. Im Gegensatz zu einem Festbett sind Partikel in einer Wirbelschicht homogen durchmisch und können so einheitlich beschichtet werden. Von Vorteil ist auch, dass aufgrund der radialen und axialen Vermischung ein guter Wärmeübergang erhalten wird. Demzufolge existiert in der Wirbelschicht kein Temperaturgradient und der Wärmeeintrag bzw. Wärmeabtrag kann relativ leicht erfolgen. Durch den Einsatz der Wirbelschicht werden *hot spots* in der Bettschüttung vermieden, was zu einer einheitlichen Bedampfung und Zersetzung beiträgt. Neben den beschriebenen Vorteilen gegenüber einer Festbettbeschichtung existieren auch mehrere Nachteile. Hier ist vor allem der Einsatz eines notwendigen Verdünnungsgases zu nennen, welches dazu führt, dass im Beschichtungsreaktor kein Gleichgewicht zwischen Dampfphase und metallorganischem Precursor eingestellt werden kann und somit auch die Anzahl und Größe der gebildeten Metallpartikel nachteilig beeinflusst werden können. Ebenfalls von Nachteil ist die uneinheitliche Verweilzeit des Gases. Vor allem Phänomene wie Rückvermischung oder Kanalbildung führen zu einer geringeren Metallausbeute auf dem Träger. Die Trägermaterialien werden einer Abriebreaktion unterzogen. Bei längeren Beschichtungszeiten werden Materialien benötigt, welche abriebfest sind. Letztlich ist als Nachteil auch zu nennen, dass ein Up-Scale dieses Verfahrens vergleichsweise schwierig ist. Trotz dieser Nachteile überwiegt der Vorteil einer homogenen Beschichtung von

Partikeln in verschiedenen Fällen. Daher findet das MOCVD-FB-Verfahren (*metallorganic CVD-fluidized bed*) immer häufiger Anwendung [18].

### 2.1.2.1 Verhalten von Partikeln in einer Wirbelschicht

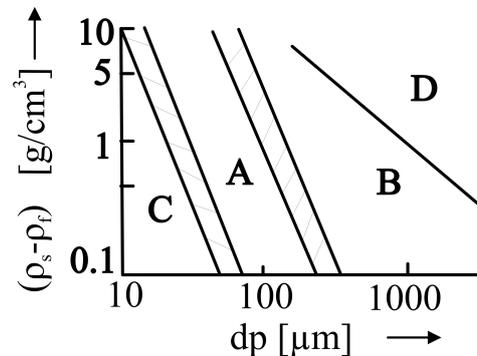
In Wirbelschichtreaktoren befindet sich ein Feststoff auf einem porösen Boden und wird von einem Gas durchströmt. Abhängig von dem durchströmenden Volumenstrom bildet sich erst ein Festbett aus, mit zunehmendem Volumenstrom wird eine Wirbelschicht ausgebildet, die erst wenig expandiert und mit steigendem Fluidisierungsstrom hoch expandiert ist und anschließend zirkulierend betrieben werden kann. Die Geschwindigkeit des durchströmenden Gases ist in einer Wirbelschicht so hoch, dass die erzeugte Auftriebskraft im Gleichgewicht mit der Summe aus der Gewichtskraft und Widerstandskraft der Gesamtheit der Partikel der Schüttung steht. Die Partikel werden dabei fluidisiert, d.h. sie gehen in einen Fließzustand über. Wird der durchströmende Gasstrom weiter erhöht, wird der zu fluidisierende Feststoff gefördert und aus dem Reaktor ausgetragen. Die unterschiedlichen Zustände in Abhängigkeit vom Volumenstrom des fluidisierenden Gases sind in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1:** schematische Darstellung von Festbett, Wirbelschicht und pneumatischer Förderung

Die Ausbildung einer Wirbelschicht ist von diversen Einflussfaktoren abhängig. Zu nennen sind beispielsweise die Korngröße, Korngrößenverteilung, Partikelform und -größe als Parameter des fluidisierenden Mediums sowie Dichte, Viskosität und Durchflussgeschwindigkeit als Parameter des Wirbelmediums (Fluidisierungsgas). Der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Fluidisierbarkeit wurde von GELDART [38] auf Grundlage von eigenen

Untersuchungen und Literaturdaten 1973 zusammengefasst. Dabei werden Feststoffpartikel in Abhängigkeit ihrer Größe in 4 Gruppen (A-D) eingeteilt und das charakteristische Fluidisierungsverhalten beschrieben (siehe Abb. 2.2).



**Abbildung 2.2:** Einteilung der Fluidisierungsgruppen nach GELDART  
Partikelgröße in Abhängigkeit der Dichtedifferenz zwischen Fluid und Feststoff

Gruppe A beinhaltet Partikel mit kleinen Durchschnittspartikeldurchmessern und einer kleinen Partikeldichte ( $< 1,4 \text{ g/cm}^3$ ) [38]. Bei dieser Gruppe ist zu beobachten, dass sich das Festbett am Lockerungspunkt erst merklich ausdehnt, bevor Blasenbildung eintritt [31]. Wird der Gasstrom beendet, kollabiert das Festbett sehr langsam [32]. Auch bei einer minimalen Blasenanzahl erfolgt die Durchmischung schnell und gut. Die maximale Blasengröße ist abhängig von der Durchschnittspartikelgröße [93]. Gruppe B umfasst Partikel der Größe 40-500  $\mu\text{m}$  und einer Dichte von 1,4-4,0  $\text{g/cm}^3$  [38]. Im Gegensatz zu Gruppe A beginnt hier die Blasenbildung schon bei der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, und die Bettexpansion ist gering. Bei Beendigung des Gasstromes kollabiert das Bett sehr schnell. Die Blasengröße ist unabhängig von Größenverteilung und Durchschnittsgröße der Partikel. Bei Partikeln der Gruppe C handelt es sich um sehr kleine, kohäsive Partikel, die aufgrund von großen interpartikulären Anziehungskräften (van-der-Waals-Kräfte) äußerst schlecht fluidisierbar sind. Die Fluidisierung kann nur durch das Verwenden eines mechanischen Rührers oder durch Zugabe von Inertmaterial verbessert werden [20]. Gruppe D beinhaltet sehr große Partikel ( $> 600 \mu\text{m}$ ) mit einer hohen Partikeldichte, was extrem hohe Gasgeschwindigkeiten zur Fluidisierung nach sich zieht.

### 2.1.2.2 Das MOCVD-FB-Verfahren

Erstmals wurde ein Wirbelschicht-CVD-Verfahren 1966 in einem Patent von WURSTER beschrieben. Die Wacker AG nutzte die CVD bereits 1976 für die Produktion von hochreinem Silizium. In der Wirbelschicht wird die Anzahl von Keimpartikel des Siliziums durch die

Pyrolyse von Silanen erhöht. Erst ab 1994 werden metallorganische Precursoren in Verbindung mit der Wirbelschicht im CVD-Prozess genutzt. So beschreiben PAKKANEN et al. die Synthese von Rutheniumkatalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid und Kieselgel [53].  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  diene dabei als Precursor. Es wurden diverse Tests zur Optimierung von Abscheidezeit und Reaktortemperaturen durchgeführt, wobei sich die Verweilzeit als eine der größten Einflussfaktoren herausstellte. Neben dem Ruthenium-Carbonylkomplex finden auch andere Metallcarbonylkomplexe Anwendung in der MOCVD, wie zum Beispiel  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  [120, 121]. Die Arbeitsgruppe BAERNS nutzte Precursoren mit Liganden auf Acetylacetonatbasis um Platin, Chrom und Palladium auf Trägern wie Siliziumdioxid und Aluminiumoxid aufzudampfen [73]. Dabei erfolgte der CVD-Prozess zweistufig. Die Abscheidung wurde bei Normaldruck und die Zersetzung bei 573 K im Stickstoffstrom durchgeführt und Metalldispersionen von 40-70% erhalten [73]. Neben der zweistufigen Beschichtung findet aber auch die einstufige Beschichtung in der MOCVD Anwendung. So beschreiben SERP et al. die Beschichtung von Siliziumdioxid mit Rhodiumprecursoren bei einer simultanen Zugabe von Wasserstoff [111]. Durch diese Zugabe wird die Zersetzungstemperatur erniedrigt und Metallbeladungen von bis zu 2 wt% erhalten [109, 110, 111]. In weiteren Publikationen beschreibt die Arbeitsgruppe, dass auch Platin und Palladiumkatalysatoren auf diese Weise präpariert werden können, ebenso wie bimetallische Katalysatoren [51, 52]. Die Arbeitsgruppe MUHLER beschäftigte sich mit dem Vergleich von einstufigem und zweistufigem Ablauf der MOCVD bei konstant bleibenden Parametern wie Verdampfungs- und Zersetzungstemperaturen, Druck und Gasdurchflussraten. Es zeigte sich, dass eine zweistufige Präparation zu höheren Dispersionen führt, da die Precursormoleküle sich erst auf der Trägeroberfläche anordnen und dann gleichmäßig zersetzt werden [89].

### 2.1.3 Nickelprecursoren

Die chemische Gasphasenabscheidung ist zu einer wichtigen Methode für die Beschichtung von Materialien geworden. Die immer größer werdende Bedeutung dieses Verfahrens ist unter anderem auf die vielseitige Nutzung der beschichteten Komponenten zum Beispiel in der Mikroelektronik zurückzuführen. Dort werden Nickelbeschichtungen an OHM'schen Widerständen und anderen Verbindungen in Stromkreisläufen genutzt. Neben dem Einsatz in der Elektronik spielt Nickel eine bedeutende Rolle in der Katalyse, beispielsweise bei der Umsetzung von Kohlenstoff und Wasser zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Die Erzeugung des Wassergases wird von geträgerten Nickelkatalysatoren katalysiert. Dabei stellt die CVD eine alternative Methode zu den etablierten Imprägnier- und Co-Fällungsmethoden dar. Gerade bei der Synthese von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zeigte sich, dass mittels CVD beschichtete Membrankatalysatoren aktiver sind als solche, die über das klassische Adsorptions-Oxidations-Verfahren synthetisiert wurden [130]. Die Beschichtung in der Wirbelschicht hat den Vorteil, dass Sinter-Erscheinungen vermindert bzw. vermieden werden können. Ebenso kann sie auch als sogenannter Vormisch-Schritt bei der Herstellung von Metalllegierungen mit

Wolfram genutzt [138] und die Benetzbarkeit von Keramik mit geschmolzenem Aluminium verbessert werden [27].

In den meisten Fällen der Beschichtung ist entweder das Substrat oder zumindest ein Teil des Substrates, auf das das Metall aufgetragen werden soll, temperaturempfindlich. Dies ist vor allem bei organischen Materialien und Polymeren der Fall und führt dazu, dass bei möglichst geringen Temperaturen gearbeitet werden muss. Ebenso ist es mitunter sinnvoll, bei tieferen Temperaturen zu beschichten, da so Diffusionsvorgänge auf der Substratoberfläche minimiert werden können. Niedrige Temperaturen sind demnach für die Herstellung von sehr dünnen Schichten von Bedeutung.

Tetracarbonylnickel ist die erste Verbindung, welche als Precursor für metallorganische Gasphasenabscheidung genutzt wurde [86]. Nickelfilme, welche durch das Aufdampfen von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  erhalten werden, sind kaum mit Heteroatomen verunreinigt und können bei relativ niedrigen Temperaturen erzeugt werden. Zahlreiche Prozesse zur Herstellung von Nickelschichten nutzen Tetracarbonylnickel als Precursor. Aufgrund der hohen Toxizität der Verbindung bzw. des bei der Beschichtung entstehenden Kohlenstoffmonoxids, besteht der Bedarf, diesen Precursor zu ersetzen. Deshalb werden diverse Nickel-organische Verbindungen auf ihren Einsatz in der CVD untersucht. Dabei lassen sich die Verbindungen aufgrund der Ligandentypen in Gruppen aufteilen: Zum einen in die Cyclopentadienyl-Liganden und zum anderen in die *beta*-Diketon-Liganden. Nickel liegt in diesen Verbindungen in der Oxidationsstufe +II vor. Von den untersuchten Startmaterialien in der Beschichtung gilt Biscyclopentadienylnickel ( $\text{Ni}(\text{cp})_2$ ;  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) als das Vielversprechendste. Es ist leicht flüchtig, relativ preiswert und einfach zu reinigen [34, 82, 126, 127]. Der Precursor ist thermodynamisch und kinetisch bei Temperaturen bis 673 K stabil [35, 128]. Die Zersetzungstemperatur liegt am Schmelzpunkt und beträgt 393 K. In wasserstoffhaltiger Atmosphäre kann Nickel leicht erhalten werden, da der Cyclopentadienylligand zu Cyclopentadien, Cyclopenten oder Cyclopentan hydriert werden kann. Diese Produkte sind wiederum unter den meisten Reaktionsbedingungen stabil. Verschiedene Gruppen haben unabhängig voneinander gezeigt, dass Biscyclopentadienylnickel ein Precursor für die Erzeugung von dünnen Nickelfilmen ist, welcher zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt [2, 8, 34, 69, 119]. Nachteil bei diesen Beschichtungen ist, dass die Wahl von Cyclopentadienylliganden Kohlenstoff in der Beschichtungsschicht hinterlässt. Der Grund der Verunreinigung bei diesen Precursoren ist bisher kaum erforscht. STAUFF et al. untersuchten in diesem Zusammenhang die Beschichtung mittels Biscyclopentadienyl in wasserstofffreier Atmosphäre [119]. Dabei kommen sie zu dem Ergebniss, dass der Cyclopentadienylligand ein nicht stabiles Radikal ist. VAN DEN BRECKEL et al. untersuchten den Einfluss der Zersetzungstemperatur [2]. Bisher gibt es auf diesem Bereich keine weiteren Forschungen, die den Mechanismus der Kohlenstoffanreicherung erklären, oder die sich eingehend mit Wachstumsgeschwindigkeiten und Morphologie des Metallfilms beschäftigen. Neben den beiden bereits genannten Precursoren existieren eine Vielzahl weiterer Nickelverbindungen, welche in der chemischen Gasphasenabscheidung

eingesetzt werden. Nickelcyclopentadienyl wird zur Erzeugung von Nickelfilmen und NiO-Beschichtungen sowie zur Dotierung von Nickel in anderen Metallfilmen genutzt [37]. Bis-methylcyclopentadienynickel ist ebenso für die CVD geeignet, allerdings ist dieser Precursor nicht im selben Maße stabil wie die nicht methylierte Spezies. Die Grundsubstanz der zweiten Gruppe, Nickelacetylacetonat, wurde bisher für die Herstellung von Nickelfilmen und Ni-Pd-Legierungen zur Synthese von Membranen auf porösen Materialien eingesetzt. Die fluoridierte Spezies, Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) ( $\text{Ni}(\text{hfa})_2$ ), war der erste alternative Precursor für Tetracarbonylnickel [132]. Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Wassermolekülen, welche an die Liganden gebunden sind, variiert die Verdampfungstemperatur. Der Ligand führt zu einer hohen Flüchtigkeit des Precursors und findet daher Anwendung in einer Reihe von Precursorsubstanzen, wie  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{pyr}$ ,  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{-PMDETA}$  und  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{-TMETA}$  [107, 116]. Diese Substanzen eignen sich zur Erzeugung von NiO-Schichten. Allerdings können nicht alle Substanzen dieser Untergruppe zur Herstellung von Nickelfilmen genutzt werden. So eignen sich  $\text{Ni}(\text{thd})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{en})(\text{hfa})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{DME}$  und  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{diglyme}$  nicht für die CVD zur Erzeugung von Metallfilmen [17, 107, 108, 129].

Es wurden weiterhin Precursoren synthetisiert, die die Grundstruktur des Nickelacetylacetonats besitzen, aber über Ni-N-Bindungen verfügen, um die Einlagerung von Sauerstoff und Kohlenstoff in die Metallschicht zu vermeiden. Solche Verbindungen sind beispielsweise  $\text{Ni}(\text{deg})_2$  und  $\text{Ni}(\text{dmg})_2$  [16, 17, 80].  $\text{Ni}(\text{apo})_4$  führt zu guten Beschichtungsergebnissen, dagegen führen  $\text{Ni}(\text{dmen})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  und  $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  zu Nickelcarbiden auf der Oberfläche des Trägers [21, 22, 129].

Biscyclopentadienylnickel, Nickelacetylacetonat,  $\text{Ni}(\text{hfa})_2$  und  $\text{Ni}(\text{dmg})_2$  sind käuflich, leicht zu reinigen und vergleichsweise preiswert. Die anderen aufgeführten Precursoren sind relativ einfach zu synthetisieren, bedürfen aber einer komplizierten Handhabung/ Bedampfungsprozedur [81]. Cyclopentadienyllderivate können zwar einfach durch Sublimation gereinigt werden, allerdings müssen sie aufgrund ihrer Luftempfindlichkeit unter inerten Bedingungen gehandhabt werden und sind toxisch [14, 15, 67]. Alle beschriebenen Precursoren sind unter Standardbedingungen stabil. Die Schmelztemperaturen von  $\text{Ni}(\text{Mecp})_2$  und  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{-PMDETA}$  sind mit 310 K bzw. 307 K relativ niedrig. Precursoren mit Cyclopentadienylliganden verfügen über Verdampfungstemperaturen von bis zu 423 K und sind leicht flüchtig. Die Verdampfungstemperatur von  $\text{Ni}(\text{hfa})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{-PMDETA}$  und  $\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{-PMETA}$  liegt bei 423 K, für  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  und  $\text{Ni}(\text{dmg})_2$  bei 493 K. Weitere thermodynamische und thermogravimetrische Daten geben die Möglichkeit, einen Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Verdampfungstemperatur zu beschreiben. Die meisten Precursoren zersetzen sich bei 20 K über der theoretischen Verdampfungstemperatur. Diese Temperatur ermöglicht einen Transport zur Trägeroberfläche [17]. Obwohl die meisten Experimente bei Normaldruck stattfanden, hat eine Erniedrigung des Druckes während der Bedampfung den Vorteil, dass die Temperatur niedrig gehalten werden kann und die Beschichtung auf dem Substrat gleichmäßig erfolgt. Bisher existieren nur wenige Veröffentlichungen, die den Einfluss des Druckes auf die Beschichtung untersuchten und beschreiben [2]. Neben den hier beschriebenen, zum Großteil käuflich erhältlichen Precursoren, gibt es eine Vielzahl von neuentwickelten Precursoren

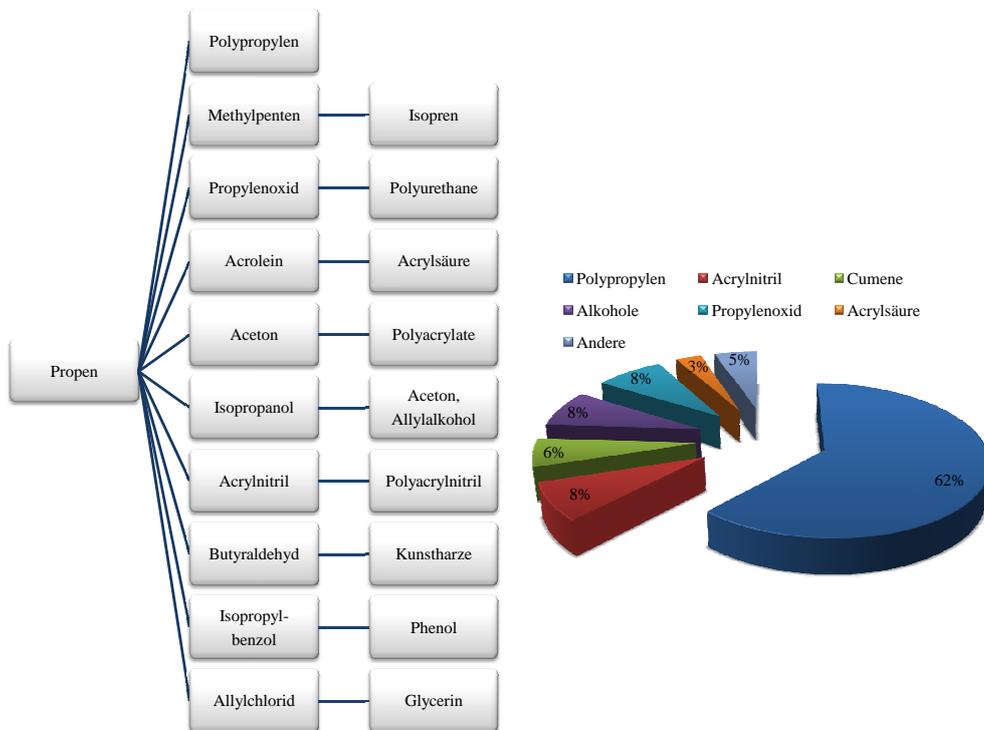
[25, 30, 36]. Der Nachteil dieser speziell synthetisierten Verbindungen ist vor allem die schwierige Handhabbarkeit der Precusoren, die den Einsatz stark begrenzt.

**Tabelle 2.1:** Precursoren für den Einsatz in der MOCVD

Abkürzung	Name	Formel
Ni(cp) <sub>2</sub>	Biscyclopentadienylnickel	Ni( $\eta_5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(acac) <sub>2</sub>	Bis-(2,4 Pentadion) acetylacetonat-nickel	Ni(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(hfa) <sub>2</sub>	Nickel-bis(hexafluoro acetylacetonat)	Ni(CF <sub>3</sub> COCHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(hfa) <sub>2</sub> - PMDETA	Nickel-bis(hexafluoro- acetylacetonat) N,N,N,N,N- pentamethyldiethyl- enetriamin	Ni(CF <sub>3</sub> COCHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N- CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(hfa) <sub>2</sub> - TMEDA	Nickel-bis(hexafluoro- acetylacetonat)-N,N,N,N- Tetramethyldiethyl- enediamin	Ni(CF <sub>3</sub> COCHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(hfa) <sub>2</sub> - 2pyr	Nickel-bis(hexafluoro- acetylacetonat)-bis pyridin	Ni(CF <sub>3</sub> COCHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub>
Ni(thmd) <sub>2</sub>	Nickel-bis(2,2,6,6 tetramethyl- 3,5-heptamedionat)	Ni(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COCH- COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(en)(hfa) <sub>2</sub>	Nickel-bis(hexafluoro- acetylacetonat)ethylendiamin	Ni(NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) (CF <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(dmgl) <sub>2</sub>	Dimethylglyoximat- nickel	Ni(NO(CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NOH) <sub>2</sub>
Ni(deg) <sub>2</sub>	Bis(3,4-hexandione- dioximato)-nickel	Ni(NO(CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NOH) <sub>2</sub>
Ni(apo) <sub>2</sub>	Bis(2-imino-pent-2-en-onato)- nickel	Ni(CH <sub>3</sub> CNHCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(en) <sub>3</sub> - (CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Triethandiamin- bis(2-trifluoropropan)-nickel	Ni(NH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

## 2.2 Umsetzung von Ethen zu Propen

Propen wird heute hauptsächlich als Nebenprodukt beim Steam Cracking von Naphtha zu Ethen erhalten. 65% des weltweit genutzten Propens werden auf diese Weise erzeugt. Ebenso entsteht Propen auch als Nebenprodukt bei der Benzinherstellung durch katalytisches Cracken in den Crackeinheiten der Raffinerien. Nur ein sehr geringer Anteil wird durch Dehydrogenierung von Propan erhalten oder durch die FISCHER-TROPSCH-Synthese. Aufgrund der stetig steigenden Nachfragen nach Propen, welches zu 60% für die Weiterverarbeitung zu Polypropylen genutzt wird, sowie für die Herstellung von Acrylnitril, Acrylsäure oder Propylen glycol (siehe Abb.2.3), muss die Menge an produziertem Propen gesteigert werden [84].



**Abbildung 2.3:** links: Produkte aus Propen  
rechts: Verwendung des Propens (Jahresverbrauch 2007: 73 Mio Tonnen)

Für die Deckung des wachsenden Propenbedarfs gibt es drei prinzipielle Wege zur Herstellung von Propen. Zum Einen durch mildes Cracking, des Weiteren durch die Metathese von Ethen und Buten zu Propen, was der Umkehrung des PHILLIPS-TRIOLEFIN-Prozesses entspricht, und zum Beispiel im ABB LUMMUS Prozess genutzt wird. Der dritte, bisher großtechnisch noch nicht realisierte Weg, wäre eine direkte Umsetzung von Ethen zu Propen an einem

heterogenen Katalysator. Dabei erfolgt zuerst eine Dimerisierung des Ethens zu 1-Buten, dann eine Isomerisierung zu 2-Buten und anschließend reagiert 2-Buten mit verbliebenem Ethen zu Propen. Der letzte Schritt, vermutlich ein Metatheseschritt, erfolgte bisher entweder mit Hilfe homogener Katalysatoren oder an geträgerten Molybdän- oder Wolfram- Katalysatoren. Zielsetzung ist die Synthese eines Katalysators, der alle Teilschritte katalysieren kann. Dafür eignen sich laut Literatur beispielsweise silikatisch geträgerte Nickel-Katalysatoren [63].

### 2.2.1 Ethendimerisierung an nickelhaltigen Katalysatoren

In den 1990er Jahren erlangte die Olefinpolymerisierung und -oligomerisierung an Nickelkomplexen zunehmende Bedeutung [49, 50, 61, 117, 118, 136]. Die verminderte Oxophilie und die erhöhte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen macht die Katalysatoren sehr beliebt für die Umsetzung von polaren Monomeren zu linearen Polyolefinen [79, 122]. Aufgrund der  $\beta$ -Eliminierungsreaktion des Wasserstoffes kann die Kettenbildung abgebrochen werden und auf diese Weise Dimere und Oligomere von Ethen erhalten werden [98, 137]. Eines der ersten katalytischen Systeme, welches erforscht wurde, war ein neutraler Nickelylid Komplex, welcher von KEIM et al. entwickelt wurde und im SHELL HIGHER OLEFIN PROZESS (SHOP) eingesetzt wurde um aus Ethen lineare Olefine ( $C_4$ - $C_{20}$ ) herzustellen [71]. Mitte der 1990er wurde von VERSIPOL-DUPONT und BROOKHART eine neue Gruppe hochaktiver Ni(II) und Pd(II) quadratisch-planarer, kationischer Katalysatoren erforscht. Die Katalysatoren verfügen über sterisch anspruchsvolle Aryl-substituierte R-diimin-(N-N)-Liganden. Diese Katalysatoren werden mit Methylalumoxan aktiviert und katalysieren die Synthese von Polyethenen mit hohen Molekulargewichten [66]. Der Einsatz von den genannten Strukturen hat den entscheidenden Nachteil, dass die Synthese der Katalysatoren sehr aufwändig ist und die erhaltenen Komplexe zum Teil luftempfindlich sind und daher unter Schutzgas gehandhabt werden müssen. Daher eignen sich heterogene Nickel-Katalysatoren, welche durch Ionenaustausch oder ähnliche Imprägnierverfahren synthetisiert werden, besser für den technischen Einsatz, da sie einfacher synthetisiert und gehandhabt werden können. Das mesoporöse MCM-Material MCM-41, erstmals 1992 vorgestellt [26, 65], kann aufgrund der durch die unterschiedlichen Synthesebedingungen variierenden Porendurchmesser (2-10 nm) als molekulares Sieb fungieren und in der Katalyse Einsatz finden. Durch das Einfügen von Übergangsmetallionen kann das silikatische Material für spezielle katalytische Prozesse genutzt werden. Für die Dimerisierung von Ethen eignen sich MCM-41-Materialien die Ni(I) oder Pd(I)-Ionen als aktive Zentren besitzen [19, 41, 58, 70, 85]. Für die Anwendung dieser Katalysatoren ist es wichtig, die Bildung der aktiven Spezies zu untersuchen, wie es von KEVAN et al. getan wurde [41]. Ihre Untersuchungen zeigen, dass nickelhaltige MCM-41 und AlMCM-41 Materialien die Dimerisierung von Ethen bei 343 K katalysieren, aber zu unterschiedlichen Produktverteilungen führen. Bei ionenausgetauschtem Ni-MCM-41 wird eine signifikant höhere Konzentration von 1-Buten erhalten als bei der Reaktion an Ni-AlMCM-41, bei welcher die Gleichgewichtsverteilung der  $n$ -Butene erhalten wird. Grund

für die unterschiedliche Produktverteilung ist die variierende Acidität der Katalysatoren, da die Isomerisierung von *n*-Buten säurekatalysiert ist. Die Untersuchungen zeigten, dass die Umsetzung an dem Katalysator mit der höchsten Acidität (Ni-ALMCM-41) am höchsten ist. Die katalytische Aktivität steigt mit steigende Aluminiumgehalt, welches sich in den Wänden der MCM-Struktur einlagert. Es wird angenommen, dass diese Struktur die katalytisch aktive Ni(I)-Spezies stabilisiert. Dieser Verdacht wurde durch EPR-Untersuchungen validiert [46]. In diesen Studien zeigte sich, dass die katalytisch aktive Ni(I)-Spezies nur in den Al-enthaltenden MCM-Strukturen vorliegt. Nach der Adsorption von Ethen wird ein Ni(I)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Komplex ausgebildet, welcher sich nach der Reaktion in einen Ni(I)-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Komplex umwandelt [45, 46].

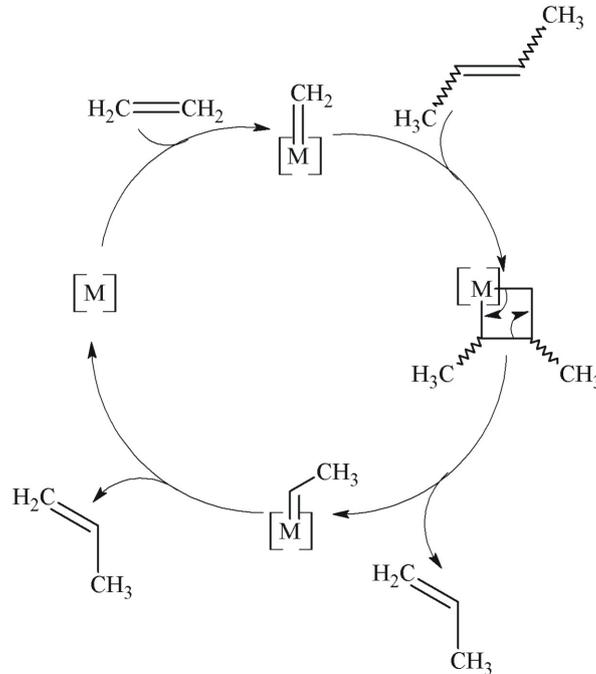
### 2.2.2 Butenisomerisierung

Die Isomerisierung von *n*-Butenen ist eine säurekatalysierte Reaktion und kann an aciden Katalysatoren wie Alumosilikaten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen. Dabei wird von dem Katalysator ein Proton auf das *n*-Buten übertragen, gefolgt von der Abspaltung des Protons [95]. Die *cis-trans*-Isomerisierung und die Doppelbindungsverschiebung von Olefinen wird als Doppelbindungsisomerisierung bezeichnet, da das Kohlenwasserstoffskelett des Moleküls unverändert bleibt. Die Butenisomerisierung beginnt demnach mit einer Protonenübertragung des Katalysators auf das Butenmolekül unter Bildung eines sekundären Butyl-Carbonium-Ions. Anschließend wird das Proton wieder von dem Carboniumion auf den Katalysator übertragen, was mit und ohne Isomerisierung ablaufen kann. Die Stereoselektivität bei der Isomerisierung von 1-Buten zu *cis* oder *trans* 2-Buten ist abhängig von der Acidität des Katalysators [83]. YONEDA et al. untersuchten verschiedene Salze mit variierenden Aciditäten auf ihre Aktivität und Stereoselektivität in der Isomerisierungsreaktion. Mit steigender Acidität der untersuchten Substanzen (MgSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>) stieg die Isomerisierung und Selektivität um den Faktor 10 bis 1000 [39, 95].

### 2.2.3 Metathese

Die Olefinmetathese ist heute eine der am häufigsten eingesetzten Transformationen in der modernen chemischen Synthese, was durch die vielfältige Entwicklung von Katalysatoren erst möglich wurde. Bei der Metathese findet formal ein wechselseitiger Austausch der Alkyldeneinheiten zweier Alkene in Gegenwart eines Metallcarbenkomplexes statt. Darauf basieren mehrere Arten von Olefinmetathesereaktionen, wie z.B. die Kreuzmetathese (CM), die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP), die Ring-Öffnungs- (ROM) und die Ring-Schluss-Metathese (RCM) sowie die azyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET). In den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde zum ersten Mal über katalytische Metathese von Olefinen von BANKS und BAILEY berichtet. Sie entdeckten, dass lineare Olefine mit Unterstützung von einem Molybdän-Katalysator in Homologe mit kürzeren oder

längeren Kohlenstoffketten umgewandelt werden können. Diese Reaktion nannten sie Olefin-Disproportionierung [47]. Einige Jahre später stellten CALDERON und dessen Mitarbeiter fest, dass die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation und die Disproportionierung von azyclischen Olefinen die gleiche Reaktion ist, die von ihnen 1967 *Olefinmetathese* genannt wurde. Der grundlegende Mechanismus ist in Abbildung 2.4 dargestellt [47].



**Abbildung 2.4:** Reaktionsmechanismus einer Kreuzmetathese (M = aktives Metallzentrum des Katalysators) [47]

Die Metathese von Propen ist seit der Pionierarbeit von *British Petrol* und *Phillips* bekannt. Der Grund, welcher den Prozess so attraktiv macht, ist, dass Alkene je nach Bedarf ineinander überführt und umgewandelt werden können. In den letzten 40 Jahren ist dieser Prozess vor allem wegen des beständig steigenden Ethenbedarfs von Bedeutung gewesen. Aber auch die strategische Umwandlung von Ethen und Buten zu Propen, die Umkehrreaktion des PHILLIPS-TRIOLEFIN-Prozess, ist eine immer häufig werdende Anwendung, welche der stärker werdenden Nachfrage nach Propen geschuldet ist [84, 133]. Der PHILLIPS-TRIOLEFIN-Prozess nutzt ein heterogenes Katalysatorsystem und wurde von PHILLIPS PETROLEUM CO. entwickelt und fand seinen Einsatz von 1966-1972 aufgrund des geringen Bedarfs an Propen. Der Umkehrprozess, die Herstellung von Propen aus Ethen und 2-Buten wurde von ABB-LUMMUS GLOBAL (Houston USA) lizenziert. Der Ablauf bei diesem Prozess ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Die C<sub>4</sub>-Fraktion wird mit Ethen gemischt und vorgereinigt, um den Eingangsstrom von eventuellen Verunreinigungen zu befreien. Das Feed wird vor dem Eintritt in den Metathesereaktor vorgeheizt und dann zur Reaktion in einen Festbettreaktor geführt, welcher WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> als Metathesekatalysator und MgO als Isomerisierungskatalysator enthält. Die Reaktion findet bei 30-35 bar bei Temperaturen bis 533 K statt [96]. 1-Buten

wird im Feedstock zu 2-Buten isomerisiert und in der Metathese umgesetzt. Es werden mit einer Selektivität von 90% über 60% des Butens pro Durchlauf umgesetzt. Der Reaktor wird regelmäßig regeneriert [68].

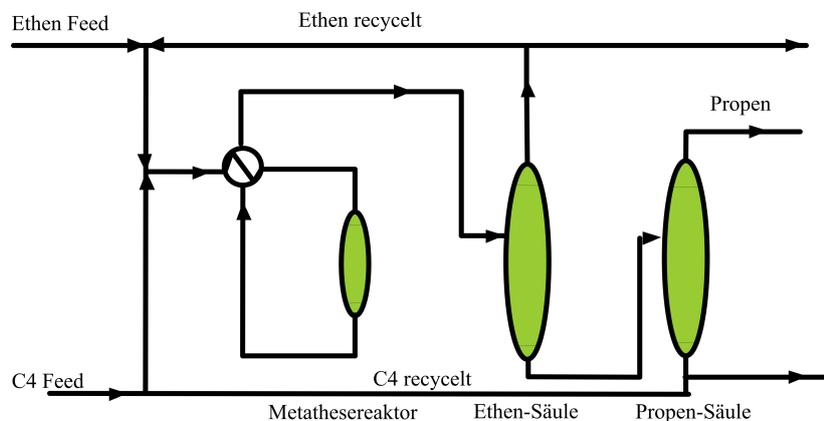


Abbildung 2.5: schematischer Ablauf der Propendarstellung [84]

1985 wurde von LYONDELL PETROCHEMICAL CO. eine Anlage in Betrieb genommen, mit der 136.000 Jahrestonnen Propen produziert werden. In diesem Prozess wird ein Teil des Ethens, welches von den Ethan-Cracking-Einheiten erhalten wird, an einem homogenen Nickelkatalysator zu 2-Buten dimerisiert und reagiert mit noch nicht umgesetzten Ethen zu Propen [148]. Naphtha-Steam Cracker mit einer kombinierten Metatheseinheit sind eine interessante Alternative für die Produktion von Propen. 2001 wurde von *BASF FINA Petrochemicals* eine Steam-Cracker-Anlage in Texas in Betrieb genommen, welche über einen integrierten Prozess zur Metathese verfügt. Auf diese Weise kann die Ausbeute an Propen im Vergleich zu Ethen erhöht werden. An dieser Anlage werden 920.000 Jahrestonnen Ethen und 550.000 Jahrestonnen Propen hergestellt [147], bei Inbetriebnahme der Metatheseinheit wurden 830.000 t Ethen und 860.000 t Propen pro Jahr erhalten [84].

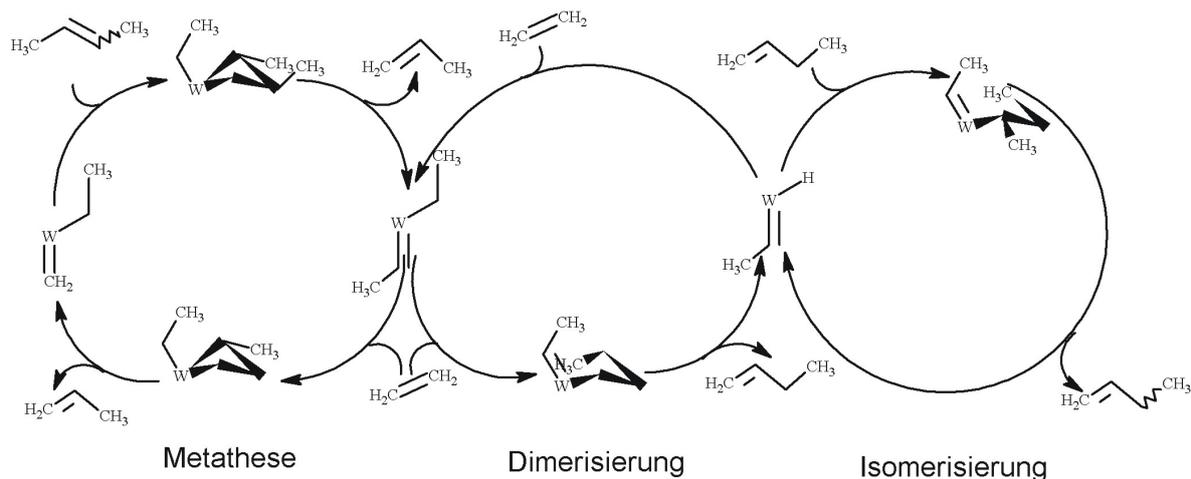
Die hohe Relevanz dieser Reaktion führt auch zu einer Vielzahl an Untersuchungen, um die Reaktionen zu verbessern. Gerade die Katalysatoren sind dabei ein Gebiet auf dem beständig geforscht wird. Eine große Anzahl von Übergangsmetallverbindungen katalysiert die Alkenmetathese, die aktivsten Katalysatoren basieren auf den Metallen Wolfram, Molybdän und Rhenium [77, 78]. Dabei werden die Metallverbindungen auf Silikaten oder Aluminiumoxiden mit hohen Oberflächen fixiert und können so als heterogene Katalysatoren besser gehandhabt werden. Die geträgerten Wolframoxiddkatalysatoren sind dabei weniger aktiv als die Rhenium oder Molybdänanaloga. Um akzeptable Metatheseaktivitäten bei den Wolfram-basierten Katalysatoren zu erhalten, muss bei vergleichbar hohen Temperaturen von bis zu 773 K gearbeitet werden [6, 44, 87, 90]. Trotzdem finden diese Katalysatoren ihren Anwendungsbereich, da sie sich durch eine niedrige Sensitivität gegenüber Verunreinigungen auszeichnen. Im ABB-LUMMUS-Prozess werden  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  für die Metathese von Ethen und 2-Buten eingesetzt, und zwar bei einer 2-Buten-Umsetzung von 65-70% mit Selektivitäten von

über 90% bei 503-573 K [84]. Wolframoxid auf Siliziumoxid kann ebenso für die Metathese von längerkettigen Alkenen wie 1-Okten und 1-Hepten eingesetzt werden, mit Umsätzen bis zu 88% und Lebenszeiten von über 700 Stunden bei 733 K [1]. Die katalytische Aktivität von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde durch die Zugabe von weiteren Oxiden wie  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  zu dem Aluminiumoxidträger erhöht [9, 40, 84, 112, 113, 114, 141]. Die höheren katalytischen Aktivitäten sind durch die Erhöhung der Anzahl der Brønstedt aciden Zentren von  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erklären. Außerdem wird angenommen, dass die modifizierten Träger den favorisierten Oxidationszustand der Rheniumverbindung und damit die Bildung des Rheniumcarbenspezies stabilisieren [112]. Zeolithe, welche über Brønstedt acide Zentren verfügen, können ebenso als Trägermaterialien eingesetzt werden und damit die Acidität des Katalysators erhöhen. Der Einfluss der Acidität des Trägermaterials bei Aluminiumoxid geträgerten Wolframkatalysatoren wurde von XU et al. untersucht [141]. Es zeigt sich, dass auch hier die Anzahl an Brønstedt aciden Zentren einen Einfluss auf die Metatheseaktivität besitzt [54, 55].

#### 2.2.4 direkte Umsetzung von Ethen zu Propen

Die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen setzt sich aus den vorher beschriebenen Teilschritten zusammen. Bisher werden in der Literatur MCM-41 geträgerte Nickelkatalysatoren als aktiv beschrieben, sowie ein Wolfram-Hydrid-Katalysator, welcher auf einem Aluminiumoxid fixiert ist. Basset et al. entwickelten den Wolfram-Komplex, welcher Ethen zu Propen mit Selektivitäten von über 95% umsetzt [123]. Die Reaktion wird dabei von  $\text{W(H)}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalysiert [123, 124]. Das aktive Zentrum wird als trifunktional bezeichnet, da es die Ethendimerisierung zu 1-Buten, die Isomerisierung zu 2-Buten und die anschließende Kreuzmetathese von Ethen und 2-Buten zu Propen katalysiert. Der katalytische Test erfolgte in einem kontinuierlich betriebenen Strömungsreaktor, bei 423 K unter Normaldruck. Die Reaktion zeigt für den Initiierungsschritt einen Anstieg des Umsatzes von  $0,68 \text{ mol[Ethen]}/\text{mol[Wolfram]}\cdot\text{Minute}$  zu einem Plateau von  $0,1 \text{ mol[Ethen]}/\text{mol[Wolfram]}\cdot\text{Minute}$  mit einer Turnover-Zahl von 1120 nach 120 Stunden. Die Selektivität steigt dabei ebenfalls bis zu einem Wert von 95% an. Höhere Olefine werden nur in Spuren detektiert [123].

Die Arbeitsgruppe von IWAMOTO beschrieb 2006 erstmals die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen an einem Nickel basierten Katalysatorsystem für einen Gasphasenprozess. Bei dem vorgestellten Katalysatorsystem handelt es sich um einen Metall-Trägerkatalysator, wobei Nickel als Metall und das silikatische Material MCM-41 als Träger fungiert. Die Katalysatoren werden über ein Ionenaustauschverfahren präpariert, um diverse Metalle auf dem MCM-41 zu lokalisieren [64]. Dabei wird noch nicht kalzinierter MCM-41 als Vorläufer (M41) in einer wässrigen Nickelnitratlösung suspendiert, gealtert, und anschließend kalziniert. Auf diese Weise wurden Katalysatoren mit Metallanteilen von 1-5 wt% synthetisiert, die eingehenden Charakterisierungen unterzogen wurden. Die Nahwinkel-XRD-Aufnahmen zeigen



**Abbildung 2.6:** Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Ethen zu Propen an einem Wolfram-Hydrid-Katalysator [123]

alle für einen MCM-41 typischen Reflexe, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die charakteristische Struktur des MCM ausgebildet wurde. Die Porendurchmesser betragen 2,25 nm und die BET-Oberflächen 1000-1050 m<sup>2</sup>/g. Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden 0,1-0,5 g Katalysator in einen Festbettreaktor gegeben und bei 573 K ausgeheizt. Anschließend wird ein Gasstrom (ca. 11 ml/min) bestehend aus 5% Ethen, 5% 1-Buten und 0,5% H<sub>2</sub>O bzw. 10% Ethen und 0,5% H<sub>2</sub>O in Stickstoff durch den Reaktor geleitet. Die Analyse erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen. Es konnten bis zu 55% Umsatz an Ethen mit einer Selektivität von 54% zu Propen nachgewiesen werden [63]. Weitere Versuche zeigten, dass der Einsatz des MCM-41 für die Reaktion von entscheidender Bedeutung ist, da bei dem Einsatz von Katalysatoren, welche aus Nickel auf amorphem Silicagel bestehen, nur sehr geringe Umsätze erzielt werden konnten. Dies kann unter anderem auf eine verminderte Isomerisierungsrate der Butene zurückzuführen sein.

Zur Untersuchung des Mechanismus wurde auch die Spaltung von 1-Hexen untersucht. Es zeigt sich, dass bei den angewandten Versuchsbedingungen Hexen zu einer Reihe von Produkten zerfällt. Da diese Produkte nicht bei der Umsetzung von Ethen zu Propen beobachtet werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung von Ethen zu Propen nicht über die Bildung eines Hexens und der anschließenden homolytischen Spaltung entsteht. Des Weiteren wurde die Rückreaktion der Metathese, die Umsetzung von Propen zu Ethen und Buten, untersucht. Es zeigt sich hier, dass äquimolare Anteile an Ethen und Buten erzeugt werden, was den Schluss nahe legt, dass es sich im dritten Reaktionsschritt um eine Metathesereaktion handelt. IWAMOTO et al. testeten auch eine Reihe weiterer ionenaustauschter Materialien, wobei die Metalle Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Mo und W mit Gewichtsprozenten bis 5% auf das MCM-Material aufgebracht wurden [63]. Die Ergebnisse der katalytischen Tests zeigen, dass kein weiterer Katalysator für die Umsetzung von Ethen

zu Propen geeignet ist, da die Umsätze immer unter 5% lagen und meist sehr unselektiv waren [63]. Weitere Untersuchungen der Arbeitsgruppe zeigen, dass Materialien, welche über eine Sol-Gel-Methode hergestellt wurden, für die Katalyse der Reaktion nicht geeignet waren. Die Charakterisierungsergebnisse beweisen, dass bei der klassischen Imprägniermethode NiO-Partikel auf der Oberfläche des Silikates entstehen, bei dem Ionenaustausch entstehen Ni-Si-Sandwichstrukturen. Die EXAFS-Spektren weisen die Anwesenheit von hexakoordinierten Ni<sup>2+</sup>-Ionen in der Probe nach. Vermutlich liegen Nickel-Silikat-Schichten vor [57].



## 3 Methoden

### 3.1 Präparation

#### 3.1.1 Trägermaterialien

MCM-41 Methode nach IWAMOTO [4]

19,841 g Hexadecyltrimethylammoniumbromid (HDTMABr) wird mit 45,1 ml H<sub>2</sub>O und 12, ml 25% NH<sub>3</sub> versetzt. Anschließend werden 5,0 ml Tetraethoxysilan zugegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O und Ethanol gewaschen und 16 Stunden bei 363 K getrocknet und 5 Stunden bei 823 K (Heizrate 2K/min) im Luftstrom kalziniert. Der präparierte MCM-41 wird in der weiteren Arbeit als MCM-41a bezeichnet.

MCM-41 Methode nach GRÜN [43]

2,04 g Hexadecyltrimethylammoniumbromid werden in 120 ml H<sub>2</sub>O gelöst und zu 10,4 ml 25% NH<sub>3</sub> zugegeben. Anschließend werden 10,6 ml Tetraethylorthosilika (TEOS) langsam unter Rühren zugeben. Das entstandene Gel wird für 10 Tage bei 378 K gealtert, der erhaltende Niederschlag wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen, bei 363 K getrocknet und 5 Stunden bei 823 K (Heizrate 2 K/min) im Luftstrom kalziniert. Der präparierte MCM-41 wird in der weiteren Arbeit als MCM-41b bezeichnet.

MCM-48-Synthese

74 ml TEOS und 9,32 g KOH werden in 372 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Unter heftigem Rühren werden 78,8 g Dodecyltrimethylammoniumbromid (CTMABr) langsam zugegeben und bis zur Entstehung eines Niederschlages gerührt. Anschließend wird das Material drei Tage bei 368 K gealtert, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der Templatmoleküle 5 Stunden bei 823 K (Heizrate 2 K/min) im Luftstrom kalziniert.

### 3.1.2 In-situ-Präparation

2,04 g HDTMABr werden in 120 ml H<sub>2</sub>O gelöst, 10,4 ml 25% NH<sub>3</sub> und Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden zugegeben. Anschließend wird 10,6 ml Tetraethylorthosilika langsam unter Rühren zugefügt. Das entstandene Gel wird für 10 Tage bei 378 K gealtert, der erhaltende Niederschlag wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen, bei 363 K getrocknet und 5 Stunden bei 823 K (Heizrate 2 K/min) im Luftstrom kalziniert.

**Tabelle 3.1:** Einwaagen Nickelchloridhexahydrat (NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O)

Metallbeladung [wt%]	Einwaage [g]
1% Ni	0,1210
2.5% Ni	0,3036
5% Ni	0,6053
7.5% Ni	0,9080

### 3.1.3 Ionenaustausch

#### 3.1.3.1 Methode nach Iwamoto [144]

2,00 g unkalzinierter MCM-41 wird in 20 ml H<sub>2</sub>O suspendiert. Anschließend wird der lösliche Nickelprecursor (NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O, Ni(SO<sub>4</sub>)\*6H<sub>2</sub>O) zugegeben und die Suspension bei 353 K eine Stunde gerührt. Das Material wird 2 Tage bei 373 K gealtert, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der Katalysator wird bei 823 K (Heizrate 2 K/min) in Luft 5 Stunden kalziniert.

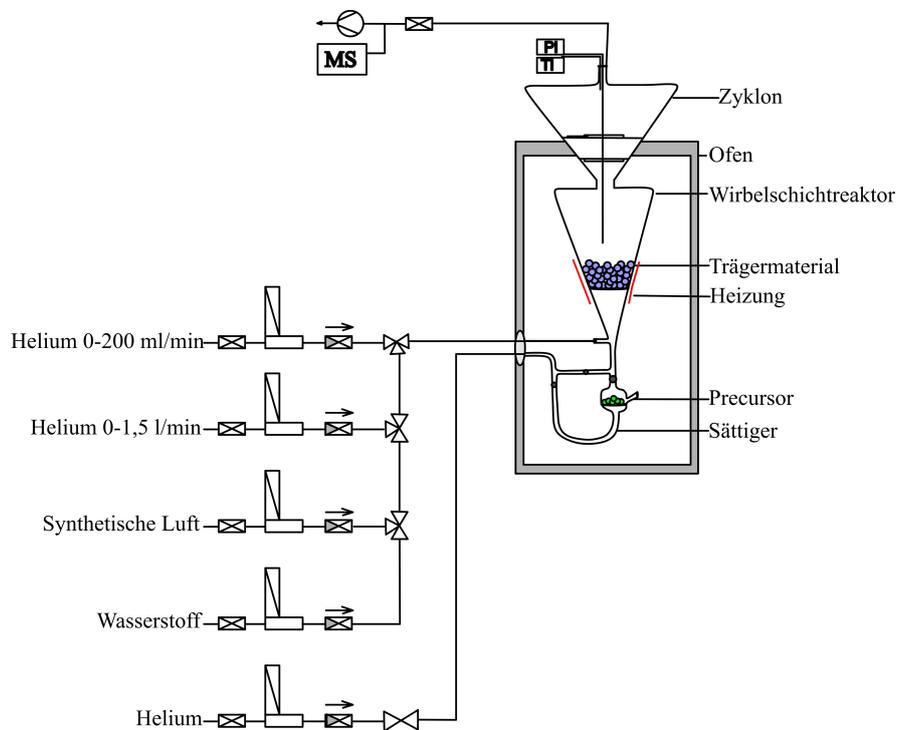
#### 3.1.3.2 Methode nach Hartmann [45]

1,00 g kalzinierter MCM-41 bzw. Al-MCM-41 wird in 50 ml 0,1 M Ni-Precursorlösung (NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O, Ni(SO<sub>4</sub>)\*6H<sub>2</sub>O) für 24 h bei 373 K gerührt, abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 373 K 16 Stunden getrocknet.

### 3.1.4 Chemische Gasphasenabscheidung

In der CVD-Anlage (siehe Abbildung 3.1) werden die synthetisierten Trägermaterialien und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet. Dabei wird eine Precursorsubstanz, welche sich im Sättiger befindet,

verdampft und mit Hilfe eines Inertgas-Stromes auf ein Trägermaterial aufgetragen. Anschließend kann das bedampfte Material in situ im Wirbelschichtreaktor weiterbehandelt werden, wobei oxidierende und reduzierende Gase zugeleitet werden können, oder eine thermische Behandlung im Vakuum vorgenommen werden kann. Die Versuchsanlage kann dabei bis zu einem Druck von 2 mbar evakuiert und der Reaktor bis zu einer Temperatur von 1073 K beheizt werden. Für die durchzuführenden Beschichtungen wird bis zu 10 g Trägermaterial in den entsprechenden Wirbelschichtreaktor gegeben und mit dem Sättiger und den Gasleitungen verbunden. Anschließend wird der Träger im Vakuum (900 mbar) oder in Inertgasatmosphäre bei entsprechenden Temperaturen (438 K) aktiviert. Die Aktivierungsdauer beträgt 12 Stunden. In den ausgeheizten Sättiger wird im Inertgasgegenstrom der Precursor eingefüllt und dieser erhitzt. Ist die Verdampfungstemperatur erreicht, werden die Ventile am Sättiger geöffnet. Der Trägergasstrom transportiert den flüchtigen Precursor zum Trägermaterial. Nach der erfolgten Adsorption des Precursors (30 Minuten bis zu 4 Stunden) auf dem Trägermaterial wird dieser thermisch zersetzt. Alternativ zum Inertgas (Helium) kann ein reduzierendes (Wasserstoff) bzw. ein oxidierendes Gas (synthetische Luft) in den Reaktor eingeleitet werden. Ebenso kann die Reaktortemperatur auf ca. 673 K erhöht werden, um den organischen Liganden des Precursormoleküls zu zersetzen. Der Zersetzungsschritt dauert ca. 4 Stunden. Die anschließende Oxidation des Materials kann entweder im Rohrfen vorgenommen werden, oder in situ im Wirbelschichtreaktor. Die Überprüfung und Analyse des Abgasstromes erfolgt mit einem Massenspektrometer.



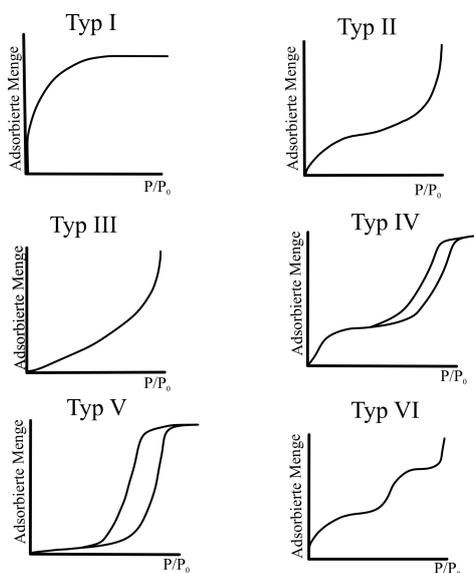
**Abbildung 3.1:** schematischer Aufbau der CVD-Anlage

## 3.2 Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Textur und Struktur der erhaltenen Materialien werden Standard-techniken angewandt. Sorptions-, XRD- und TEM-Analysen führen zu einem ganzheitlichen Bild der Katalysatoren.

### 3.2.1 Physisorption

Die textuellen Eigenschaften eines Feststoffes können Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Zu den textuellen Eigenschaften zählen die Oberfläche, das Porenvolumen, Porendurchmesser und Porenweitenverteilung. Die Gesamtoberfläche eines Feststoffes setzt sich aus der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche zusammen. Die Textur der Katalysatoren wird durch Adsorption unpolarer Gase wie Stickstoff, Argon, Krypton und Kohlenstoffdioxid bestimmt. Die erhaltenen Isothermen können in Bezug auf verschiedene Parameter interpretiert werden und so die Oberfläche und die Beschaffenheit des Porensystems beschrieben werden. Die Isothermen werden, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, in 6 Gruppen unterteilt werden [74, 75].



**Abbildung 3.2:** Klassifikation der Isothermen nach IUPAC

Typ I-Isothermen werden Langmuir-Adsorptionsisothermen genannt. Sie beschreiben eine Monoschichtadsorption in Mikroporen. Isothermen des Typs II entstehen durch Mehrschichtenadsorption, wobei zuerst eine Monoschicht adsorbiert wird. Bei schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv wird eine Typ III-Isotherme erhalten. Hier kommt es erst ab einem relativ hohen Druck zu Mehrschichtenadsorption. Typ IV-Isothermen sind das

Resultat von Mehrschichtenadsorption und Kapillarkondensation. Typ V-Isothermen sind denen des Typs IV sehr ähnlich, allerdings beginnt die Mehrschichtenadsorption erst bei höheren Drücken, was auf die schwachen Anziehungskräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv zurückzuführen ist. Typ VI-Isothermen beschreiben stufenweise Mehrschichtadsorption an energetisch heterogenen Oberflächen.

Um ausgehend von der Isotherme die Oberfläche der Probe zu bestimmen, wird die BET-Methode verwendet. Das BET-Modell geht davon aus, dass die Adsorptionenthalpie unabhängig vom Bedeckungsgrad ist und Mehrschichtenadsorption auftritt. Außer der ersten adsorbierten Schicht, der Monolage, besitzen alle Schichten eine vergleichbare Adsorptionenthalpie. Befindet sich die Gasphase mit den adsorbierten Molekülen im Gleichgewicht, kann die Adsorptionisotherme wie folgt mathematisch beschrieben werden [23, 24].

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_M \cdot c} + \frac{(c - 1) p}{V_M \cdot c p_0} \quad (3.1)$$

Das Gasvolumen für eine adsorbierte Monolage kann aus der linearisierten Form der BET-Gleichung erhalten werden. Die Konstante  $c$  ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Die BET-Gleichung ist im Bereich  $p/p_S = 0,05-0,3$  gültig. Über die ideale Gasgleichung kann aus dem adsorbierten Volumen des Stickstoffs die Stoffmenge berechnet werden. Unter der Annahme, dass das Sondenmolekül eine Kugel ist, lässt sich aus der Stoffmenge und dem Platzbedarf auf der Katalysatoroberfläche die Oberfläche des Feststoffes berechnen. Auf diese Weise werden die Oberflächen der synthetisierten Katalysatoren aus dem Isothermenabschnitt bei relativen Drücken bis 0,3 ermittelt.

Die synthetisierten Katalysatoren werden mittels Physisorption von Stickstoff bei 77 K charakterisiert. Die Proben werden vor der Adsorptionsmessung über 12 Stunden bei 623 K evakuiert. Die Adsorption wird an dem Messgerät NOVA 4000e Surface Area and Pore Size Analyzer der Firma Quantachrome Instruments vorgenommen. Für eine repräsentative Messung wird eine Katalysatorprobe mit 10-50 m<sup>2</sup> absolute Oberfläche benötigt; abhängig vom Katalysator entspricht dies einer Menge von 10-200 mg.

Das Porenvolumen wird aus dem Wert des maximal adsorbierten Gasvolumen berechnet. Es kann angenommen werden, dass an diesem Punkt die Poren mit flüssigem Adsorbat gefüllt sind. Mit der Dichtefunktionaltheorie wird die Porenweite ermittelt. Über diese Methode können Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen Porenwänden und Adsorptiv getroffen werden. Die Porenweitenverteilung wird mit dem Programm Novawin ermittelt, wobei das Berechnungsmodell: *Stickstoff bei 77 K auf silikatischen Material mit Schlitz- und Zylinderporen*, angewendet wird.

### 3.2.2 Chemisorption

Im Gegensatz zu der Physisorption, bei der die Adsorption des Gases auf reversible Kräfte wie van-der-Waals-Kräfte, zurückzuführen ist, werden bei der Chemisorption chemische Bindungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens ausgebildet. In vielen Fällen stellt die Physisorption

eine Vorstufe zur Chemisorption dar. Die Chemisorption ist oft irreversibel und erfordert eine hohe Aktivierungsenergie. Es kann dabei nur eine monomolekulare Schicht adsorbiert werden. Das Sondenmolekül ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) adsorbiert auf dem Metallatom. Abhängig von der Kombination von Adsorbat und Adsorptiv variiert die Stöchiometrie. Zu der Untersuchung der Nickelkatalysatoren wird Wasserstoff genutzt, der in einer 1:1 Stöchiometrie adsorbiert [115]. Aus dem adsorbierten Wasserstoffvolumen in Abhängigkeit des Druckes kann man Rückschlüsse auf die auf der Oberfläche zugängliche Anzahl an Nickelatomen ziehen. Aus diesen Daten lässt sich die Beladung an Nickel bestimmen. Mit Hilfe der über ICP-OES bestimmten Nickelgehalte kann die Dispersion berechnet werden. 10-200 mg der Katalysatorproben werden in einen Quarzglasreaktor gegeben und im  $\text{H}_2$ -Strom mit einer Rate von  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von 673 K aufgeheizt und für 450 Minuten im Wasserstoffstrom reduziert. Anschließend wird für 450 Minuten bei 673 K evakuiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es schließt sich dann die Adsorption von Wasserstoff an. Es wird Physisorption und Chemisorption gemessen und die Isothermen zu einer kombinierten Kurve zusammengefasst. Die Untersuchungen werden mit einem Autosorb-1 der Firma Quantachrome durchgeführt.

#### 3.2.3 Elektronenmikroskopie

Es werden zwei Arten von Elektronenmikroskopen unterschieden: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Funktionsweise eines Elektronenmikroskops ist der eines Lichtmikroskops ähnlich. Statt der elektromagnetischen Wellen wird ein Elektronenstrahl verwendet und über elektromagnetische Linsen fokussiert. Die Auflösung eines Elektronenmikroskops ist durch die Genauigkeit der elektronischen Linsen begrenzt. Beim Durchtritt des Elektronenstrahls durch die Probe werden die Elektronen elastisch und unelastisch gestreut. Die Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit den Elektronen der Probenatome führt zu Energieverlust mit minimaler Richtungsänderung. Durch die positiven Atomkerne werden die Elektronen abgelenkt. Dies bezeichnet man als elastische Streuung. Der Kontrast einer Probe ist von dem Streuvermögen und damit von der Massendicke (Dichte·Dicke) der Probe abhängig. Der Kontrast ist ebenfalls von der mittleren Ordnungszahl der Probe abhängig: je höher die Ordnungszahl, desto höher das Streuvermögen. Die Proben werden für die Aufnahmen zermörsert und in Isopropanol suspendiert. Anschließend werden  $3\ \mu\text{l}$  der Suspension auf ein Kupfernetz aufgebracht. Es wird das Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM 100CX mit Wolfram-Kathode (maximale Beschleunigungsspannung 100 kV) verwendet.

#### 3.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: X-Ray Diffraction; XRD) ist eine Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur eines Festkörpers. Aufgrund der Größenähnlichkeit von

Wellenlänge und Atomabständen in der Probe wird die Röntgenstrahlung an den kristallinen Strukturen gebeugt. Auf atomarer Ebene entspricht dieser Effekt einer elastischen Streuung. Durch das Auftreffen der Röntgenstrahlung auf Atome werden Elektronen zum Schwingen angeregt und senden ihrerseits Röntgenstrahlung mit einer Anregungsfrequenz aus. Die dadurch entstehenden Röntgenreflexe sind für jede Substanz charakteristisch [105]. Neben der Einkristallanalyse, bei der die Ableitung der regelmäßigen Anordnungen der Atome im Vordergrund steht, findet vor allem die Pulverdiffraktometrie Anwendung. Diese Röntgendiffraktometrie von Feststoffpulvern gibt Aufschluss über die Zusammensetzung (Elemente oder Verbindungen) der untersuchten kristallinen Substanzen. Bei dieser Methode wird allerdings vorausgesetzt, dass durch die zufällige, statistische Anordnung der kleinen Kristalle in alle Raumrichtungen die Reflexionen an jedem vorhandenen Netzebenenabstand (Abstand zwischen Ebenen aus Atomen im Kristall) erfolgen und diese die sogenannte BRAGGSche Gleichung (3.2) erfüllen [105].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

mit:  $n$  = Ordnung der Reflexion,  $d$  = Netzebenenabstand (interplanarer Abstand),  $\theta$  = Winkel des einfallenden bzw. gebeugten Strahls mit den Netzebenen (Glanzwinkel),  $\lambda$  = eingestrahlte Wellenlänge

Zur Charakterisierung der Metallpartikelgrößen wird das Röntgenpulverdiffraktometer X'Pert Typ 3040/60 MPD Pro DY 1467 der Firma Philips verwendet. Als Röntgenstrahlung kommt eine Cu-K $_{\alpha}$  Strahlung der Wellenlänge 1,540560 Å zum Einsatz. Der Messbereich erstreckt sich von 1° bis 70° ( $2\Theta$ ) mit einer Winkeländerung von 0,06°/s.

### 3.2.5 Optische Emissions-Spektroskopie

Mit der optischen Emissionsspektroskopie (OES) ist es möglich, eine Probe quantitativ und qualitativ zu analysieren. Dabei werden Elektronen in Atomen auf ein höheres Niveau angeregt und emittieren während des Zurückfallens auf das Grundniveau Strahlung. Zu der Überführung von Molekülen zu Atomen können diverse Wege genutzt werden, wie zum Beispiel thermisch mittels Flamme, durch stationäre Gasentladungen in einem Gleichstrom- oder Wechselstrombogen oder in Plasmen. Zu der letztgenannten Gruppe gehört auch die heutzutage am häufigsten angewandte Methode mit hochfrequenzerhitztem, induktiv gekoppelten Plasma (ICP) [94]. Die emittierte Strahlung ist elementspezifisch und kann mit Hilfe eines Spektrometers detektiert werden. Anhand der Wellenlängen können qualitative Aussagen getroffen werden. Eine quantitative Bewertung wird über die gemessene Lichtintensität realisiert, die zu der Anzahl der lichtemittierenden Teilchen direkt proportional ist. Das Argonplasma wird mit Hilfe einer Hochfrequenzspule erzeugt, wodurch ein elektrisches Wechselfeld induziert wird. Dadurch werden die Elektronen so stark beschleunigt, dass sie während des Zusammenstoßens Energie auf die Argonatome übertragen, was zur Ionisierung

des Gases führt. Die Elektronen und Argonionen fließen entgegengesetzt, was aufgrund des Ohmschen Widerstandes Temperaturen von bis zu 10000 K ermöglicht. Die Probe wird mittels Schlauchpumpe über einen Zerstäuber in eine Sprühkammer befördert, von der das entstandene Aerosol zu dem Plasma gelangt. Durch ICP-OES können aufgrund der sehr hohen Plasmatemperatur auch schwer anregbare Elemente in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen analysiert werden.

Zur Vorbereitung werden die Katalysatorproben in halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  vier Stunden unter Rückfluss aufgeschlossen. Es wurden zudem drei Kalibrierlösungen mit den Konzentrationen 10 mg/ml, 50 mg/ml und 200 mg/ml hergestellt. Für jeden Messdurchgang wird eine externe Kalibrierung durchgeführt. Die erhaltene Kalibriergerade wird zur Grundlage für die Berechnung der Metallgehalte herangezogen. Alle Messungen wurden an dem Gerät SpectroFlame der Firma Spectro Analytical Instruments, Typ FTMOA81A, durchgeführt.

#### 3.2.6 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Im Gegensatz zu der Flüssigphasen-NMR werden bei der Festkörper-NMR neben der intramolekularen dipolaren Kopplung weitere Wechselwirkungen beobachtet. Durch diese Wechselwirkungen kommt es zu stark verbreiterten Signalen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die Stärke der dipolaren Kopplung ist von dem Winkel zwischen der Kernverbindungsachse und dem Magnetfeld  $B_0$  abhängig. Bei einem Winkel von  $54,7^\circ$  ist das Ergebnis des winkelabhängigen Terms null und der Beitrag der dipolaren Kopplung wird auf diese Weise eliminiert [48]. Apparativ wird das durch eine Rotation des Probenbehälters um den magischen Winkel zum Magnetfeld realisiert. Um eine vollkommene Ausmittelung der dipolaren Kopplung zu erreichen, muss die Rotationsfrequenz wesentlich höher sein, als die Stärke der dipolaren Kopplung. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist ebenfalls von diesem Term abhängig. Reicht die Rotationsfrequenz nicht aus, um die Anisotropie der chemischen Verschiebung vollständig auszumitteln, treten weitere Signale, die Rotationsseitenbanden auf [48]. Die CP/MAS (*cross polarization/magic angle spinning*)-Technik wird bei Kernen mit einer sehr hohen Relaxationszeit und einer sehr geringen Empfindlichkeit eingesetzt. Dabei wird die Wechselwirkung mit den Kernen hoher häufiger Natürlichkeit ausgenutzt. Dies wird durch zwei Mechanismen erreicht. Einerseits wird der Polarisierungsunterschied der Spinzustände durch Kreuzpolarisierung erhöht und zum Anderen die Wiederholungszeit des Experimentes verringert. Diese wird durch die kürzere Relaxationszeit der Protonen bestimmt. Die gemessenen  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an dem Gerät Bruker Avance 300 aufgenommen. Die genutzten Frequenzen betragen bei  $^{13}\text{C} = 75,48$  MHz und bei  $^1\text{H}$ -Aufnahmen 300 MHz.

### 3.2.7 Thermogravimetrie

Bei dieser Methode wird die Masseänderung der Proben in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Dabei befindet sich die Probe in einem Ofen mit gekoppelter Waage, während die Temperatur mit konstanter Heizrate erhöht wird. Um eine aussagekräftigere Darstellung des Massenverlusts zu erzielen, kann die TG-Kurve nach der Temperatur  $dm[T]/dT$  differenziert werden. Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an einer Thermowaage des Typs STA 409 C der Fa. Netzsch durchgeführt. Zur Analyse des Zersetzungsgasstromes wird ein Quadrupol-Massenspektrometer OmniStar<sup>TM</sup> der Fa. Pfeiffer verwendet. Die Thermowaage wurde mittels Calciumoxalat kalibriert. Für die Analyse der Proben wurden ca. 100 mg in einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegel eingewogen und mehrere Stunden in einem Stickstoffstrom (35 ml/l) sauerstofffrei gespült. Die Probe wird mit einer Heizrate von 0,4 K pro Minute von 298 K auf 823 K erhitzt. Anschließend wurde der Massenverlust bzw. der differentielle Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Kopplung mit dem Massenspektrometer erlaubt außerdem eine Auswertung der Gaszusammensetzung.

### 3.2.8 MALDI-ToF

Das MALDI-ToF (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time of Flight*) Verfahren ist geeignet um die Molmassen und Molmassenverteilungen von polymeren Feststoffen zu bestimmen. Dabei wird die zu untersuchende Probe in eine Matrix eingebettet, zum Beispiel in Zimtsäurederivate. Diese diht dazu, die Polymere voneinander zu trennen und zu verdünnen. Die in der Matrix vorliegende Probe wird mittels Laserbeschuss in die Gasphase überführt. Dabei nehmen die Matrixmoleküle die Energie auf und übertragen diese auf die Polymere. Auf diese Weise werden die Polymermoleküle nicht zerstört. Die Analyse der Ionen erfolgt mit Hilfe der Massenspektrometrie, wobei bei dieser Methode die Polymere durch einen kurzen Spannungsstoß ionisiert werden und anschließend aufgrund ihrer Masse ( $m/z$ -Verhältnis) voneinander getrennt werden. Die Geschwindigkeit der Polymere ist propotional zu  $m/z^{-1/2}$  was dazu führt, das leichtere Moleküle eher den Detektor erreichen als schwerere Moleküle.

Für die MALDI-ToF-Messungen wurden 10-20 mg Katalysator in einer 1%igen Trifluoressigsäure in Acetonitril suspendiert. 5  $\mu$ l dieser Sypension werden mit 5  $\mu$ l einer gesättigten Lösung von 2,5-Dihydroxybenzoesäure in Aceonitril vereinigt und anschließend werden 2  $\mu$ l dieser Lösung auf den Probenhalter getropft und dort getrocknet. Die Analyse erfolgte an einem *Ultraflex TOF/TOF*-Gerät der Firma Bruker Daltronics.

### 3.2.9 Bestimmung der katalytischen Aktivität

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität erfolgt in einer Laborapparatur. In Abbildung 3.3 ist der Aufbau der Anlage gezeigt. Es ist möglich alle drei relevanten Gase (Ethen, Propen und 1-Buten) zu einem Inertgas (He) zuzumischen und den Festbettreaktor durchströmen zu lassen. Wasserdampf wird über einen tränergasgestützten Verdampfer zudosiert. Dabei wird Wasser mittels einer HPLC-Pumpe in den Verdampfer gefördert (0,01-9,99 ml/min) und dort dem Trägergas Helium zugemischt. Die Untersuchung der Produktzusammensetzung erfolgt mittels Gaschromatographie. Für den durchzuführenden Test werden zwischen 0,1-0,5 g der

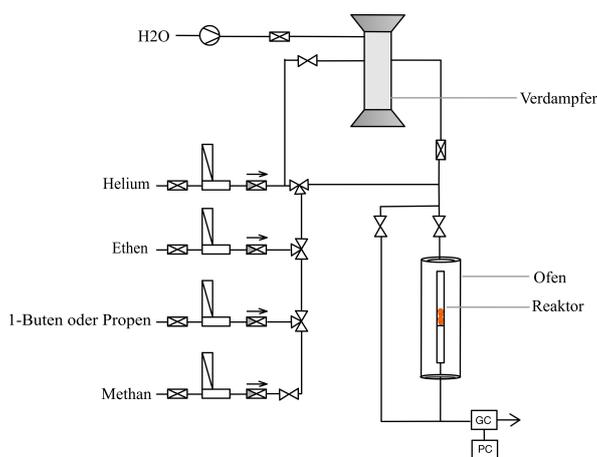


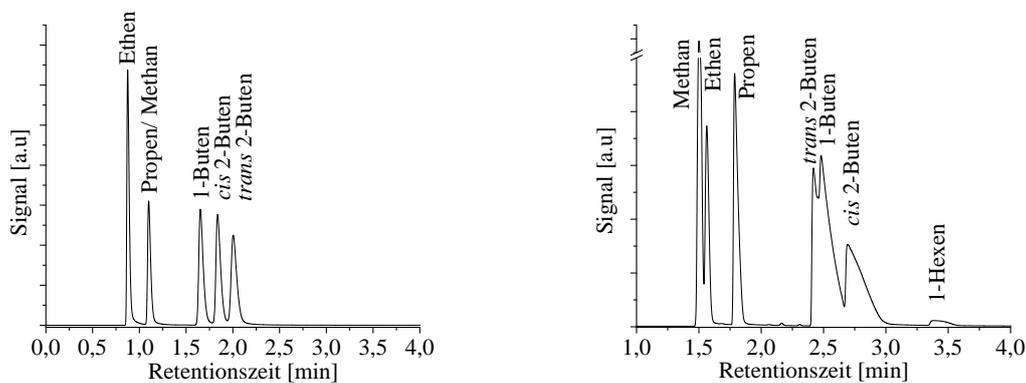
Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des katalytischen Teststandes

synthetisierten Katalysatoren in den Festbettreaktor gegeben und mit den Gaszuleitungen verbunden. Anschließend wird der Katalysator entsprechend des Materials in Inertgasatmosphäre bei 573 K zwei Stunden aktiviert. Der Verdampfer wird auf eine Temperatur von 150 bzw. 433 K eingestellt und nach einer ca. 30 minütigen Aufheizphase die Mikropumpe angestellt und mit der Zudosieren des Wasserdampfes begonnen. Die Reaktionsgase und der Kalibrierstandard Methan werden zum Reaktor geleitet, die Durchflüsse werden am Steuergerät der Massendurchflussregler eingestellt und die entsprechenden Ventile zum Reaktor geöffnet. Die Gaszusammensetzung zur Untersuchung der einzelnen Teilschritte ist in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Analyse des Produktgasstromes erfolgt kontinuierlich mit Hilfe eines Gaschromatographen Typ 14-B der Firma Shimadzu. Über ein Multi-Port-Ventil wird eine bestimmte Menge Probe aus dem Produktgasstrom entnommen und auf die Säule injiziert. Bei der Untersuchung der Dimerisierungsaktivität wird der Festbettreaktor mit Ventilen versehen, um den Reaktor zu verschließen. Nach der Aktivierung des Katalysators wird das Ventil hinter dem Reaktor verschlossen und mit 0,16 mol Ethen befüllt und anschließend das Ventil vor dem Reaktor ebenfalls verschlossen. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird der Reaktor geöffnet und das Produktgasgemisch mittels GC-Analyse untersucht. Die Trennung erfolgt bei 308 K, bei einem angelegten Druck von 1 bar Helium, welches

über die Säule als Trägergas strömt. Die Detektion erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor. In Abbildung 3.4 sind die resultierenden Chromatogramme dargestellt. Methan wird als interner Standard genutzt. Die Wahl der Säule ist abhängig von den im Gasstrom enthaltenen Gasen. Die Säule BP-1 (Polymethylsiloxan) ist zur genauen Untersuchung der Butenisomerisierung geeignet. Die Alumina-Plot-Säule wird zur Untersuchung der direkten Umsetzung von Ethen zu Propen bzw. der Metathesereaktion genutzt.

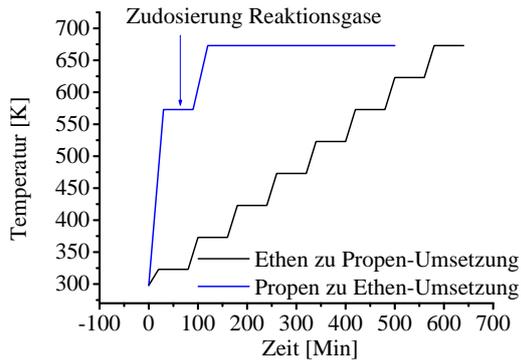
**Tabelle 3.2:** Zusammensetzung der Eduktgasströme

Reaktionsschritt	Gesamtdurchfluss	Gas	Anteil [%]
Ethendimerisierung	162 ml/h	Helium	46,0
		Methan	24,7
		Ethen	29,3
Metathese (Ethen und 1-Buten zu Propen)	152 ml/h	Helium	48,6
		Methan	26,2
		Ethen	10,3
		1-Buten	14,9
Metathese (Propen zu Ethen und 1-Buten)	155 ml/h	Helium	47,7
		Methan	25,7
		Propen	26,6



**Abbildung 3.4:** Chromatogramme des Kalibriergases auf den verwendeten Säulen (links: BP-1, rechts: Alumina-PLOT)

Die Temperaturprofile, welche während der Reaktion eingestellt werden, sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Bei der direkten Umsetzung wird ein Temperaturprofil aus acht Stufen gefahren, bei der Metathesereaktion wird ein zweistufiges Temperaturprofil genutzt.



$$a = \frac{Height_{Methan}}{Height_{Produkt}} \quad (3.3)$$

Abbildung 3.5: Temperaturprofil Katalyse

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über die Software *GC-Solution* der Firma *Shimadzu*. Die Bestimmung der molaren Mengen der einzelnen Komponenten erfolgt über die Höhen der erhaltenen Peaks. Mit dem Wert  $a$  kann über die erstellten Kalibriergeraden die molare Menge an Ethen, Propen, 1-Buten, sowie *cis* und *trans* 2-Buten berechnet werden. Die Ausbeute für die ETP-Reaktion wird wie folgt berechnet:

$$Ausbeute_{ETP \ Propen} = \frac{3}{2} \cdot 100 \cdot \frac{Propen_{produziert}[mol]}{Ethen_{eingesetzt}[mol]} \quad (3.4)$$

$$Ausbeute_{ETP \ Ethen} = \frac{2}{3} \cdot 100 \cdot \frac{Ethen_{produziert}[mol]}{Propen_{eingesetzt}[mol]} \quad (3.5)$$

Die Ausbeute für die Metathesereaktion wird mit folgenden Gleichungen berechnet:

$$Ausbeute_{Propen} = \frac{1}{2} \cdot 100 \cdot \frac{Propen_{produziert}[mol]}{Ethen_{eingesetzt}[mol]} \quad (3.6)$$

$$Ausbeute_{Ethen} = \frac{2}{1} \cdot 100 \cdot \frac{Ethen_{produziert}[mol]}{Propen_{eingesetzt}[mol]} \quad (3.7)$$

Zum Vergleich der Katalysatoren werden die Turnover-Frequenzen zu bestimmten Zeitpunkten und am Punkt des höchsten Umsatzes berechnet. Die Berechnung zum Zeitpunkt  $T_1$  erfolgt über die nachstehende Gleichung.

$$TOF_{T_1} = \frac{\frac{Produkt_{gebildet}[mol]}{Zeiteinheit[h]}}{Menge \ Nickel[mol]} \quad (3.8)$$

## 4 Ergebnisse und Diskussion

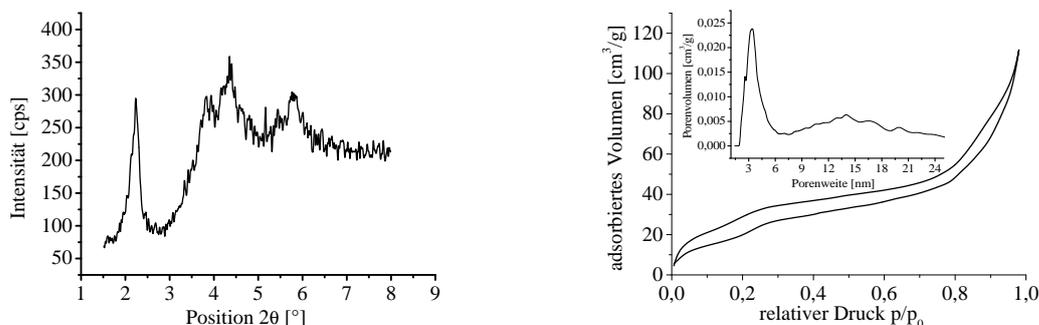
Die Wahl der Präparationsmethode ist für die Eigenschaften des resultierenden Katalysators entscheidend. Im Folgenden werden die Katalysatoren in Bezug auf die variierenden Syntheseparameter charakterisiert.

### 4.1 Trägermaterialien

Prinzipiell können die verschiedensten Materialien als Träger für die CVD dienen. Es werden Metalle, Metalloxide oder silikatische Materialien verwendet. Da für die Anwendung der synthetisierten Materialien eine Nutzung als Katalysatoren im Vordergrund steht, sind die katalytischen Eigenschaften und die Stabilität bei den Reaktionsbedingungen während der Katalyse für die Wahl des Trägers ausschlaggebend. Während dieser Arbeit wird vor allem das silikatische Material MCM-41 als Trägermaterial genutzt. Daher wird dieses Material im Folgenden eingehend beschrieben.

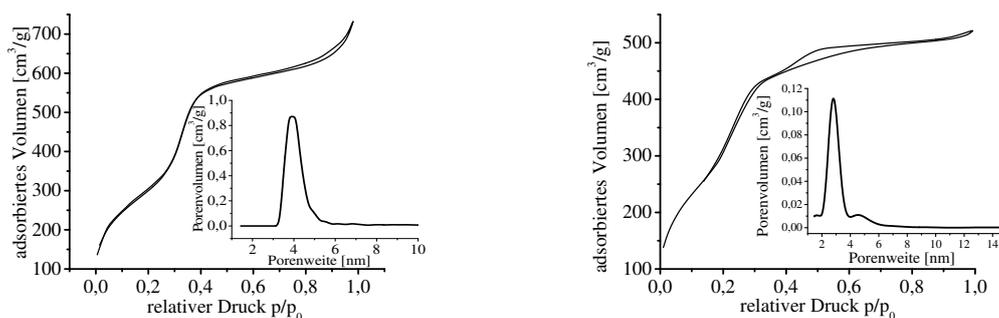
Die mesoporösen MCM (mobile composite of matter) eignen sich aufgrund ihrer textuellen und chemischen Eigenschaften als Träger. Es handelt sich dabei um silikatische Materialien, die über eine definierte Textur mit hoher spezifischer Oberfläche ( $800\text{-}1500\text{ m}^2/\text{g}$ ) und Porenvolumina sowie scharf definiertem Porendurchmesser verfügen. MCM-Materialien sind unter den für diese Arbeit notwendigen Reaktionsbedingungen stabil und eignen sich aufgrund ihrer aciden Zentren zur Isomerisierung von Buten. Ursprünglich wurde angenommen, dass die Templatmoleküle eine Art flüssigkristalline Phase in wässriger Lösung ausbilden. Je nach Konzentration der Templatmoleküle bilden sie hexagonale, lamellare, kubische oder kugelförmige Micellen. An diese Micellen lagern sich anionische Silikationen an und kondensieren. Anschließend werden die Template durch Kalzinierung entfernt und es entsteht ein mesoporöses Silikat. Neuere Postulationen beschreiben, dass die Templatmoleküle schon unterhalb der kritischen Micellenbildungskonzentration eine hexagonale Struktur ausbilden können. In einer flüssigkristallinen Phase führen die Wechselwirkungen zwischen Templat und Silikatanion zur Bildung einzelner Silikatröhren, die sich über eine chaotische Anordnung der Röhren selbst zu einer hexagonalen Phase anordnen [29, 72]. Aufgrund der Bildungsmechanismen kann davon ausgegangen werden, dass das unkalzinierte Material M41 bereits über die typische MCM-Struktur verfügt. Die Nahwinkel-XRD-Aufnahme des unkalzinierten Materials ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen die charakteristischen

Reflexe des MCM-41. Der Reflex bei der Position  $2\theta = 2,2^\circ$  kann der 100-Ebene, die Reflexe bei  $2\theta = 3,8^\circ$  und  $4,4^\circ$  können den Ebenen 200 und 210 zugeordnet werden. Die Isotherme der Stickstoffphysisorption und die daraus berechnete Porenweitenverteilung zeigen, dass das Material weitgehend unporös ist, da die Kanäle des MCM-41 noch mit Templat gefüllt sind. Die BET-Oberfläche beträgt  $77 \text{ m}^2/\text{g}$  und das Porenvolumen  $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



**Abbildung 4.1:** links: Nahwinkel-XRD M41  
rechts: Isotherme und Porenweitenverteilung des M41

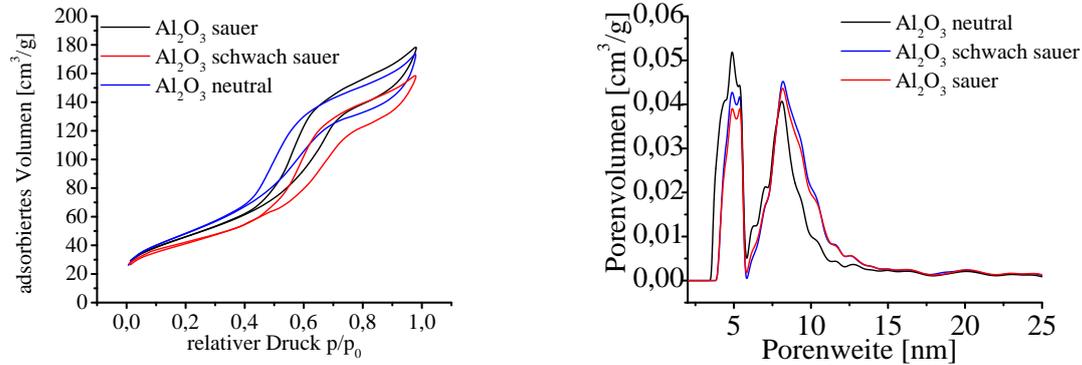
Die Isothermen, welche bei der Untersuchung des MCM-41 erhalten werden, sind Typ IV-Isothermen. Diese sind charakteristisch für mesoporöse Materialien [42, 125]. Das Material besitzt eine spezifische Oberfläche von  $850 \text{ m}^2/\text{g}$  für den MCM-41b (Präparationsmethode nach GRÜN [43]) bzw.  $1050 \text{ m}^2/\text{g}$  für den MCM-41a (Präparationsmethode nach IWAMOTO [4]). Die Porendurchmesser betragen bei beiden MCM-41-Materialien  $3,9\text{-}4,0 \text{ nm}$ .



**Abbildung 4.2:** links: Isotherme und Porenweitenverteilung MCM-41b  
rechts: Isotherme und Porenweitenverteilung MCM-48

In Abbildung 4.2 ist die Adsorptionsisotherme des präparierten MCM-48 dargestellt. Auch hier handelt es sich wieder um eine Typ IV-Isotherme. Die mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete Porenweitenverteilung ist unimodal mit einem Maximum bei ca.  $3 \text{ nm}$ . Der MCM-48 ist demnach ein mesoporöses Material.

Neben den MCM-Materialien werden auch verschiedene Aluminiumoxide für die Beschichtung mittels CVD genutzt. Die Oberflächen dieser Träger liegen zwischen 150-180 m<sup>2</sup>/g. Die Porenweitenverteilungen zeigen eine bimodale Porenweitenverteilung mit Maxima bei ca. 4,7 bis 5,5 nm und 7,9 bis 8,3 nm (siehe Abbildung 4.3). Die Stickstoffadsorptionsisothermen haben die für mesoporöse Materialien charakteristische Typ IV-Struktur.



**Abbildung 4.3:** Isothermen (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der verwendeten Aluminiumoxide

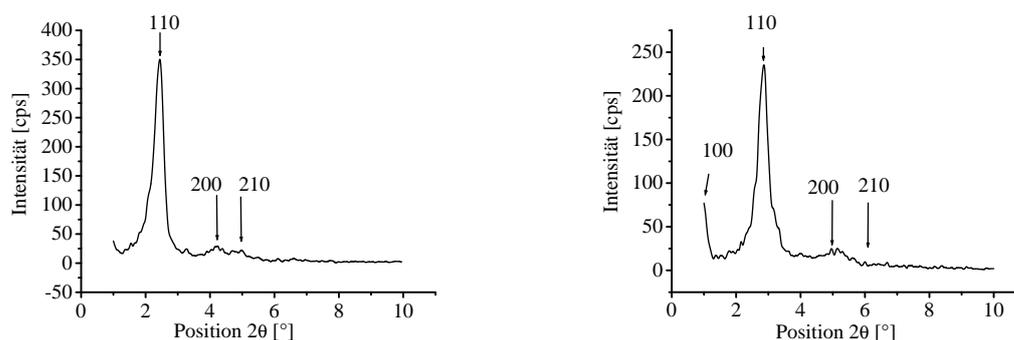
Die Texturdaten aller verwendeten Trägermaterialien sind zusammengefasst in Tabelle 4.1 gezeigt.

**Tabelle 4.1:** Texturdaten der Trägermaterialien

Träger	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	Porenweite [nm]	Partikelgröße [μm]
MCM-41a	1050	0,70	3,9	20
MCM-41b	850	0,75	3,9	21
MCM-48	1130	0,80	3,4	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> neutral	178	0,22	4,8	125
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> schwach sauer	161	0,22	8,1	126
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sauer	155	0,21	8,1	120

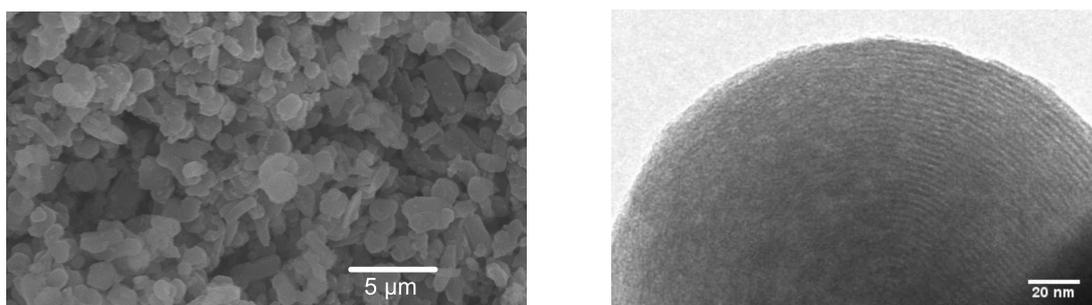
Neben den Physisorptionsuntersuchungen wurden auch Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt um die Fernstruktur der Trägermaterialkristallite zu bestimmen. Die monochromatische Röntgenstrahlung wird an den Netzebenen, welche über die Millerschen Indizes bezeichnet werden, gebeugt. Das Pulverdiffraktogramm des MCM-41a (hier nicht gezeigt) und des MCM-41b zeigen die drei zu erwartenden Reflexe der Netzebenen 100 ( $2\theta = 2,4^\circ$ ), 200 ( $2\theta = 4,2^\circ$ ) und 210 ( $2\theta = 5,0^\circ$ ) im Beugungswinkelbereich von 1-10°. Diese Reflexe lassen

den Rückschluss zu, dass die charakteristische, hexagonale Struktur des MCM-41 ausgebildet wurde [28, 29]. Ebenfalls in Abbildung 4.4 ist ein Diffraktogramm des MCM-48 dargestellt. Auch hier werden alle typischen Reflexe erhalten und können den einzelnen Netzebenen (100 ( $2\theta = 1,0^\circ$ ), 110 ( $2\theta = 2,8^\circ$ ), 200 ( $2\theta = 4,9^\circ$ ) und 210 ( $2\theta = 6,0^\circ$ )) zugeordnet werden. Die MCM-48-Struktur kann über eine kubische Raumgruppe beschrieben werden. Die Struktur des MCM-48 wird durch zwei Kanalsysteme ausgebildet, welche miteinander ein dreidimensionales Kanalsystem ausbilden, untereinander aber nicht vernetzt sind. Alle Chargen der synthetisierten MCM-Materialien wurden mittels Nahwinkel-XRD untersucht und es zeigt sich, dass die MCM-Struktur bei allen Präparationen ausgebildet wurde.



**Abbildung 4.4:** Nahwinkel-XRD für MCM-41b und MCM-48

Im Transmissionselektronenmikroskop ist die Kanalstruktur der Poren im MCM-41b zu erkennen, wie die nachfolgende Abbildung (4.5) zeigt. Im Rasterelektronenmikroskop sind vor allem die einzelnen Partikel und ihre homogene Größenverteilung zu sehen.



**Abbildung 4.5:** REM-Aufnahme (links) und TEM-Aufnahme (rechts) des MCM-41b

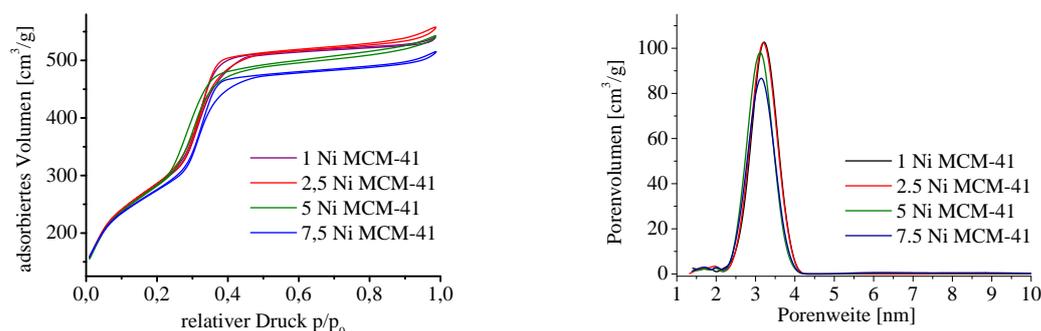
Zudem wurde die Feststoffdichte des MCM-41b von der Firma *Quantachrome* mit einem Pycnometer bestimmt. Es ergibt sich ein Wert von  $2,5401 \pm 0,0261 \text{ g/cm}^3$ . Der MCM-41 eignet sich als Träger für die Katalysatoren, da er bis 773 K stabil ist und acide Zentren besitzt. Dieser Punkt ist vor allem für die ablaufende Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten wichtig. Bisherige Forschungen zeigen, dass dieser Teilschritt der Umsetzung von Ethen zu Propen

nicht von dem Metall, sondern von dem Träger katalysiert wird. Die Acidität des MCM-41b wurde mittels  $\text{NH}_3$ -Desorption von der Süd-Chemie AG bestimmt. Für das unbehandelte Material wird eine Acidität von  $7 \mu\text{mol/g}$  erhalten.

## 4.2 Nasschemische Beschichtungsverfahren

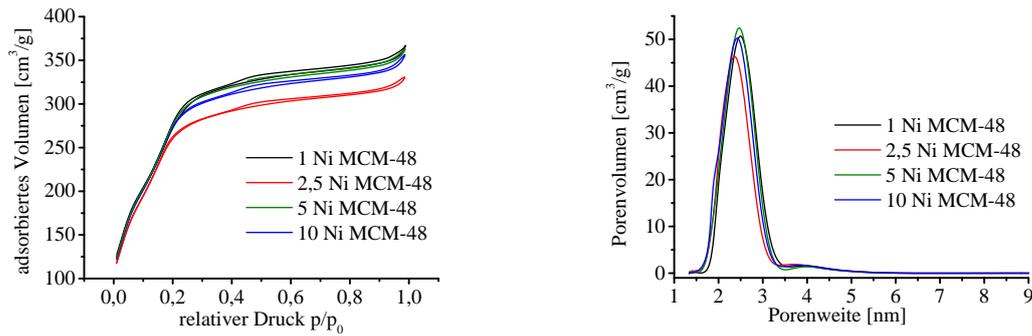
### 4.2.1 In-situ-Imprägnierung

Bei der In-situ-Imprägnierung wird während der Synthese des MCM-41 ein lösliches Nickelsalz in die Syntheselösung gegeben und das Metall auf diese Weise in die Struktur des Silikates integriert. Für diese Synthesen wurde ausschließlich das MCM-41b Material verwendet und  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  zugegeben. Die Stickstoffadsorptionsisothermen zeigen im Vergleich zum Ausgangsmaterial keine Veränderung der Isothermenform, allerdings kommt es mit steigendem Metallgehalt im MCM-41 zu einer Abnahme des maximal adsorbierten Stickstoffvolumens und demzufolge zu einer Abnahme der inneren Oberfläche. Die Abnahme bei einem Metallgehalt von 1-2 wt% ist geringer als 3%. Die Porenweitenverteilung zeigt, dass sich die Porengröße nur minimal verringert, und zwar von 3,9 nm auf 3,7 nm. Das Gesamtporenvolumen sinkt leicht mit steigendem Nickelgehalt.



**Abbildung 4.6:** Isothermen (links) und Porenweitenverteilung (rechts) der in situ imprägnierten MCM-41

Die In-situ-Imprägnierung wurde auch an MCM-48 Materialien durchgeführt. Die Ergebnisse der Physisorptionsuntersuchungen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Stickstoffadsorptionsisothermen sind Typ IV-Isothermen und unterscheiden sich nur in dem maximal adsorbierten Stickstoffvolumen vom Ausgangsmaterial. Die Porenweitenverteilungen zeigen eine unimodale Porenweitenverteilung mit einem Maximum bei 2,2-2,5 nm. Die BET-Oberfläche sinkt bei den in situ imprägnierten Materialien im Vergleich zum MCM-48, allerdings nicht wie bei den MCM-41-Materialien in Abhängigkeit des Nickelgehalts. Die Oberflächen der Ni-MCM-48 nehmen um bis zu 16% ab. Die Porenweiten verringern sich um 0,5 nm auf 2,5-2,6 nm.



**Abbildung 4.7:** links: Isothermen der in situ imprägnierten MCM-48-Materialien  
rechts: Porenweitenverteilung der in situ imprägnierten MCM-48-Materialien

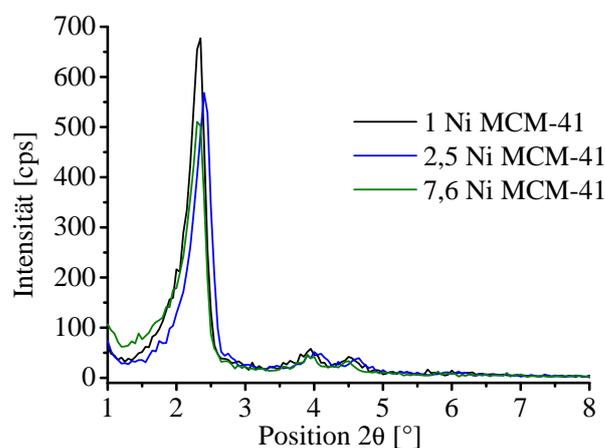
Die Nickelgehalte werden mittels optischer Emissionsspektroskopie bestimmt. Die MCM-Materialien wurden mit halbkonzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen. Die erhaltenen Rückstände dieser Aufschlüsse wurde mit Königswasser in Lösung überführt und auf Nickel untersucht. In diesen Lösungen konnte kein Nickel nachgewiesen werden. Demzufolge konnte für alle weiteren Proben davon ausgegangen werden, dass ein Aufschluss in halbkonzentrierter Salpetersäure das gesamte, in der Probe befindliche Nickel in Lösung überführt. Die Nickelgehalte der in situ imprägnierten Materialien sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Über das Imprägnierverfahren kann Nickel zu den gewünschten Anteilen in die MCM-Struktur eingefügt werden. Die Texturdaten sind ebenfalls in dieser Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 4.2:** Texturdaten und Nickelgehalt der In-situ-imprägnierten MCM

Probe	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenweite [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	Ni-Gehalt [wt%]
1 Ni MCM-41	1045	3,7	0,96	1,4
1,5 Ni MCM-41	1022	3,6	0,77	1,6
2,5 Ni MCM-41	964	3,7	1,01	2,7
5 Ni MCM-41	848	3,7	1,08	4,6
7,5 Ni MCM-41	810	5,1	1,05	7,0
1 Ni MCM-48	1066	2,1	0,56	0,8
2,5 Ni MCM-48	968	2,1	0,50	2,3
5 Ni MCM-48	1089	2,0	0,55	5,1
10 Ni MCM-48	1061	2,0	0,54	9,8

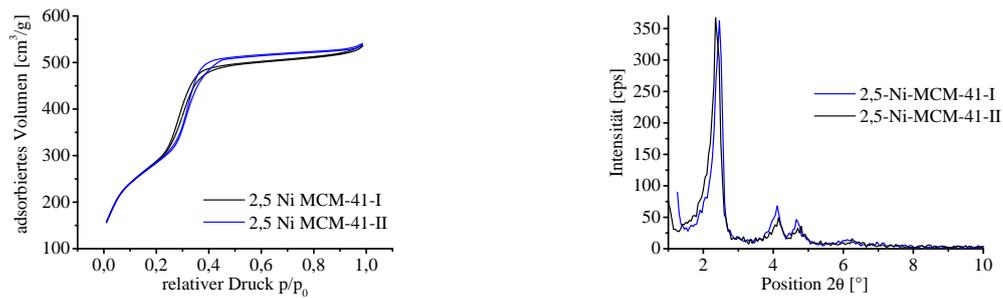
Um den Einfluss des Nickelgehaltes auf die Struktur der MCM-41-Materialien zu untersuchen, wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Die Aufnahmen des Nahwinkelbereiches zeigen Reflexe, die aufgrund ihrer Positionen und Intensitätsverhältnisse eindeutig zeigen,

dass sich die Fernstruktur in den MCM-Kristalliten ausbildet. Mit steigendem Nickelgehalt nimmt die Intensität der Reflexe ab, die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe zueinander ändern sich nicht. Die Fernordnung des ionenausgetauschten MCM-Materials wird durch den Einbau von Nickelpartikeln nur geringfügig verändert. Es bilden sich neben der MCM-Struktur auch Teile im Kristalliten aus, welche röntgenamorph sind und zu keinen zusätzlichen Reflexen im Pulverdiffraktogramm führen. Mit steigendem Metallgehalt nehmen die röntgenamorphen Anteile im Kristalliten zu, wobei der Hauptteil des Katalysators über die MCM-Struktur verfügt.



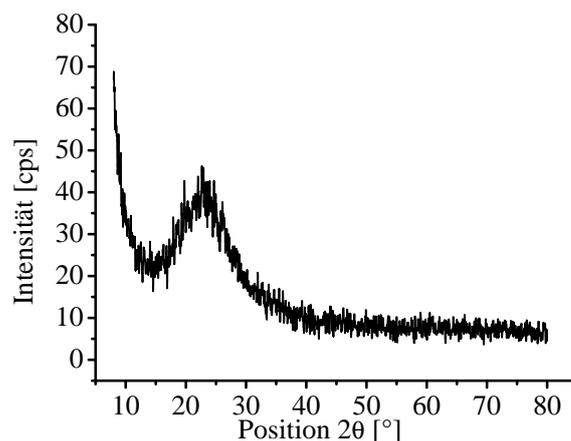
**Abbildung 4.8:** Nahwinkel-XRD-Aufnahmen der in situ imprägnierten MCM-41-Materialien

Um die Frage zu klären, ob der Zeitpunkt der Metallsalzzugabe einen Einfluss auf die Ausbildung der MCM Struktur besitzt, erfolgte die Zugabe der  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zum Einen vor der TEOS-Zugabe und zum Anderen nach der TEOS-Zugabe, nachdem das Gel bereits entstanden war. Beide Probenreihen wurden anschließend gealtert, gewaschen und kalziniert. Die Ergebnisse der Charakterisierungen zeigen, dass sowohl die BET-Oberflächen als auch der Nickelgehalt in beiden Proben vergleichbar ist. Die Röntgenbeugungsexperimente lassen darauf schließen, dass der Zeitpunkt der Metallsalzzugabe keinen Einfluss auf die Ausbildung der Katalysatorstruktur hat.



**Abbildung 4.9:** Einfluss des Zeitpunktes der Metallsalzzugabe auf die MCM-41-Textur (links) und Struktur (rechts) I-vor TEOS Zugabe, II-nach TEOS Zugabe

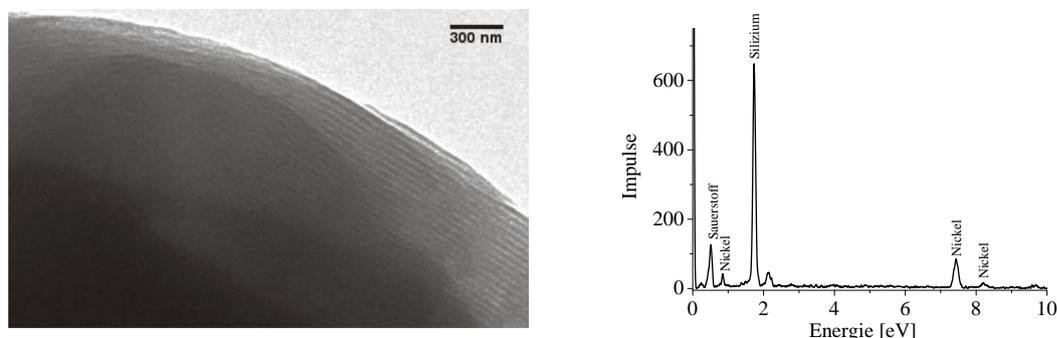
Die Röntgenbeugungsexperimente können ebenso zur Bestimmung der Metallpartikelgrößen genutzt werden. Über die Breite der Diffraktionslinien kann die mittlere Partikelgröße der Kristalle im Bereich von 2-100 nm ermittelt werden. Dabei führen kleinere Partikelgrößen zu einer Verbreiterung der Reflexe. Wie in Abbildung 4.10 am Beispiel der in situ imprägnierten Probe 5 Ni-MCM-41 zu sehen ist, zeigen die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme keine dem Nickel zuzuordnenden Reflexe im Fernwinkelbereich. Daher kann angenommen werden, dass die Partikelgrößen im Katalysatormaterial kleiner als 2 nm sind. Die XRD-Aufnahmen aller anderen In-situ-imprägnierten Materialien zeigen ebenfalls keine auswertbaren Reflexe, welche dem Nickel zugeordnet werden können. Die in situ Imprägnierung führt demnach zu sehr kleinen Metallpartikeln auf bzw. in der MCM-Struktur.



**Abbildung 4.10:** Röntgendiffraktogramm der in situ imprägnierten Probe 5 Ni-MCM-41

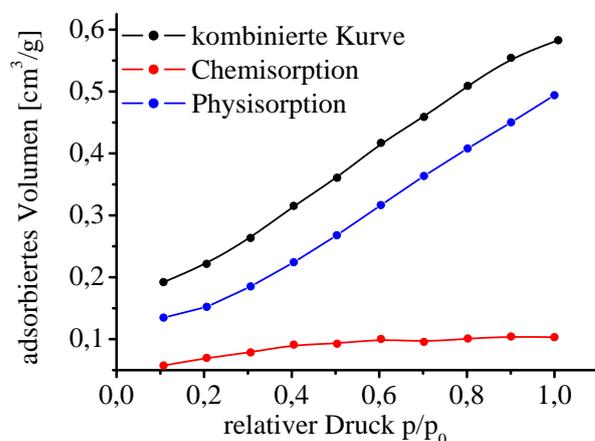
Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie ist es ebenfalls möglich die Größe der Metallpartikel zu bestimmen. In Abbildung 4.11 ist eine TEM-Aufnahme der Probe 5 Ni-MCM-41 gezeigt. Dabei ist die kanalartige Struktur des MCM-41 gut zu erkennen. Nickelpartikel

wurden bei den Aufnahmen nicht gefunden. Zur Überprüfung, ob sich Nickel in den beobachteten Ausschnitten befindet, wurden diese mittels energiedisperser Röntgenmikroanalyse im Elektronenmikroskop untersucht.



**Abbildung 4.11:** TEM-Aufnahme (links) und EDX-Aufnahme (rechts) der Probe 5 Ni-MCM-41

Diese Aufnahmen zeigen eindeutig, dass sich Nickel auch im beobachteten Katalysatorpartikel befindet. Demnach unterstützen diese Aufnahmen die bei den Röntgendiffraktogrammen gefundenen Resultate. Die In-situ-Imprägnierung führt zu sehr kleinen Metallpartikeln, deren Größe mittels TEM und XRD nicht bestimmbar ist. Die Integration des Nickels in die MCM-41 Struktur hat den Vorteil, dass das Metall in sehr kleinen Partikeln vorliegt.



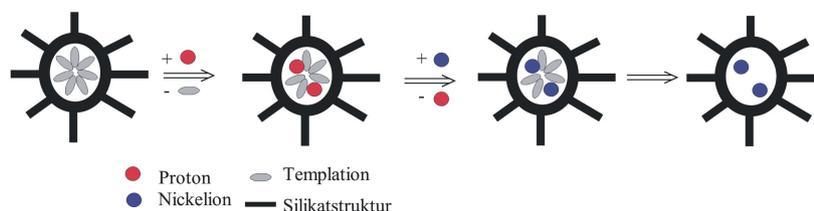
**Abbildung 4.12:** Chemisorptionsuntersuchung an 5 Ni-MCM-41

Allerdings ist zu vermuten, dass die zugängliche Metalloberfläche sehr gering ist, da ein Großteil des Metalls von dem Silikat umgeben ist. Diese Vermutung wurde mittels Chemisorption von Wasserstoff validiert. Die erhaltenen Isothermen zeigen, dass eine sehr kleine Menge an Wasserstoff auf der Oberfläche chemisorbieren konnte. Aus den Chemisorptions- und Physisorptionsisothermen wird die kombinierte Isotherme erhalten, aus der die Dispersion und zugängliche Metalloberfläche bestimmt wird. Die Dispersion der Probe 5 Ni-MCM-41 beträgt

1,38% und die zugängliche spezifische Metalloberfläche  $0,45 \text{ m}^2$  pro Gramm Katalysator. Die In-situ-Imprägnierung führt demnach zu sehr geringen Metalldispersionen und zu einer sehr kleinen Metalloberfläche. Die Acidität der in situ präparierten Proben wurde bestimmt und beträgt  $157 \mu\text{mol/g}$ . Dies ist im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial eine deutliche Steigerung der Acidität. Bei dem MCM-41-Material beträgt die mit  $\text{NH}_3$ -Desorption bestimmte Acidität nur  $7 \mu\text{mol/g}$ . Bei der In-situ-Imprägnierung werden demnach acide Zentren auf der Oberfläche erzeugt. Bei der Einlagerung von Metallionen in die MCM-41-Struktur entstehen Brønstedt-Säurezentren. Wird ein Metalloxid in die Kanalstruktur eingelagert kann es zu einer Steigerung der Lewis aciden Zentren kommen. Demzufolge wird durch die Integration von Nickelionen in den MCM-41 mit einem Gewichtsanteil von 5 % die Acidität des Katalysator gesteigert, was sich positiv auf die Katalyse auswirken kann, da die Isomerisierung von Buten an Brønstedt aciden Zentren abläuft. Eine Erhöhung der Anzahl an aktiven Zentren für diese Reaktion kann zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität der Gesamtreaktion führen.

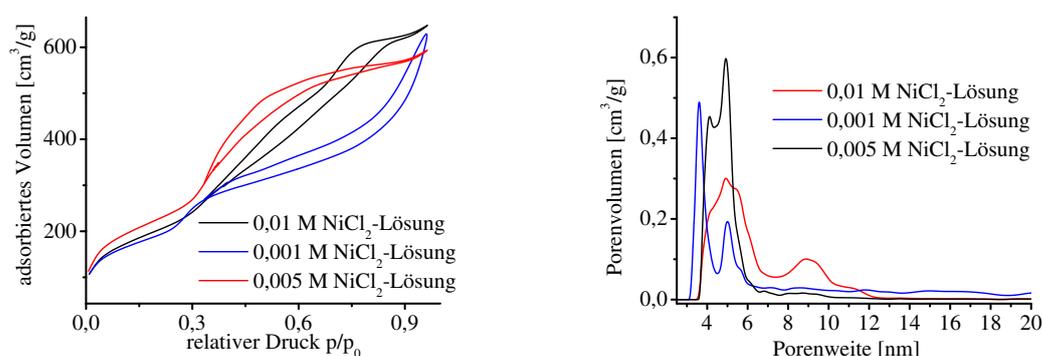
### 4.2.2 Ionenaustausch

Der Ionenaustausch des unkalzinierten Materials erfolgt in wässrigen Nickelsalzlösungen. Der vermutete Mechanismus des Ionenaustauschs ist in Abbildung 4.13 dargestellt.



**Abbildung 4.13:** Schema zum vermuteten Ablauf des Ionenaustauschs im M41

Die Textur der ionenausgetauschten MCM-41 verändert sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Die BET-Oberflächen und Porenvolumina nehmen ab, die Porenweitenverteilungen zeigen keine unimodale Verteilung. Die Porenweitenverteilungen der mit  $\text{NiCl}_2$  ausgetauschten MCM-41b sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Materialien wurden in Lösungen verschiedener Nickelchloridkonzentrationen bei sonst gleichbleibenden Bedingungen imprägniert. Die ICP-OES-Untersuchungen zeigen, dass sich unabhängig von der Precursorkonzentration zwischen 5,0-5,5 wt% Nickel in den MCM eingelagert haben und die Porengröße wesentlich undefinierter wird.



**Abbildung 4.14:** Physisorptionsisothermen (links) und Porenweitenverteilung (rechts) der mit  $\text{NiCl}_2$  ausgetauschten MCM-41b

Neben der Veränderung der Porengrößen verändert sich durch den Ionenaustausch auch die BET-Oberfläche und das Porenvolumen (siehe Tabelle 4.3). Auch hier zeigt sich, dass die Oberflächen unabhängig von der Konzentration des  $\text{NiCl}_2$  in der Lösung abnehmen.

**Tabelle 4.3:** Texturdaten der mit  $\text{NiCl}_2$  ionenausgetauschten Probe MCM-41b

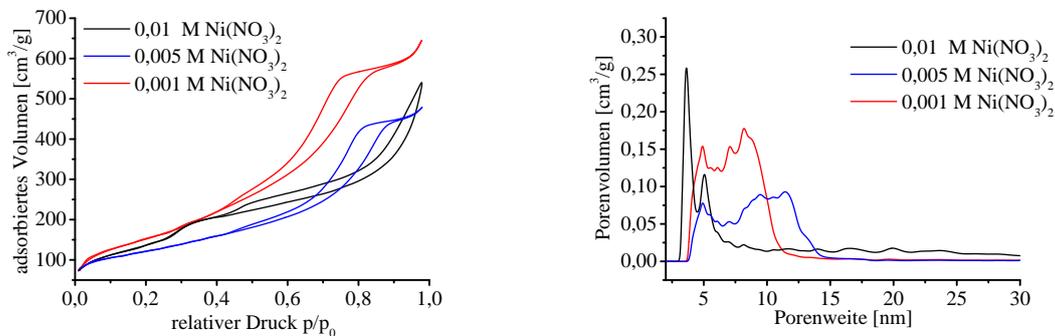
Konzentration $\text{NiCl}_2$ -Lösung	BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Porenweite [nm]	Porenvolumen [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Ni-Gehalt [wt%]
0,01 M	730	3,7- 7,0 und 8,2- 10	0,945	5,1
0,005 M	690	4,2 und 5,8	0,865	5,4
0,001 M	820	3,6 und 4,9	0,857	5,4

Neben Nickelchlorid als Precursor wurde auch Nickelnitrat für den Ionenaustausch des MCM-41b-Materials verwendet. Auch hier wurden verschiedenen Precursorkonzentrationen eingesetzt. Unabhängig von der Konzentration der Precursorlösung wird 6,0-6,6 wt% Nickel auf den MCM-41b aufgebracht (Tabelle 4.4).

**Tabelle 4.4:** Texturdaten der mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ionenausgetauschten Probe MCM-41b

Konzentration $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Porenweite [nm]	Porenvolumen [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Ni-Gehalt [wt%]
0,01 M	751	4,5 und 8,1	0,91	6,5
0,005 M	607	4,7 und 10,0	0,86	6,6
0,001 M	685	4,3 und 9,2	0,85	6,1

Die Textur des MCM-41b verändert sich durch diese Imprägniermethode. Die BET-Oberflächen nehmen ab, ebenso die Porenvolumina. Dabei zeigt sich auch in diesem Fall keine Korrelation zwischen Texturveränderung und Konzentration der Precursorlösung. Die Porenweitenverteilungen zeigen deutlich, dass die unimodale Porenweitenverteilung des MCM-41b verändert wird. Aus den scharf definierten Porendurchmesser entstehen weite, wenig definierte Porensysteme.

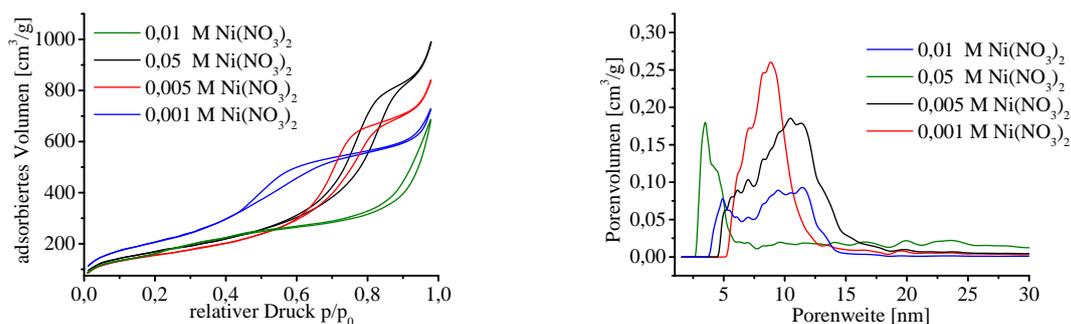
**Abbildung 4.15:** Physisorptionsisothermen (links) und Porenweitenverteilung (rechts) der mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ausgetauschten Probe MCM-41b

Da die Ionenaustausch-Methode zu einer erheblichen Veränderung der Textur der Katalysatoren führt, wurde auch der MCM-41a einem Ionenaustausch unterzogen. Es zeigt sich, dass auch hier die Textur des Materials stark verändert wird. Allerdings führt der Ionenaustausch bei gleichen Precursorkonzentrationen zu höheren Nickelgehalten im resultierenden Katalysator. Die BET-Oberflächen verringern sich auch hier, wobei die Probe mit der höchsten Nickelkonzentration über die höchste Oberfläche verfügt.

**Tabelle 4.5:** Texturdaten der mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ionenausgetauschten Probe MCM-41a

Konzentration $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Porenweite [nm]	Porenvolumen [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Ni-Gehalt [wt%]
0,05 M	744	4,8	1,03	14,0
0,01 M	548	8,7	1,19	9,3
0,005 M	597	10,4	1,40	7,0
0,001 M	595	3,5	0,98	4,0

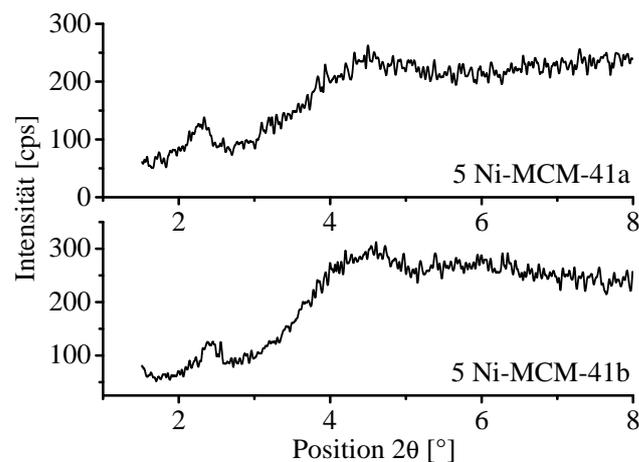
Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen sind Typ IV-Isothermen, die Porenweitenverteilungen zeigen, dass es sich um ein mesoporöses Material handelt. Nach dem Ionenaustausch verfügt der MCM-41a über keine unimodale Porenweitenverteilung. Der Ionenaustausch von Nickel führt zu einer Verbreiterung des Porenvolumens, die Porendurchmesser liegen zwischen 1-15 nm. Dabei kann keine offensichtliche Abhängigkeit der Nickelkonzentration mit der Breite der Poren festgestellt werden. Ein geringer Nickelanteil von unter 5 wt% führt ebenfalls zu breiten Porenweitenverteilung wie ein wesentlich höherer Nickelgehalt von 14 wt%.



**Abbildung 4.16:** Physisorptionsisothermen (links) und Porenweitenverteilung (rechts) der mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ionenausgetauschten Probe MCM-41a

Nachdem die Physisorptionsuntersuchungen eine eindeutige Veränderung der Textur durch den Ionenaustausch zeigen, wurde auch die Struktur der MCM-Materialien untersucht. Dabei sollte festgestellt werden, ob sich die charakteristische MCM-Struktur weiterhin ausbildet. Die Nahwinkel-XRD-Aufnahmen des unkalzinierten M-41 zeigen, dass die MCM-41 Struktur

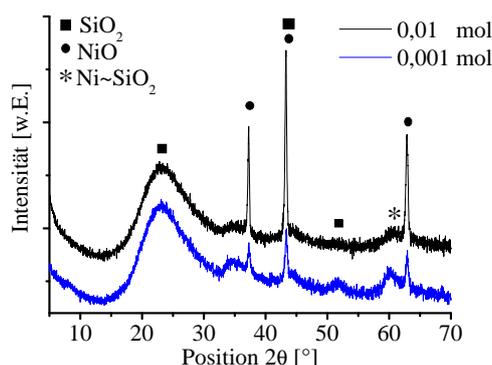
bereits zu diesem Zeitpunkt ausgebildet ist. Die Röntgendiffraktogramme der ionenausgetauschten MCM-41a und -b zeigen den fast vollständigen Verlust der MCM-41 typischen Reflexe (siehe Abbildung 4.17). Der Reflex der 100-Ebene ist abgeschwächt bei einer Position  $2\theta = 2,4^\circ$  zu erkennen, die Reflexe für die anderen Netzebenen werden nicht erhalten. Da die Reflexe der 200 und 210-Ebene über eine sehr geringe Intensität im Vergleich zum Reflex der 100-Ebene verfügen, ist es möglich, dass diese Reflexe aufgrund des erhaltenen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht bestimmbar sind. Allgemein ist aber zu sagen, dass der Ionenaustausch die typische MCM-41-Struktur fast vollständig zerstört. Dieser Einfluss zeigt sich bei beiden MCM-Materialien unabhängig vom Templat-Silikat-Verhältnis. Es ist zu vermuten, dass sich während des Ionenaustausch Metallpartikel von Durchmessern unter 4 nm bilden. Diese können in den Silikatkanälen eingelagert werden. Durch die anschließende Kalzinierung sintern diese Partikel und bilden ebenso Metallpartikel mit Durchmessern über 4 nm. Da die Metallpartikel dann größer sind als die Kanäle des MCM-41, wird die Struktur des Silikates zerstört. Durch die Bildung von größeren Nickelpartikel werden die MCM-41-Kanäle aufgeweitet und aufgebrochen. Dies kann zu dem Verlust der MCM-typischen Struktur führen, welcher bei diesen Materialien erhalten wird.



**Abbildung 4.17:** Nahwinkelröntgendiffraktogramme der ionenausgetauschten Proben MCM-41a und MCM-41b

Neben der Textur und Struktur der Katalysatoren ist auch die Verteilung, Größe und Beschaffenheit der Nickelpartikel auf der Oberfläche für die Katalyse wichtig. Zum Einen ist die zugängliche Metalloberfläche von Bedeutung, da die Katalyse nur an dieser Oberfläche stattfinden kann. Ebenso führen kleine Metallpartikel zu einer höheren Oberfläche, weshalb es erstrebenswert ist, möglichst kleine Nickelpartikel auf der MCM-Oberfläche zu generieren. Nicht zuletzt ist auch die Art der chemischen Bindung zwischen Metall und Oberfläche von Bedeutung. IWAMOTO et al. beschreiben, dass für die Aktivität der Katalysatoren

eminant wichtig ist, dass sich Nickel-Silikat-Schichten ausbilden [64]. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen erlauben einen Rückschluss auf die Größe der Partikel und deren chemische Struktur. Die XRD-Aufnahmen der mit  $\text{NiCl}_2$  ionenausgetauschten Probe MCM-41b sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Es werden Reflexe für Nickeloxid und eine Nickel-Silikat-Verbindung erhalten. Die NiO-Reflexe sind sehr intensiv und scharf definiert. Über die Halbwertsbreiten der Reflexe werden die Partikelgrößen der einzelnen Nickelspezies erhalten. Die Nickeloxid-Partikel verursachen mehrere Reflexe im XRD. Bei Positionen von  $2\theta = 37,3^\circ$ ,  $44,0^\circ$  und  $63,1^\circ$  sind die Reflexe der NiO-Verbindung eindeutig zu erkennen. Die Ni-Si-Verbindung zeigt sich mit einem Reflex bei einer Position von  $2\theta = 60,8^\circ$ . Zur Berechnung der Partikelgrößen wird der Reflex bei  $\theta = 63,1^\circ$  genutzt, da die beiden anderen von Reflexen für  $\text{SiO}_2$  bzw. Kohlenstoff überlagert werden. Die NiO-Partikel bei dem mit 0,01 M  $\text{NiCl}_2$ -Lösung ausgetauschten MCM-41b sind ca. 37 nm groß. Die Partikel, die auf dem MCM-41 durch den Ionenaustausch mit 0,01 M  $\text{NiCl}_2$ -Lösung erhalten werden, haben eine durchschnittliche Größe von 32 nm. Beide Katalysatoren zeigen in den XRD-Aufnahmen auch Reflexe, welche typisch für die Ni-Si-Verbindung sind.

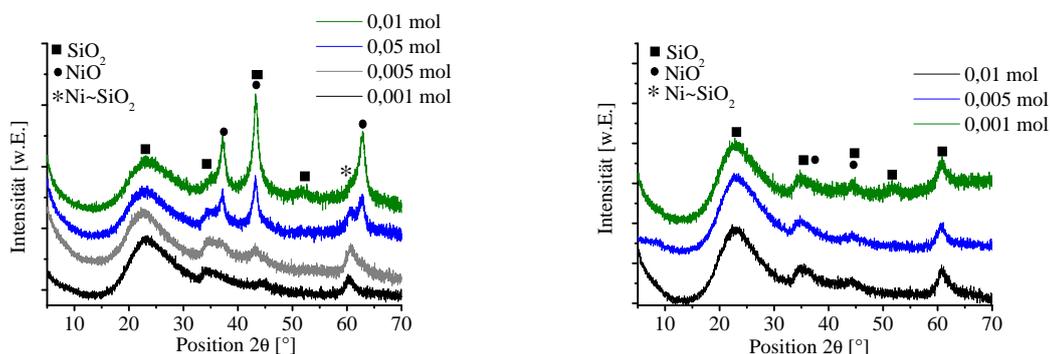


**Abbildung 4.18:** XRD-Aufnahmen der mit  $\text{NiCl}_2$  ionenausgetauschten Probe MCM-41b

Die XRD-Aufnahmen der mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ionenausgetauschten MCM-41a und -b sind in 4.19 dargestellt. Die Textur- und die ICP-OES-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich abhängig von dem Templat-Silikat-Verhältnis des MCM-41 bei gleichen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Mengen an Nickel in die MCM-Struktur einbauen lassen und auch die Oberflächen unterschiedlich stark im Vergleich zum nicht ionenausgetauschten Material abnimmt. Die XRD-Aufnahmen zeigen Unterschiede in den resultierenden Materialien. In der links abgebildeten Graphik ist zu erkennen, dass bei allen Nickelkonzentrationen im MCM-41a Ni-Silizium-Verbindungen ausgebildet werden. Diese Partikel verändern sich mit steigendem Metallgehalt nicht und weisen Partikelgrößen von 4,5-5,5 nm auf. Ab einer Konzentration der Precursorkonzentration von 0,05 M liegen auch NiO-Partikel auf der Oberfläche vor. Die Reflexe für NiO werden mit steigender Precursorkonzentration intensiver und schärfer. Mit der Nickelkonzentration im resultierenden Katalysator steigt auch die Partikelgröße der Nickelpartikel.

Bei einer Nickelkonzentration von 4 wt% sind keine NiO-Partikel bestimmbar, bei einer Konzentration von 7 wt% sind die Partikel bereits 5,7 nm groß. Eine weitere Erhöhung des Metallgehalts führt zu Partikeln von 6,9 nm bei einer Metallkonzentration von 9,3 wt% und schließlich zu Metallpartikelgrößen von durchschnittlich 8,3 nm bei einem Metallgehalt von 14 wt%.

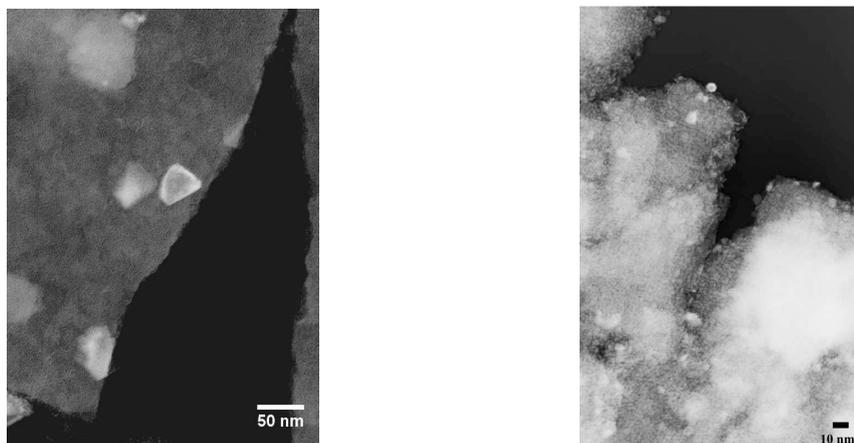
Die Röntgendiffraktogramme der ionenausgetauschten MCM-41b sind in der rechten Abbildung gezeigt. Der Ionenaustausch führt bei diesen Materialien unabhängig von der Precursorkonzentration in der Suspension zu vergleichbaren Nickelkonzentrationen von 6,0-6,5 wt%. Die Röntgenbeugungsexperimente an diesen Katalysatoren zeigen sehr ähnliche Resultate: Der Ionenaustausch führt zu Ni-Si-Verbindungen, welche eindeutig durch die Reflexe bei einer Position von  $2\theta = 60,8^\circ$  nachgewiesen werden können. Die Partikelgrößen liegen durchschnittlich zwischen 5-6 nm. Neben diesen Reflexen werden auch sehr breite Reflexe erhalten, die dem NiO zugeordnet werden können. Die Reflexe sind nur für das Material, welches mit einer 0,01 molaren Nickelnitratlösung ausgetauscht wurde, auswertbar und führen zu Metallpartikelgrößen von 3-4 nm. Bei vergleichbaren Konzentrationen an Nickel in den MCM41a und-b werden sowohl NiO-Partikel als auch Ni-Si-Partikel detektiert. Mit zunehmendem Nickelgehalt werden die Nickeloxidpartikel größer. Die vermutlich katalytisch aktive Ni-Si-Verbindung wird bei beiden Materialien erhalten, wobei diese Partikel Größen von ca. 5 nm besitzen.



**Abbildung 4.19:** XRD-Aufnahmen der mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ausgetauschten Proben MCM-41a (links) und MCM-41b (rechts)

Diese Ergebnisse können mittels TEM-Aufnahmen validiert werden. Auch bei diesen Aufnahmen zeigt sich, dass  $\text{NiCl}_2$  als Precursor für den Ionenaustausch zu erheblich größeren Metallpartikeln führt als der Precursor Nickelnitrat. Die TEM-Aufnahmen bezüglich einer Konzentration von 0,01 M sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Die TEM-Aufnahmen unterstützen die bei den XRD-Untersuchungen gefundenen Tendenz. Der Ionenaustausch mit Nickelchlorid als Nickelquelle führt zu wesentlich größeren Partikeln als wenn Nickelnitrat als Metallquelle verwendet wird. Die gefundenen Nickelpartikel der mit  $\text{NiCl}_2$  ausgetauschten Materialien haben Größen von bis zu 55 nm. Demnach müssen auch Partikel mit Größen unterhalb von 30 nm vorhanden sein. Mittels Röntgenbeugungsexperimenten kann nur die durchschnittliche Größe

der Metallpartikel bestimmt werden. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen kann die Partikelgröße genau bestimmt werden, allerdings kann eine statistische Größenverteilung erst ab ca. 2000 bestimmten Metallpartikeln erhalten werden. In den TEM-Aufnahmen der mit Nickelnitrat ausgetauschten MCM-41 werden keine Nickelpartikel mit Größen über 10 nm erhalten. Demnach ist die Verteilung der Partikelgrößen hier wesentlich enger als bei den mit  $\text{NiCl}_2$  ausgetauschten MCM-41-Proben.



**Abbildung 4.20:** TEM-Aufnahmen der mit 0,01 M  $\text{NiCl}_2$  (links) und  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (rechts) ausgetauschten Probe MCM-41b

Die Acidität der ionenausgetauschten MCM-41 liegt mit  $183 \mu\text{mol/g}$  höher als die des MCM-41. Ebenso ist dieser Wert höher als der durch In-situ-Imprägnierung bei gleichem Metallgehalt (5 wt%) erzeugte. Durch die Einlagerung von Nickelionen in die silikatische MCM-Struktur werden Brønstedt acide Zentren erzeugt.

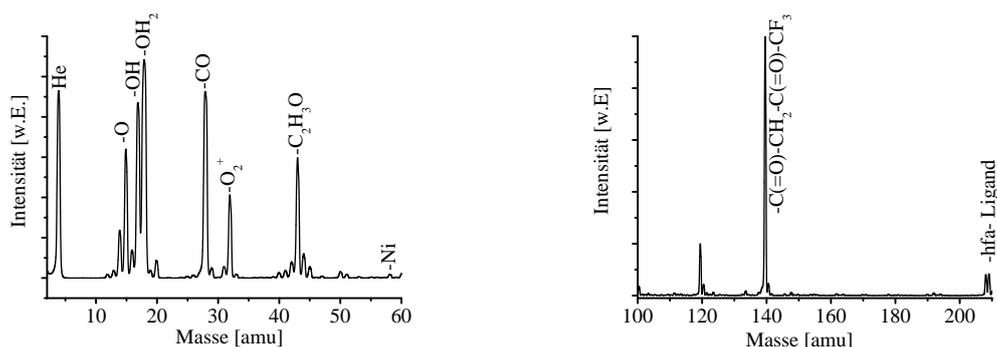
## 4.3 Beschichtungen aus der Gasphase

### 4.3.1 Ablauf der Beschichtung

Die einzelnen Teilschritte der CVD-Beschichtung in der Wirbelschicht sind die Verdampfung, die Adsorption des Precursors und die Zersetzung auf der Trägeroberfläche. Alle Teilschritte wurden mittels Massenspektrometrie untersucht. Als metallorganische Precursoren werden folgende Verbindungen eingesetzt: Nickelacetylacetonat, Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat), Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) und Biscyclopentadienylnickel. Entsprechend ihrer Verdampfungstemperatur wurden die Precursoren verdampft und auf das MCM-41-Material (ausschließlich MCM-41b) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebracht.

#### 4.3.1.1 Verdampfung

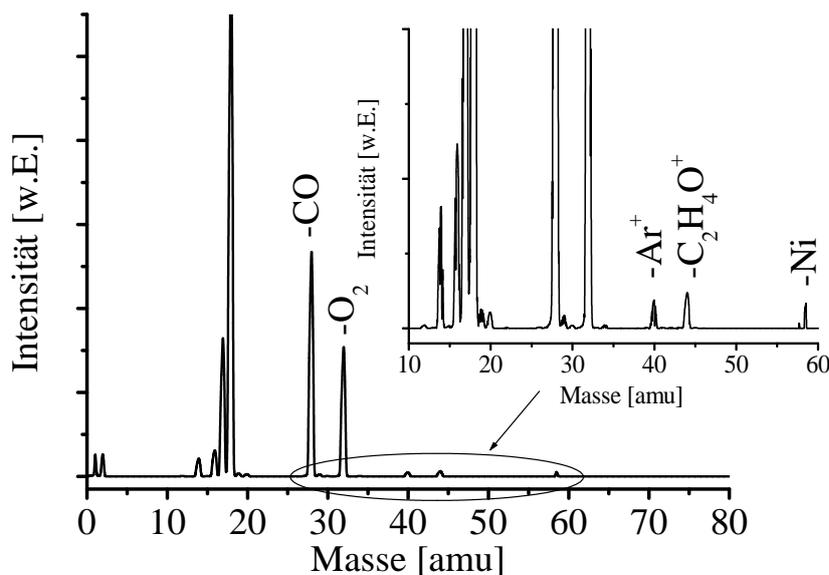
Um den Verdampfungsschritt zu untersuchen, wurden 0,5 g Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) in den Sättiger gegeben und bei 408 K und einem Druck von 950 mbar für zwei Stunden im Heliumstrom von 3,4 ml/min verdampft. Die Probenentnahme für das Massenspektrometer erfolgte in diesem Fall direkt nach dem Sättiger, vor dem Wirbelschichtreaktor und Zyklon. Im Massenspektrum (Abbildung 4.21) ist der Molpeak des Hexafluoroacetylacetonat-Liganden erkennbar (Masse 118 amu), sowie ein Peak für das Nickelion. Die Intensität des Liganden-Molpeaks ist relativ gering. Dies ist der Ionisierungsmethode mittels Elektronenstoß geschuldet, welche viele kleine Bruchstücke im Bereich von 15-50 amu erzeugt. Die Detektion des Liganden lässt den Rückschluss zu, dass sich der Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)-Precursor bei Temperaturen von 408 K verdampfen lässt.



**Abbildung 4.21:** Massenspektren aufgenommen bei der Verdampfung des Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)

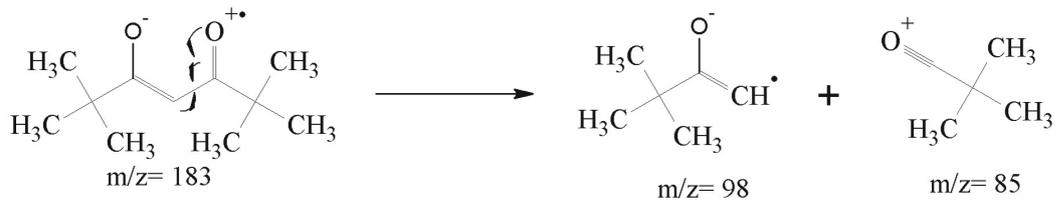
In den Massenspektren wird ein Peak bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 97 amu detektiert. Dieser wird dem  $\alpha$ -Spaltungsprodukt ( $\text{C}_5\text{F}_9\text{O}$ ) des Liganden zugeordnet. Weiterhin kann bei diesem

Spaltprodukt eine  $\sigma$ -Spaltung ablaufen, welche zu einer Abspaltung eines Fluorradikals führt und sowie zu einem weiteren Spaltprodukt ( $C_2HF_2O$ ) mit einer Masse von 79 amu. Ebenso lässt sich CO detektieren, welches bei einem Neutralteilchenverlust abgespalten wird. Des Weiteren lassen sich folgende Ligandenbruchstücke detektieren:  $C_4F_3H_2O_2$  sowie  $C_2H_3O$  mit einer Masse von 140 bzw. 43 amu.

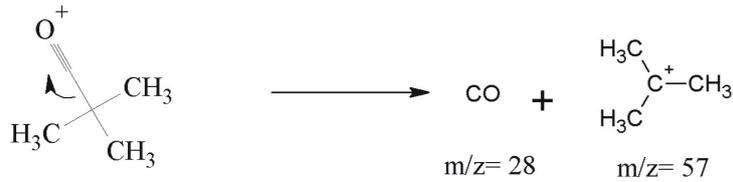
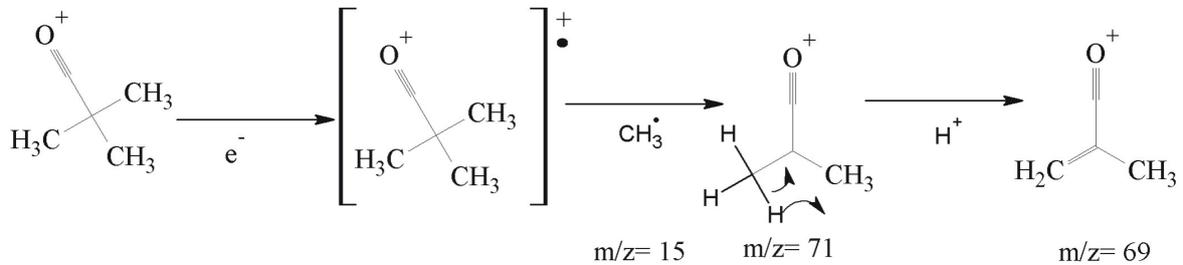


**Abbildung 4.22:** Verdampfung des Precursors Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)

Das Massenspektrum, welches bei der Verdampfung des Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) bei 463 K aufgenommen wurde, zeigt ebenfalls den Molpeak für den Liganden bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 183 amu (siehe Abbildung 4.22). Wie auch der fluorierter Acetylacetonat-Ligand kann dieser Ligand eine  $\alpha$ -Spaltung mit anschließendem Neutralteilchenverlust und  $\sigma$ -Spaltung durchlaufen. Die Spaltungen sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Im Zersetzungsspektrum des Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) ist der Peak (85 amu) dem  $\alpha$ -Spaltungsprodukt des Liganden zuzuordnen. Im Anschluss an die  $\alpha$ -Spaltung kann es zum Neutralteilchenverlust kommen (Abspaltung von CO), wodurch das Signal bei  $m/z = 57$  amu erklärbar ist. Ebenso kann sich an die  $\alpha$ -Spaltung eine  $\sigma$ -Spaltung anschließen. Des Weiteren ist das Nickelion in dem Massenspektrum bei Massen von 58 und 60 amu ersichtlich. Zudem ist  $CO^+$  ( $m/z=28$  amu),  $O_2^+$  ( $m/z=32$  amu) Luftsauerstoff,  $Ar^+$  ( $m/z=40$  amu),  $C_3H_5^+$  ( $m/z=41$  amu) und  $C_2H_4O^+$  ( $m/z=44$  amu) im Massenspektrum erkennbar.

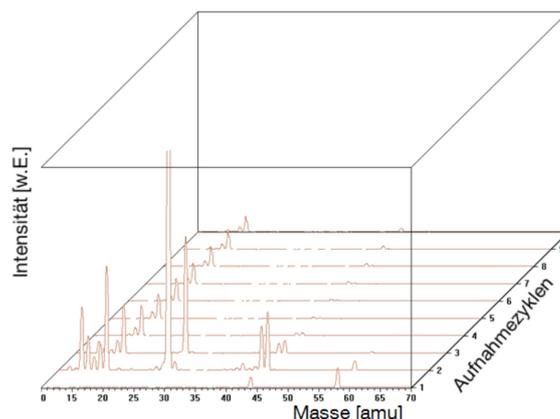
$\alpha$ -Spaltung

## Neutralteilchenverlust

 $\sigma$ -Spaltung

**Abbildung 4.23:**  $\alpha$ -Spaltung, Neutralteilchenverlust und  $\sigma$ -Spaltung des Precursorliganden 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat

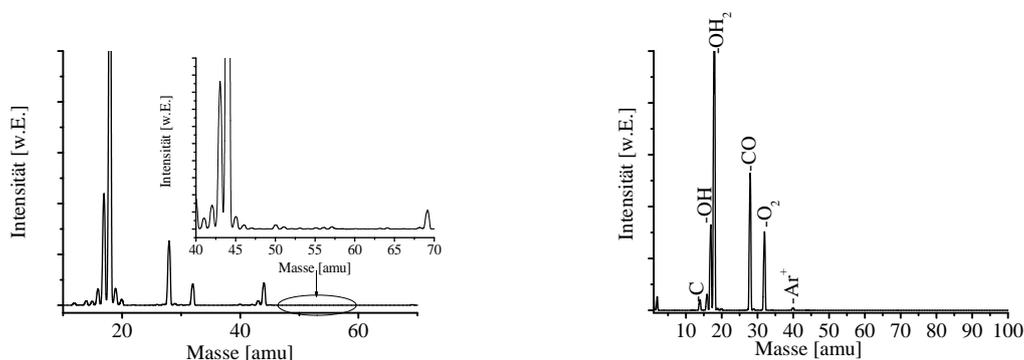
Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Verdampfung von Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) wurden mehrere Massenspektren aufgenommen, welche in Abbildung 4.24 dargestellt sind. Anhand des Peaks des Nickelions kann man feststellen, bis zu welchem Zeitpunkt der Precursor in der Apparatur dampfförmig vorlag. Die zeitliche Auflösung der Massenspektren der Verdampfung zeigt, dass bereits ab dem vierten Aufnahmezyklus des Massenspektrometers kein Peak mehr detektierbar ist, welcher dem Nickelion zugeordnet werden kann. Das bedeutet, dass bereits nach 15 Minuten der gesamte Precursordampf durch die Apparatur geströmt ist. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass sobald die Verdampfungstemperatur des Precursors erreicht ist, die metallorganische Verbindung in die Gasphase überführt und zum Träger transportiert wird. Dieses Ergebnis wird bei allen eingesetzten Precursoren erhalten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Verdampfungsschritt bei der Beschichtung zwischen 30 Minuten und einer Stunde gewählt.



**Abbildung 4.24:** Zeitlicher Verlauf der Verdampfung des Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat)

#### 4.3.1.2 Adsorption

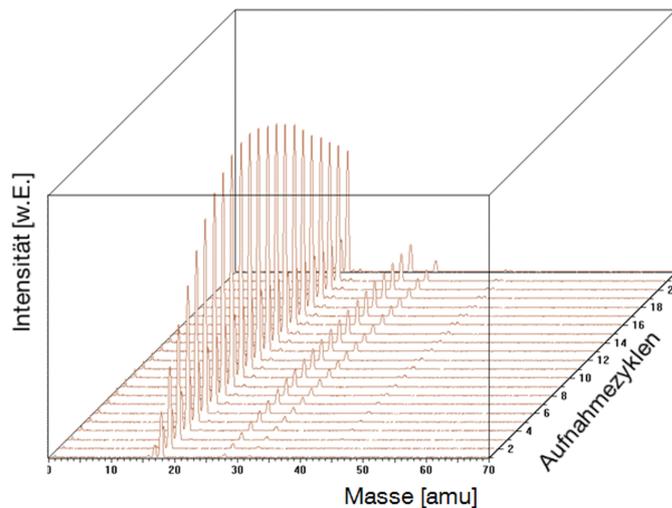
Für die Untersuchung des Adsorptionsschrittes erfolgte die Probenentnahme direkt nach dem Wirbelschichtreaktor. Es wurden alle Precursoren untersucht und auf MCM-41 abgeschieden. Die Massenspektren für die Adsorption des Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat) und des Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) sind in Abbildung 4.25 gezeigt. In allen aufgenommenen Massenspektren sind keine Peaks detektierbar, welche dem Nickelion oder dem zugehörigen organischen Liganden zugeordnet werden können. Dies lässt den Rückschluss zu, dass der Precursor vollständig adsorbiert wird. Die Bestimmung der Nickelgehalte verschiedener Proben zeigt, dass nicht immer 100% des verdampften Nickels auf der Oberfläche der Trägermaterialien aufgebracht werden konnte. Dass kein Nickel im Abgasstrom detektiert werden kann und kein Nickel in dem Sättiger zurückbleibt, kann angenommen werden, dass der Precursor sowohl auf dem Trägermaterial als auch auf der Oberfläche der Glasgeräte bzw. in der Fritte des Wirbelschichtreaktors adsorbiert wird.



**Abbildung 4.25:** Massenspektren, aufgenommen bei der Adsorption der Precursoren Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) (links) und Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat) (rechts) auf MCM-41

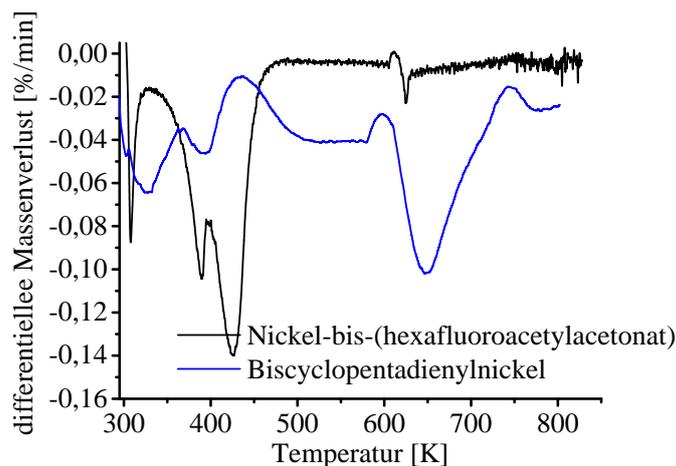
### 4.3.1.3 Zersetzung

Die Zersetzung der Precursoren wurde ebenfalls untersucht. Die Zersetzung des organischen Liganden erfolgt durch Hitzeeinwirkung (673 K). In Abbildung 4.26 ist die zeitliche Entwicklung der Gaszusammensetzung während der Zersetzung des Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) gezeigt. In den Massenspektren wird der Molpeak für den Liganden und das Nickelion nicht detektiert. Der Ligand zerfällt auf der Trägeroberfläche, das Nickel verbleibt auf dem MCM-41 bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit zunehmender Zeit steigen die Intensitäten der Peaks bei den Masse-Ladungsverhältnissen von 15, 17 sowie bei 28 amu. Durch die thermische Zerstörung des organischen Liganden werden  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3$  und  $\text{OH}$  erzeugt. Nach ca. 2-2,5 Stunden nehmen die Intensitäten dieser Peaks ab. Dieses Ergebnis wird auch bei den drei anderen untersuchten Precursoren erhalten. Bei keiner untersuchten Zersetzung wird Nickel detektiert, ebenso wird kein Molpeak für einen Liganden erhalten. Anhand dieser Daten wird in den weiteren Beschichtungszyklen die Zersetzungszeit auf vier Stunden ausgeweitet. In dieser Zeit ist es sicher, dass der gesamte Precursor auf der Oberfläche des Trägermaterials zersetzt wird.



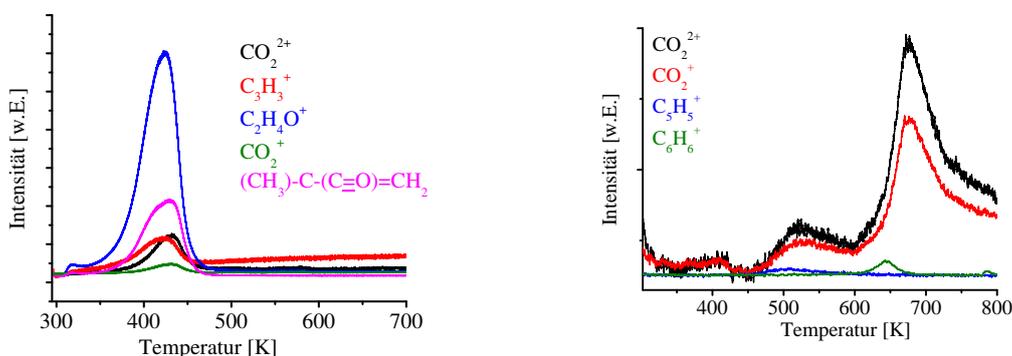
**Abbildung 4.26:** Zersetzung des Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)

Die Zersetzung der adsorbierten Precursoren wurde am Beispiel des Biscyclopentadienylnickel und des Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) thermogravimetrisch untersucht. Auf diese Weise wurde der Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt (siehe Abbildung 4.27). Es ist zu erkennen, dass beide Precursoren bis zu einer Temperatur von 673 K auf der MCM-Oberfläche zersetzt werden. Es zeigt sich, dass der Precursor in mehreren Schritten zersetzt wird.



**Abbildung 4.27:** Zersetzung des Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) und Biscyclopentadienylnickel

Die Zersetzung des Nickel-bis-(hexafluoroacetylacetonat) findet in einem Temperaturbereich zwischen 373 bis 423 K statt. In diesem Temperaturbereich steigen die Intensitäten der Peaks der Ligandenbruchstücke im Massenspektrum.



**Abbildung 4.28:** Massenspektren der Zersetzung von Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) (links) und Biscyclopentadienylnickel (rechts) auf MCM-41 in Abhängigkeit der Temperatur

Die Zersetzung des Biscyclopentadienylnickels zeigt sich über den gesamten Temperaturbereich. Bereits bei niedrigen Temperaturen von 323 K wird ein Massenverlust detektiert. In einem Bereich bis 423 K beginnt die Zersetzung und es besteht der Hauptteil des Abgasstromes aus  $\text{CO}_x$  4.28. Der zweite Bereich, in dem die Zersetzung des Nickelocen stattfindet, befindet sich bei Temperaturen von 623-673 K. Auch hier ist das Hauptzersetzungsprodukt  $\text{CO}_x$ . Cyclopentadienyl wird nur in einem geringen Maße bei Temperaturen um 643 K erhalten. Der Hexafluoroacetylacetonatligand wird bei der Zersetzung nicht detektiert. In der Literatur

wird beschrieben, dass die Zugabe von Wasserstoff während der Zersetzung dazu führt, dass aus den Liganden gute Abgangsgruppen gebildet werden [89] und die Zersetzung bei tieferen Temperaturen stattfinden kann [130]. In Kapitel 4.3.5 ist der Einfluss der Wasserstoffzugabe dargestellt.

### 4.3.2 Untersuchungen zum Fluidisierungsverhalten

Die Partikelgrößen des synthetisierten MCM-41 betragen  $20 \mu\text{m}$ . Die Fluidisierung dieses Materials gestaltet sich relativ schwierig, da es sich um ein sehr kohäsives Material handelt. Materialien mit diesen Eigenschaften sind schwer zu fluidisieren, da die interpartikulären Kräfte so stark sind, dass die Partikel agglomerieren und in der verwendeten Apparatur nur als Ganzes angehoben werden. Diese Partikel werden nach GELDART als Klasse C-Partikel klassifiziert [38]. Um das Fluidisierungsverhalten solcher Partikel zu verbessern, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum Einen kann eine zirkulierende Wirbelschicht genutzt werden, so dass die Partikel durch einen sehr hohen Gasstrom fluidisiert und die ausgetragenen Partikel der Wirbelschicht zugeführt werden [131]. Diese Methode eignet sich in der verwendeten Laborapparatur nicht, da der Gasstrom zu keiner Zeit hoch genug ist, um das Agglomerat der MCM-Partikel aufzulösen und diese zu fluidisieren. Des Weiteren können Hilfspartikel eingesetzt werden, die die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen MCM-Partikeln herabsetzen und als Blasenteiler fungieren [131]. Als Hilfspartikel wurde Aluminiumoxid eingesetzt. Dies hat zum Einen den Nachteil, dass auch das Hilfsmaterial mit Nickel beschichtet wird und die Auftrennung des MCM-41 und des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als zusätzlicher Aufbereitungsschritt hinzukommt. Der entscheidende Punkt, weshalb dieses Verfahren nicht eingesetzt wurde, ist, dass sich der MCM-41 auch in einem Mischverhältnis von 1:10 (1 g MCM-41 und 10 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sehr schwer fluidisieren lässt. Verschiedene Versuche zu diesem Verfahren zeigten, dass der MCM-41 sehr inhomogen beschichtet wurde und nur 0,05% des verdampften Nickels auf dem gewünschten Träger abgeschieden wurden. Neben diesen beiden Verfahren kann auch das Versetzen des Reaktors in Schwingungen hoher Frequenz und niedriger Amplitude zur Herabsetzung von interpartikulärer Wechselwirkungen führen [131], sowie der Einsatz von sehr flachen Wirbelschichten bei sehr geringen Drücken. Diese beiden Verfahren konnten gerätetechnisch nicht realisiert werden. Daher wurde zum einen ein Sprudelschichtreaktor verwendet, und zum anderen die Partikelgröße verändert. Diese Veränderungen führten zu einer wesentlichen Verbesserung des Fluidisierungsverhalten.

Zur Vergrößerung der Partikelgröße wurde der MCM-41 gepresst und gesiebt. Die Proben werden mit 2 Tonnen Pressdruck gepresst. Da diese Krafteinwirkung zu Veränderungen der Porenstruktur führen kann, wurde die Textur der einzelnen Siebfraktionen untersucht (siehe Tabelle 4.6). Dabei zeigt sich, dass die Prozedur keinen Einfluss auf die Oberfläche und die Porenvolumina hat. Die Porenweitenverteilung zeigt, dass die Porengröße des MCM-41 durch den Pressdruck nicht verändert wird. Durch die Erhöhung der Partikelgröße können die interpartikulären Anziehungskräfte soweit minimiert werden, dass die Fraktion von  $300\text{-}500 \mu\text{m}$  gut

**Tabelle 4.6:** Untersuchungen der Textur der MCM-41-Siebfraktionen bei einem Pressdruck von 2 Tonnen

Kornfraktion	BET-Oberfläche	Porenweite	Porenvolumen
$\mu\text{m}$	$\text{m}^2/\text{g}$	nm	$\text{cm}^3/\text{g}$
20	848	4,0	1,5
100-200	849	4,0	1,3
200-300	875	4,0	1,2
300-500	839	4,0	1,3

fluidisiert werden kann. Diese MCM-41-Partikel fallen nach der Partikelgrößenveränderung in die GELDARD-Klassifizierungsgruppe B bzw. A.

#### 4.3.2.1 Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit

Der Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit ist für die Beschichtung von großer Bedeutung, da nur an diesem Punkt das Trägermaterial fluidisiert wird ohne dass Blasen- oder Kanalbildung auftritt. Dies kann unter anderem zu inhomogenen Beschichtungen führen oder dazu, dass der gasförmige Precursor aus der Wirbelschicht ausgetragen wird, ohne dass Kontakt zu dem Träger hergestellt werden konnte. Daraus resultiert eine Verringerung der Ausbeute an Metall, das auf der Oberfläche fixiert wird. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit lässt sich nach LEVENSPIEL folgendermaßen bestimmen [76]:

$$u_{mf} = \frac{1}{150} \cdot \frac{\epsilon_L^3}{1 - \epsilon_L^3} \cdot \frac{g \cdot (\rho_f - \rho_s)}{\eta} \cdot dp^2 \quad (4.1)$$

Die für die Bestimmung notwendige Partikelgröße des fluidisierten Material wird aus dem gemessenen Partikeldurchmesser und einem Formfaktor erhalten. Bei dieser Berechnung wird der Formfaktor für  $\text{SiO}_2$  als Faktor genutzt.

$$dp = \frac{d_{23}}{\xi} \quad (4.2)$$

Die Lockerungsporosität kann Tabellenwerten entnommen werden, wie zum Beispiel dem VDI-Wärmeatlas. Da die dort gefundenen Angaben nicht auf das hier verwendete System anwendbar waren, wird die Lockerungsporosität über Gleichung 4.3 berechnet.

$$\epsilon_L = 1 - \frac{4}{\pi \cdot D^2 \cdot \rho_s} \cdot \frac{m_s}{h_l} \quad (4.3)$$

Die Archimedeszahl gibt Aufschluss über die Einteilung der Partikel nach GELDARD.

$$Ar = \frac{dp^3 \cdot \rho_f (\rho_f - \rho_s) \cdot g}{\eta^2} \quad (4.4)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen und der in Tabelle 4.7 aufgeführten Parameter und physikalischen Größen lässt sich die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit berechnen.

**Tabelle 4.7:** Parameter zur Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit des MCM-41

Bezeichnung	Formelzeichen	Einheit	Wert
minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	$u_{mf}$	m/s	
Archimedeszahl	Ar		
Lockerungsporosität	$\epsilon_L$	-	0,85
Dichte Feststoff	$\rho_s$	kg/m <sup>3</sup>	2540
Dichte Fluid	$\rho_f$	kg/m <sup>3</sup>	0,17
Erdbeschleunigung	g	m/s <sup>2</sup>	9,81
dynamische Viskosität	$\eta$	kg/(m·s)	$1,86 \cdot 10^{-5}$
mittlere Korngröße	$d_{23}$	m	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Formfaktor	$\xi$	-	1,49
Partikelgröße	dp	m	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Reaktordurchmesser	D	m	0,02
Masse der Schüttung	$m_s$	kg	0,002
Höhe der Schüttung	$h_l$	m	$7,5 \cdot 10^{-3}$

Die erhaltenen minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeiten für den MCM-41 sind in Abhängigkeit von der Partikelgröße in Tabelle 4.8 aufgeführt. Des Weiteren ist auch die Archimedeszahl aufgeführt. Über den mittels Gleichung 4.32 bestimmten Wert können die Partikel nach GOOSENS den GELDART-Gruppen zugeordnet werden. Bei Werten unter 0,97 sind die Partikel in die GELDART-Klassifizierungsgruppe C einzuordnen, von 0,97 bis 88,5 in Gruppe A und ab 88,5 bis 176900 in Gruppe B. Aufgrund dieser Klassifizierung lässt sich der MCM-41 mit einer Korngrößenverteilung von 300-500  $\mu\text{m}$  als Klasse B-Partikel beschreiben, die Partikel der Kornfraktionen 100-200  $\mu\text{m}$  und 200-300  $\mu\text{m}$  sind Partikel der GELDART-Klasse A.

**Tabelle 4.8:** minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeiten und Archimedeszahl der MCM-41 Fraktionen

Korngröße $\mu\text{m}$	$u_{mf}$ m/s	Archimedeszahl	GELDART-Gruppe
20	0,0014	0,029	C
100-200	0,0798	12,49	A
200-300	0,2217	57,83	A
300-500	0,5677	236,8	B

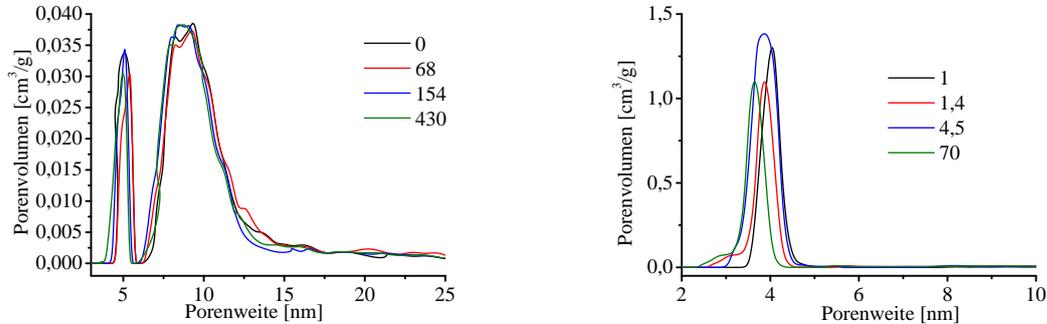
#### 4.3.2.2 Einfluss der Fluidisierungsgeschwindigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Fluidisierungsgeschwindigkeit wurde der MCM-41b bei verschiedenen Heliumströmen beschichtet. Als Maß für die eingesetzte Fluidisierungsgeschwindigkeit wird  $v_f$  genutzt 4.33, welches der Quotient aus dem Heliumdurchfluss zu dem Durchfluss am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit ist.

$$v_f = \frac{u_{mf} * V_R}{\text{eingestellter Durchfluss}} \quad (4.5)$$

Der Fluidisierungsdurchfluss wird in einem Bereich von 3,4 bis 25 ml/min variiert. Dies entspricht Werten zwischen  $v_f$  1-70 für das MCM-41-Material der Kornfraktion 300-500  $\mu\text{m}$ . Der MCM-41 wurde mit folgenden Nickelprecursoren beschichtet: Biscyclopentadienylnickel, Nickel-bis(hexafluoroactetylacetonat) und Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat). Der Heliumdurchfluss zur Beschichtung von Aluminiumoxid wurde zwischen 0-15 ml/min variiert. Eine Fluidisierungsdurchfluss von 0 ml/min bedeutet, dass das Trägermaterial ausschließlich vakuumfluidisiert ist. Die Aluminiumoxide wurden mit Biscyclopentadienylnickel

und Nickel-bis(hexafluoroactetylacetonat) beschichtet. Der Durchfluss am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit beträgt beim Aluminiumoxid 0,035 ml/min. Dieser geringe Gasdurchfluss kann gerätetechnisch nicht realisiert werden. Der niedrigste Durchfluss beträgt 2,4 ml Helium pro Minute. Dies entspricht einem  $v_f$ -Wert von 68.



**Abbildung 4.34:** Porenweitenverteilung der mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (links) und MCM-41 (rechts) in Abhängigkeit von  $v_f$

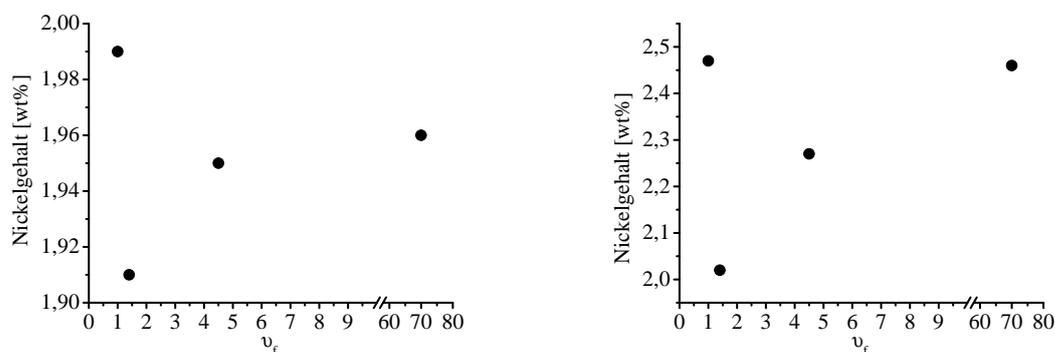
Die Untersuchung der Textur der beschichteten Träger zeigt keine Unterschiede im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien. Die Porenweitenverteilungen der mittels Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41-Probe und des Aluminiumoxids sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Es zeigt sich, dass die MCM-41-Materialien weiterhin über eine unimodale Porenweitenverteilung mit einem Maxima bei ca. 4 nm verfügen. Die Porenweitenverteilung des beschichteten Aluminiumoxids verändert sich nicht. Es wird weiterhin eine bimodale Porenweitenverteilung mit Maxima bei ca. 5 und 10 nm erhalten. In der nachfolgenden Tabelle (4.9) sind die BET-Oberflächen und die Nickelgehalte der resultierenden Katalysatoren in Abhängigkeit des Precursors und von  $v_f$  aufgeführt.

Die Metallgehalte der Katalysatoren sind abhängig von der Fluidisierungsgeschwindigkeit. Dies ist unabhängig von dem Trägermaterial und den eingesetzten Precursoren erkennbar. Am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit ( $v_f = 1$ ) erfolgt die beste Beschichtung. Es wurden immer 2,00 g Trägermaterial eingesetzt und die Menge Precursor in den Sättiger vorgelegt, um 5 wt% Nickel aufzubringen. Am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit wird der höchste Anteil an Nickel auf dem MCM-41 fixiert (siehe Abbildung 4.35). Eine Erhöhung des Heliumgasstromes führt zu einer Abnahme der Metallausbeute auf dem Träger. Eine weitere Zunahme der Gasgeschwindigkeit resultiert in steigenden Metallgehalten auf der Oberfläche. Allerdings führt die Steigerung von  $v_f$  auf 70 zu einem nicht unerheblichen Austrag der MCM-Partikel aus dem Reaktor. Der ausgetragene MCM scheidet sich im Zyklon ab, bleibt allerdings an der Glaswand haften und wird der Wirbelschicht nicht wieder zugeführt. Daher ist das Verhältnis der Menge an Trägermaterial zu der eingesetzten Precursormasse kleiner. Bei einer weiteren Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit wird der MCM-41 fast vollständig aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragen. Die Metallgehalte der Katalysatoren, welche mit Biscyclopentadienylnickel beschichtet wurden, sind höher als die bei den Beschichtungen mit den anderen drei Precursoren. Dies liegt vermutlich an der

niedrigsten Verdampfungstemperatur und der damit leichteren Verdampfung des  $\text{Ni}(\text{cp})_2$ . Der Druck in der Apparatur betrug 950 mbar, die Verdampfungstemperatur lag bei 408 K.

**Tabelle 4.9:** Untersuchungen der Textur der mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) und Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41-Probe und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

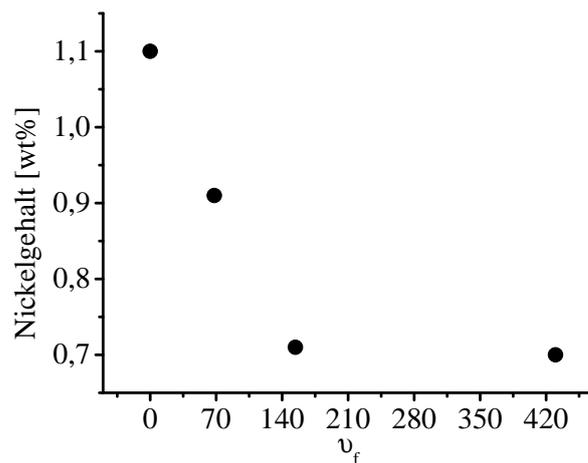
Träger	Precursor	$v_f$	Oberfläche $\text{m}^2/\text{g}$	Nickelgehalt wt%
MCM-41	Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	1	853	1,99
MCM-41	Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	1,4	863	1,91
MCM-41	Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	4,5	841	1,95
MCM-41	Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	70	855	1,96
MCM-41	Biscyclopentadienylnickel	1	827	2,47
MCM-41	Biscyclopentadienylnickel	1,4	857	2,02
MCM-41	Biscyclopentadienylnickel	4,5	837	2,27
MCM-41	Biscyclopentadienylnickel	70	814	2,46
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Biscyclopentadienylnickel	0	123	1,11
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Biscyclopentadienylnickel	68	121	0,91
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Biscyclopentadienylnickel	154	129	0,71
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Biscyclopentadienylnickel	430	133	0,70



**Abbildung 4.35:** Nickelgehalt auf dem MCM-41 bei Beschichtung mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)(links) und Biscyclopentadienylnickel (rechts) in Abhängigkeit von  $v_f$

Die Fluidisierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Vakuum wurde bei 900 mbar durchgeführt, bei der Fluidisierung mit Inertgas wurde bei einem Druck von 950 mbar gearbeitet. Der Heliumgasstrom wurde zwischen 0-15 ml/min variiert. Bei höheren Gasdurchflüssen kommt es zu einer erheblichen Bettexpansion und zu einem beträchtlichem Austrag von Aluminiumoxid, welches sich im

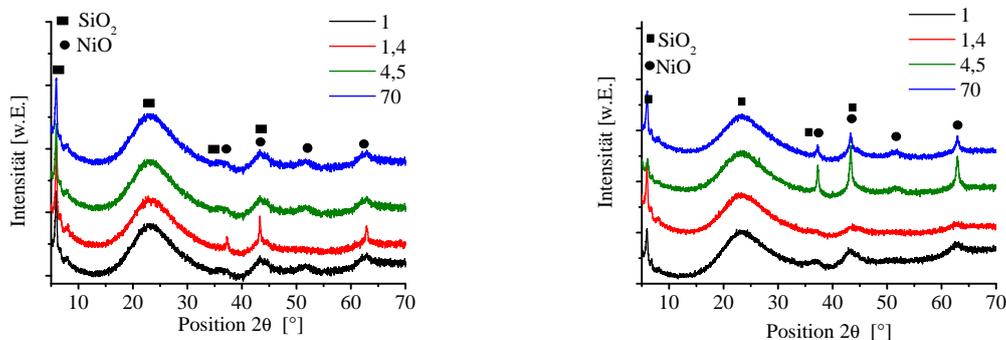
Zyklon abscheidet. Die Metallgehalte der Katalysatoren, welche mit Biscyclopentadienylnickel beschichtet wurden, sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Hier zeigt sich ebenfalls, dass die Beschichtung an dem Punkt, der der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit annähernd entspricht, zu den höchsten Metallgehalten auf dem Träger führt. Mit zunehmendem  $v_f$  wird der auf der Trägeroberfläche fixierte Metallgehalt niedriger. Das Fluidisierungsverhalten des Aluminiumoxids unterscheidet sich sehr von dem des MCM-41. Die Aluminiumoxidpartikel haben kaum interpartikuläre Anziehungskräfte und sind schon bei minimalen Gasströmen fluidisierbar. Ein Heliumgasfluss über 3 ml/min führt bereits zu Blasenbildung im Bett, welche zu einem Austrag an Precursor führt, ohne dass dieser auf dem Aluminiumoxid adsorbiert wird. Eine weitere Erhöhung führt zu einer hohen Bettexpansion und zu einem vermehrten Precursorausstrag. Mit dem Einsatz des Biscyclopentadienylnickels als Precursor konnten Metallgehalte von 1,1 wt% auf das Aluminiumoxid aufgebracht werden. Bei gleichen Beschichtungsbedingungen wird am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit deutlich mehr Nickel auf dem MCM-41 als auf dem Aluminiumoxid adsorbiert und dort fixiert. Allerdings werden bei beiden Materialien weniger als 50 wt% des Nickels auf den Träger aufgebracht.



**Abbildung 4.36:** Nickelgehalt auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer) bei der Beschichtung mit Biscyclopentadienylnickel in Abhängigkeit von  $v_f$

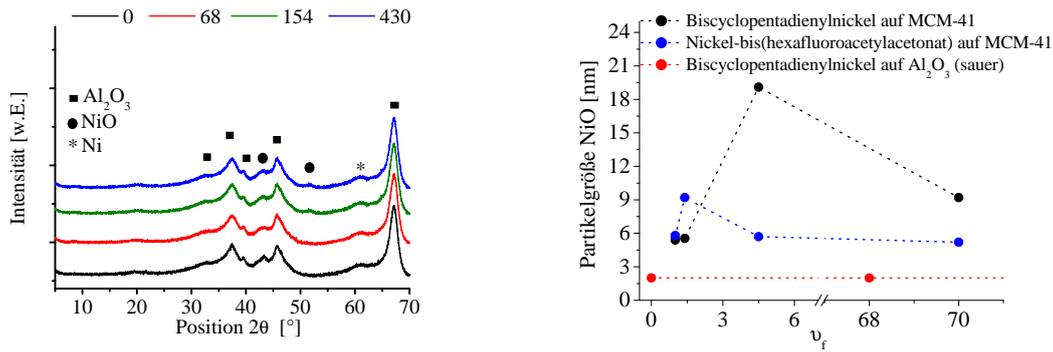
Die beschichteten Materialien wurden im Anschluss an den Zersetzungsschritt ex situ kalziniert und mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Die XRD-Aufnahmen der beschichteten MCM-41 sind in Abbildung 4.37 gezeigt. In beiden XRD-Spektren werden Reflexe erhalten, welche dem Nickeloxid zugeordnet werden können. Diese Reflexe befinden sich bei Positionen von  $2\theta = 37,0^\circ$ ,  $44,3^\circ$ ;  $51,1^\circ$  und  $63,4^\circ$ . Da die NiO-Reflexe der Positionen  $2\theta = 37,0^\circ$  und  $44,3^\circ$  von den Reflexen des  $\text{SiO}_2$  überlagert sind, werden für die Berechnung der Partikelgrößen die Reflexe bei  $2\theta = 51,1^\circ$  und  $63,4^\circ$  genutzt. Die Auswertung beider Reflexe führt dabei zu den gleichen Partikelgrößen. In der rechten Abbildung sind die Röntgendiffraktogramme der mit

Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) beschichteten MCM-41 zu sehen. Unabhängig von der Fluidisierungsgeschwindigkeit wird Nickeloxid auf der Oberfläche aufgebracht, die Partikelgrößen der NiO-Partikel der bei  $v_f = 1; 1,4$  und  $70$  fluidisierten MCM-41 liegen bei  $5,5-5,9$  nm. Die Probe, welche bei  $v_f = 4,5$  beschichtet wurde, besitzt NiO-Partikel einer durchschnittlichen Größe von  $9,0$  nm. Bei dieser Fluidisierungsgeschwindigkeit wird demnach der geringste Metallgehalt auf dem MCM-41 fixiert und die größten Partikel erzeugt. Allerdings liegen bei diesem Precursor die Werte für die Metallpartikelgrößen und die Metallgehalte sehr eng beieinander ( $0,08\%$  Abweichung zwischen höchstem und niedrigstem Metallgehalt). Unabhängig von der Fluidisierungsgeschwindigkeit werden sehr kleine Nickeloxidpartikel erzeugt. Der Einfluss der Fluidisierungsgeschwindigkeit auf die Metallgehalte und die Partikelgrößen bei dem Einsatz von Biscyclopentadienylnickel ist wesentlich deutlicher. Zwischen höchstem und niedrigstem Metallgehalt liegen hier ca.  $0,5$  wt% und die XRD-Untersuchungen zeigen hier eine deutliche Abhängigkeit der Metallpartikelgröße von der Fluidisierungsgeschwindigkeit. Es werden NiO-Partikel auf der Oberfläche des Silikates erzeugt, welches eindeutig anhand der Reflexe bei  $2\theta = 37,0^\circ; 44,3^\circ; 51,1^\circ$  und  $63,4^\circ$  zu erkennen ist. Die Reflexe werden mit zunehmender Fluidisierungsgeschwindigkeit intensiver. Die Berechnung der Metallpartikelgrößen zeigt, dass die Nickeloxidpartikelgröße mit zunehmender Fluidisierungsgeschwindigkeit zunimmt. Am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit werden Partikelgrößen von ca.  $5$  nm erzeugt. Diese Partikelgröße ist mit denen der Beschichtung mittels Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) vergleichbar. Eine weitere Erhöhung führt zu einem Anstieg der Metallpartikelgrößen auf bis zu  $19$  nm bei einem  $v_f$ -Wert von  $4,5$ .



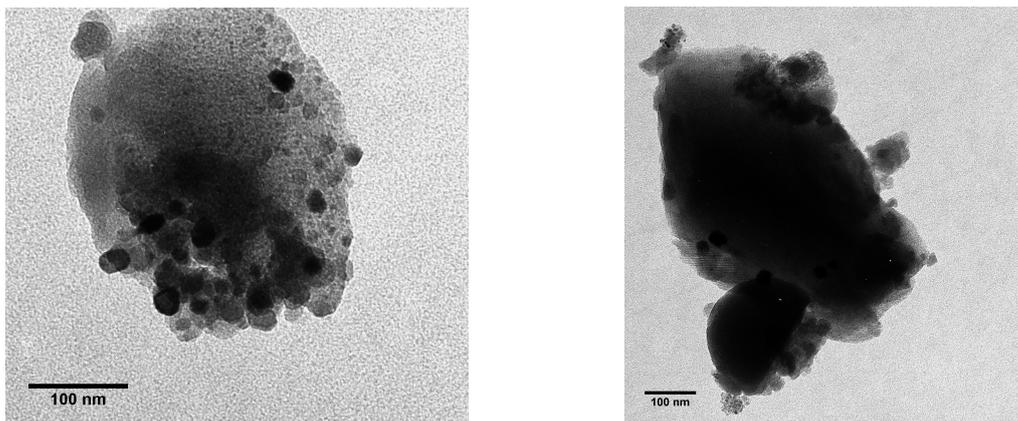
**Abbildung 4.37:** XRD der mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)(links) und Biscyclopentadienylnickel (rechts) beschichteten MCM-41-Probe in Abhängigkeit von  $v_f$

Die Röntgendiffraktogramme des beschichteten Aluminiumoxids sind in Abbildung 4.38 gezeigt. Bei der Beschichtung mit Biscyclopentadienyl wird ebenfalls Nickeloxid auf dem Träger erzeugt. Die XRD-Aufnahmen in Abhängigkeit der Fluidisierungsgeschwindigkeit zeigen keine Veränderung der Reflexintensitäten.



**Abbildung 4.38:** links: XRD der mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer) in Abhängigkeit von  $v_f$   
rechts: NiO-Partikelgrößen in Abhängigkeit von Precursor, Träger und  $v_f$

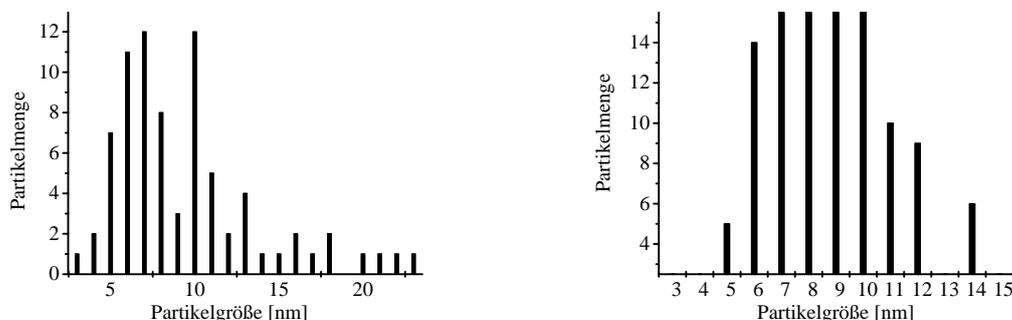
Die Intensitäten der Reflexe bei den Positionen von  $2\theta = 51,1^\circ$  und  $63,4^\circ$  sind sehr gering. Die Halbwertsbreiten (FWHM) betragen mehr als  $4,0^\circ$ . Mit diesen Werten können die Partikelgrößen nicht mehr eindeutig bestimmt werden. Sie liegen unter 2 nm. Demnach erzeugt die Beschichtung von Biscyclopentadienylnickel auf Aluminiumoxid kleinere Partikel als bei der Beschichtung von MCM-41. Die mit Hilfe der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen berechneten Metallpartikelgrößen sind durchschnittliche Partikelgrößen. Diesen Werten ist keine Aussage über die Homogenität der Metallpartikelverteilung auf dem Träger zu entnehmen. Aus diesem Grund wurden von ausgewählten Katalysatoren elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Dabei wurden die bei den  $v_f$ -Werten von 1, 1,4 und 70 beschichteten MCM-41-Proben untersucht.



**Abbildung 4.39:** TEM-Aufnahmen des mit  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  beschichteten MCM-41 bei  $v_f = 1$

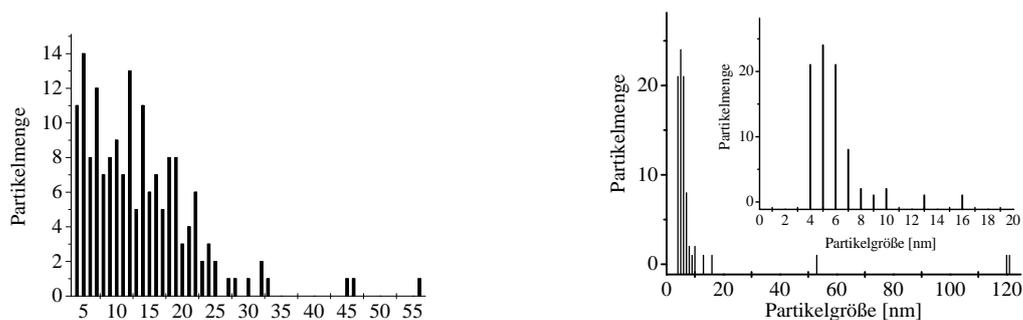
Die bei  $v_f = 1$  beschichtete Probe (siehe Abbildung 4.39) zeigt eine inhomogene Nickelbeladung. Die in den TEM-Aufnahmen bestimmten Größen der Metallpartikel betragen zwischen 2-25 nm (4.40). Aus den bestimmten Partikelgrößen kann ein mittleren Partikeldurchmesser von  $9,5 \pm 0,5$  nm berechnet werden. Dieser liegt über dem mittels Röntgendiffraktometrie

bestimmten Wert, allerdings können Partikelgrößen unter 3 nm mittels TEM aufgrund des schlechten Materialkontrasts zwischen Nickel und Silikat nicht bestimmt und demnach nicht in die Partikelgrößenverteilung einbezogen werden. Bei der bei  $v_f = 1,5$  beschichteten Probe ist die Beladung homogener. Es ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von  $8,6 \pm 0,6$  nm. Die größten aufgenommenen Metallpartikel haben einen Durchmesser von ca. 14 nm.



**Abbildung 4.40:** Metallpartikelverteilung der mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41 bei  $v_f = 1$  (links) und 1,5 (rechts)

Eine hohe Fluidisierungsgeschwindigkeit resultiert in einer unregelmäßigen Größenverteilung der NiO-Partikel. Bei einem  $v_f$ -Wert von 70 werden Nickeloxidcluster von bis zu 60 nm Größe erzeugt. Daneben existieren ebenfalls sehr kleine Metalloxidpartikel (3 nm). Der mittlere Partikeldurchmesser bei dieser Probe beträgt  $12,8 \pm 0,6$  nm, mit Berücksichtigung der drei größten Partikel  $13,4 \pm 0,7$  nm.

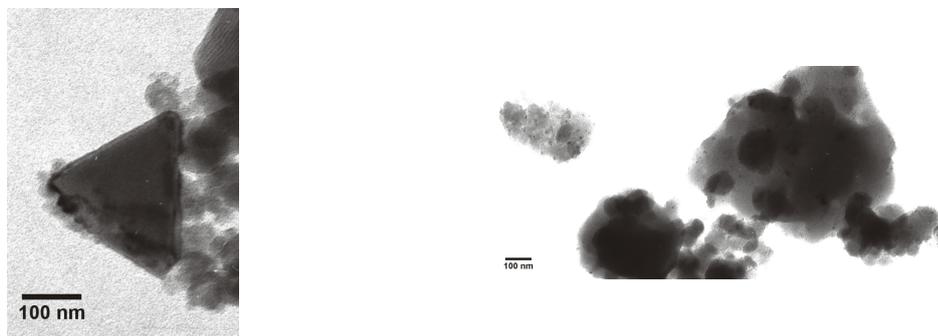


auf MCM-41

**Abbildung 4.41:** Metallpartikelverteilung Ni(cp)<sub>2</sub> (links) bei  $v_f = 70$  und Ni(hfa)<sub>2</sub> bei  $v_f = 1$

Es wurden auch elektronenmikroskopische Aufnahmen des bei  $v_f = 1$  mit Nickel-bis (hexafluoroacetonat) beschichteten MCM-41-Materials angefertigt (siehe Abbildung 4.42). Die mit Hilfe der XRD-Aufnahmen bestimmten Metallpartikel besitzen eine zu der Beschichtung mit Ni(cp)<sub>2</sub> vergleichbare durchschnittliche Größe von ca. 5 nm (4.42). Die Bestimmung der

Homogenität zeigt, dass sich neben vielen kleinen Nickeloxidpartikeln auch wenige große NiO-Partikel ausbilden. Bei der Berücksichtigung aller Partikel ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von  $8,7 \pm 1,8$  nm. Dieser ist ebenfalls mit dem Partikeldurchmesser der Biscyclopentadienylbeschichtung bei gleichen Bedingungen vergleichbar. Vernachlässigt man die drei größten Nickelpartikel, wird ein mittlerer Metallpartikeldurchmesser von  $5,8 \pm 0,3$  nm erhalten. Die Partikelverteilung bis 20 nm zeigt eine homogenere NiO-Partikelgröße als die mit Biscyclopentadienylnickel beschichtete Probe. Der überwiegende Anteil der Metallpartikel besitzt eine Größe von 4-6 nm. Im Gegensatz dazu ist die Verteilung der Metallpartikel bei Einsatz des Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) wesentlich breiter. Der Hauptteil der NiO-Partikel besitzt eine Größe von 5-11 nm.

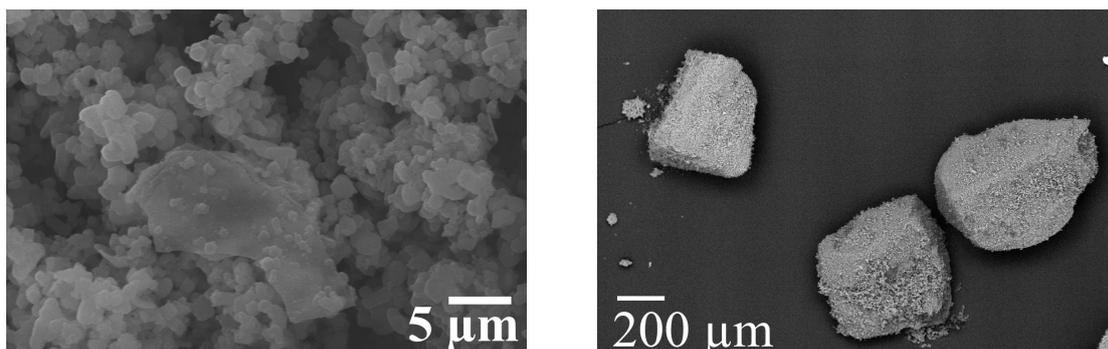


**Abbildung 4.42:** TEM-Aufnahmen des mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) beschichteten MCM-41 bei  $v_f = 1$

Die Ablagerung von Nickeloxid auf der Oberfläche erzeugt zusätzlich acide Zentren. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Lewis acide Zentren. Die Acitität steigt von  $7 \mu\text{mol/g}$  für den unbeschichteten MCM-41 auf  $187 \mu\text{mol/g}$  für eine mittels CVD mit ca. 4,8 wt% Nickel beschichtete Probe.

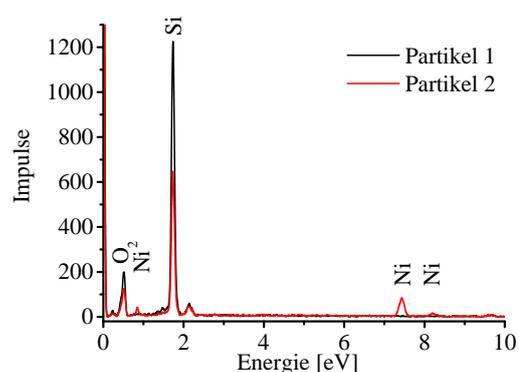
#### 4.3.2.3 Homogenität der Gasphasenabscheidung

Die Beschichtung in der Wirbelschicht soll zu homogenen Beschichtungen führen. Auf allen Partikeln des Trägermaterials soll idealerweise Metall abgeschieden werden. Die Homogenität der CVD-Beschichtung kann mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht werden. Es wurden REM-Aufnahmen verschiedener MCM-41-Partikel angefertigt, die mit Biscyclopentadienylnickel am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit beschichtet wurden. Bereits mit bloßem Auge lassen sich unterschiedliche Färbungen der MCM-Partikel feststellen. In Abbildung 4.43 ist eine REM-Aufnahme von drei Partikeln zu sehen. Es ist zu erkennen, dass der Partikel links im Bild heller erscheint als die beiden Partikel rechts im Bild.



**Abbildung 4.43:** REM-Aufnahme der mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41-Partikel

Die unterschiedliche Färbung ist auf den unterschiedlichen Materialkontrast der einzelnen Partikel zurückzuführen. Eine höhere mittlere Ordnungszahl des untersuchten Materials verursacht eine hellere Färbung. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel über unterschiedliche mittlere Ordnungszahlen verfügen. Aufgrund der verschiedenen Kontraste der Partikel in der REM-Aufnahme kann angenommen werden, dass die MCM-41-Partikel nicht homogen mit Metall beschichtet wurden. Mit Hilfe der EDX-Spektroskopie wurde untersucht, ob die beiden dunkler erscheinenden Partikel über Nickel bzw. Nickeloxid verfügen. Die EDX-Spektren sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Diese zeigen eindeutig, dass auf den dunkel erscheinenden Partikeln (Partikel 1) kein Metall abgelagert wurde. In dem heller erscheinenden Partikel (Partikel 2) kann eindeutig Nickel nachgewiesen werden.



**Abbildung 4.44:** EDX-Spektren der in Abb. 4.43 gezeigten, beschichteten MCM-41-Partikel

Da die unterschiedliche Färbung der Trägerpartikel gut sichtbar ist, wurden zur Bestimmung der Homogenität der Beschichtung lichtmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Da der Kontrast im Rasterelektronenmikroskop invers zu dem im Lichtmikroskop ist, kann davon ausgegangen werden, dass die grauen Partikel mit Nickel bzw. Nickeloxid beschichtet sind und die hellen Partikel nickelfrei sind. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der bei  $v_f = 1$

mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten Probe sind in Abbildung 4.45 gezeigt. Für die Bestimmung der Homogenität wurden zwischen 1800-2200 Partikel pro Probe untersucht.



**Abbildung 4.45:** lichtmikroskopische Aufnahme der mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41-Partikel

In Tabelle 4.10 ist der Anteil des MCM-41 angegeben, welcher beschichtet wurde. Deutlich zu erkennen ist, dass mit zunehmender Fluidisierungsgeschwindigkeit der Anteil der Metall enthaltenden Partikel deutlich zunimmt. Der Anteil an beschichteten Partikel ist unabhängig von dem eingesetzten Precursor. Der Prozentsatz der beschichteten Partikel beträgt bei einem  $v_f$ -Wert von 1 ca. 35-40%. Durch die Erhöhung des Heliumgasstromes bei der Beschichtung auf einen  $v_f$ -Wert von 70 wird bei über 50% der MCM-41-Partikel Nickeloxid abgeschieden.

**Tabelle 4.10:** Untersuchungen zur Homogenität der mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) und Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41-Probe

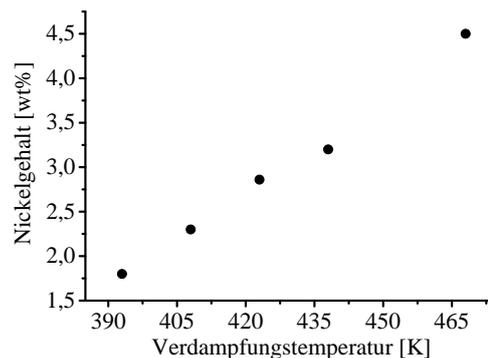
Precursor	$v_f$	Anteil beschichteter MCM-Partikel
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	1	39,9
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	1,4	39,7
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	14,5	46,3
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	70	53,7
Biscyclopentadienylnickel	1	35,9

Demnach ist die Beschichtung dieser Partikel sehr inhomogen. Der Anteil an beschichteten Aluminiumpartikeln beträgt stets über 98 %. Die Homogenität der Beschichtung in der Wirbelschicht ist stark vom Trägermaterial abhängig. Auch am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, an dem das meiste Metall auf der Trägeroberfläche fixiert wird und die kleinsten Metallpartikelgrößen entstehen, wird der geringste Anteil an MCM-41-Partikel beschichtet. Dieser geringe Anteil an beschichteten Partikeln ist auf das schlechte Fluidisierungsverhalten des MCM-41 zurückzuführen. Auch nach der Vergrößerung der Partikel auf

einen mittleren Partikeldurchmesser von ca. 400  $\mu\text{m}$  sind die interpartikulären Anziehungskräfte sehr hoch und führen zu einer schlechten Fluidisierung. Die Partikel bilden während der Beschichtung eine mehrlagige Schicht auf der Glasoberfläche des Reaktors. Diese Partikel werden bei diesen Beschichtungsparametern nicht in einen fluidisierten Zustand überführt und demnach auch nicht mit Nickel beschichtet. Im Gegensatz dazu werden die Aluminiumoxidpartikel homogen beschichtet. Dieses Trägermaterial kann in einen leicht fluidisierten Zustand überführt werden und wird in der Wirbelschicht homogen durchmischt.

### 4.3.3 Einfluss der Verdampfungstemperatur

Um den Anteil des nicht in den Gasstrom überführten Precursors zu verringern, wurde die Verdampfungstemperatur variiert. Die käuflich erwerblichen Precursoren mit Liganden auf Acetylacetonatbasis verfügen über eine undefinierte Kristallwasseranzahl. Dieses führt zu Abweichungen von der theoretischen Verdampfungstemperaturen, was vor allem bei Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) der Fall ist. Der Einfluss der Verdampfungstemperatur wurde am Beispiel des Biscyclopentadienylnickel eingehend untersucht. Es wurden je 2,0 g MCM-41 der Kornfraktion 300-500  $\mu\text{m}$  bei unterschiedlichen Temperaturen beschichtet. Es wurde jeweils eine entsprechende Menge Precursor in den Sättiger vorgelegt um bei 100%iger Abscheidung 5 wt% Nickel auf die Oberfläche aufzubringen. Wie in Abbildung 4.46 dargestellt ist, steigt der Metallgehalt auf dem MCM-41 mit zunehmender Verdampfungstemperatur stetig an. Dieses Ergebniss deckt sich mit den Untersuchungen von YEN et al., die auch eine deutliche Abhängigkeit der Nickelausbeute auf dem Trägermaterial und der Temperatur bei der Precursorverdampfung feststellten [143].



**Abbildung 4.46:** Nickelgehalt in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur

Prinzipiell zeigt sich, dass die Verdampfungstemperaturen im Experiment über den in der Literatur angegebenen Verdampfungstemperaturen der Precursoren zu wählen sind, da dies zu einer wesentlichen Erhöhung der Nickelbeladung führt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im weiteren Verlauf die Verdampfung in zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wird bei der theoretischen Verdampfungstemperatur verdampft, anschließend wird die Temperatur auf 468 K erhöht um verbliebene Reste des Precursors im Sättiger in die Gasphase zu überführen. Die Erhöhung der Temperatur erfolgt mit einer Rampe von 1 Kelvin pro Minute. Die langsame Erhöhung der Temperatur begünstigt eine schrittweise Verdampfung des Precursors, ohne eine Zersetzung zu initiieren. In Tabelle 4.11 sind die Metallgehalte aufgeführt, die bei den Beschichtungen mit den entsprechenden Temperaturen erreicht werden. Eine Erhöhung der Verdampfungstemperatur bei der Beschichtung mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) führt zu einer Verzehnfachung des Metallgehaltes. Die Erhöhung der Temperatur bei der

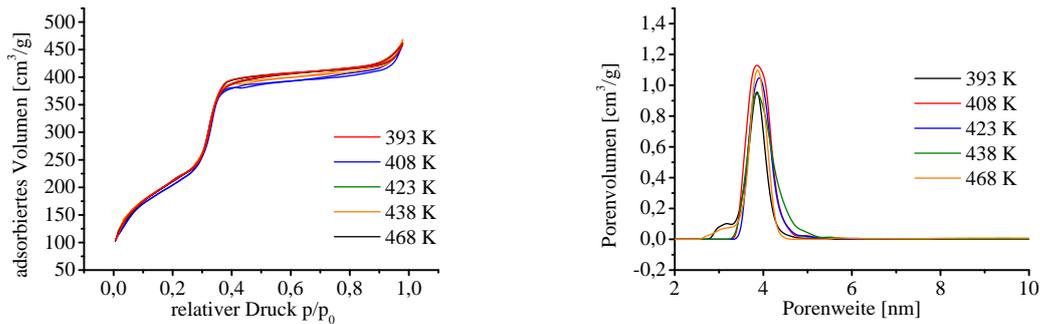
Verdampfung von Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) verursacht ebenfalls eine Steigerung des Metallgehaltes auf der MCM-41-Oberfläche. Die Erhöhung des Nickelgehalts beträgt 25 %. Dies ist ein deutlicher Anstieg, allerdings nicht so deutlich wie bei Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat). Dies hängt mit der ohnehin schon relativ hohen Verdampfungstemperatur zusammen. Die Erhöhung der Verdampfungstemperatur beträgt 35 K, bei Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) beträgt die Differenz zur theoretischen Verdampfungstemperatur 333 K. Die Untersuchungen am Beispiel des Biscyclopentadienylnickels zeigen, dass die Steigerung des Metallgehaltes mit zunehmender Temperatur weiter steigt. Nickelacetylacetonat eignet sich aufgrund der hohen Verdampfungstemperatur nicht zur Beschichtung in der Laborapparatur, da der Sättiger nur bis ca. 473 K beheizt werden kann. Höhere Temperaturen führen zu Undichtigkeiten der Sättigerventile. Für die Untersuchung des Einflusses der Verdampfungstemperatur wurde der Sättiger einmalig über ein Heizband beheizt, um eine Verdampfungstemperatur von 623 K zu erzeugen. Diese Verdampfungstemperatur führt zu einer Steigerung des Nickelgehaltes um 4 wt% auf 4,9 wt%.

**Tabelle 4.11:** Nickelgehalt in Abhängigkeit der Verdampfungstemperatur

Precursor	Verdampfungs- temperatur K	Nickelgehalt wt%
Biscyclopentadienylnickel	393	1,8
Biscyclopentadienylnickel	408	2,3
Biscyclopentadienylnickel	423	2,9
Biscyclopentadienylnickel	438	3,2
Biscyclopentadienylnickel	468	4,5
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	408	0,4
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	468	3,8
Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)	433	0,8
Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)	468	1,0
Nickel-bis(acetylacetonat)	473	0,9
Nickel-bis(acetylacetonat)	623	4,9

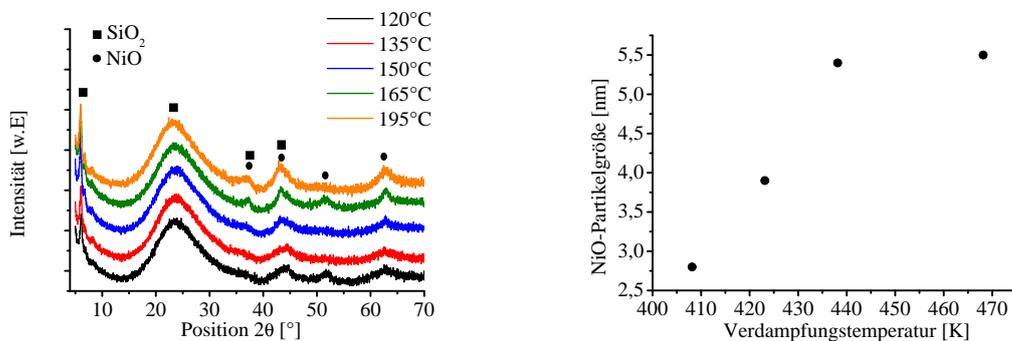
Die Erhöhung der Verdampfungstemperatur führt bei allen Precursoren zu einer deutlichen Steigerung des Metallgehalts auf dem MCM-41. Am Beispiel der mittels Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41-Partikel wurde auch der Einfluss auf die Textur und die Metallpartikel untersucht. In Abbildung 4.47 sind die Isothermen der Physisorption von Stickstoff und die mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie aus den Adsorptionsisothermenzweigen

berechneten Porenweitenverteilungen dargestellt. Es zeigt sich eindeutig, dass die Verdampfungstemperatur bei der Beschichtung des MCM-41 keinen Einfluss auf die Textur des Trägers hat. Der Porendurchmesser beträgt bei allen Katalysatoren ca 4,0 nm. Das Porenvolumen liegt zwischen 0,64 und 0,69  $\text{cm}^3/\text{g}$  und die aus den Physisorptionsdaten berechneten BET-Oberflächen 810-830  $\text{m}^2/\text{g}$ .



**Abbildung 4.47:** Isothermen (links) und Porenweitenverteilung (rechts) der mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41 in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur

Die röntgendiffraktometrischen Aufnahmen (siehe Abbildung 4.48) zeigen Reflexe bei  $2\theta = 37^\circ$ ;  $44,3^\circ$ ;  $51,1^\circ$  und  $63,4^\circ$ . Die Reflexe der XRD-Aufnahmen werden mit steigender Verdampfungstemperatur intensiver. Die NiO-Partikelgrößen steigen mit zunehmender Verdampfungstemperatur von 2,7 nm auf 5,5 nm. Auf dem MCM-41 werden unabhängig von der Verdampfungstemperatur nur Nickeloxidpartikel erzeugt.



**Abbildung 4.48:** XRD-Aufnahmen (links) und Nickeloxidpartikelgrößen (rechts) des mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41 in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur

### 4.3.3.1 Precursorabhängige Kohlenstoffabscheidungen

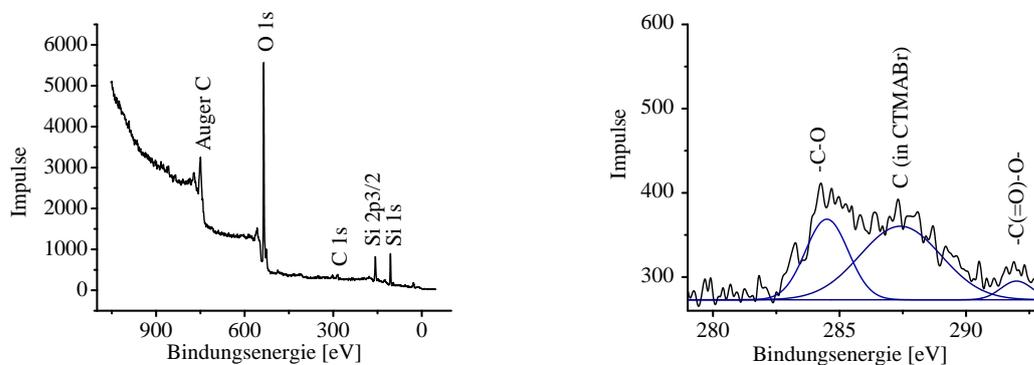
VAHLAS et al. beschreiben, dass der Einsatz von Metallocenen als Precursoren zu Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche führt. Für die Synthese von Katalysatoren wäre das ein entscheidender Nachteil, da die katalytische Aktivität durch die teilweise Verkokung der Oberfläche sinkt. Aus diesem Grund wurden die Kohlenstoffanteile der synthetisierten Katalysatoren bestimmt, die in Tabelle 4.12 aufgeführt sind. Die Bestimmung erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie. Für die Einordnung der erhaltenen Werte wurde der Kohlenstoffgehalt des unbeschichteten MCM-41 bestimmt. Dieser beträgt unter 0,1 wt%. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass der Kohlenstoff aus dem Templat während der Kalzinierung annähernd vollständig entfernt wird. Für die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts, der durch die Gasphasenabscheidung auf dem MCM aufgebracht wird, wurde die gleiche Charge MCM-41 verwendet. Die Untersuchungen der beschichteten Proben zeigen, dass durch die Abscheidung von Nickelocen kein zusätzlicher Kohlenstoff auf der Oberfläche fixiert wird. Ebenso verursacht die Beschichtung mit Nickel-bis(acetylacetonat) und Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) keine zusätzliche Kohlenstoffablagerung. Bei der Gasphasenabscheidung des Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) beträgt der Kohlenstoffanteil 0,31 wt%.

**Tabelle 4.12:** Kohlenstoffgehalt des beschichteten MCM-41

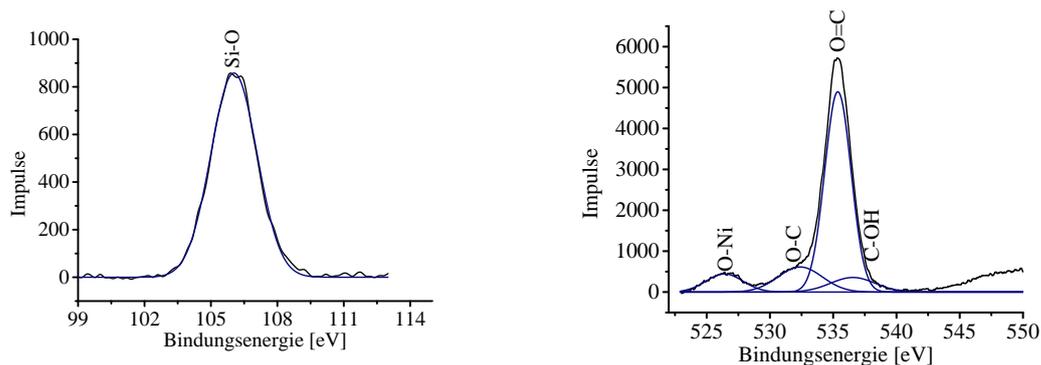
Precursor	Kohlenstoffgehalt wt%
MCM-41	> 0,1
Biscyclopentadienylnickel	> 0,1
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	> 0,1
Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)	0,31
Nickel-bis(acetylacetonat)	> 0,1

Des Weiteren wurde für eine ausgewählte Probe eine Röntgenphotoelektronenspektroskopieuntersuchung angefertigt. Dabei wurde der mit Nickelocen beschichtete MCM-41 untersucht. In Abbildung 4.49 ist das Übersichtsspektrum dargestellt. Dieses zeigt eindeutige Peaks für Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Bereits geringe Mengen an Kohlenstoff verursachen deutliche Peaks, da dieser sehr sensibel auf diese Untersuchungsmethode reagiert. Über die bestimmten Peakflächen der C1s, O1s und Si1s lassen sich mit den entsprechenden Sensitivitätsfaktoren die Anteile von C, O und Si bestimmen. Laut XPS-Untersuchung befinden sich 0,2 wt% Kohlenstoff, 55,2 wt% Sauerstoff und 44,6 wt% Silizium in der Probe. Der bestimmte Gehalt an Kohlenstoff ist hier höher als bei der AAS-Untersuchung. Allerdings

ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung. Bei der Untersuchung mittels Atomabsorptionsspektroskopie werden die beschichteten MCM-41-Partikel aufgeschlossen und untersucht. Demnach kann sich im gesamten MCM-41-Partikel unter 0,1 wt% Kohlenstoff befinden, aber mehr Kohlenstoff in oberflächennahen Gebieten lokalisiert sein. Die genauere Untersuchung des C1s-Peaks ist in der rechten Seite der Abbildung dargestellt. Der Kohlenstoffpeak lässt sich mit drei Gauß-Lorentz-Kurven anpassen. Es befinden sich demnach drei verschiedene Kohlenstoffspezies in der untersuchten Probe. Bei einer Bindungsenergie von 284 eV wird eine C-O-Verbindung detektiert; diese macht 34,5% des Kohlenstoffes aus. Die Spezies bei einer Bindungsenergie von 287 eV kann Kohlenstoff zugeordnet werden, welche sich in Templatresten befindet. 59,6% des Kohlenstoffes, der sich in der Probe befindet, liegt in dieser Verbindung vor. Der geringste Anteil (5,9%) des Kohlenstoffes liegt in -C(=O)-O-Bindungen vor.



**Abbildung 4.49:** XPS-Übersichtsspektrum (links) und C1s-Spektrum (rechts) des mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41



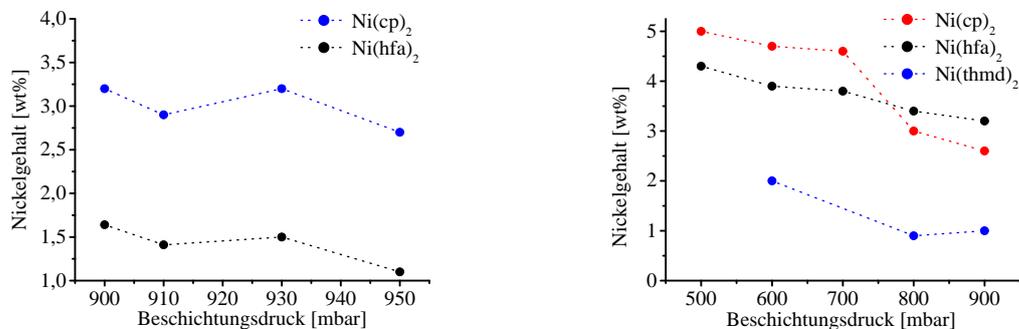
**Abbildung 4.50:** Si-Spektrum (links) und O1s-Spektrum (rechts) des mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41

Die im Übersichtsspektrum vorhandenen Peaks für Sauerstoff und Silizium sind in Abbildung 4.50 vergrößert dargestellt. Der Si1s-Peak kann mit nur einem Gauß-Lorentz-Peak beschrieben

werden. Demzufolge liegt das Silizium in der Probe in Si-O-Verbindungen vor. Es bilden sich bei dieser beschichteten Probe keine Si-Ni-Verbindungen aus, welche von IWAMOTO et al. für die Katalyse der direkten Umsetzung von Ethen zu Buten als aktive Zentren wirken [64]. Das O1s-Spektrum zeigt, dass der Sauerstoff vier verschiedene Bindungen ausbildet. Der Hauptteil des Sauerstoffes (68,6%) liegt als C=O-Verbindung vor. Bei einer Bindungsenergie von 536,5 eV wird auch eine C-OH-Verbindung detektiert, welche 8,4% der Sauerstoffbindungen ausmacht. 14,3% liegen in einer -O-C-Bindung vor, welche anhand des Peaks bei einer Bindungsenergie von 532,4 eV nachweisbar ist. 8,6% des Sauerstoffes geht eine Verbindung mit Nickel ein. Bei einer Bindungsenergie von 526,4 eV wird ein Peak erhalten, welcher eindeutig auf eine Metall-Sauerstoffverbindung schließen lässt. Ein für Nickel charakteristischer Reflex wird in diesen Aufnahmen nicht erhalten. Das liegt vor allem an der niedrigen Sensitivität des Metalls bei dieser Untersuchung. Da allerdings O-Ni und keine Si-Ni-Verbindungen detektiert werden können, ist anzunehmen, dass das aufgebrachte Nickel in oxidischer Form auf der Oberfläche vorliegt.

#### 4.3.4 Beschichtungen bei unterschiedlichen Drücken

Der in der Wirbelschicht vorherrschende Druck hat zum Einen Einfluss auf die Fluidisierung des Trägermaterials und zum Anderen auf die Verdampfung und den Transport des Precursors in die Wirbelschicht. In der Apparatur kann der Druck auf bis zu 2 mbar reduziert werden. Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit wurden Drücke zwischen 500-950 mbar realisiert. Eine weitere Verringerung führt zu einem sehr hohen Partikelaustrag aus der Wirbelschicht. Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Beschichtung wurden die Precursoren Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat), Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) und Biscyclopentadienylnickel und die Träger MCM-41 und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer, schwach sauer und neutral) verwendet.

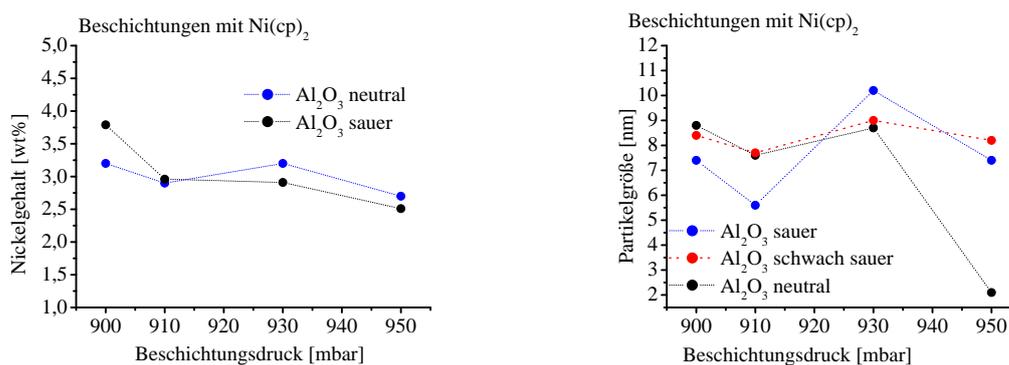


**Abbildung 4.51:** Nickelgehalte in Abhängigkeit des Beschichtungsdruckes bei dem Einsatz verschiedener Precursoren auf MCM-41 (links) und saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rechts)

Der Druck bei der Beschichtung von MCM-41 konnte bis auf einen Wert von 500 mbar reduziert werden, bis zu einem starker Partikelaustrag. Der mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie bestimmte Metallanteil liegt bei der Verwendung von Biscyclopentadienylnickel in Abhängigkeit des Druckes zwischen 2,6-5,0 wt% (siehe Abbildung 4.51). In Druckbereichen bis 700 mbar wird ein höherer Nickelgehalt bei der Beschichtung mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) erreicht. Wird der Druck weiter verringert, führt die Beschichtung mit Biscyclopentadienylnickel zu höheren Metallgehalten. Der Metallanteil der MCM-41-Partikel, die mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) beschichtet wurden, beträgt zwischen 3,7 und 4,3 wt%. Die Beschichtung mit Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) führt zu Nickelgehalten von 0,9-2,0 wt%. Diese liegen weit unter den Metallanteilen, die bei der Gasphasenabscheidung von Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) und Biscyclopentadienylnickel erreicht werden. Auch bei dem Einsatz dieses Precursors ist die Abhängigkeit des resultierenden Metallgehalts von dem Beschichtungsdruck eindeutig zu erkennen.

Die Beschichtung der Aluminiumoxide wurde bei den Drücken 900, 910, 930 und 950 mbar vorgenommen. Eine Druckverringerng auf unter 900 mbar hat einen starken Austrag an

Trägermaterial zur Folge und führt zu keinen vernünftigen Beschichtungsergebnissen. In Abbildung 4.51 sind die Ergebnisse der Beschichtung des sauren Aluminiumoxids gezeigt. Die Metallgehalt auf den resultierenden Katalysatoren variieren zwischen 2,7-3,2 wt% bei der Beschichtung mit Biscyclopentadienyl und 1,1-1,6 wt% bei der Beschichtung mit Nickelbis(hexafluoroacetylacetonat). Mit abnehmendem Druck steigt der Metallgehalt um 16-30 %. Die Verwendung des Nickelocens führt, wie in den vorherigen Experimenten auch, zu einem höheren Metallgehalt auf dem Trägermaterial als die Verwendung anderer Precursoren. Bei 900 mbar werden höhere Nickelgehalte auf dem MCM-41-Partikeln erzeugt als auf dem sauren Aluminiumoxid.

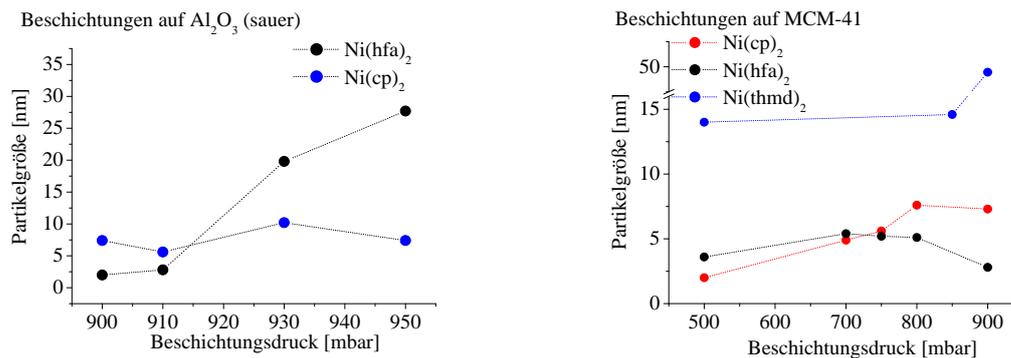


**Abbildung 4.52:** Nickelgehalte (links) und Metallpartikelgrößen (rechts) in Abhängigkeit des Beschichtungsdruckes bei dem Einsatz von Ni(cp)<sub>2</sub> auf verschiedenen Aluminiumoxiden

In Abbildung 4.52 sind weitere Ergebnisse der Untersuchung zur Druckabhängigkeit gezeigt. Drei Aluminiumoxide wurden mit Biscyclopentadienylnickel beschichtet. Mit abnehmendem Druck verändern sich die Nickelgehalte auf allen Aluminiumoxiden kaum und liegen zwischen 2,7-3,7 wt%. Die Acidität des Aluminiumoxides hat demnach offensichtlich keinen Einfluss auf den Metallgehalt. Die Resultate zeigen eindeutig, dass der Druck während der Beschichtung in diesem Fall keinen Einfluss auf den Metallgehalt besitzt. Die Variation der Precusoren und Trägermaterialien lässt den Schluss zu, dass eine Verminderung des Beschichtungsdruckes nur dann zu einer Erhöhung des Nickelgehalts führt, wenn sich das Material nicht gut fluidisieren lässt. Im Fall der gut fluidisierbaren Aluminiumoxide ist der Einfluss der Fluidisierungsgeschwindigkeit minimal. Bei dem MCM-41-Material zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der auf dem Träger aufgetragenen Menge an Metall von dem eingestellten Heliumdurchfluss. Die Verminderung des Druckes führt hier zu einem veränderten Fluidisierungsverhalten, was zu einer besseren Beschichtung führt. Durch eine Druckverminderung bei der Aluminiumoxidbeschichtung wird das Fluidisierungsverhalten nur geringfügig beeinflusst und die Menge an abgeschiedenem Nickel verändert sich nur geringfügig.

Neben dem Nickelgehalt ist auch die Partikelgröße der abgeschiedenen Metallspezies von großer Bedeutung. In Abbildung 4.52 sind die Metallpartikelgrößen dargestellt, die bei der Beschichtung mit Biscyclopentadienylnickel auf Aluminiumoxiden mit unterschiedlichen

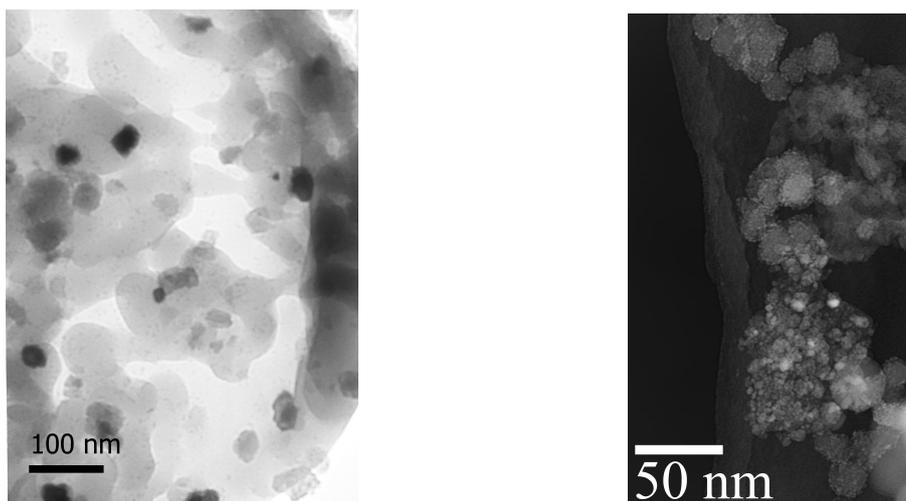
Aciditäten entstehen. Es werden Nickelpartikel mit vergleichbaren Durchmessern erzeugt. Einzige Ausnahme sind die bei der Gasphasenabscheidung auf neutralem Aluminiumoxid aufgetragenen Nickelpartikel, die einen Durchmesser von ca. 2 nm besitzen. Die Beschichtung wurde mehrmals durchgeführt und führt immer zu vergleichbar kleinen Partikeldurchmessern. Abgesehen von dieser etwas abweichenden Partikelgröße betragen die Partikeldurchmesser zwischen 7-10 nm. Eine eindeutige Korrelation zwischen Druck und Metallpartikelgrößen ist auf den verschiedenen Aluminiumoxiden nicht feststellbar. In Abbildung 4.53 sind die Partikelgrößen bei der Gasphasenabscheidung auf MCM-41 in Abhängigkeit des Druckes bei der Verwendung unterschiedlicher Precursoren dargestellt.



**Abbildung 4.53:** Metallpartikelgrößen in Abhängigkeit des Beschichtungsdruckes auf MCM-41 (rechts) und Aluminiumoxid (links)

Während die Partikelgrößen des Nickels bei der Abscheidung von Biscyclopentadienyl auf allen eingesetzten Aluminiumoxiden nur eine geringe Abhängigkeit von dem vorherrschenden Druck zeigen, ist der Einfluss bei der Abscheidung von Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) wesentlich deutlicher. Die Größe der Nickelpartikel variiert zwischen 2-27 nm. Die Veränderung der Metallpartikelgröße von dem Druck folgt derselben Tendenz wie bei dem Einsatz des Nickelocens. Mit abnehmendem Druck sinkt die Größe der Nickelpartikel. Bei einem Druck von 950 mbar werden 27 nm große Partikel erzeugt, bei 910 mbar ist der Metalldurchmesser bereits auf 2,8 nm gesunken. Bei einem Beschichtungsdruck von 900 mbar werden Metallpartikel mit Größen unter 2 nm auf der Aluminiumoxidoberfläche erzeugt. Die Varianz der Metallpartikelgrößen auf der Oberfläche des MCM-41 ist nicht so groß. Der höchste bestimmte Wert für Metallpartikelgrößen bei der Verwendung von Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) liegt bei 5,5 nm. Bei Drücken zwischen 600-800 mbar werden Metallpartikel dieser Größe erzeugt. Eine Verminderung des Beschichtungsdruckes auf 500 mbar führt zu ca. 3,5 nm großen Partikeln. Eine Beschichtung bei 900 mbar führt zu einer Partikelgröße von 3 nm. Bei der Abscheidung des Nickelocens werden Metallpartikel mit einer Größe von unter 2 bis 7,5 nm auf der MCM-41-Oberfläche erzeugt. Bei dieser Versuchsreihe zeigt sich die Druckabhängigkeit der Partikelgrößen deutlich. Während bei einem Beschichtungsdruck von 950 mbar die Größe der Nickelpartikel 7,4 nm beträgt, sind diese bei einem Druck von 500 mbar unter 2 nm groß. Bei den dazwischenliegenden Drücken variiert die Nickelpartikelgröße zwischen 4,6 und

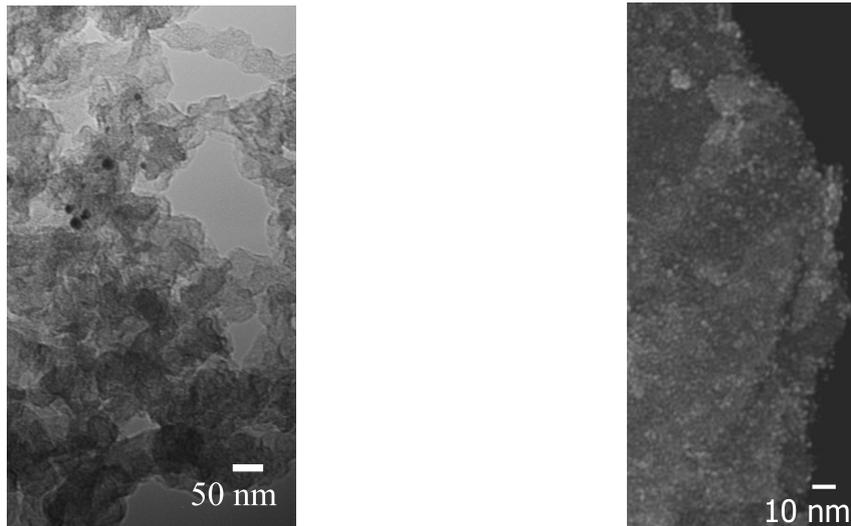
5,6 nm. Während die Gasphasenabscheidung von Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) auf dem silikatischen Material zu Partikelgrößen unter 5,5 nm und bei Aluminiumoxid unter 27 nm führt und die Verwendung von Biscyclopentadienylnickel auf beiden Materialien zu Größen unter 10 nm führt, sind die mit Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) wesentlich größer. Bei einem Beschichtungsdruck von 950 mbar liegen die Partikelgrößen bei ca. 50 nm. Mit sinkendem Druck werden auch hier kleinere Partikelgrößen erzeugt. Bei einem Druck von 500 mbar sind die Metallpartikel 15 nm groß.



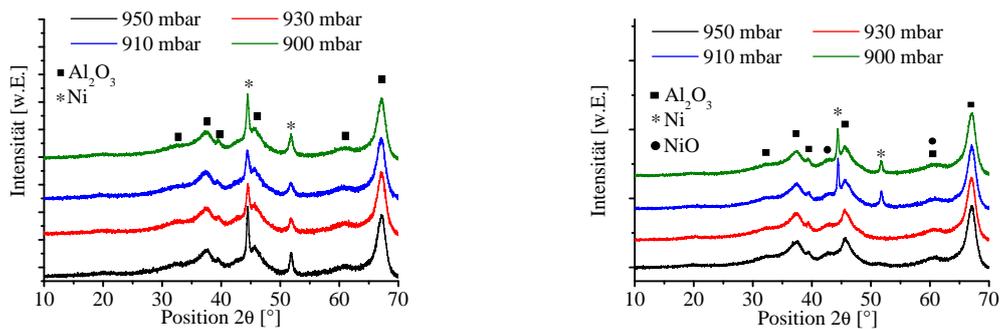
**Abbildung 4.54:** TEM-Aufnahmen der mit Ni(cp)<sub>2</sub> beschichteten MCM-41-Probe bei 900 mbar (links) und 700 mbar(rechts)

Die Metallpartikelgröße wurde für die beschichteten MCM-41-Materialien ebenfalls mit Hilfe der Elektronenmikroskopie bestimmt. Die Nickelpartikel auf der Oberfläche des Aluminiumoxides können auf diese Weise nicht bestimmt werden, da der Materialkontrast beider Verbindungen sehr ähnlich ist und die Partikel demzufolge nur schwer oder gar nicht zu erkennen sind. Zwei TEM-Aufnahmen der mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41 sind in Abbildung 4.54 dargestellt. Bei einem Druck von 900 mbar ist eindeutig zu erkennen, dass sich relativ große Partikel von bis zu 28 nm auf der Oberfläche befinden, sowie sehr kleine Nickelpartikel mit Größen von 3 nm. Die Beschichtung bei diesem Druck führt demzufolge zu einer relativ inhomogenen Partikelgrößenverteilung. Das rechte Bild in Abbildung 4.54 zeigt eine TEM-Aufnahme der bei 700 mbar beschichteten Probe. Bei den Aufnahmen dieses Katalysators liegen die Metallpartikelgrößen zwischen 5 und 8 nm. Die Größenverteilung ist sehr homogen. Es konnten nur wenige Nickelpartikel mit Durchmessern über 10 nm und keine größer als 15 nm gefunden werden. Die TEM-Aufnahmen der mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) bei 900 und 500 mbar sind ebenfalls dargestellt (siehe Abbildung 4.55). Bei 900 mbar Beschichtungsdruck variieren die Metallpartikelgrößen zwischen drei und 16 nm. Die Partikelgrößenverteilung der bei 500 mbar beschichteten Probe ist sehr eng. Die bestimmten Nickelpartikel besitzen Durchmesser zwischen 2-3,5 nm.

Demzufolge führen geringe Drücke während der Beschichtung zu wesentlich homogeneren Größenverteilungen der aufgedampften Metallpartikel. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine kleine Metallpartikelgröße zu einer höheren zugänglichen Metalloberfläche führt. Bei niedrigem Druck wird ein höherer Metallgehalt auf der Trägeroberfläche erzeugt, ebenso wie die kleinsten Metallpartikelgrößen. Betrachtet man beide Ergebnisse zusammen, kann man davon ausgehen, dass eine Druckverringerung zu einem Anstieg der zugänglichen Metalloberfläche führt. Dies ist vor allem für die Katalyse von Vorteil, da eine höhere Oberfläche zu einer höheren Aktivität führen kann, da die Anzahl aktiver Zentren gesteigert wird.



**Abbildung 4.55:** TEM-Aufnahmen der mit  $\text{Ni}(\text{hfa})_2$  beschichteten MCM-41-Probe bei 900 mbar (links) und 500 mbar (rechts)

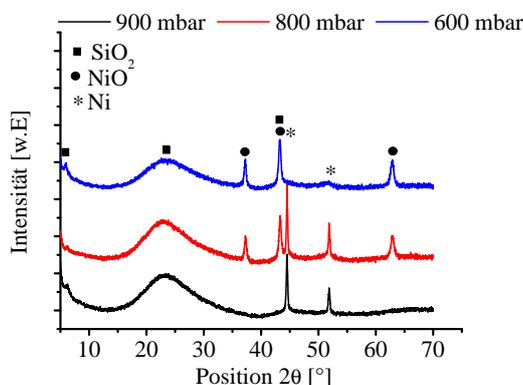


**Abbildung 4.56:** XRD-Aufnahmen des mit Biscyclopentadienylnickel (links) bzw. Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)(rechts) beschichteten sauren Aluminiumoxids

Die Art der erzeugten Metallspezies ist ebenfalls von Interesse. Die Metallpartikel können durch Reduktion und Oxidationsschritte in die gewünschte Oxidationsstufe überführt werden. Wird aber bereits die in der Katalyse aktive Spezies abgeschieden, kann auf entsprechende

Schritte verzichtet werden. In Abbildung 4.56 sind die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der mittels Nickelcyclopentadienylnickel und Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) erzeugten Materialien gezeigt. In der linken Graphik sind die XRD-Aufnahmen der mit Nickelocen beschichteten saueren Aluminiumoxide dargestellt. Neben den Reflexen, welche für das Aluminiumoxid erhalten werden, sind die Reflexe des Nickels gut erkennbar. Die beiden charakteristischen Reflexe für Nickel befinden sich bei Positionen von  $2\theta = 44,0^\circ$  und  $51,3^\circ$ . Die Intensitäten der Reflexe nehmen mit sinkendem Druck ab, die Halbwertsbreite der Reflexe nimmt zu. Bei der Beschichtung mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) wird Nickel auf der Oberfläche aufgebracht, allerdings werden ebenfalls Reflexe für Nickeloxid detektiert. Der für NiO charakteristische Reflex bei einer Positionen von  $2\theta = 63,0^\circ$  ist nicht intensiv und verfügt über eine große Halbwertsbreite. Mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung werden NiO-Partikelgrößen von unter 2 nm berechnet.

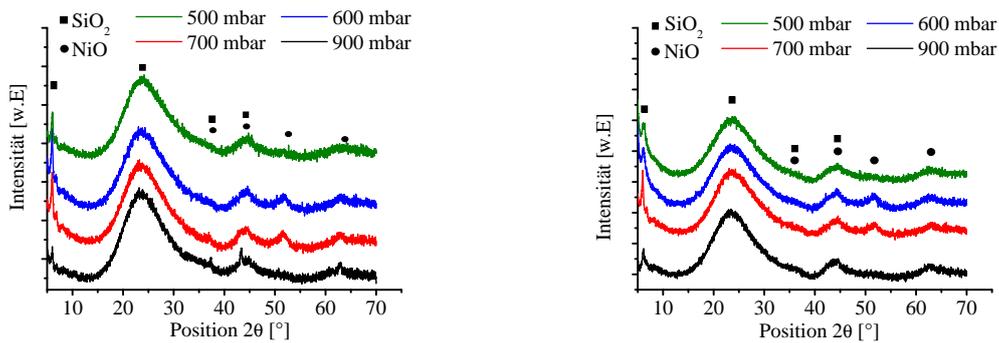
Die Beschichtung des MCM-41 mit Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) führt zu vergleichsweise sehr hohen Nickel- bzw. Nickeloxidpartikeldurchmessern. Die Reflexe in den XRD-Aufnahmen sind sehr scharf und intensiv (siehe Abbildung 4.57). Bei der Beschichtung wird sowohl die metallische als auch die oxidische Spezies gebildet. Die Beschichtung bei 900 mbar resultiert ausschließlich in Nickelpartikeln. Die Beschichtung bei einem Druck von 600 mbar führt zu der Bildung von NiO auf der MCM-Oberfläche. Bei sonst gleichbleibenden Bedingungen wird bei einem Beschichtungsdruck von 700 mbar sowohl Nickel als auch Nickeloxid gebildet. Werden die Katalysatoren im Anschluss an die Beschichtung im Luftstrom kalziniert, liegen ausschließlich Nickeloxidpartikel auf der Oberfläche vor. Die Partikelgröße verändert sich zum unkalzinierten Material nur marginal um  $\pm 1$  nm.



**Abbildung 4.57:** XRD-Aufnahmen des mit Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) beschichteten MCM-41

Im Vergleich zu dem mit Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) beschichteten Material werden bei den Gasphasenabscheidungen der anderen Precursoren nur sehr kleine Partikel auf dem MCM-41 erzeugt. In den Röntgendiffraktogrammen zeigt sich dies vor allem in der wesentlich geringeren Intensität der NiO-Reflexe. Die in allen XRD-Aufnahmen detektierten Reflexe bei  $2\theta = 37,0^\circ$ ;  $44,3^\circ$ ,  $51,1^\circ$  und  $63,4^\circ$  lassen den Rückschluss zu, dass bei

der Beschichtung mit beiden Precursoren Nickeloxid auf der MCM-Oberfläche abgeschieden wird. Weitere Reflexe, welche eine Anwesenheit von metallischen Nickelpartikeln bedeuten würden, konnten nicht gefunden werden. Bei der Beschichtung mit Biscyclopentadienylnickel oder Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) ist die Abhängigkeit der NiO-Partikelgröße von dem Beschichtungsdruck deutlich ausmachbar, allerdings ist diese Abhängigkeit anhand der Röntgendiffraktogramme ob der schon sehr breiten und wenig intensiven Reflexe nicht gut erkennbar. Erst die genaue Bestimmung der Halbwertsbreiten gibt ein deutlicheres Bild der Korrelation zwischen Druck und Metallpartikelgröße.



**Abbildung 4.58:** XRD-Aufnahmen des mit Biscyclopentadienylnickel (links) und Nickel-bis-(hexafluoroacetylacetonat)(rechts) beschichteten MCM-41

Die Untersuchungen zur Fluidisierungsgeschwindigkeit zeigten, dass die MCM-41-Partikel nicht homogen mit Nickel beschichtet werden. Es zeigt sich, dass bei einer hohen Fluidisierungsgeschwindigkeit der Anteil der beschichteten MCM-Partikel steigt. Da der Druck ebenfalls Auswirkungen auf die Ausbildung der Wirbelschicht hat, ist zu vermuten, dass die Beschichtungsverteilung druckabhängig ist.

Die Aluminiumoxidpartikel hingegen lassen sich sehr gut fluidisieren und es wird eine homogene Beschichtung aufgetragen. Die Bestimmung des mit Nickel beschichteten MCM-Anteils erfolgt mit Hilfe von lichtmikroskopischen Aufnahmen, in der Annahme, dass nicht beschichtete Partikel weiß sind und Nickel enthaltende Partikel eine braune bzw. graue Färbung besitzen. Die Anteile der MCM-41-Partikel, auf denen Nickelpartikel abgeschieden wurden, sind in Tabelle 4.13 aufgeführt. Die Verringerung des bei der Gasphasenabscheidung vorherrschenden Druckes führt zu einer Steigerung des beschichteten Partikelanteils. Bei einem Druck von 500 mbar wird sowohl bei der Beschichtung mit dem Precursor Biscyclopentadienyl sowie Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) ein Anteil von ca. 42% der MCM-41-Partikel beschichtet. Auch die Senkung des Druckes bis zu einem Punkt, an dem der Austrag an Partikeln aus der Wirbelschicht relativ hoch ist, führt zu einer inhomogenen Nickelabscheidung. Wird der Beschichtungsdruck erhöht, sinkt der Anteil an beschichteten MCM-41-Partikeln. Bei dem Einsatz von Nickelocen wird bei einem Druck von 900 mbar nur auf 18,8% der Partikeln Nickel abgeschieden. Bei diesem Druck und der Verwendung von

Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) bleiben 66,5% der Partikel unbeschichtet. Deutlich zu erkennen ist eine Korrelation zwischen Druck und Anteil der beschichteten Partikel. Je höher der Druck, desto größer ist der Anteil des unbeschichteten Material. Sinkt der Druck, steigt der Anteil an beschichtetem Material. Demzufolge ist bei schlecht fluidisierbaren Materialien, wie der MCM-41, ein niedriger Druck bei der Gasphasenabscheidung notwendig. Bei niedrigen Drücken steigt die Metallbeladung, die Metallpartikelgröße sinkt und der Anteil an beschichteten Partikeln steigt. Bei den eingesetzten Aluminiumoxiden, welche sich gut fluidisieren lassen, werden bei allen untersuchten Drücken homogene Beschichtungen der Partikel erreicht und vergleichbare Nickelpartikelgrößen erzeugt. Der Nickelgehalt steigt allerdings auch hier mit sinkendem Druck an. Demzufolge hat der Druck offensichtlich nicht nur Einfluss auf die Wirbelschicht, sondern auch auf den Transport der gasförmigen Precursoren auf die Trägeroberfläche.

**Tabelle 4.13:** Untersuchungen zur Homogenität der mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) und Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41 in Abhängigkeit des Druckes

Precursor	Druck mbar	Anteil beschichteter MCM-Partikel %
Biscyclopentadienylnickel	900	18,8
Biscyclopentadienylnickel	700	27,7
Biscyclopentadienylnickel	600	34,9
Biscyclopentadienylnickel	500	42,8
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	900	33,5
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	700	35,4
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	600	28,5
Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)	500	41,6

Die Textur der beschichteten Materialien wurden im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien bestimmt. Bereits bei der Untersuchung der Einflussfaktoren Fluidisierungsgeschwindigkeit und Verdampfungstemperatur zeigt sich, dass die chemische Gasphasenabscheidung keinen Einfluss auf die textuellen Eigenschaften der einzelnen Materialien besitzt. In Tabelle 4.14 sind die Texturdaten der bei 900 mbar beschichteten Materialien gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Beschichtung unabhängig vom eingesetzten Trägermaterial und vom verwendeten Precursor zu keiner Veränderung der Oberfläche, Porenvolumina oder Porengrößen führt. Die MCM-Oberfläche beträgt ca. 850 m<sup>2</sup>/g, die maximal erzeugte Nickeloberfläche bei einer Beladung mit 5 wt% Nickel beträgt ca. 33 m<sup>2</sup>. Das heißt bei einer Monolagenbedeckung und einem Platzbedarf von 0,0649 nm<sup>2</sup> pro Nickelatom wird weniger als 4% der

Trägeroberfläche bedeckt. Die erzeugten Metallpartikel besitzen Durchmesser von wenigen Nanometern, die Poren des MCM-41 haben Durchmesser von unter 4 nm. Die Nickelpartikel sind demnach in den meisten Fällen zu groß um in den Poren lokalisiert zu sein. Demzufolge wird wahrscheinlich ein geringer Anteil der Poren verschlossen, was zu keinem nennenswerten Verlust an Porenvolumen führt. Außerdem kommt hinzu, dass durch die hier durchgeführte Gasphasenabscheidung keine Nickelmonolage erzeugt wird, sondern Nickelcluster, welche aus mehreren Atomlagen bestehen. Daher wird die Fläche, welche durch die Abscheidung des Metalls bedeckt wird, wesentlich geringer sein. Daher ist die geringe Beeinflussung der Oberfläche durch die Nickelbeschichtung vollkommen plausibel.

**Tabelle 4.14:** Textur der bei einem Druck von 900 mbar beschichteten Trägermaterialien

Träger- material	Precursor	BET- Oberfläche m <sup>2</sup> /g	Poren- volumen cm <sup>3</sup> /g	Poren- durchmesser nm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> neutral	Ni(cp) <sub>2</sub>	131	0,19	8,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> schwach sauer	Ni(cp) <sub>2</sub>	134	0,20	8,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sauer	Ni(cp) <sub>2</sub>	122	0,20	9,0
MCM-41	Ni(cp) <sub>2</sub>	874	0,69	3,8
MCM-41	Ni(hfa) <sub>2</sub>	840	0,66	3,9
MCM-41	Ni(thmd) <sub>2</sub>	852	0,61	3,8

### 4.3.5 Einfluss der Wasserstoffzugabe

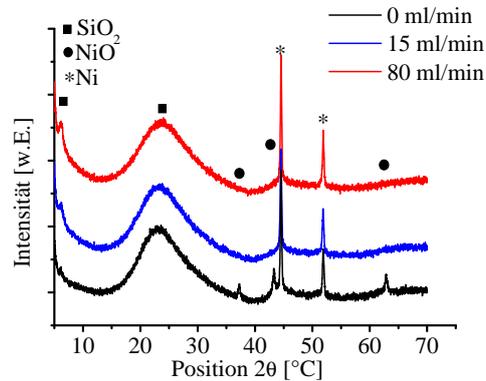
In der Literatur wird der Einfluss von Wasserstoff bei der MOCVD diskutiert. Es wird angenommen, dass der Wasserstoff in der Atmosphäre dazu führt, dass die Liganden hydriert werden und so bessere Abgangsgruppen bilden. Beispielsweise werden die Cyclopentadienyl-liganden protoniert und als Cyclopentadien abgespalten [130]. Inwiefern die Wasserstoffzugabe einen Einfluss bei der hier angewendeten Gasphasenabscheidung hat, wurde anhand von zwei Versuchsreihen untersucht. Dabei wurden MCM-41-Partikel mit Biscyclopentadienylnickel und Nickel-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) beschichtet und Wasserstoff unterhalb der Wirbelschicht eingespeist. Es wurde ohne Wasserstoffzugabe beschichtet sowie mit einem Wasserstofffluss von 15 ml/min und 80 ml/min. In Tabelle 4.15 sind die Texturdaten der Katalysatoren aufgeführt. Die Gasphasenabscheidung zur Synthese von Nickelpartikeln auf dem MCM-41 hat aus den schon in Kapitel 4.3.4 beschriebenen Gründen keinen Einfluss auf die Textur. Das MCM-Material ist auch unter Wasserstoffatmosphäre bei den Beschichtungstemperaturen stabil und zersetzt sich nicht. Daher besitzt das Material auch nach der Beschichtung Oberflächen von ca. 850 m<sup>2</sup>/g und Porenweiten zwischen 3,8-3,9 nm.

**Tabelle 4.15:** Textur der beschichteten MCM-41-Probe in Abhängigkeit des Wasserstoffdurchfluss und der eingesetzten Precursoren

H <sub>2</sub> -Fluss ml/min	Precursor	BET- Oberfläche m <sup>2</sup> /g	Poren- volumen cm <sup>3</sup> /g	Poren- durchmesser nm
0	Biscyclopentadienylnickel	853	0,69	3,8
15	Biscyclopentadienylnickel	852	0,72	3,9
80	Biscyclopentadienylnickel	868	0,71	3,8
0	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptamedionat)	852	0,61	3,8
15	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptamedionat)	825	0,67	3,7
80	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl- 3,5-heptamedionat)	841	0,68	3,8

Bei der Beschichtung mit beiden Precursoren werden Nickelpartikel auf der Oberfläche abgeschieden. Die Röntgendiffraktogramme zeigen erwartungsgemäß ausschließlich Reflexe für metallisches Nickel und die silikatische Struktur des MCM-41 bei den in wasserstoffhaltiger Atmosphäre beschichteten Katalysatoren. Bei der Beschichtung im Heliumstrom wird Nickel sowie geringe Mengen Nickeloxid auf der MCM-41-Oberfläche abgeschieden (siehe

Abbildung 4.59). Die Metallgehalte nehmen mit zunehmendem Wasserstoffstrom zu. Bei der



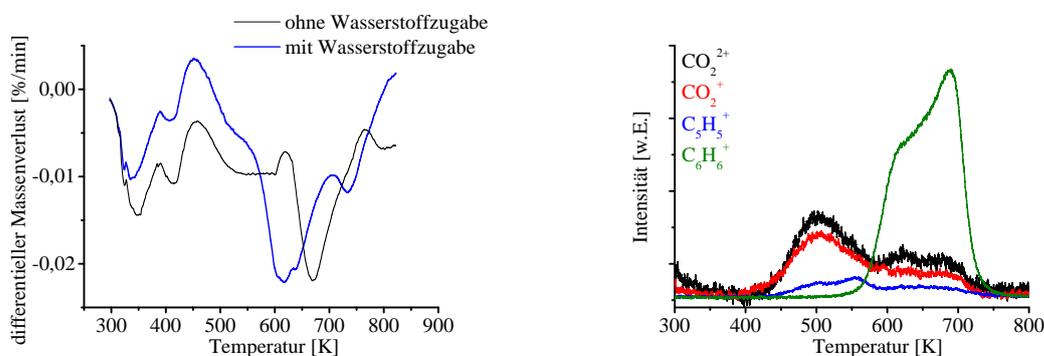
**Abbildung 4.59:** XRD-Aufnahmen der mit  $\text{Ni}(\text{thmd})_2$  beschichteten MCM-41 in Abhängigkeit des Wasserstoffdurchflusses

Beschichtung mit Nickelocen werden bei 3,8 wt% Nickel ohne Wasserstoffdurchfluss auf der Oberfläche fixiert. 4,3 wt% beträgt der Wert bei einem Durchfluss von 80 ml/min Wasserstoff. Es kommt ebenfalls bei der Gasphasenabscheidung von Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) zu einer Steigerung des Metallgehalts bei der Zuführung von Wasserstoff. Die Durchmesser der Nickelpartikel werden mit zunehmendem Wasserstoffgehalt während der Beschichtung größer. Die Erhöhung beträgt ca. 10 nm. Die aus der Beschichtung mit Biscyclopentadienyl resultierenden Partikelgrößen sind deutlich geringer als die der Abscheidung mit Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat).

**Tabelle 4.16:** Nickelgehalt und Ni-Partikelgröße der beschichteten MCM-41 in Abhängigkeit des Wasserstoffdurchflusses

H <sub>2</sub> -Fluss ml/min	Precursor	Ni-Partikelgröße nm	Nickelgehalt wt%
0	Biscyclopentadienylnickel	3	3,8
15	Biscyclopentadienylnickel	9	4,1
80	Biscyclopentadienylnickel	10	4,3
0	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptamedionat)	49	1,0
15	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptamedionat)	57	1,0
80	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl- 3,5-heptamedionat)	58	1,9

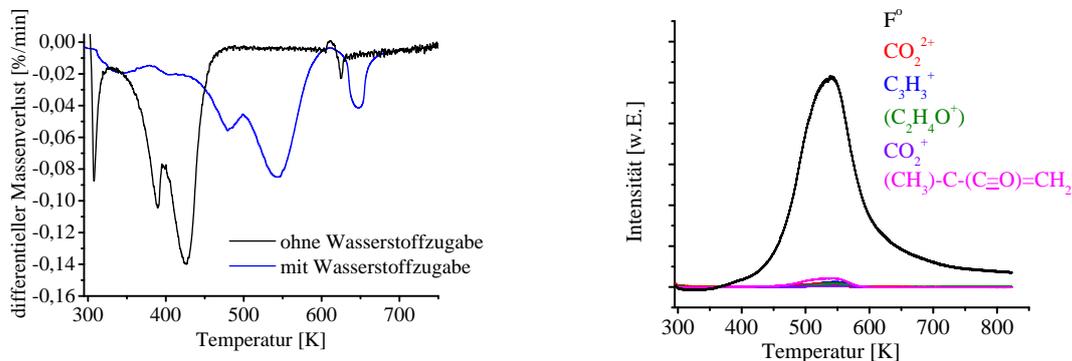
Bei der Beschichtung mit Nickelocen sind die Nickelpartikel im Durchschnitt 3 nm groß ohne Wasserstoffzugabe und 9 bzw. 10 nm bei Wasserstoffzugabe. Die Partikel, die bei der Beschichtung in reduzierender Atmosphäre mit dem Precursor Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) erzeugt werden, sind 57 bzw. 58 nm groß. Der Menge des durchströmenden Wasserstoffflusses hat keine Auswirkung auf die Partikelgröße. Bei einer Zunahme des Flusses erhöht sich die Partikelgröße marginal um 1 nm. In Tabelle 4.16 sind die Partikelgrößen und Nickelgehalte für die in Wasserstoffatmosphäre beschichteten MCM-41 aufgeführt. Die Zersetzung im Wasserstoffstrom wurde thermogravimetrisch untersucht. In Abbildung 4.60 ist der Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur bei Wasserstoffzugabe und ohne Wasserstoff dargestellt. Es zeigt sich, dass wie von Vahlas et al. [130] beschrieben der Wasserstoffstrom dazu führt, dass der Ligand bereits bei niedrigeren Temperaturen entfernt bzw. zersetzt wird. Die aufgenommenen Massenspektren geben Aufschluss darüber, welche Spezies von der Oberfläche des MCM-41 desorbiert werden. Ohne Wasserstoffzugabe ist der Hauptbestandteil des Abgasstromes  $\text{CO}_x$ . In Abbildung 4.60 ist zu erkennen, dass im tieferen Temperaturbereich bis 423 K die reduzierende Atmosphäre zu keinen Unterschieden in die Zersetzung führt. Es wird ein Teil des Cyclopentadienyl zersetzt und als  $\text{CO}_x$  desorbiert. Bei höheren Temperaturen ist eine Veränderung deutlich zu erkennen. Der Peak, welche dem Hauptmasseverlust zugeordnet wird, ist um ca. 60 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Im Massenspektrum wird allerdings kaum  $\text{C}_5$ -Spezies erhalten. Der Cyclopentadienylligand wird nicht als ganzes abgespalten und hydriert, sondern es bildet sich ein  $\text{C}_6$ -Ring. In wasserstoffreicher Atmosphäre können aus  $\text{C}_5$ -Ringen  $\text{C}_6$ -Ringe gebildet werden, wenn sich  $\text{CH}_x$ -Spezies bei höheren Temperaturen im Reaktionsraum befinden [10].



**Abbildung 4.60:** Massenverlust (links) und Massenspektren der temperaturabhängigen Zersetzung von Bisnickelcyclopentadienylnickel

Der Einfluss der Wasserstoffzugabe bei der Zersetzung eines Acetylacetonatliganden ist in Abbildung 4.61 dargestellt. Am Beispiel des Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) zeigt sich, dass die Zugabe von Wasserdampf zu einer Erhöhung der Zersetzungstemperatur führt. Anders als bei der  $\beta$ -Ketonspezies führt hier die Wasserstoffzugabe wahrscheinlich nicht zu einer Hydrierung der Liganden und der damit verbundenen Bildung einer besseren Abgangsgruppe. Die Zersetzung erfolgt in zwei Stufen bei 493 und 543 K. Die dabei detektierten

Massenspektren zeigen einen hohen Anstieg der Intensität bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 19, welches dem Fluorradikal zugeordnet werden kann.



**Abbildung 4.61:** Massenverlust (links) und Massenspektren der Temperaturabhängigen Zersetzung von Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat)

Die Homogenität der Beschichtung in Abhängigkeit des Wasserstoffflusses wurde am Beispiel der mit Nickel-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) beschichteten Proben untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.17 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Durchfluss weniger MCM-41-Partikel mit Nickel beschichtet werden. Die Abnahme bei einem zusätzlichen Wasserstoffdurchfluss von 15 ml/min beträgt 6,6%. Das Beschichtungsergebnis ist mit über 70% beschichteter MCM-41-Partikel sehr gut. Bei einem Durchfluss von 80 ml/min sinkt der Anteil rapide auf 25,5%. Bei dieser Wasserstoffzugabe wird nur in etwa ein Viertel der Trägerpartikel mit Nickel beschichtet.

**Tabelle 4.17:** Anteil der beschichteten MCM-41-Partikel in Abhängigkeit des Wasserstoffdurchflusses

H <sub>2</sub> -Fluss ml/min	Precursor	Anteil beschichteter MCM-41-Partikel %
0	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)	78,4
15	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)	71,8
80	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat)	25,6

Die Beschichtung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre führt zu einer Steigerung des Nickelgehalts, welcher auf der MCM-41-Oberfläche fixiert wird. Allerdings vergrößert sich die durchschnittliche Partikelgröße um bis zu 10 nm und der Anteil der beschichteten MCM-41-Partikel sinkt rapide.

### 4.3.6 Vergleich zwischen einstufiger und zweistufiger CVD

Der zweistufige Ablauf der CVD separiert die Adsorption auf der Oberfläche von der Zersetzung des Precursors. Diese Trennung hat eine bessere Kontrolle der einzelnen Schritte zur Folge und resultiert in kleineren Partikelgrößen. MU et al. zeigten am Beispiel der Gasphasenabscheidung von Allylcyclopentadienylpalladium auf SiO<sub>2</sub>, dass die Partikelgröße der aufgetragenen Metallpartikel deutlich von dem Ablauf der CVD abhängen. Eine zweistufige CVD führt zu geringeren Partikeldurchmessern und zu wesentlich höheren Metalldispersionen [89]. Aus diesem Grund wurden Katalysatoren synthetisiert, bei denen der MCM-41 in einer einstufigen Gasphasenabscheidung beschichtet wurde. In Tabelle 4.18 sind die Texturparameter aufgeführt. Der Ablauf der Gasphasenabscheidung hat keinen Einfluss auf die Oberfläche der MCM-Materialien. Die spezifische Oberfläche variiert zwischen 844 bis 859 m<sup>2</sup>/g. Die Poren besitzen Durchmesser von 3,8-3,9 nm.

**Tabelle 4.18:** Textur der über ein- und zweistufige CVD beschichteten MCM-41-Materialien

Schritt- anzahl	Precursor	BET- Oberfläche m <sup>2</sup> /g	Poren- volumen cm <sup>3</sup> /g	Poren- durchmesser nm
1	Biscyclopentadienylnickel	853	0,72	3,9
2	Biscyclopentadienylnickel	844	0,62	3,9
1	Nickel-bis(hexafluoro acetylacetonat)	854	0,77	3,8
2	Nickel-bis(hexafluoro- acetylacetonat)	859	0,66	3,8
1	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptamedionat)	852	0,68	3,7
2	Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl- 3,5-heptamedionat)	841	0,67	3,8
1	Nickel-bis(acetylacetonat)	855	0,67	3,8
2	Nickel-bis(acetylacetonat)	847	0,64	3,9

Bei der einstufigen Gasphasenabscheidung wurden Precursor und MCM-41 vermengt und in dem Wirbelschichtbett fluidisiert. Daher entfällt der Transport der gasförmigen nickelorganischen Spezies von dem Sättiger zu dem MCM-41. Der Wegfall dieses Schrittes führt dazu, dass 100% des verdampften Precursors auf der Oberfläche des MCM-41 aufgebracht wird und sich dort zersetzt. Bei der zweistufigen CVD konnte bisher nur Nickelocen vollständig

auf dem Träger adsorbiert werden. In Abbildung 4.62 sind die Metallgehalte in Abhängigkeit des CVD-Ablaufes dargestellt. Bei den Precursoren Nickel-bis(acetylacetonat) und Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) ist der Unterschied besonders deutlich. Beide Precursoren lassen sich schlecht in die Gasphase überführen, daher sind die Ausbeuten bei einer zweistufigen Beschichtung geringer.

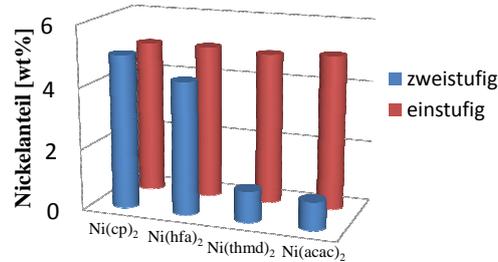


Abbildung 4.62: Nickelgehalt bei ein- und zweistufiger CVD

Die Erhöhung des abgeschiedenen Metallanteils auf dem Trägermaterial ist ein Vorteil der einstufigen Beschichtungsstrategie bei Precursoren, welche sich schlecht verdampfen lassen. Die mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) und Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM wurden näher untersucht. Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4.63 zeigen jeweils die ein- sowie zweistufig beschichteten Katalysatoren. Bei beiden Verfahren wurde Nickeloxid in Partikeln auf der silikatischen Oberfläche aufgebracht.

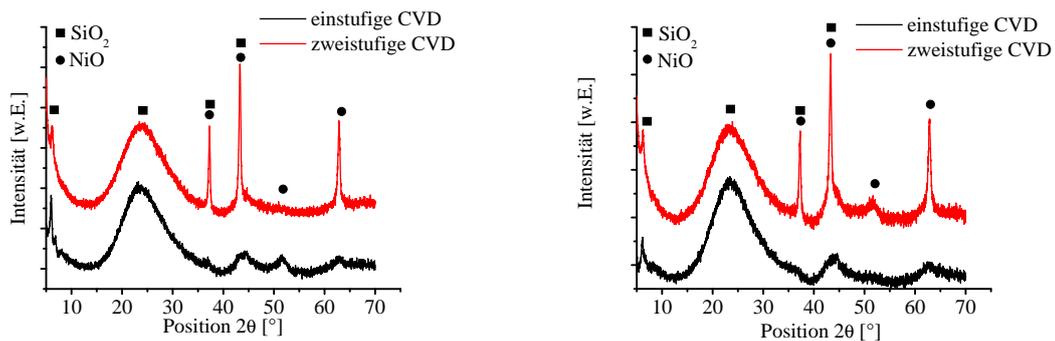
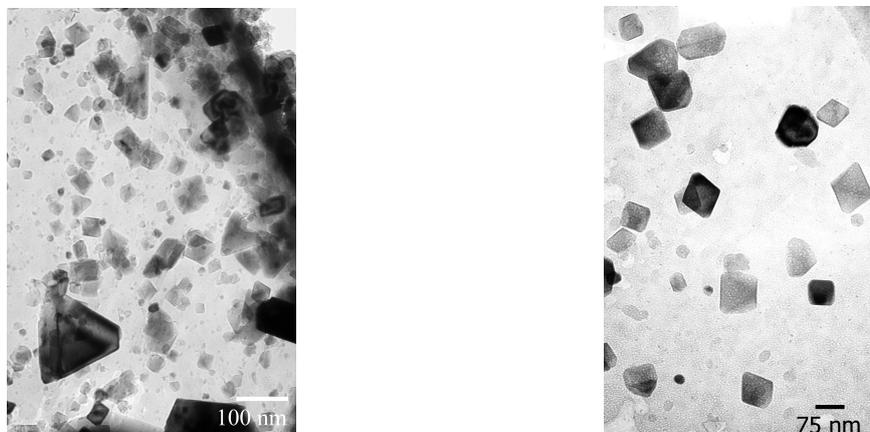


Abbildung 4.63: XRD-Aufnahmen der mittels ein- sowie zweistufiger CVD mit Ni(cp)<sub>2</sub> (links) und Ni(hfa)<sub>2</sub> (rechts) beschichteten MCM-41-Materialien

Bei beiden Precursoren ist deutlich anhand der Reflexintensität der Nickeloxidreflexe zu erkennen, dass die Durchmesser der NiO-Partikel bei einer einstufigen Abscheidung deutlich größer sind. Bei einer zweistufigen CVD variieren die Partikelgrößen bei einer Gasphasenabscheidung

zwischen 2-10 nm. Die mit Biscyclopentadienylnickel und Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) erzeugten NiO-Partikel haben bei einer einstufigen CVD mittlere Durchmesser von 20-21 nm. Die Partikel der mit den anderen Precursoren erhaltenen Metallpartikel besitzen Größen von 25-26 nm.



**Abbildung 4.64:** TEM-Aufnahmen des mit  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  (links) und  $\text{Ni}(\text{hfa})_2$  (rechts) beschichteten MCM-41

Bei einer einstufigen CVD bilden sich große Cluster aus, die im Durchschnitt um mehr als 100% größer sind, als die durch einen zweistufigen Beschichtungsablauf erhaltenen Partikel. Die TEM-Aufnahmen der einstufig beschichteten MCM-41-Probe zeigt ein noch deutlicheres Bild. Es werden Nickelcluster von bis zu 120 nm Größe gebildet. Bei einer durchschnittlichen Größe der Partikel von 25 bzw. 20 nm lässt dies vermuten, dass neben den relativ großen Partiken ebenso eine Vielzahl von sehr kleinen Metallpartikeln auf der Oberfläche des Silikates aufgebracht werden. Die Ausbildung dieser Cluster hat eine Abnahme der Dispersion zur Folge. Bei vergleichbaren Nickelgehalten ist die zugängliche Oberfläche der mittels zweistufiger CVD präparierten Katalysatoren deutlich höher. Die niedrige Dispersion kann zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität führen, da die Anzahl der zugänglichen aktiven Zentren abnimmt.

## 4.4 Thermodynamik der Ethen zu Propen-Umsetzung

Die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen läuft über drei Zwischenschritte ab. Da es sich dabei um drei Gleichgewichtsreaktionen handelt, ist die Betrachtung der Thermodynamik jedes Teilschrittes wichtig. Für die Wahl der optimalen Versuchsbedingungen ist eine eingehende thermodynamische Untersuchung vorteilhaft. Der Reaktionsweg, welcher für die folgenden Berechnungen verwendet wird, ist in Abbildung 4.65 mit allen Zwischenschritten dargestellt. In dieser Abbildung sind die weiterhin verwendeten Bezeichnung für die einzelnen Gleichgewichtskonstanten aufgeführt.

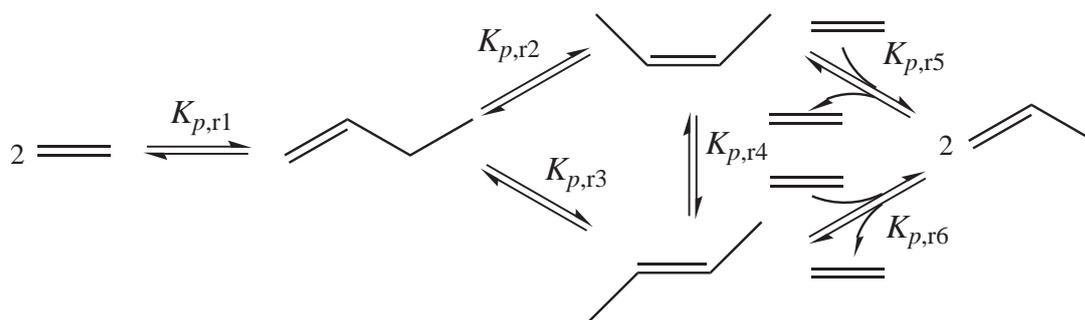


Abbildung 4.65: Reaktionsweg von Ethen zu Propen

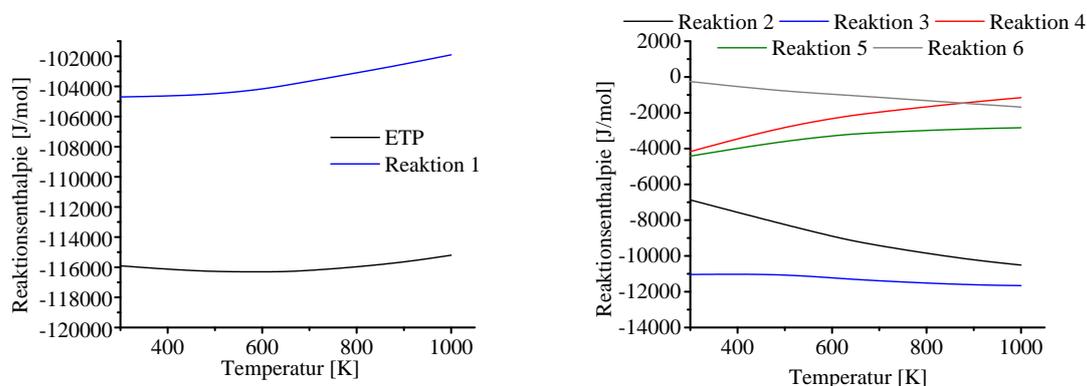
### 4.4.1 Enthalpien

Die Enthalpie ist eine thermodynamische Zustandsgröße und bezeichnet die abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge einer Reaktion. Die Berechnung der Enthalpien für die Gesamt- und die Teilreaktionen basiert auf den Wärmekapazitäten<sup>1</sup>. Die Wärmekapazitäten für die an der Reaktion beteiligten Stoffe wurden mittels der FROST-KALKWARF-THODOS Dampfdruck-Gleichung (A.1) berechnet und sind im Anhang für ausgesuchte Temperaturen in Tabelle A.15 dargestellt. Aus den berechneten Wärmekapazitäten und den Standardbildungsenthalpien kann über das KIRCHOFF'SCHE Gesetz (A.2) die Enthalpien für die Teilreaktionen berechnet werden. Für die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen (ETP-Reaktion) lautet das KIRCHOFF'SCHE Gesetz folgendermaßen:

$$\Delta_r H_{\text{ETP}} = 2\Delta_b H_{\text{P}}^{\circ} - 3\Delta_b H_{\text{E}}^{\circ} + \int_{T^0}^T 2c_{p,\text{P}} - 3c_{p,\text{E}}dT \quad (4.6)$$

<sup>1</sup> Gültigkeit des idealen Gasgesetzes vorausgesetzt.

In der folgenden Abbildung (4.66) ist der Verlauf der Reaktionsenthalpien für die direkte Reaktion (ETP) und Reaktionen 1-6 von Standardtemperatur bis 1000 K aufgetragen.



**Abbildung 4.66:** Reaktionsenthalpien der Reaktionen ETP und 1 (Dimerisierung) (links), sowie 2, 3, 4 (Isomerisierungsreaktionen), 5 und 6 (Metathesereaktionen) (rechts) bei steigender Temperatur

Die berechneten Werte sind für ausgesuchte Temperaturen in Tabelle A.16 im Anhang aufgeführt. Die berechneten Enthalpien sind für alle Reaktionen im betrachteten Temperaturbereich negativ. Das bedeutet, dass alle Reaktionen, einschließlich der Gesamtreaktion exotherm sind. Dabei sind die ETP- und die Dimerisierung wesentlich exothermer als die übrigen Reaktionen. Bei der direkten Umsetzung von Ethen zu Propen wird mit bis zu  $1,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  die meiste Energie frei. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, gibt es ein Maximum an frei werdender Energie. Dieses liegt in einem Temperaturbereich zwischen 475 und 675 K. Die Dimerisierung ist ebenfalls stark exotherm. Da die übrigen Reaktionen vergleichsweise geringe Enthalpiewerte besitzen, ist die Enthalpie der Gesamtreaktion stark von der Dimerisierung abhängig. Die Dimerisierung ist demnach der energetisch wichtigste Schritt bei der ETP-Reaktion. Bei den Butenisomerisierungsreaktionen (2, 3 und 4) beträgt die Reaktionsenthalpie zwischen  $-1,2 \cdot 10^3$  und  $-1,2 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Reaktionsenthalpie der Isomerisierung zwischen 1-Buten und *trans* 2-Buten ist nahezu unabhängig von der Temperatur und liegt zwischen  $-1,1 \cdot 10^4$  und  $-1,2 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Enthalpien der Isomerisierungsreaktion zwischen 1-Buten und *cis* 2-Buten sind stärker von der Temperatur abhängig und sinken bei steigender Temperatur. Da die Isomerisierung von *cis* zu *trans* 2-Buten energetisch der Differenz der Reaktionen 2 und 3 entspricht, verringert sich ihre Reaktionsenthalpie entsprechend bei steigender Temperatur und liegt zwischen  $-4,2$  (298,15 K) und  $-1,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  (1000 K).

Die Reaktionsenthalpie der Metathesereaktionen 5 und 6 liegt zwischen  $-2,5$  und  $-4,4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bei Standardtemperatur ist die Reaktion von *trans* 2-Buten zu Propen die am wenigsten exotherme Teilreaktion. Die Reaktion von *cis* 2-Buten und Ethen zu Propen setzt bei 298,15 K  $4,4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  frei. Bei steigender Temperatur verringern sich die energetischen

Unterschiede.

## 4.4.2 Entropien

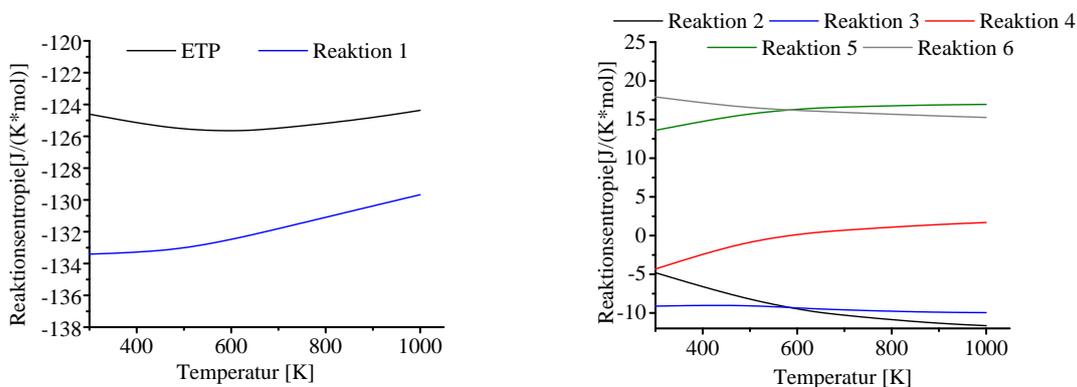
Die Entropie ist eine thermodynamische Größe mit welcher Wärmeübertragungen und irreversible Vorgänge in thermodynamischen Prozessen dargestellt werden können. Die Änderung der Entropie lässt sich über die Gleichung 4.7 berechnen.

$$\Delta_r S(T) = \Delta_r S^0 + \int_{T^0}^T \frac{\Delta_r c_p(T)}{T} dT \quad (4.7)$$

Für die ETP-Reaktion wird die Entropie über die Gleichung 4.8 berechnet.

$$\Delta_r S_{\text{ETP}} = 2S_{\text{P}}^0 - 3S_{\text{E}}^0 + \int_{T^0}^T \frac{2c_{p,\text{P}} - 3c_{p,\text{E}}}{T} dT \quad (4.8)$$

Die Änderung der Entropien in Abhängigkeit von der Temperatur ist für alle Reaktionen in Abbildung 4.67 dargestellt. Die berechneten Werte sind für ausgewählte Temperaturen im Anhang aufgeführt (A.17).



**Abbildung 4.67:** Reaktionsentropien der Reaktionen ETP und 1 (links), sowie 2-6 (rechts) bei steigender Temperatur

Die Entropie für die Gesamtreaktion ist negativ. Sie liegt bei bis zu  $-125 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Das bedeutet, dass die ETP-Reaktion im Hinblick auf die Entropie ungünstig ist. Dies lässt sich erklären, indem die Enthalpie als Unordnung des Systems betrachtet wird. Ein Reaktionssystem strebt immer nach Chaos und einer möglichst ungeordneten Anordnung. Bei der Gesamtreaktion verringert sich die Stoffmenge von 3 Mol Ethen zu 2 Mol Propen. Dies ist eine deutliche Ordnung des Reaktionssystem und weist daher eine negative Enthalpie auf. Auch bei den Reaktionsenthalpien zeigt sich eine Abhängigkeit der Gesamtreaktion von der

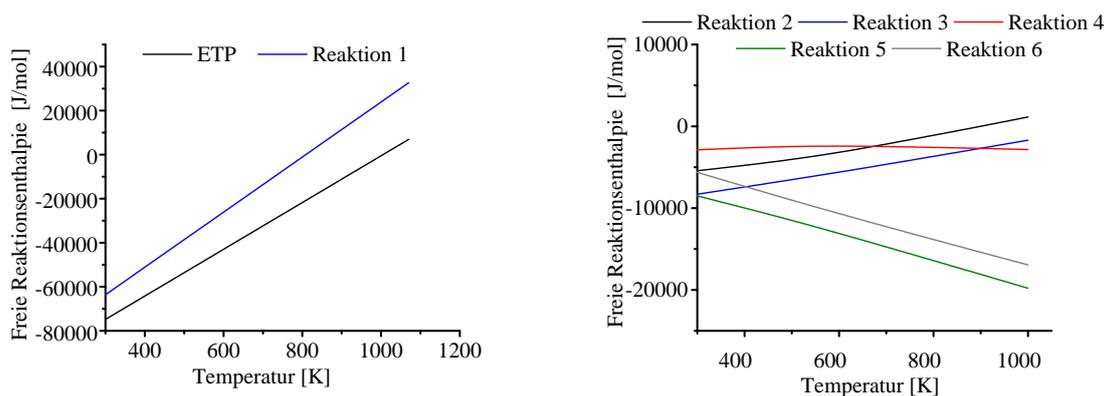
Dimerisierungsreaktion. Die Enthalpie der ersten Reaktion liegt zwischen  $-133 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei Standardtemperatur und  $-130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei 1000 K. Auch hier lässt sich der negative Wert mit der Ordnung des Systems gut verdeutlichen. Die molare Stoffmenge halbiert sich bei dieser Reaktion von 2 Mol Ethen zu einem Mol Buten. Die Isomerisierungsreaktionen zeigen erwartungsgemäß keine großen Enthalpieänderungen. Die molare Stoffmenge ändert sich nicht, sondern nur die Anordnung der Methylgruppen bzw. die Lage der Doppelbindung. Die Metathese-Reaktionen 5 und 6 sind entropiebegünstigt. Die Entropie der Metathese mit *cis* 2-Buten (5) steigt bei steigender Temperatur von ca. 14 auf ca. 17  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  während die mit *trans* 2-Buten von ca. 18 auf ca. 15  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  sinkt. Die Entropie der Reaktion 4 entspricht der Differenz der Entropien der Metathese-Reaktionen.

#### 4.4.3 Freie Reaktionsenthalpien

Die freie Reaktionsenthalpie, auch Gibbs'sche Enthalpie genannt, ist ein thermodynamisches Potential mit den natürlichen unabhängigen Variablen Temperatur, Druck und Stoffmenge. Der Einfluss der Entropie wird dabei von der Temperatur mitbestimmt. Ist  $\Delta G < 0$  handelt es sich um eine exergone Reaktion, bei Werten über Null wird von endergonen Reaktionen gesprochen. Die Freien Reaktionsenthalpien werden mittels Gleichung 4.9 berechnet.

$$\Delta_r G^o = \sum_J \nu_J \Delta_b G_J^o \quad (4.9)$$

Der Verlauf der Freien Enthalpie aller Reaktionen ist in der Abbildung 4.68 dargestellt. Die berechneten Werte sind in Anhang in Tabelle A.18 aufgeführt.



**Abbildung 4.68:** Freie Reaktionsenthalpie der Reaktionen ETP und 1 (links), sowie 2 bis 6 (rechts) bei steigender Temperatur

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen eindeutig, dass alle Teilreaktionen im gewählten Temperaturbereich freiwillig ablaufen. Ausnahme ist die Dimerisierungsreaktion, welche ab

einer Temperatur von 787 K zu positiven Werten der Freien Reaktionsenthalpie führt. Für die ETP-Reaktion bedeutet dieses Ergebnis, dass eine Steigerung über diese Temperatur nicht sinnvoll ist. Ab einer Temperatur von 927 K wird die ETP-Reaktion thermodynamisch ungünstig. An diesem Punkt hat die Kurve der Freien Enthalpie der ETP-Reaktion eine Nullstelle. Die freie Enthalpie der Reaktion 2 (Isomerisierung) erreicht ihre Nullstelle bei 900 K. Die freie Reaktionsenthalpie von Ethen zu Propen liegt in einem weiten Bereich von ca.  $-7,9 \cdot 10^4$  bis  $9,1 \cdot 10^3$  J mol<sup>-1</sup>. Beide Metathesereaktionen profitieren von steigenden Temperaturen, das heißt die Freie Enthalpie der Reaktionen sinkt. Metathesereaktion 5 beginnt bei  $-8,5 \cdot 10^3$  J mol<sup>-1</sup> und erreicht bei 1000 K  $-2,0 \cdot 10^4$  J mol<sup>-1</sup>. Die GIBBS-Funktion der Reaktion 6 (Metathese) verläuft annähernd parallel dazu von  $-5,6 \cdot 10^3$  bis  $-1,7 \cdot 10^4$  J mol<sup>-1</sup>.

Bei Betrachtung des Buten-Gleichgewichts fällt auf, dass die Reaktionen 2 und 3 mit steigender Temperatur ungünstiger werden. So beginnt die Freie Enthalpie bei  $-5,4 \cdot 10^3$  J·mol<sup>-1</sup> (2) bzw.  $-8,3 \cdot 10^3$  J·mol<sup>-1</sup> (3) und steigt auf  $1,1 \cdot 10^3$  bzw.  $-1,7 \cdot 10^3$  J·mol<sup>-1</sup>.

#### 4.4.4 Gleichgewichtskonstanten

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{p,rETP}$  der Gesamtreaktion wird auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes folgendermaßen beschrieben:

$$K_{p,rETP} = \frac{p_P^2}{p_E^3} \quad (4.10)$$

Die Gleichgewichtsreaktionen der Teilreaktionen 1 bis 6 sind in den folgenden Gleichungen 4.11 bis 4.16 aufgeführt. Reaktion 1, Dimerisierung von Ethen zu 1-Buten,  $2E \rightleftharpoons 1B$ :

$$K_{p,r1} = \frac{p_{1B}}{p_E^2} \quad (4.11)$$

Reaktion 2, Isomerisierung von 1-Buten zu *cis* 2-Buten,  $1B \rightleftharpoons cB$ :

$$K_{p,r2} = \frac{p_{cB}}{p_{1B}} \quad (4.12)$$

Reaktion 3, Isomerisierung von 1-Buten zu *trans* 2-Buten,  $1B \rightleftharpoons tB$ :

$$K_{p,r3} = \frac{p_{tB}}{p_{1B}} \quad (4.13)$$

Reaktion 4, Isomerisierung von *cis*-2-Buten zu *trans*-2-Buten, cB  $\rightleftharpoons$  tB:

$$K_{p,r4} = \frac{p_{tB}}{p_{cB}} \quad (4.14)$$

Reaktion 5, Metathese von *cis*-2-Buten und Ethen, cB + E  $\rightleftharpoons$  2P:

$$K_{p,r5} = \frac{p_P^2}{p_{cB} \cdot p_E} \quad (4.15)$$

Reaktion 6, Metathese von *trans*-2-Buten und Ethen, tB + E  $\rightleftharpoons$  2P:

$$K_{p,r6} = \frac{p_P^2}{p_{tB} \cdot p_E} \quad (4.16)$$

Die Gleichgewichtskonstanten stehen miteinander durch den Reaktionsweg im Zusammenhang. So hängt die Gleichgewichtskonstante  $K_{r4}$  von  $K_{r2}$  und  $K_{r3}$  ab.

$$K_{p,r4} = \frac{p_{tB}}{p_{cB}} = \frac{\frac{p_{tB}}{p_{1B}}}{\frac{p_{cB}}{p_{1B}}} = \frac{K_{p,r3}}{K_{p,r2}} \quad (4.17)$$

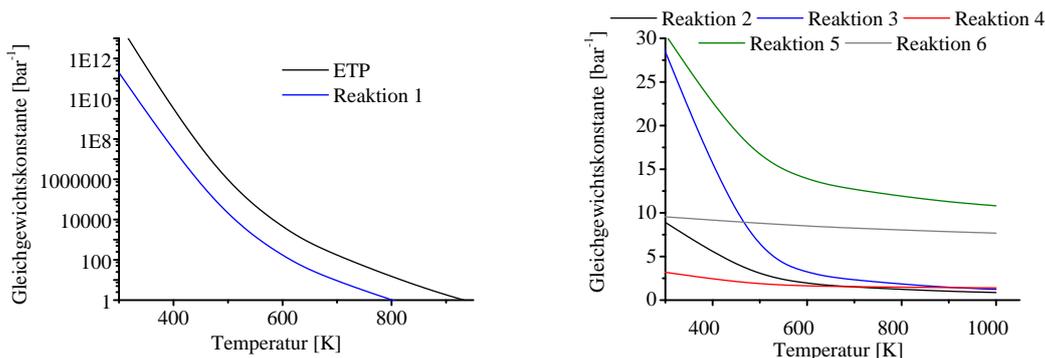
Analog kann  $K_{r4}$  durch  $K_{r5}$  und  $K_{r6}$  ausgedrückt werden. Es gilt:

$$K_{p,r4} = \frac{K_{p,r5}}{K_{p,r6}} \quad (4.18)$$

Die Konstante der Summenreaktion  $K_{p,rETP}$  lässt sich durch die Gleichgewichtskonstanten der Einzelreaktionen formulieren:

$$\begin{aligned} K_{p,rETP} &= K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r4} K_{p,r6} \quad \text{oder} \\ &= K_{p,r1} K_{p,r3} K_{p,r6} \quad \text{oder} \\ &= K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r5} \end{aligned} \quad (4.19)$$

In der Abbildung 4.69 ist der Verlauf aller Gleichgewichtskonstanten für die Teilreaktionen, sowie der Gesamtreaktion in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. In der Tabelle A.19 können Werte der Graphen bei bestimmten Temperaturen abgelesen werden.



**Abbildung 4.69:** Der Verlauf der Gleichgewichtskonstanten ETP und Dimerisierung (links), sowie der Reaktionen 2-6 (rechts) bei steigender Temperatur

In der Abbildung ist eine starke Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion zu erkennen. Mit steigender Temperatur sinkt die Gleichgewichtskonstante um vierzehn Zehnerpotenzen von  $6,4 \cdot 10^{13} \text{ bar}^{-1}$  bei Standardtemperatur auf  $0,3$  bei  $1000 \text{ K}$ . Ebenfalls deutlich zu erkennen ist die starke Abhängigkeit von der Dimerisierungsreaktion. Bei  $298,15 \text{ K}$  beträgt die Gleichgewichtskonstante  $2,3 \cdot 10^{11} \text{ bar}^{-1}$ . Eine Temperatursteigerung auf  $1000 \text{ K}$  führt zu einer Gleichgewichtskonstante von  $0,035 \text{ bar}^{-1}$ . Die Gleichgewichtskonstanten der Buten-Isomerisierung sinken ebenfalls bei steigender Temperatur, jedoch wesentlich geringer. Bei Isomerisierungsreaktion 2 beginnt die Gleichgewichtskonstante bei  $9$  und sinkt auf  $0,9 \text{ bar}^{-1}$  bei  $1000 \text{ K}$  ab. Die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierungsreaktion 3 sinkt von  $29$  auf  $1,2 \text{ bar}^{-1}$  ab. Auch die Gleichgewichtskonstanten der Metathese haben bei steigender Temperatur niedrigere Werte. So sinkt deren Wert von ca.  $31$  auf  $11 \text{ bar}^{-1}$  bei der Metathese von *cis* 2-Buten und Ethen und von  $10$  auf  $7,7 \text{ bar}^{-1}$  bei der Umsetzung von *trans* 2-Buten und Ethen. Der Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtskonstante ist hier am geringsten.

#### 4.4.5 Partialdrücke

Um die Bedeutung der Gleichgewichtskonstante für die einzelnen Reaktionen aufzuzeigen, kann der Partialdruck der einzelnen Reaktanden bei variabler Temperatur berechnet werden. Die Berechnungen werden für alle drei Reaktionsschritte sowie die Gesamtreaktion einzeln betrachtet.

##### 4.4.5.1 Dimerisierung

Die bisherigen Berechnungen zeigen, dass die Dimerisierung energetisch der wichtigste Schritt der ETP-Reaktion ist. Die Dampfdrücke 4.22 werden über das Massenwirkungsgesetz 4.20

und das DALTON'sche Gesetz mit Hilfe der vorher berechneten Gleichgewichtskonstanten berechnet.

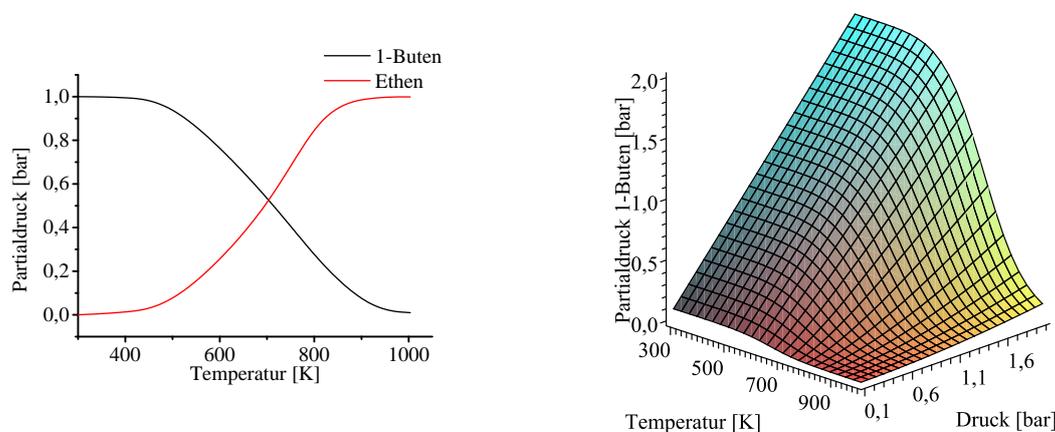
$$K_{p,r1} = \frac{p_{1B}}{p_E^2} \quad (4.20)$$

$$p_{\text{Ges}} = p_{1B} + p_E \quad (4.21)$$

$$p_{1B} = -\frac{1 - 2K_{p,r1}p_{\text{Ges}} - 1 + \sqrt{4K_{p,r1}p_{\text{Ges}} + 1}}{2K_{p,r1}} \quad (4.22)$$

$$p_E = p_{\text{Ges}} - p_{1B} \quad (4.23)$$

Für einen Gesamtdruck von einem bar ergibt sich der in Abbildung 4.70 dargestellte Verlauf der Partialdrücke von Ethen und 1-Buten. Wird der Gesamtdruck verändert, ergibt sich die in der rechten Abbildung (4.70) aufgeführte Verteilung beider Gase.



**Abbildung 4.70:** Partialdruck der beteiligten Reaktionspartner (links) und Partialdruck des Produkts 1-Buten bei der Reaktion 1 bei variabler Temperatur und variablem Gesamtdruck (rechts)

In einem Temperaturbereich bis 550 K überwiegt der Anteil von 1-Buten. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einem größeren Anteil an Ethen in dem Gasgemisch. Bei 750 K liegen beide Gase in vergleichbaren Anteilen vor. Bei Temperaturen von 1000 K liegt hauptsächlich Ethen mit Anteilen an 1-Buten von unter 0,1 bar vor. Wird der Gesamtdruck in diesem Reaktionssystem erhöht sich der Anteil an Ethen im Vergleich zum Normaldruck.

## 4.4.5.2 Isomerisierung

Die Partialdrücke der Butene werden analog wie bei der Dimerisierung über das Massenwirkungsgesetz und das DALTON'sche Gesetz bestimmt und sind in den Gleichungen 4.27 dargestellt.

$$K_{p,r2} = \frac{p_{cB}}{p_{1B}} \quad (4.24)$$

$$K_{p,r4} = \frac{p_{tB}}{p_{cB}} \quad (4.25)$$

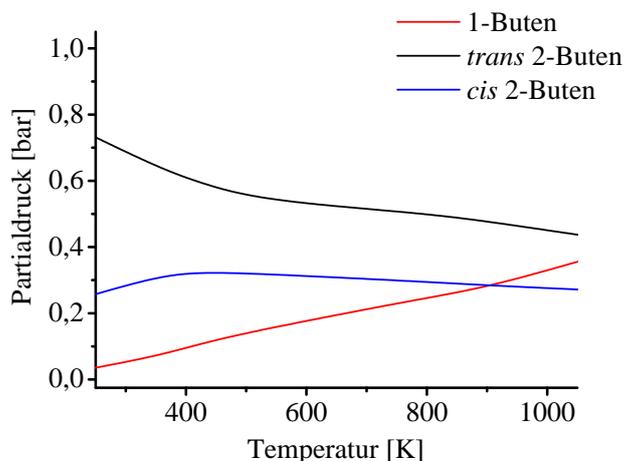
$$p_{\text{Ges}} = p_{1B} + p_{cB} + p_{tB} \quad (4.26)$$

lässt sich für die Partialdrücke explizit formulieren:

$$p_{cB} = \frac{p_{\text{Ges}} K_{p,r2}}{K_{p,r2} + K_{p,r2} K_{p,r4} + 1} \quad (4.27)$$

$$p_{tB} = \frac{p_{\text{Ges}} K_{p,r2} K_{p,r4}}{K_{p,r2} K_{p,r4} + K_{p,r2} + 1} \quad (4.28)$$

$$p_{1B} = p_{\text{Ges}} - p_{cB} - p_{tB} \quad (4.29)$$



**Abbildung 4.71:** Partialdrücke von 1-Buten, *cis* 2-Buten und *trans* 2-Buten im Gleichgewicht gegen die Temperatur bei 1 bar

In Abbildung 4.71 ist der Verlauf der Partialdrücke der Butene bei Temperaturen zwischen 300 und 1000 K dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen liegt vor allem *trans* 2-Buten in dem Reaktionssystem vor. Auch bei Temperaturen von 1000 K ist die Konzentration von *trans* 2-Buten höher als die der anderen Butene. Der Anteil an 1-Buten steigt stetig mit zunehmender Temperatur an. Der *cis* 2-Buten-Anteil steigt auf ein Maximum bei 500 K an und sinkt danach wieder. Da sich die bei diesen Gleichgewichtsreaktionen die molekulare Stoffmenge nicht ändert, bleibt das Verhältnis der Partialdrücke bei variablem Gesamtdruck konstant.

### 4.4.5.3 Metathese

Das Metathesegleichgewicht setzt sich sowohl aus den beiden Metathesereaktionen zusammen, sowie der Isomerisierung von *trans* zu *cis* 2-Buten. Das Gleichgewicht ist über folgende Gleichungen gekennzeichnet.

$$K_{p,r5} = \frac{p_P^2}{p_{cB} \cdot p_E} \quad (4.30)$$

$$K_{p,r4} = \frac{p_{tB}}{p_{cB}} \quad (4.31)$$

$$p_E = p_{cB} + p_{tB} \quad (4.32)$$

$$p_{Ges} = p_{cB} + p_{tB} + p_E + p_P \quad (4.33)$$

Hieraus kann explizit für die Partialdrücke der Reaktionspartner formuliert werden:

$$p_E = - \frac{K_{p,r4}(-2 - 2K_{p,r4} + \sqrt{K_{p,r5}K_{p,r4} + K_{p,r5}})p_{Ges}}{-K_{p,r5}K_{p,r4} - K_{p,r5} + 4K_{p,r4}^2 + 8K_{p,r4} + 4} + \frac{(-2 - 2K_{p,r4} + \sqrt{K_{p,r5}K_{p,r4} + K_{p,r5}})p_{Ges}}{-K_{p,r5}K_{p,r4} - K_{p,r5} + 4K_{p,r4}^2 + 8K_{p,r4} + 4} \quad (4.34)$$

$$p_{cB} = - \frac{(-2 - 2K_{p,r4} + \sqrt{K_{p,r5}K_{p,r4} + K_{p,r5}})p_{Ges}}{-K_{p,r5}K_{p,r4} - K_{p,r5} + 4K_{p,r4}^2 + 8K_{p,r4} + 4} \quad (4.35)$$

$$p_{tB} = - \frac{K_{p,r4}(-2 - 2K_{p,r4} + \sqrt{K_{p,r5}K_{p,r4} + K_{p,r5}})p_{Ges}}{-K_{p,r5}K_{p,r4} - K_{p,r5} + 4K_{p,r4}^2 + 8K_{p,r4} + 4} \quad (4.36)$$

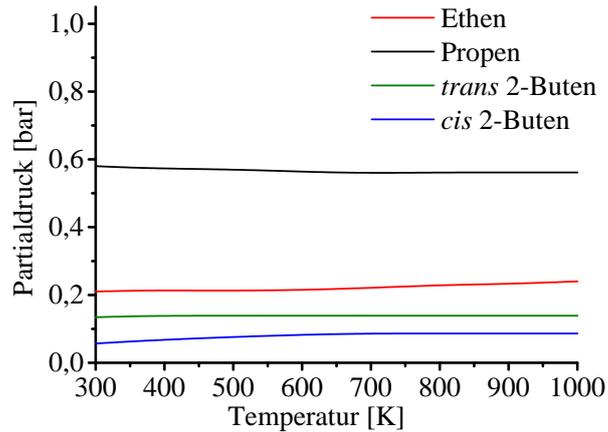
$$p_P = p_{Ges} - p_E - p_{cB} - p_{tB} \quad (4.37)$$

Die Partialdrücke von *cis*, *trans* 2-Buten, Ethen und Propen im Gleichgewicht bei steigender Temperatur und 1 bar Druck sind in Abbildung 4.72 dargestellt.

Der Anteil an Propen sinkt bei steigender Temperatur leicht und liegt bei Standardtemperatur bei 0,58 bar. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Verringerung des Propenanteils auf 0,5 bar. Der Anteil an Ethen und 2-Butenen steigt demzufolge bei höheren Temperaturen an. Der Partialdruck von Ethen liegt in dem betrachteten Temperaturbereich zwischen 0,2 bis 0,3 bar. Der Anteil des *trans* 2-Buten ist stets höher als der des *cis* 2-Butens, wobei sich die Differenz zwischen beiden Partialdrücken mit zunehmender Temperatur verringert.

### 4.4.5.4 ETP

Das thermodynamische Gleichgewicht aller Reaktanden ist über folgende Gleichungen charakterisiert.



**Abbildung 4.72:** Partialdruck der Reaktionspartner bei der Metathese bei steigender Temperatur und 1 bar

$$K_{p,r1} = \frac{p_{1B}}{p_E^2} \quad (4.38)$$

$$K_{p,r2} = \frac{p_{cB}}{p_{1B}} \quad (4.39)$$

$$K_{p,r4} = \frac{p_{tB}}{p_{cB}} \quad (4.40)$$

$$K_{p,r6} = \frac{p_P^2}{p_{tB} \cdot p_E} \quad (4.41)$$

$$p_{\text{Ges}} = p_E + p_{1B} + p_{cB} + p_{tB} + p_P \quad (4.42)$$

Bei diesem Reaktionssystem handelt es sich um ein Gleichungssystem mit 5 Variablen, aus denen implizite Gleichungen für die Partialdrücke der einzelnen Reaktanden entwickelt wurden. Über die im Anhang aufgeführten Gleichungen (A.15-A.18) wurden die Partialdrücke bei bestimmten Temperaturen numerisch bei einem bar Gesamtdruck berechnet. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle A.21. Der Verlauf aller Partialdrücke wurde über diese impliziten Gleichungen berechnet und ist für alle beteiligten Reaktionspartner der ETP-Reaktion im Gleichgewicht über eine Temperaturspanne von 298,15 bis 1000 K bei 1 bar in Abbildung 4.73 dargestellt.

Bei einem Gesamtdruck von 1 bar ist Ethen bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch am ungünstigsten, steigt aber bei höheren Temperaturen. So liegt der Anteil an Ethen bei 473,15 K bei 0,002 bar. Hierauf steigt der Partialdruck jedoch stark an und erreicht bei 773,15 K 0,229 bar und bei 1000 K stellt es mit 0,650 bar den größten Anteil im Gasgemisch dar.

Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der Anteil an *trans* 2-Buten. Der Partialdruck von

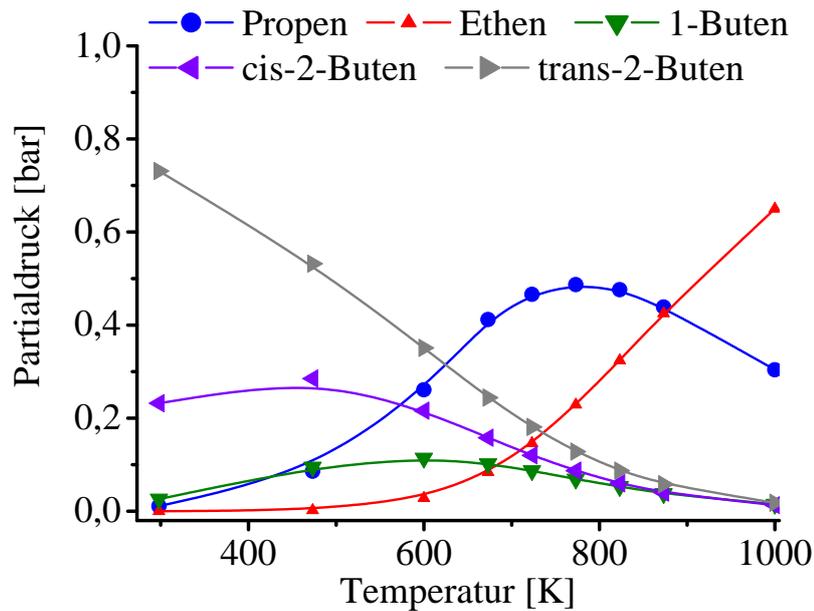


Abbildung 4.73: Partialdruck aller Reaktanden der ETP-Summenreaktion bei 1 bar

*trans* 2-Buten beträgt bei Atmosphärendruck und 298,15 K 0,731 bar. Dieser Anteil sinkt bei steigender Temperatur. Bei 1000 K und einem bar beträgt dieser 0,018 bar.

*Cis* 2-Buten stellt bei niedrigen Temperaturen bis ca. 550 K den zweitgrößten Anteil am Gemisch. Unter Standardbedingungen ist der Partialdruck 0,232 bar. Der Partialdruck erreicht bei steigender Temperatur ein Maximum. So liegt der Partialdruck bei 473,15 K bei 0,285 bar. Mit steigenden Temperaturen sinkt der Anteil an *cis* 2-Buten ab und beträgt bei 1000 K 0,013 bar.

1-Buten liegt generell nur mit geringen Partialdrücken vor. Beispielsweise beträgt dieser bei 298,15 K 0,026 bar. Der maximal erreichte Partialdruck beträgt 0,114 bar bei einer Temperatur von 600 K. Bei weiter steigenden Temperaturen fällt der Partialdruck bis auf 0,015 bar bei 1000 K ab.

Propen liegt bei niedrigen Temperaturen praktisch nicht vor. Der Partialdruck bei 298,15 K liegt nur bei 0,011 bar. Bei zunehmender Temperatur steigt der Anteil stark an. Das Maximum liegt bei 773,15 K mit einem Partialdruck von 0,487 bar. Bei höheren Temperaturen sinkt der Propenanteil wieder auf bis zu 0,304 bar bei 1000 K.

Die Berechnungen zeigen, dass die C<sub>4</sub> Moleküle bei niedrigen Temperaturen die thermodynamisch bevorzugten sind. Der Anteil bei 298,15 K liegt bei 0,989 bar. Bei steigender Temperatur sinkt der Anteil an Buten. Bei 1000 K liegen fast keine Butene im Reaktionssystem vor. Die Zusammensetzung der C<sub>4</sub>-Fraktion verändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur. Hauptbestandteil ist bei jeder Temperatur *trans* 2-Buten. Die Verhältnisse der Butene bei einer Temperatur von 298,15 K betragen cB : tB : 1B : 0,235 : 0,739 : 0,026. Bei 673,15 K ist die Verteilung wie folgt: 0,313 : 0,484 : 0,203. Während C<sub>4</sub>-Moleküle mit steigender Temperatur

an Anteil verlieren, steigt der Partialdruck von Propen an. Der Partialdruck erreicht ein Maximum bei Temperaturen zwischen 700-873 K. Bei steigendem Gesamtdruck steigt der Anteil an Propen.

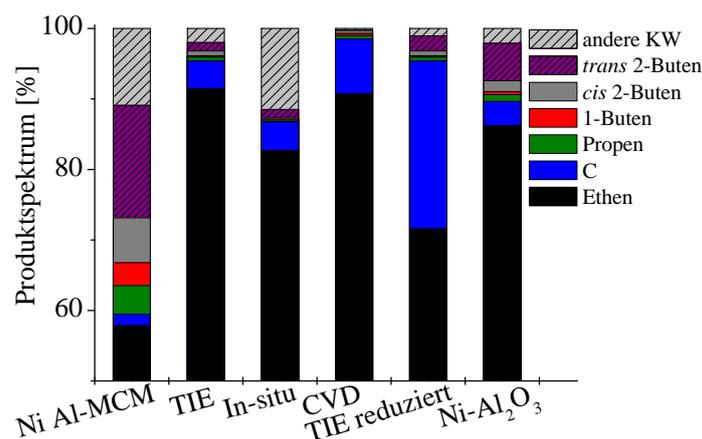
#### 4.4.6 Zusammenfassung

Die Berechnungen der Reaktionsenthalpien zeigen, dass alle Teilreaktionen exotherm sind und die Dimerisierung der energetisch wichtigste Schritt der ETP-Reaktion ist. Das Maximum frei werdender Energie liegt zwischen 473-673 K. Auch die Reaktionsentropie der Gesamtreaktion hängt deutlich von der Dimerisierung ab. Nur die beiden Metathesereaktionen sind entropiebegünstigt. In der Summe ergibt sich daher ein negativer Entropiewert (bis zu  $-125 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) für die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen. Die berechneten Freien Reaktionsenthalpien zeigen deutlich, dass im gewählten Temperaturbereich der katalytischen Tests alle Teilreaktionen freiwillig ablaufen. Die Dimerisierung von Ethen wird ab einer Temperatur von 787 K ungünstig, dies führt zu positiven Werten der Freien Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion ab 927 K. Die Gleichgewichtskonstanten sinken bei steigenden Temperaturen. Die Konstante der ETP-Reaktion ist wiederum stark abhängig von der Dimersierung. Bei 298,15 K beträgt die Gleichgewichtskonstante der Ethendimerisierung  $2,3\cdot 10^{11}$  und sinkt auf  $0,035 \text{ bar}^{-1}$  bei einer Temperatur von 1000 K. Aus den ermittelten Gleichgewichtskonstanten und unter Berücksichtigung des DALTON- und Massenwirkungsgesetz werden die Partialdrücke aller Reaktanden in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Bei niedrigen Temperaturen sind vor allem  $\text{C}_4$ -Spezies thermodynamisch bevorzugt, bei Temperaturen über 880 K ist Ethen das thermodynamisch bevorzugte Produkt. Zwischen diesen Bereichen liegt Propen vor. Das thermodynamische Maximum ist in einem Bereich zwischen 700-873 K. Die von Iwamoto et al. genutzte Temperatur zur Umsetzung von Ethen zu Propen liegt bei 673 K [64] und ist demzufolge zu niedrig gewählt um liegt nicht in dem thermodynamisch günstigsten Bereich.

## 4.5 Katalytische Messungen

### 4.5.1 Dimerisierung

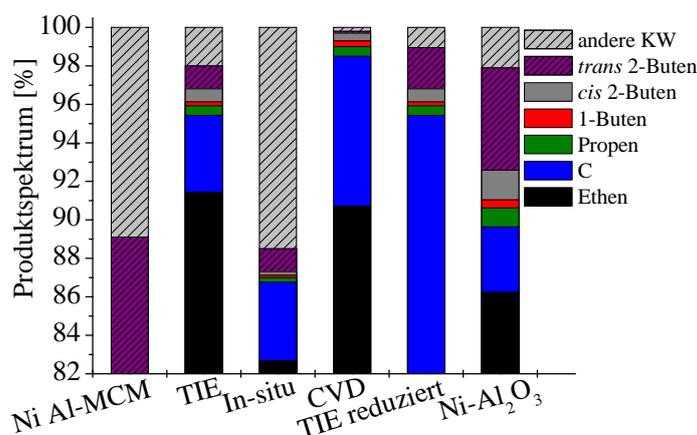
Die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen beginnt mit der Dimerisierung von Ethen zu 1-Buten. Die während dieser Arbeit präparierten Katalysatoren wurden auf ihre Dimerisierungsaktivitäten getestet. Dabei zeigt sich, dass die Dimerisierung an den Katalysatoren in einem batchweise betriebenen Reaktor stattfindet. In den Reaktor wurden 0,3 g Katalysator vorgelegt und dieser anschließend mit 0,16 Mol Ethen befüllt. Die Dimerisierung erfolgt 24 Stunden bei einer Temperatur 673 K. In Abbildung 4.5.1 ist die Produktzusammensetzung nach der Katalyse dargestellt. Die höchsten Ethenumsätze werden an einem Ni Al-MCM-41 erhalten. Dieser wurde nach der Synthesemethode von HARTMANN et al. [45] präpariert. Sie beschreiben, dass das Aluminium in der MCM-41-Struktur zu einer Stabilisierung des Ni(I)-Ions führt. Das einwertige Nickelion wird von dieser Arbeitsgruppe als die katalytisch aktive Spezies bezeichnet [45, 46].



**Abbildung 4.74:** Produktspektrum der Dimerisierung von Ethen nach 24 h an folgenden Katalysatoren: Ni-Al-MCM-41, ionenausgetauschte Probe (TIE), ionenausgetauschte, reduzierte Probe (TIE reduziert), in situ imprägnierte Probe (In-situ), mittels CVD beschichtete Probe (CVD) und Ni auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die nicht aluminiumhaltigen MCM-Katalysatoren zeigen deutlich geringere Umsätze an Ethen. Zwischen 2-5% des eingeleiteten Ethens wird als Kohlenstoffablagerung auf der Oberfläche des Katalysators abgeschieden. Eine Ausnahme bildet die reduzierte ionenausgetauschte Probe, bei welcher 23,8% des Eduktes als Kohlenstoff abgeschieden wird. An dem ionenausgetauschten Katalysator werden nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden 8,6% des Ethen umgesetzt. Dabei wurden 5,5% in Kohlenwasserstoffe umgesetzt, die restlichen 3,1% werden als nicht flüchtige Kohlenwasserstoffe abgeschieden. Die gebildeten Butene bilden bei diesem

Katalysator die Hauptproduktspezies. Die Selektivität beträgt 48,3%. Wird die ionenausgetauschte Katalysatorprobe vor der Katalyse reduziert, verringert sich der Anteil an gebildeten Nebenprodukten auf 1,1%. Die Anteile der Butene und des Propens sind vergleichbar mit denen der nicht reduzierten Probe. Auffällig hier ist der hohe Anteil an abgeschiedenem Kohlenstoff. Der Ethenumsatz an der in situ imprägnierten Probe beträgt 17,6%. Davon werden 4% als Kohlenstoff auf dem Katalysator abgeschieden. Neben Propen als Endprodukt der direkten Umsetzung werden 1-Buten, *cis*- und *trans* 2-Buten detektiert. Ebenso wird eine Reihe von Nebenprodukten erhalten, dabei handelt es sich den Retentionszeiten zufolge um ein kurzkettiges Nebenprodukt (Carbenspezies) sowie eine Reihe langkettiger Oligomere. Die 11,5% des vorgelegten Ethens werden in diese Nebenprodukte umgesetzt. Die Selektivität der Ethendimerisierung zu den Butenen beträgt 3,6%. Die Dimerisierungsaktivität der Katalysatoren, welche über die chemische Gasphasenabscheidung mit Nickel beschichtet wurden, ist sehr gering. 1,5% des Ethens wird in andere Kohlenwasserstoffe umgesetzt. 9% des Eduktes wird in Form von Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators fixiert. Neben den MCM-basierten Katalysatoren wurde auch Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf ihre Aktivität getestet. An dieser Probe wird 10,5% Ethen in Kohlenwasserstoffe umgesetzt, Hauptprodukt ist *trans* 2-Buten. Dieses liegt nach der Reaktionszeit mit einem Anteil an 5,3% vor. 3,5% des Ethens wird in Form von Kohlenstoff abgeschieden und der Anteil an Nebenprodukten beträgt 2,1%.



**Abbildung 4.75:** Produktspektrum (vergrößert) der Dimerisierung von Ethen nach 24 h an folgenden Katalysatoren: Ni-Al-MCM-41, ionenausgetauschte Probe (TIE), ionenausgetauschte, reduzierte Probe (TIE reduziert), in situ imprägnierte Probe (In-situ) mittels CVD beschichtete Probe (CVD) und Ni auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

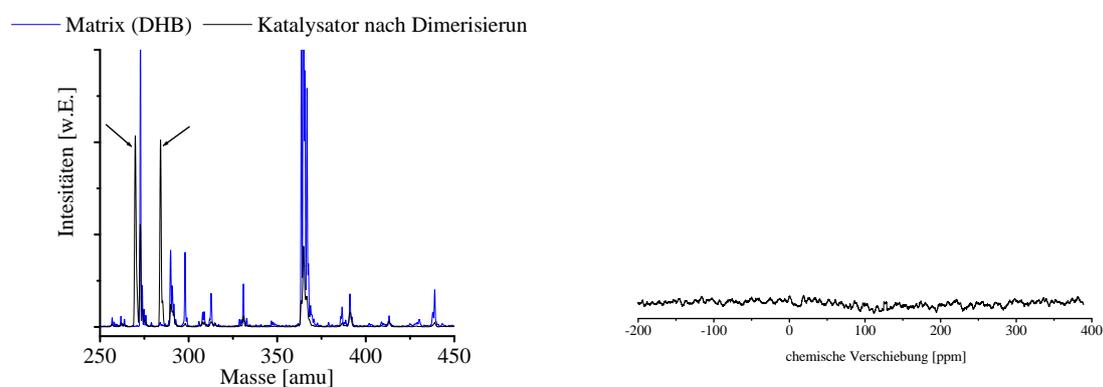
Während der Dimerisierungsreaktion wird an allen Katalysatoren ein Teil des Eduktes in Form von Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche abgelagert. Die Katalysatorproben wurden einer CH-Elementaranalyse unterzogen. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffverhältnisse sind in Tabelle 4.19 aufgeführt. Die Molverhältnisse zeigen, dass der Molanteil des Kohlenstoffes bei allen Proben höher ist als der des Wasserstoffs. Damit kann die Annahme getroffen werden, dass keine Kohlenwasserstoffe mit den Strukturformeln  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  oder  $C_nH_{2n-2}$

vorliegen. Das C:H-Verhältnis liegt bei den getesteten Katalysatoren zwischen 1:0,20 und 1:0,41. Der meiste Wasserstoff im Verhältnis zum Kohlenstoff wird bei der Ethendimerisierung an dem ionenausgetauschten Material, welches vor der Katalyse im Wasserstoffstrom reduziert wird, abgeschieden.

**Tabelle 4.19:** Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Ablagerung auf den Katalysatoren

Präparations- methode	Ni-Gehalt wt%	Träger	C-Gehalt wt%	H-Gehalt wt%	Molverhältnis C:H
Ionenaustausch	1,1	Al-MCM-41	18,2	0,45	1: 0,29
Ionenaustausch	5,1	MCM-41	26,6	0,61	1: 0,27
Ionenaustausch (red.)	5,1	MCM-41	69,3	2,43	1: 0,41
In-situ-Imprägnierung	4,6	MCM-41	30,1	0,67	1: 0,26
Gasphasenabscheidung	5,0	MCM-41	36,2	0,91	1: 0,29
Gasphasenabscheidung	3,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,3	0,21	1: 0,20

Während der Dimerisierung werden wahrscheinlich keine langkettigen Kohlenwasserstoffe durch Polymerisierungsreaktionen gebildet, welche unter den Reaktionsbedingungen nicht flüchtig und mittels Gaschromatographie detektierbar sind. Um dieses Ergebnis zu bestätigen wurden ausgewählte Proben mit Hilfe von MALDI-ToF untersucht.



**Abbildung 4.76:** MALDI-ToF- (links) und <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum (rechts) einer ionenausgetauschten MCM-41-Probe nach der Ethendimerisierung

In Abbildung 4.76 ist das Massenspektrum, welche bei der Untersuchung der Kohlenstoffablagerungen an dem ionenausgetauschten Material aufgenommen wurde, dargestellt. Dabei sind die Peaks der Matrix 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) ebenfalls dargestellt. In dem untersuchten Massenbereich von 50-7000 amu werden nur zwei nicht der Matrix zugehörigen Peaks erhalten. Diese liegen bei m/z-Verhältnissen von 270 und 284. Die beiden Peaks können

keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden. Es handelt sich um eine Kohlenstoffverbindung mit 30-34 Kohlenstoffatomen. Die MALDI-ToF-Untersuchungen bestätigen damit die Vermutung, dass sich keine langkettigen Kohlenwasserstoffe bilden. Da sich allerdings über diese Methode nicht alle Arten von Kohlenwasserstoffen ionisieren lassen, wurden  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren der Katalysatoren aufgenommen. Mit diesem Spektrum an Charakterisierungsmethoden kann eindeutig gezeigt werden, dass die Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche keine Kohlenwasserstoffverbindungen, sondern elementarer Kohlenstoff ist.

#### 4.5.1.1 Zusammenfassung

Die präparierten Nickel-Trägermaterialien katalysieren die Dimerisierung von Ethen zu Buten. Dabei ist die Nickel und Aluminium enthaltende MCM-41-Probe am aktivsten. An diesem Material wird 42% des Ethen umgesetzt. Der Anteil des gebildeten *trans* 2-Buten beträgt 17%. Der Ethenumsatz an den nicht aluminiumhaltigen MCM-Katalysatoren beträgt zwischen 28,6 bis 8,8%. Der zweithöchste Anteil an *trans* 2-Buten wird an dem reduzierten, ionenausgetauschten MCM gebildet. Die Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren dimerisieren ebenfalls Ethen zu Buten. Der Umsatz an Ethen liegt bei 23,6% und der Anteil an Buten bei 7,28%. Ein hoher Anteil des eingeleiteten Ethen bleibt als Kohlenstoffablagerung auf der Katalysatoroberfläche. Die Elementaranalyse dieser Proben zeigt, dass der Molanteil des Kohlenstoffes deutlich höher ist als der des Wasserstoffs. Daher kann angenommen werden, dass keine Kohlenwasserstoffe, sondern elementarer Kohlenstoff auf der Oberfläche vorliegt. Die MALDI-ToF-Massenspektren zeigen außerdem, dass sich keine ionisierbaren Kohlenwasserstoffe auf der Katalysatoroberfläche befinden. Die aufgenommenen Festkörper-NMR-Spektren beweisen, dass elementarer Kohlenstoff vorliegt und keine Verbindungen aus Kohlen- und Wasserstoff.

### 4.5.2 Isomerisierung von Buten

Die Isomerisierung von Buten findet an aciden Zentren statt. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 4.77 dargestellt. Für die Umsetzung von 1-Buten zu 2-Buten werden Brønstedt acide Zentren auf der Oberfläche des Katalysators genutzt. Die Doppelbindung des 1-Buten wird mit einem Proton des Katalysators protoniert unter Ausbildung eines sekundären Butyl-Carbeniumions. Anschließend kommt es zu einer Protonabspaltung und einer damit verbundenen Doppelbindungsausbildung.

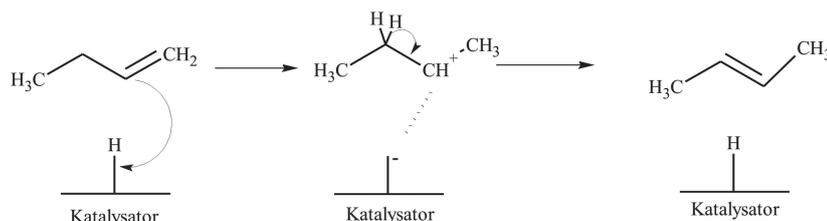


Abbildung 4.77: Mechanismus der Butenisomerisierung

Für den Einsatz der Katalysatoren in der ETP-Reaktion ist eine Isomerisierungsaktivität notwendig. Daher wurden die unbeschichteten Trägermaterialien auf ihre Aktivität untersucht. Dabei zeigt sich, dass an saurem Aluminiumoxid die Isomerisierung bereits ab 448 K einsetzt. An saurem Aluminiumoxid liegt ab einer Temperatur von 573 K *cis* 2-Buten als Hauptbestandteil in der Reaktionsmischung vor. Bei allen Aluminiumoxiden wird 1-Buten selektiv isomerisiert. Die Analyse des Produktgasstromes mit Hilfe der Gaschromatographie zeigt, dass keine weiteren Produkte gebildet werden. Es kommt zu keiner Dimerisierung bzw. Oligomerisierung oder Spaltung des Butens.

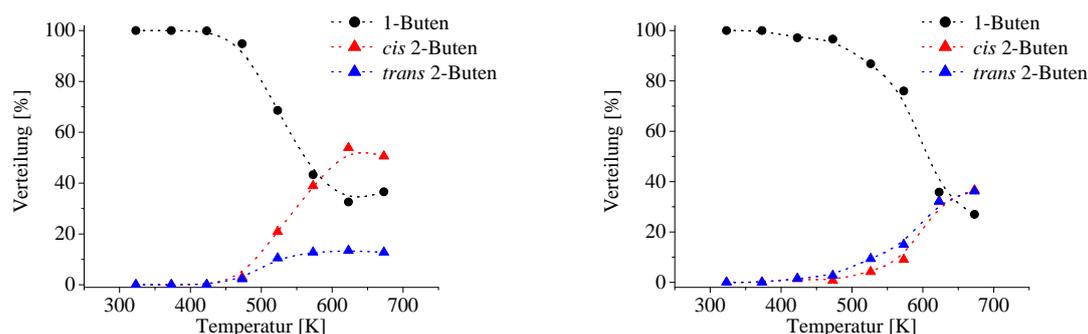
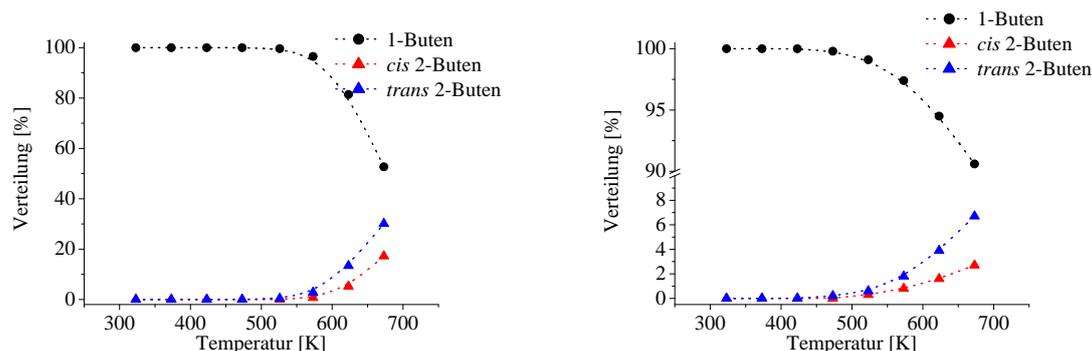


Abbildung 4.78: Isomerisierung von 1-Buten an saurem (links) und schwach saurem (rechts) Aluminiumoxid

An schwach saurem Aluminiumoxid setzt die Isomerisierung ebenfalls bei 448 K ein. Mit sinkendem Anteil an 1-Buten steigt der Anteil an *cis* und *trans* 2-Buten fast gleichermaßen an. Bei einer Temperatur von 673 K liegen *cis* und *trans* 2-Buten mit einem Anteil von fast

40% gleich verteilt vor. Bis zu einer Temperatur von 643 K liegt 1-Buten als Hauptbestandteil in dem Reaktionsgemisch vor.

Die Isomerisierung an neutralem Aluminiumoxid ist in Abbildung 4.79 dargestellt, ebenso wie die Isomerisierung an MCM-41. An neutralem Aluminiumoxid beginnt die Isomerisierung erst bei Temperaturen von 543 K. 1-Buten bleibt in dem untersuchten Temperaturbereich Hauptbestandteil. Bei 673 K werden ca. 50% des eingeleiteten 1-Buten isomerisiert, wobei 30% *trans* 2-Buten und 17% *cis* 2-Buten gebildet werden.

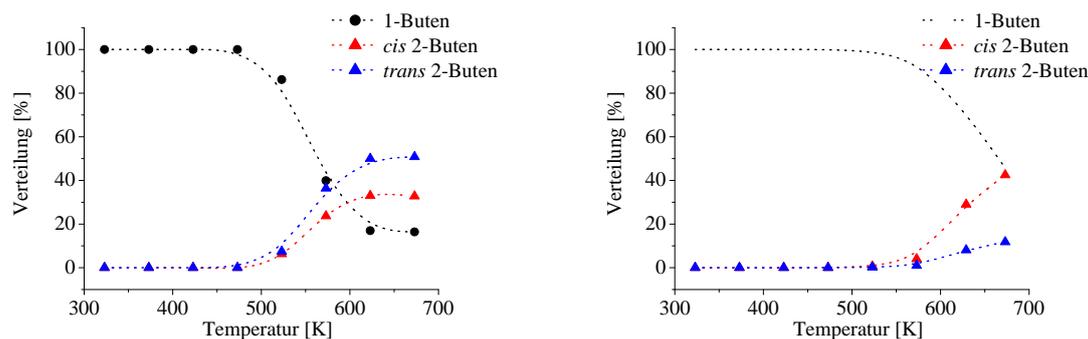


**Abbildung 4.79:** Isomerisierung von 1-Buten an neutralem (links) Aluminiumoxid und MCM-41 (rechts)

Der MCM-41 verfügt über eine schwache Acidität ( $7 \mu\text{mol/g}$ ) und isomerisiert das zugeführte 1-Buten ab einer Temperatur von 473 K, allerdings in einem sehr geringen Maß. Bei einer Temperatur von 623 K werden 5% des 1-Buten zu 2-Buten isomerisiert. Der Anteil an gebildetem *trans* 2-Buten liegt im untersuchten Temperaturbereich über dem des gebildeten *cis* 2-Buten. Bei 673 K werden 10% des 1-Buten umgesetzt und zu 70% in *trans* 2-Buten umgewandelt.

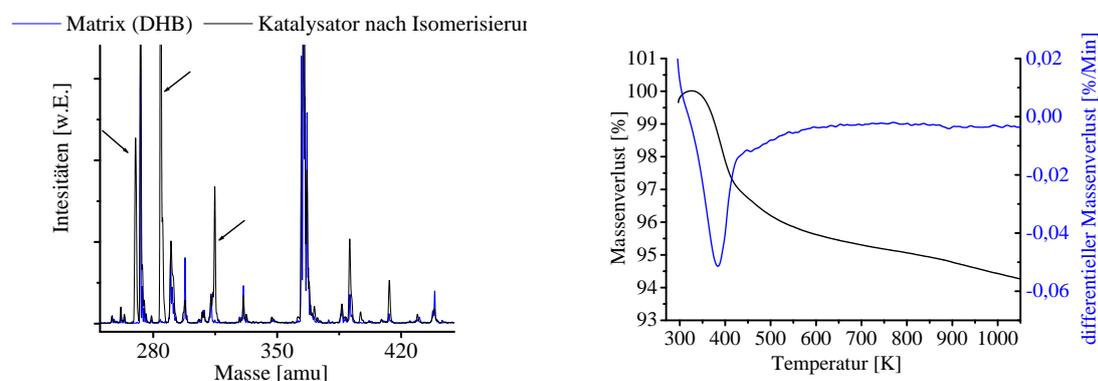
Das ionenaustauschte MCM-41-Material verfügt über eine deutlich höhere Acidität. Durch den Ionenaustausch entstehen neue, Brønstedt acide Zentren auf der MCM-41-Oberfläche. Diese führen zu einer Steigerung der Isomerisierungsaktivität, wie in Abbildung 4.80 dargestellt ist. Die Isomerisierung des eingeleiteten 1-Buten beginnt ab 493 K. Bei einer Temperatur von 573 K wird bereits 60% des eingeleiteten 1-Buten zu 2-Buten umgesetzt. Dabei wird bevorzugt das thermodynamisch günstige *trans* 2-Buten gebildet. Bei der Reaktionstemperatur von 673 K werden 83,6% des 1-Buten isomerisiert. Der Produktgasstrom hat bei dieser Temperatur folgende Zusammensetzung: 16,4% 1-Buten, 32,8% *cis* 2-Buten und als Hauptbestandteil 50,8% *trans* 2-Buten.

Die in situ imprägnierten Ni-MCM-41-Katalysatoren besitzen eine höhere Acidität als das MCM-41-Material. Die Isomerisierung startet bei 548 K. Das bevorzugt gebildete Produkt ist *cis* 2-Buten. Bei einer Reaktionstemperatur von 673 K liegen *cis* 2-Buten und 1-Buten gleichverteilt mit jeweils 45% Anteil an den Butenen vor. *Trans* 2-Buten bildet mit einem Anteil von 10% die am geringsten konzentrierte Butenspezies.



**Abbildung 4.80:** Isomerisierung von 1-Buten an einer ionenausgetauschten MCM-41-Probe (links) und einer In-situ-imprägnierten MCM-41-Probe (rechts)

Die Butenisomerisierung führt wie die Ethendimerisierung zu einer Verkokung der MCM-Katalysatoren. Zur Charakterisierung der Abscheidungen wurde diese mittels MADLI-ToF, Festkörper-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass der Kohlenstoffgehalt bei allen Ni-MCM-41-Katalysatoren in einem Bereich zwischen 20-30 wt% liegt. Die Molverhältnisse von Kohlenstoff zu Wasserstoff betragen zwischen 1:0,15 bis 1:0,20. Diese Verhältnisse sind denen nach der Ethendimerisierung ähnlich. Die Bestimmung der Massenverteilungen etwaiger gebildeter Kohlenwasserstoffe wurde mittels MALDI-ToF-Untersuchungen vorgenommen. Ein Ausschnitt des aufgenommenen Massenspektrums ist in Abbildung 4.81 dargestellt.



**Abbildung 4.81:** MALDI-ToF (links) und TG-Experiment (rechts) an einer ionenausgetauschten MCM-41-Probe

Wie schon bei der Ethendimerisierung nachgewiesen, befinden sich kaum ionisierbare Kohlenwasserstoffverbindungen auf der Katalysatoroberfläche. Die einzigen erhaltenen Peaks in einem  $m/z$ -Bereich von 50-7000 liegen bei 270, 284 und 315 amu. Dies kann keiner einzelnen Verbindung zugeordnet werden, der Massenbereich lässt den Schluss zu, dass es sich um

Kohlenstoffverbindungen mit bis zu 37 Kohlenstoffen handelt. Die  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren der Katalysatoren zeigen keine Peaks. Bei einem so hohen Kohlenstoffanteil auf der Probe, kann dies nur dadurch erklärt werden, dass elementarer Kohlenstoff vorliegt. Alle Untersuchungsmethoden zusammen lassen den Schluss zu, dass es sich bei dem fixierten Kohlenstoff um Koks handelt. Dieser kann auch mittels Thermogravimetrie nicht verflüchtigt werden. Das TG-Experiment zeigt, dass nur 6,5 wt% der Ablagerungen auf dem Katalysator flüchtig sind. Der Hauptmassenverlust tritt bei einer Temperatur von ca. 443 K auf. Die Massenspektren der desorbierten Spezies zeigen, dass es sich um  $\text{H}_2\text{O}$  und OH-Gruppen handelt.

#### 4.5.2.1 Zusammenfassung

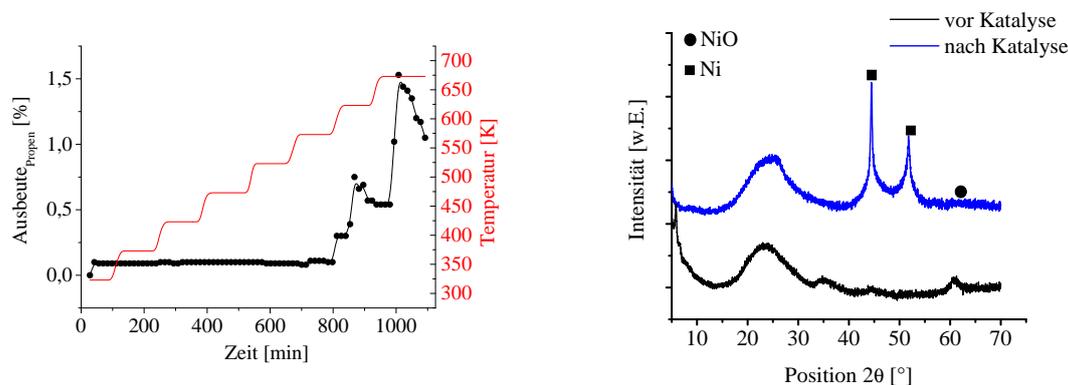
Die als Träger verwendeten Materialien wurden auf die Aktivität der Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten getestet. In dem von IWAMOTO et al. vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus [64] wird der zweite Teilschritt der direkten Ethenumsetzung zu Propen von den aciden Zentren des Trägermaterials katalysiert. Aus diesem Grund müssen die verwendeten Trägermaterialien die Butenisomerisierung katalysieren. Alle verwendeten Aluminiumoxide katalysieren die Umsetzung von 1-Buten zu 2-Butenen im Durchfluss bei 673 K. Der MCM-41 ist ein schwach acides Material und katalysiert die Butenisomerisierung nicht in dem Maße, wie die aciden Aluminiumoxide. Durch die In-situ-Imprägnierung und den Ionenaustausch an dem MCM-Material wird die Acidität gesteigert und die Isomerisierung von 1-Buten wird stärker katalysiert. Die Beschichtung mit Hilfe der Gasphasenabscheidung erhöht die Acidität des MCM-Materials nur minimal, demzufolge verändert sich die Isomerisierungsaktivität kaum. Auf den verwendeten Katalysatoren scheidet sich Kohlenstoff ab. Vergleichbar wie bei der Dimerisierung lassen das Kohlenstoff zu Wasserstoffverhältnis und die MALDI-ToF-Untersuchungen den eindeutigen Rückschluss zu, dass es sich bei diesen Ablagerungen um elementar Kohlenstoff handelt.

### 4.5.3 Metathese

Die Metathesereaktion an heterogenen Nickelkatalysatoren ist ein Novum in der Metathese [64]. Bisher galten vor allem homogene Grubbs- oder Schrock-Katalysatoren sowie Rheniumoxid oder Wolframoxid als metatheseaktiv [47]. Nickel wurde nicht beschrieben [64]. Während dieser Arbeit wurden drei Syntheserouten für die Herstellung von Nickel-MCM-41-Katalysatoren verfolgt. Die Metathesereaktion wurde sowohl als Hinreaktion (Ethen und Buten) als auch als Rückreaktion (Propen) getestet.

#### 4.5.3.1 In situ imprägnierte Katalysatoren

Die in situ imprägnierten MCM-Materialien verfügen über ca. 5 wt% Nickel. Dieses befindet sich in der MCM-Struktur und bildet Partikel unter 2 nm. Aufgrund der geringen Partikeldurchmesser ist die Art der Nickelspezies nicht mittels XRD bestimmbar und die als aktiv beschriebene Ni-Si-Schichtverbindung nicht nachweisbar. Die Katalysatoren zeigten Aktivität bei der Metathese von Ethen und 1-Buten zu Propen (siehe Abbildung 4.82).

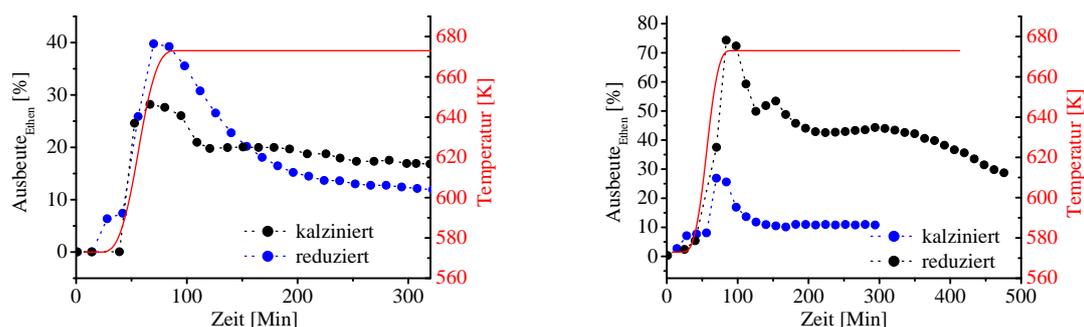


**Abbildung 4.82:** Ausbeute Propen in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Röntgendiffraktogramme an einem in situ imprägnierten MCM-41 vor und nach der Katalyse (rechts)

Ab einer Temperatur von 623 K wird Propen gebildet. Die Ausbeute an Propen beträgt maximal 1,5%. Sofort nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 673 K setzt die Verkokung ein und führt zu einer Desaktivierung des Katalysators. Die anschließende Elementaranalyse des Katalysators zeigte einen Kohlenstoffanteil von 76 wt%. Die Röntgendiffraktogrammaufnahmen des Katalysators vor und nach der Katalyse (siehe Abbildung 4.82) zeigen, dass die Partikelgröße der Nickelpartikel deutlich steigt. Die Turnover-Frequenz für diese Probe beträgt  $2,0 \text{ h}^{-1}$ .

### 4.5.3.2 Ionenausgetauschte Katalysatoren

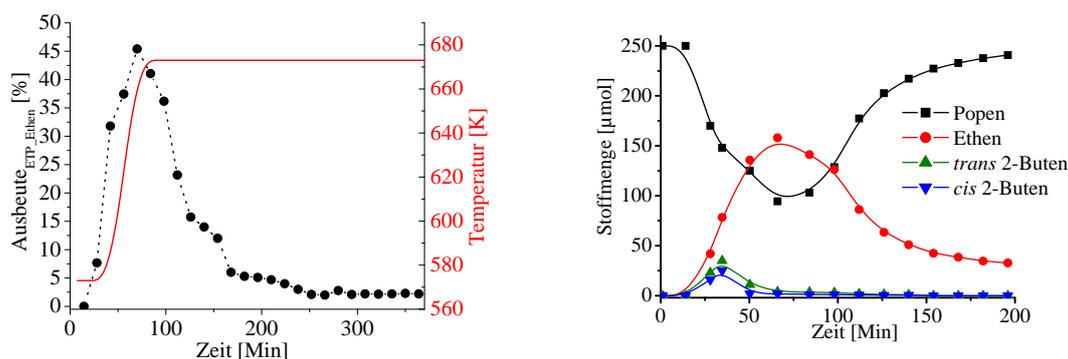
Die ionenausgetauschten Katalysatoren verfügen über die Nickel-Silikatschichten, welche für die Metathese als aktiv beschrieben werden [64]. Die Umsatz-Zeit-Diagramme der Propen-umsetzung (Abbildung 4.83) zeigen einen höheren Umsatz als die der in situ imprägnierten Katalysatoren. Die hier dargestellten Umsatzkurven wurden an einer ionenausgetauschten MCM-41b-Probe aufgenommen. Dabei wurden Nickelnitrat und Nickelsulfat als Precursoren genutzt. Der mit Nickelsulfat ausgetauschte Katalysator zeigt bei der Erlangung der Reaktionstemperatur von 673 K eine maximale Ausbeute an Ethen von 28,5%. Wird der Katalysator vor dem Einsatz reduziert, wird die Ausbeute auf 39% gesteigert. Dieses Verhalten zeigt auch der mit Nickelnitrat ausgetauschte MCM-41b. Wird das Material nach dem Ionenaustausch kalziniert, wird eine maximale Ethenausbeute von 28,5% erreicht. Dieses ist vergleichbar mit dem Nickelsulfat ausgetauschten Katalysator, so dass hier keine Abhängigkeit der Aktivität von dem eingesetzten Precursor vorliegt. Wird die mit Nickelnitrat ausgetauschte MCM-41-Probe nach der Kalzinierung reduziert, kommt es auch hier zu einer Aktivitätssteigerung. Die Ausbeute an Ethen steigt auf 75% an. Die Turnover-Frequenzen (siehe Tabelle 4.20) zeigen im Vergleich, dass die Reduktion der Katalysatoren eine Aktivitätssteigerung mit sich bringt. Die Turnover-Frequenz steigt bei der Verwendung von Nickelnitrat als Precursor um das vierfache, von 71 auf 205  $\text{h}^{-1}$ . Bei allen vier getesteten Katalysatoren setzt die Desaktivierung sofort nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur ein. Eine vorherige Zudosierung von Wasserdampf kann die Desaktivierung nicht verhindern oder verzögern. Der Kohlenstoffgehalt, welche nach der Katalyse auf dem Katalysator vorliegt, liegt in Abhängigkeit der Reaktionszeit zwischen 20- 30%. Das bedeutet, dass zwischen 50-60% des eingeleiteten Propens auf der Oberfläche des Katalysators fixiert wurde.



**Abbildung 4.83:** Ausbeute Ethen in Abhängigkeit der Temperatur an einem mit Nickelsulfat (links) und Nickelnitrat (rechts) ionenausgetauschten MCM-41b

Der maximale Umsatz an einer mit Nickelnitrat ausgetauschten MCM-41a-Probe ist höher als der an den ionenausgetauschten MCM-41b erzielte Umsatz. In Abbildung 4.84 ist die Ethenausbeute der Gesamtreaktion dargestellt. Bei der Einleitung von Propen werden nach

dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 673 K kurzzeitig equimolare Anteile an Ethen und Butenen gebildet. Im Reaktionsverlauf sinkt der Anteil an Butenen deutlich, es ist anzunehmen, dass diese zu Ethen umgesetzt werden (siehe 4.84 (rechts)). Aus diesem Grund wird in diesem Fall die Ausbeute auf die Gesamtreaktion berechnet, da eine Differenzierung von Metathese und Butenzersetzung nicht möglich ist. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigen, dass das vor der Reaktion vorliegende Nickeloxid zu Nickel reduziert wurde. Die Partikelgröße der Nickelpartikel ist vergleichbar mit den Nickeloxidpartikeln vor der Katalyse. Im Fall der in situ imprägnierten Katalysatoren führt der Einsatz unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen zu einer starken Vergrößerung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers.



**Abbildung 4.84:** Ausbeute Ethen der ETP-Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Produktverteilung in Abhängigkeit der Zeit (rechts) an einem mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ionenausgetauschten MCM-41b

Die Turnover-Frequenzen für ausgewählte Katalysatoren sind in Tabelle 4.20 aufgeführt. Die Ergebnisse der katalytischen Tests zeigen, dass ein Ionenaustausch mit einem Nickelchlorid zu den am wenigsten aktiven Katalysatoren dieser Präparationsmethode führen. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum Einen befinden sich nach den Wasch- und Kalzinierschritten Chloridreste auf der Oberfläche des Katalysators (laut Elementaranalyse zwischen 0,3-0,5 wt%), welche als Katalysatorgifte bekannt sind, zum Anderen sind die mit Nickelchlorid auf der MCM-41-Oberfläche erzeugten Nickelpartikel vergleichsweise groß. Ihre durchschnittlichen Partikeldurchmesser betragen ca. 20-25 nm. Die mit anderen Precursoren erzeugten Nickeloxidpartikel sind unter 5 nm groß.

Der Ionenaustausch mit Nickelsulfat führt zu Katalysatoren, welche in ihrer Textur und Struktur mit denen durch einen Nickelnitrataustausch erzeugten Katalysator vergleichbar sind. Im nicht reduzierten Zustand sind die Aktivitäten beider Katalysatoren vergleichbar. Die Turnover-Frequenz liegt bei 72 bzw. 74  $\text{h}^{-1}$ . Unterschiede zeigen sich nach einer Reduktion. Beide Katalysatoren zeigen eine Aktivitätssteigerung. Allerdings liegt die Aktivität des mit Nickelnitrat ausgetauschten Katalysators deutlich höher als die des mit Nickelsulfat ausgetauschten Katalysators. Die Verwendung von MCM-41b als Trägermaterial führt zu

einer weiteren Steigerung der Turnover-Frequenz. Die Charakterisierung der Katalysatoren zeigte, dass das unterschiedliche Silikat-Templat-Verhältnis der MCM-41 zu unterschiedlichen Katalysatoren führte. Der Nickelanteil, welcher bei gleichen Synthesebedingungen in das MCM-41-Material integriert wurde, ist höher als der im MCM-41b. Die BET-Oberfläche der MCM-41a ist geringer und die MCM-typische Struktur wird fast vollständig zersetzt. Die Turnover-Frequenz beträgt für den ionenausgetauschten MCM-41a  $738 \text{ h}^{-1}$ .

Weitere Versuche in aluminiumhaltigen MCM-41 zeigen, dass auch diese Katalysatoren in der Metathese aktiv sind. Bei diesen Katalysatoren wird über eine in situ Imprägnierung 5 wt% Aluminium in den MCM-41 eingebracht und anschließend ein Ionenaustausch mit Nickelnitrat vorgenommen. Auf diese Weise wird die Acidität des MCM-41 gesteigert und Nickel-(I)-Ionen stabilisiert, welche die Dimerisierung katalysieren [45].

**Tabelle 4.20:** TOF der ionenausgetauschten Katalysatoren

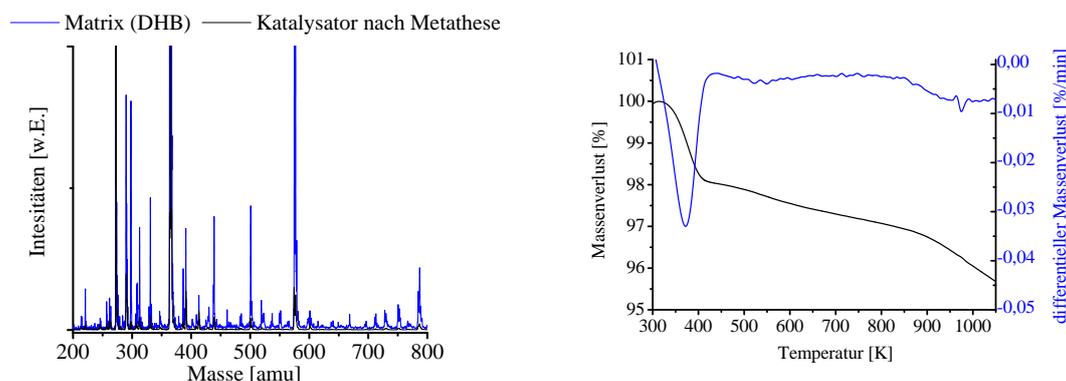
Träger	Katalysator			TOF [h <sup>-1</sup> ]
	Precursor	Nickelgehalt wt%	reduziert	
MCM-41b	NiCl <sub>2</sub>	5,4	-	0,5
MCM-41b	Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,1	-	72
MCM-41b	Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,1	✓	110
MCM-41b	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,9	-	74
MCM-41b	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,9	✓	205
MCM-41a	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,3	-	738
5 Al-MCM-41a	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	-	285

Bei der Metathese von Propen zu Ethen und Buten werden die ionenausgetauschten Katalysatoren stark verkocht. Die Elementaranalysen der Katalysatoren zeigen, dass sich bis zu 35 wt% Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators nach der Reaktion befinden. Die C:H-Molverhältnisse zeigen, dass es sich unter stöchiometrischen Gesichtspunkten nicht um Alkane, Alkene oder aromatischen Systeme handeln kann.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen außerdem, dass ein Teil des in der Elementaranalyse detektierten Wasserstoffs zu adsorbiertem Wasser auf der Katalysatoroberfläche gehört. Damit ist der Anteil an Wasserstoff, welcher sich in Form von C-H-Verbindungen auf dem Katalysator befindet, geringer als hier angegeben. Der Massenverlust der mit Nickelnitrat ausgetauschten MCM-41a-Probe in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 4.85 gezeigt.

**Tabelle 4.21:** Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Ablagerung auf den ionenausgetauschten Katalysatorproben bei der Metathese

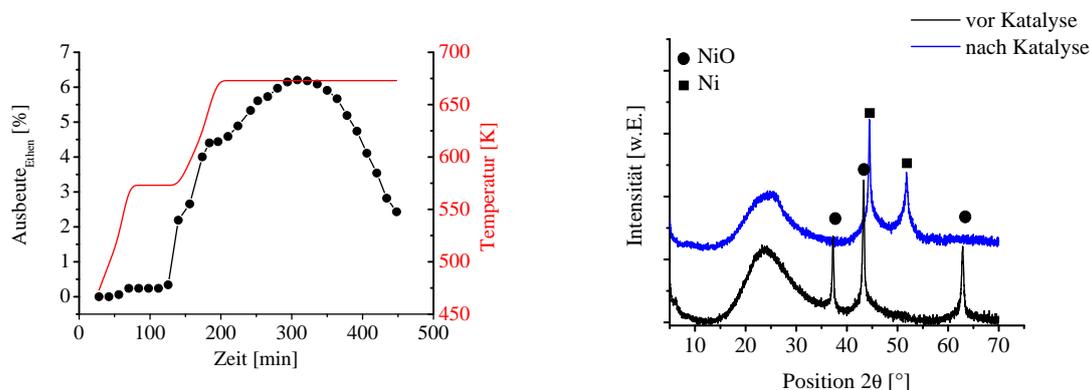
Träger	Precursor	C-Gehalt	H-Gehalt	Molverhältnis
		wt%	wt%	C:H
MCM-41b	NiCl <sub>2</sub>	31,1	0,72	1: 0,27
MCM-41b	Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27,8	1,01	1: 0,43
MCM-41b	Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	29,5	0,62	1: 0,25
MCM-41b	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26,3	0,83	1: 0,28
MCM-41b	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28,3	0,84	1: 0,36
MCM-41a	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32,8	0,75	1: 0,30
5 Al-MCM-41a	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25,2	0,47	1: 0,22

**Abbildung 4.85:** MALDI-ToF-Massenspektrum (links) und TG-Experiment (rechts) an einer ionenausgetauschten MCM-41-Probe

Bei der Erhitzung auf bis zu 1073 K beträgt der Massenverlust der Probe 4,5%. Die Massenspektren, welche zur Überprüfung des desorbierten Gasstromes aufgenommen wurden, zeigen, dass OH und H<sub>2</sub>O desorbiert wurden. Der Hauptmassenverlust findet bei einem Temperaturbereich von 363-393 K statt. Dies ist anhand des differentiellen Massenverlusts zu erkennen. Kohlenwasserstoffe werden nicht desorbiert. Die MALDI-ToF-Analyse dieses Katalysators zeigte keinen Peaks. Alle detektierten Peaks sind dem Matrixmaterial DHB zuzuordnen. Die aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen keine Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen.

### 4.5.3.3 CVD-beschichtete Katalysatoren

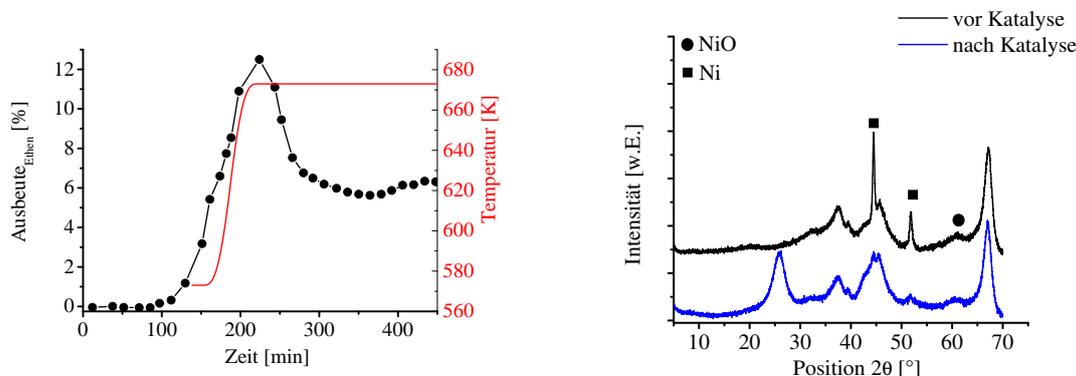
Die mittels chemischer Gasphasenabscheidung präparierten Katalysatoren wurden auf ihre Metatheseaktivität getestet. Es zeigt sich, dass diese die Metathese von Propen in Ethen und 1-Buten katalysieren. In Abbildung 4.86 ist das Ausbeute-Zeit-Diagramm dargestellt, welches bei der Verwendung eines im Wasserstoffstrom mit Biscyclopentadienylnickel beschichteten MCM-41b erhalten wurde. Die höchste Ausbeute wird bei dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 673 K erreicht. Diese beträgt 2,1%. Die Ausbeute ist geringer als die mit den über die Ionenaustauschmethode synthetisierten Katalysatoren erhaltenen Ethenausbeuten. Die Turnover-Frequenzen der am geringsten aktiven Katalysatoren beträgt  $2,6 \text{ h}^{-1}$  und liegt demzufolge im selben Bereich wie die der In-situ-imprägnierten Katalysatoren (ca.  $2 \text{ h}^{-1}$ ). Allerdings können über das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung auch Katalysatoren mit Turnover-Frequenzen von bis zu  $280 \text{ h}^{-1}$  präpariert werden. Der Einsatz in der Katalyse führt ebenso wie bei den nasschemisch imprägnierten Katalysatoren zu einer Reduktion der auf der Oberfläche vorliegenden Nickeloxiddkatalysatoren. In den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen (siehe Abbildung 4.86) werden Reflexe für Nickelpartikel detektiert. Da die Metallpartikel bereits durch die Beschichtung im Wasserstoffstrom zu großen Partikeldurchmessern führte, kann hier keine zusätzliche Vergrößerung der Metalldurchmesser beobachtet werden.



**Abbildung 4.86:** Ausbeute Ethen in Abhängigkeit der Temperatur an einem CVD-beschichteten MCM-41-Katalysator (links) und Röntgendiffraktogramme des Katalysators vor und nach der Katalyse (rechts)

Da sich das MCM-41-Material durch die schlechten Fluidisierungseigenschaften schwieriger beschichten lässt als Aluminiumoxid wurden Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren ebenfalls auf ihre Aktivität in der Metathese untersucht. Eine Substitution des Trägermaterials von MCM-41 durch Aluminiumoxid würde eine bessere Handhabbarkeit des Katalysatormaterials bedeuten. Die Untersuchungen zeigen, dass Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren Propen zu Ethen umsetzen. Es wird eine maximale Ethenausbeute von ca. 39% erreicht. Allerdings

sinkt die Ausbeute nach einer Stunde Reaktionszeit auf einen Wert von ca. 18%. Auf diesem Niveau verbleibt die Ausbeute über die gesamte Testzeit von fünf Stunden. Es erfolgt keine vollständige Desaktivierung wie bei dem MCM-41-Material.



**Abbildung 4.87:** Ausbeute Ethen in Abhängigkeit der Temperatur an einem CVD-beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (links) und Röntgendiffraktogramme des Katalysators vor und nach der Katalyse (rechts)

Es konnten bei den getesteten Nickel-Aluminiumoxiden keine Metatheseaktivitäten nachgewiesen werden. Bei der Einleitung von Propen wird Ethen als eines der Produkte erhalten. Neben Ethen konnten eine Reihe von Nebenprodukten detektiert werden, allerdings wird kein Buten in vergleichbaren Mengen wie Ethen gefunden. Bei einer Metathese würden aus Propen equimolare Anteile an Ethen und 2-Buten entstehen, welche zu 1-Buten isomerisieren können und vor einer eventuellen Zersetzung zu Ethen zumindest zeitweise als Nebenprodukt detektierbar sein müssten. Das Nichtvorhandensein der  $\text{C}_4$ -Komponenten lässt die Vermutung zu, dass es sich hier um keine Metathese handelt. Die Nickelpartikel auf den Aluminiumoxid-Katalysatoren besitzen vor der Katalyse Durchmesser von ca. 5 nm. Durch den Einsatz in dem katalytischen Testreaktor vergrößern sich die Metalldurchmesser deutlich.

In Tabelle 4.22 sind ausgewählte Turnover-Frequenzen für die mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung synthetisierten Katalysatoren aufgeführt. Alle verwendeten Precursoren führen zu aktiven Katalysatoren. Wobei die mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) beschichteten MCM-41 am wenigsten aktiv waren. Eine Beschichtung im Wasserstoffstrom erhöht die Aktivität der Katalysatoren. Die über die einstufige CVD-erzeugten Katalysatoren führen zu den höchsten Aktivitäten der getesteten CVD-Katalysatoren. Dieses Ergebnis ist so nicht zu erwarten, da durch die zweistufige Beschichtungsweise kleinere Nickelpartikel erzeugt werden und somit die für die Katalyse zugängliche Oberfläche bedeutend höher ist, als bei den einstufig beschichteten Katalysatoren. Demnach muss ein anderer Effekt den Nachteil der geringeren Metalloberfläche ausgleichen. Die Beschichtung von Aluminiumoxiden führen mit dem Einsatz von Nickelocen und Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) zu katalytisch aktiven Materialien. Dabei wurde die höchste Turnover-Frequenz bei einem mit Biscyclopentadienyl-nickel beschichteten sauren Aluminiumoxid erhalten. Auch die Beschichtung auf schwach

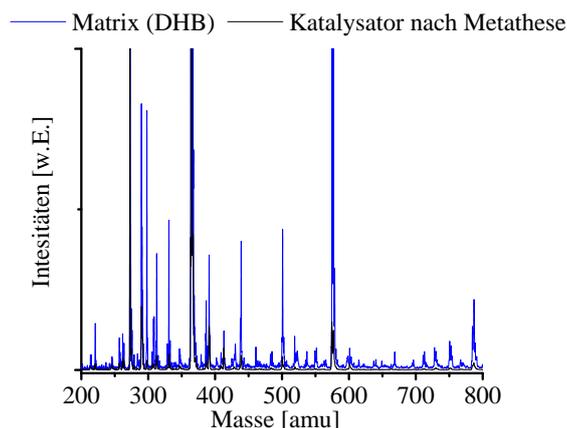
saurem Aluminiumoxid führt zu aktiven Katalysatoren. Die Reduktion dieses Katalysators führt nicht zu einer Steigerung der Aktivität. Die Reduktion von Ni-MCM-41 führt hingegen zu einer Erhöhung der Aktivität.

**Tabelle 4.22:** TOF der durch CVD erhaltenen Katalysatoren

Träger	Katalysator			TOF
	Precursor	Nickelgehalt wt%	Beschichtungsart	[h <sup>-1</sup> ]
MCM-41b	Ni(cp) <sub>2</sub>	5,0	zweistufig	6,7
MCM-41b	Ni(hfa) <sub>2</sub>	4,3	zweistufig	2,6
MCM-41b	Ni(cp) <sub>2</sub>	4,3	im Wasserstoffstrom	23
MCM-41b	Ni(tmhd) <sub>2</sub>	4,9	einstufig	116
MCM-41b	Ni(cp) <sub>2</sub>	5,2	einstufig	74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sauer	Ni(cp) <sub>2</sub>	2,6	zweistufig	277
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sauer	Ni(hfa) <sub>2</sub>	1,8	zweistufig	165
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> schw. sauer	Ni(cp) <sub>2</sub>	3,0	zweistufig	191
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> schw. sauer	Ni(cp) <sub>2</sub>	3,0	reduziert	158

Die Metathese an den CVD-beschichteten Trägermaterialien MCM-41 und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt zu einer Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche der Katalysatoren. Die bestimmten Kohlenstoffgehalte nach dem katalytischen Test betragen zwischen 25-35 wt%. Dies bedeutet, dass bis zu 60% des eingeleiteten Propens auf der Oberfläche in Form von Kohlenstoff abgelagert wird. Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ergeben C:H-Molverhältnisse von 1: 0,31- 1:0,25. Wie bei den ionenausgetauschten Katalysatorproben lässt dieses Verhältnis bereits den Rückschluss zu, dass keine Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Die Massenspektren der MALDI-ToF-Untersuchungen zeigen keine Peaks im m/z Bereich von 50-7000 amu. Demnach befinden sich keine cyclischen, aromatischen Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche. Die <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektren zeigen keine Peaks. Demzufolge liegen keine C-H oder C-C-Bindungen vor. Auch die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen nur einen Verlust von adsorbiertem Wasser in einem Temperaturbereich von 363-383 K. Es werden bei Temperaturen von bis zu 1073 K keine Kohlenwasserstoffverbindungen desorbiert. Diese Ergebnisse zeigten bereits die Untersuchungen der aller anderen Katalysatoren beim Einsatz in den drei Teilschritten der ETP-Reaktion.



**Abbildung 4.88:** MALDI-ToF-Massenspektrum der mittels CVD beschichteten MCM-41-Probe

#### 4.5.3.4 Zusammenfassung

Die Metathese an heterogenen Nickelkatalysatoren wird bisher in der Literatur nur von IWAMOTO et al. [64] beschrieben. Die katalytischen Tests der während der Arbeit präparierten Katalysatoren zeigen, dass Ni-MCM-41-Katalysatoren in Abhängigkeit ihrer Präparationsmethode die Metathese von Propen zu Ethen und Buten katalysieren. Die in situ imprägnierten MCM-41-Katalysatoren zeigen eine Eduktausbeute von 1,5%. Die Turnover-Frequenzen liegen im Bereich von  $2 \text{ h}^{-1}$ . Die mittels chemischer Gasphasenabscheidung präparierten MCM-Katalysatoren zeigen eine höhere Propenausbeute von bis zu 7%. Die Turnover-Frequenzen betragen bis zu  $116 \text{ h}^{-1}$ . Die höchsten Ausbeuten bei der Metathese werden an den ionenausgetauschten MCM-Materialien erhalten. Diese Proben verfügen über die als aktive Zentren vermuteten Nickel-Silikatstrukturen [63]. Eine Reduktion vor der Katalyse führt zu einer Erhöhung der Aktivität. Die mit Nickel beschichteten Aluminiumoxide setzen das eingeleitete Propen in dem Festbettreaktor teilweise zu Ethen um. Es werden allerdings keine equimolaren Anteile an Butenen gebildet. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich hierbei nicht um eine Metathese handelt.

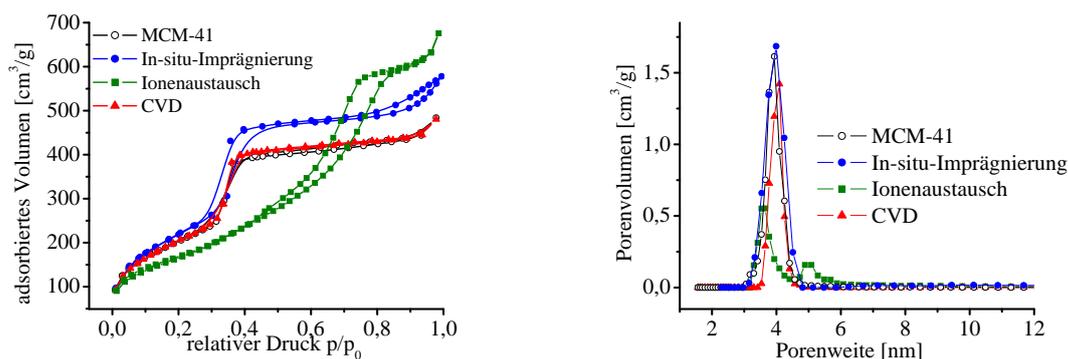
Während der Katalyse wird auf allen Katalysatoren Kohlenstoff abgeschieden. Zur Identifizierung der Ablagerungen wurden die Kohlenstoff und Wasserstoffgehalte der Abscheidungen mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt. Die Verhältnisse lassen darauf schließen, dass keine Alkene, Alkine und Alkane auf der Oberfläche vorliegen. Die MALDI-ToF-Massenspektren zeigen keine Peaks, demzufolge befinden sich keine aromatischen Verbindungen auf der Oberfläche. Auch die TG-Experimente und die  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren unterstreichen dieses Ergebnis. Bei der Metathese wird das eingeleitete Ethen oder Propen als elementarer Kohlenstoff während der Katalyse abgeschieden.

# 5 Zusammenfassung

## 5.1 Vergleich der Katalysatoren

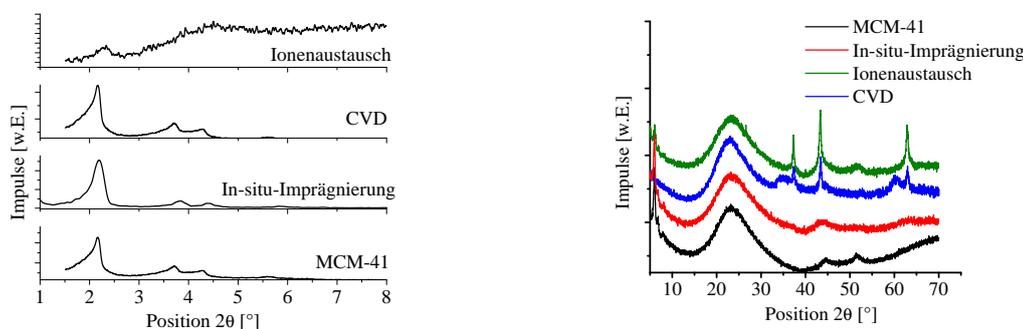
Drei verschiedene Methoden wurden angewendet, um Nickel auf unterschiedlichen Trägern aufzubringen. Dabei stand das silikatische Material MCM-41 im Mittelpunkt. Es wurden zwei nasschemische Methoden angewendet, um Nickel auf bzw. im MCM-41 zu fixieren. Ebenso wurde die chemische Gasphasenabscheidung genutzt, um Nickelpartikel auf dem Silikat aufzubringen. Alle drei Methoden führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Mit Hilfe der In-situ-Imprägnierung wurden bis zu 10 wt% Nickel in den Träger eingebracht. Der Ionenaustausch des unkalzinierten MCM-Materials führte zu Nickel-Träger-Katalysatoren mit bis zu 15 wt% Nickel. Als trockene Imprägniermethode wurde die chemische Gasphasenabscheidung genutzt, um Nickel auf MCM-41 und verschiedenen Aluminiumoxiden aufzubringen. Über dieses Verfahren wurden bis zu 5 wt% Nickel aufgebracht.

Die Untersuchungen der Textur mittels Physisorption zeigen, dass die In-situ-Imprägnierung und die Gasphasenabscheidung zu keiner Veränderung der Textur führen. Die BET-Oberflächen der synthetisierten Katalysatoren liegen bei ca. 850 m<sup>2</sup>/g. Die ionenausgetauschten MCM-41-Materialien besitzen geringere Oberflächen von ca. 600 m<sup>2</sup>/g. Der Ionenaustausch führt demnach zu einem Verlust der inneren Oberfläche von bis zu 35 %. Die Physisorptionsisothermen in Abbildung 5.1 (links) sind Typ IV-Isothermen und charakteristisch für mesoporöse Materialien. Der Verlauf der Adsorptionsisotherme des ionenausgetauschten Materials unterscheidet sich deutlich von dem des MCM-41 und der mittels In-situ-Imprägnierung und CVD synthetisierten Katalysatoren. Die aus den Isothermen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie erhaltenen Porenweitenverteilungen (Abbildung 5.1 (rechts)) zeigen eine unimodale Porenweitenverteilung für das unbeschichtete MCM-41-Material und die nicht ionenausgetauschten Katalysatoren. Die Porenvolumina verändern sich im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial nicht. Die Porenweiten liegen in einem Bereich zwischen 3,8 bis 4,0 nm. Das ionenausgetauschte Material verfügt über eine bimodale Porenweitenverteilung mit Maxima im Bereich um 3,8 bis 5,0 nm. Die Physisorptionsaufnahmen zeigen, dass der Ionenaustausch zu einer Veränderung der Textur führt. Die chemische Gasphasenabscheidung verändert die Textur des Trägermaterials hingegen nicht. Dies gilt auch für alle anderen eingesetzten Materialien. Ebenso hat die In-situ-Imprägnierung keinen Einfluss auf die Katalysatoroberfläche und die Porenvolumen und -durchmesser.



**Abbildung 5.1:** Physisorptionsisothermen (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der über verschiedene Syntheserouten hergestellten Nickel-MCM-41-Katalysatoren

Die Struktur des MCM-41 wird mittels Nahwinkel-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die typische hexagonale MCM-41-Struktur führt zu charakteristischen Reflexen in den Diffraktogrammen. In Abbildung 5.2 sind die XRD-Aufnahmen der synthetisierten Materialien dargestellt. Im Nahwinkelbereich der Röntgendiffraktogramme des Trägermaterials und dem mittels chemischer Gasphasenabscheidung beschichteten MCM-41 werden Reflexe für die 110-, 200- und 210-Netzebenen erhalten. Die Aufnahmen zeigen auch, dass in dem in situ imprägnierten MCM-41 die für einen MCM-41 typische Struktur ausgebildet wird. Der Ionenaustausch führt zu einem Verlust dieser Struktur. Ein Reflex für die 110-Netzebene kann detektiert werden, Reflexe für die anderen Netzebenen werden nicht erhalten. Die erhaltenen Reflexe verfügen über eine sehr geringe Intensität und eine große Halbwertsbreite. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Ionenaustausch zu einem Verlust der MCM-41-Struktur führt.



**Abbildung 5.2:** XRD-Aufnahmen des Nahwinkelbereichs (links) und Fernwinkelbereichs (rechts) der über verschiedene Syntheserouten hergestellten Nickel-MCM-41-Katalysatoren

Die Acidität der Ni-MCM-Katalysatoren zeigt, dass bei sowohl bei dem Ionenaustausch als auch bei der In-situ-Imprägnierung eine deutliche Steigerung der Acidität erreicht werden konnte. Durch den Einbau von Nickelionen in die silikatische Struktur werden vermutlich mehr Brønstedt acide Zentren gebildet, welche sich vor allem für die Butenisomerisierung positiv auswirken können. Die Werte für die Katalysatoren mit 5 wt% Nickelanteil betragen für das ionenausgetauschte Material 182  $\mu\text{mol/g}$ , für den in situ imprägnierten MCM-41 157  $\mu\text{mol/g}$  und für das mittels CVD beschichtete Silikat 18  $\mu\text{mol/g}$ . Bei der CVD-Beschichtung werden wahrscheinlich vor allem Lewis acide Zentren durch die Ablagerung der Metalloxidpartikel auf dem MCM-41.

Die Röntgendiffraktogramme geben auch Aufschluss über die erzeugte Metallspezies und die Größe der Metallpartikel. So werden bei der In-situ-Imprägnierung Metallpartikel mit Durchmessern unter 2 nm erhalten. Der Ionenaustausch führt zu einer Ausbildung von NiO-Partikeln und Ni-Si-Verbindungen. Die Partikelgröße der NiO-Partikel ist von dem eingesetzten Precursor abhängig. Der Einsatz von Nickelchlorid für den Ionenaustausch führt zu sehr hohen Durchmessern im Bereich von 35 nm. Die Verwendung von Nickelnitrat und Nickelsulfat resultiert in Partikelgrößen von ca. 5 nm. Die Partikelgrößen, welche den Ni-Si-Verbindungen zugewiesen werden können, liegen zwischen 4-5 nm.

Mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung können Nickel bzw. Nickeloxidpartikel auf der Trägeroberfläche des MCM-41 bzw. des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erzeugt werden. Nickel-Siliziumverbindungen werden nicht ausgebildet. Die Durchmesser der Metallpartikel sind dabei stark von diversen Einflussparametern der Gasphasenabscheidung abhängig.

Die Wahl des Precursors ist ausschlaggebend für die Metallpartikelgröße. Nickelacetylacetonat und Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) führen zu sehr hohen Partikelgrößen, von durchschnittlich bis 70 nm. Die Verwendung von Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) und Biscyclopentadienylnickel resultiert in relativ kleinen Partikelgrößen. Diese liegen meist unter 10 nm und sind von weiteren Einflussfaktoren abhängig.

Die Fluidisierungsgeschwindigkeit in der Wirbelschichtapparatur beeinflusst die Partikelgröße und die Menge an abgeschiedenem Nickel. Am Punkt der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit wurde die höchste Menge Nickel auf der Trägeroberfläche aufgebracht und die kleinsten Partikel erzeugt. Die Beschichtung der MCM-41-Partikel ist dabei nicht homogen, die Anzahl der beschichteten Partikel nimmt mit steigender Fluidisierungsgeschwindigkeit zu.

Die Verdampfungstemperatur im Sättiger hat einen sehr großen Einfluss auf den Metallgehalt im resultierenden Katalysator. Mit steigender Verdampfungstemperatur können die Nickelanteile um bis zu 4 wt% gesteigert werden. Die höchsten Metallgehalte werden mit Nickelocen erhalten. Dieser Precursor verfügt mit 393 K über die geringste Verdampfungstemperatur. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Temperatur ausgehend von der theoretischen Verdampfungstemperatur bei allen genutzten Precursoren zu einer deutlichen Steigerung des abgeschiedenen Metallgehalts führt. Da aufgrund gerätetechnischer Limitierungen keine Verdampfungstemperatur über 473 K dauerhaft realisiert werden kann, ist die mögliche Steigerung der Temperatur bei der Verdampfung von Biscyclopentadienylnickel am höchsten. Dies führt zu den höchsten Metallgehalten bei der Beschichtung. Es können 100% des

Nickelocens verdampft werden und als Nickelpartikel auf dem MCM angebracht werden. Bei der Gasphasenabscheidung mit Nickel-bis(hexafluoroacetylacetonat) konnten bis zu 85% des vorgelegten Nickels auf dem Träger abgeschieden werden. Der Anteil des abgeschiedenen Nickels bei der CVD des Nickelacetylacetonat liegt bei ca. 20%. Die Metallpartikelgrößen steigen mit zunehmender Verdampfungstemperatur leicht an. Dieser Anstieg beträgt ca. 3 nm. Da der in der Wirbelschichtanlage vorherrschende Druck einen Einfluss auf die Fluidisierung und den Transport des gasförmigen Precursors hat, wurden Aluminiumoxide mit unterschiedlicher Acidität und MCM-41 beschichtet. Es zeigt sich, dass der Metallgehalt bei sinkenden Drücken, unabhängig von dem Trägermaterial und den verwendeten Precursoren, steigt. Die Partikelgrößen unterliegen ebenfalls Schwankungen. Ein niedriger Druck führt tendenziell zu niedrigeren Partikelgrößen. Werden bereits bei hohen Drücken (900-950 mbar) Metallpartikel unter 10 nm Durchmesser erzeugt, ist der Einfluss des vorherrschenden Druckes in der Wirbelschichtanlage nicht so deutlich. Bei diesen Untersuchungen wurden saure, schwach saure und neutrale Aluminiumoxide als Träger verwendet. Die Beschichtungsergebnisse zeigen, dass die Acidität des Aluminiumoxids keinen Einfluss auf den abgeschiedenen Metallgehalt und die ausgebildete Partikelgröße besitzt.

Da in der Literatur beschrieben wird, dass die Zugabe von Wasserstoff während der Zersetzung des adsorbierten Precursors auf der Trägeroberfläche zur Bildung besserer Abgangsgruppen führt und damit zu einer leichteren Zersetzung, wurden Beschichtungen mit Wasserstoffzugabe durchgeführt. Es zeigt sich, dass der Einsatz des Wasserstoffes eine Vergrößerung des Nickelpartikeldurchmessers verursacht. Der Metallgehalt auf der Oberfläche steigt mit zunehmendem Wasserstoffgehalt, die Partikelgrößen sind ca. 10 nm größer als ohne Wasserstoffzugabe.

Der Vorteil der zweistufigen Beschichtungsmethode gegenüber der einstufigen Methode zeigt sich in den resultierenden Katalysatoren. Zwar steigt der Metallgehalt bei einer einstufigen Beschichtung gerade bei dem Einsatz von den schwerer verdampfenden Precursoren Nickelacetylacetonat und Nickel-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptamedionat) sehr stark. Allerdings sind die erzeugten Partikelgrößen des aufgedampften Nickel bedeutend größer. Da für eine katalytische Anwendung der Materialien die Erzeugung von sehr kleinen, hoch dispersen Metallpartikeln im Vordergrund steht, ist diese Beschichtungsmethode nicht geeignet.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich alle drei Methoden zur Synthese von geträgerten Nickelkatalysatoren eignen. Während die CDV und die In-situ-Imprägnierung keinen Einfluss auf die Textur haben, wurde bei einem Ionenaustausch die Textur und Struktur des MCM-41 verändert. Die Partikelgrößen der Nickelpartikel sind von der Präparationsmethode abhängig. Die In-situ-Imprägnierung resultiert in sehr kleinen, allerdings wenig dispersen Metallpartikeln. Der Ionenaustausch führt in Abhängigkeit des eingesetzten Precursors ebenfalls zu kleinen Metallpartikeln. Die Gasphasenabscheidung kann Metallpartikel mit Durchmesser von unter 2 bis 10 nm erzeugen. Da diverse Parameter einen Einfluss auf den Metallgehalt und die Partikelgröße haben, kann in Abhängigkeit von dem verwendeten Precursor die gewünschte Metallpartikelgröße eingestellt werden.

## 5.2 Katalyse

Die thermodynamischen Berechnungen des Reaktionssystems der Ethen zu Propen-Umsetzung zeigte, dass die Dimerisierung der für die Gesamtreaktion die energetisch wichtigste Schritt ist. Bei der ETP-Reaktion handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Dabei sind alle Teilschritte exotherme Reaktionen. Die maximal frei werdende Energie beträgt  $1,2 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Berechnungen zeigen, dass die Gesamtreaktion im Hinblick auf die Entropie ungünstig ist. Allein die Metathesereaktionen sind entropiebegünstigt. Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Gesamtreaktion ist bis zu einer Temperatur von 927 K negativ. Bis zu dieser Temperatur läuft die Reaktion freiwillig ab. Die freie Enthalpie bei der Dimerisierungsreaktion erreicht bereits bei Temperaturen ab 900 K positive Werte. Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten und den daraus berechneten Partialdrücken zeigt, dass in einem Temperaturbereich bis 600 K die Butene thermodynamisch begünstigt sind. Der Hauptbestandteil bis zu dieser Temperatur ist *trans* 2-Buten. In einem Temperaturbereich zwischen 600-873,15 K ist Propen thermodynamisch bevorzugt, bei höheren Temperaturen steigt der Anteil an Ethen. Das bedeutet, dass in einem Temperaturbereich zwischen 623 und 803 K Propen bevorzugt gebildet wird, wobei das Maximum in einem Temperaturbereich zwischen 723 und 793 K liegt.

Die katalytischen Untersuchungen zeigen, dass alle drei Teilreaktionen von den präparierten Katalysatoren katalysiert werden. Die Dimerisierung konnte bei den von IWAMOTO et al. eingestellten Verweilzeiten nicht realisiert werden. Allerdings zeigen die ionenausgetauschten Ni-MCM-41-Katalysatoren bei höheren Verweilzeiten Dimerisierungsaktivitäten. Dabei setzen alle präparierten Katalysatoren Ethen zu Buten um. Die höchsten Umsätze werden an Ni-Al-MCM-41-Proben festgestellt. Auch an  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Proben erfolgte eine Dimerisierung. Die verwendeten Katalysatorträger wurden auf ihre Isomerisierungsaktivitäten getestet. Unter den eingestellten Durchflussbedingungen konnte das eingeleitete 1-Buten an allen Trägermaterialien isomerisiert werden. Aufgrund der geringen Acidität des MCM-41 werden bei einer Temperatur von 673 K nur 10% des zudosierten 1-Buten zu *trans* und *cis* 2-Buten umgesetzt. An den verwendeten Aluminiumoxiden wurde ein höherer Umsatz an 1-Buten erreicht.

Die in situ imprägnierten Materialien katalysieren die Metathese von Ethen und Buten zu Propen. Dabei werden Propenausbeuten von bis zu 1,5% erreicht. Dies entspricht einer Turnover-Frequenz von  $2,0 \text{ h}^{-1}$ . Die mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung synthetisierten Katalysatoren zeigten eine höhere Aktivität als die in situ imprägnierten. Dabei werden mit dem Einsatz von allen verwendeten Precursoren aktive Katalysatoren präpariert. Eine Reduktion führt zu einer Erhöhung der Aktivität. Die Umsatz-Zeit-Kurven der Ethenbildung zeigen bei allen verwendeten Katalysatoren eine schnelle Desaktivierung, welche durch eine Verkokung des Katalysators hervorgerufen wird. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigen, dass die Partikelgröße der Nickelpartikel durch die Katalyse zum Teil drastisch ansteigt. Dies kann zum Beispiel durch Sintererscheinungen der Partikel hervorgerufen werden. Die nach dem Einsatz in der Katalyse vorliegende Metallspezies ist

metallisches Nickel. Auch an Nickel-Aluminiumoxidkatalysatoren wird das eingeleitete Propen zu Ethen und mehreren Nebenprodukten umgesetzt. Da keine Buten detektiert werden, handelt es sich hierbei vermutlich nicht um eine Metathesereaktion. Bei einer Metathesereaktionen müsste ein equimolarer Anteil an Buten gebildet wurde. Dieser wird an den Ni-MCM-41 gebildet und mittels Gaschromatograph detektiert. Die höchsten Umsätze werden an ionenaugetauschten Katalysatoren erhalten. Diese verfügen über die als katalytisch aktiv beschriebenen Nickel-Silikat-Verbindungen. Es konnten bis zu 75% Ausbeute an Ethen erhalten werden. Die Turnover-Frequenzen sind für die ionenausgetauschten MCM-41a höher als die der ausgetauschten MCM-41b. Eine Reduktion der Katalysatoren führt zu einer Steigerung der Aktivität.

Die Ni-MCM-41-Proben katalysieren alle drei Teilschritte der direkten Umsetzung von Ethen zu Propen. Dabei zeigen die ionenausgetauschten Proben die höchsten Aktivitäten bei allen drei Reaktionen. Dies wird wahrscheinlich der Tatsache geschuldet, dass nur bei diesem Präparationsverfahren Ni-Si-Verbindungen ausgebildet werden, welche vermutlich das aktive Zentrum für die Metathesereaktion bilden. Die Acidität des MCM-41 wird durch den Ionenaustausch gesteigert. Dies führt zu einer deutlich höheren Isomerisierungsaktivität. Die Dimerisierungsaktivität der mit Nickel ionenausgetauschten aluminiumhaltigen MCM-41-Proben ist am höchsten.

## 6 Ausblick

In weiteren Arbeiten sollen verschiedene Bereiche dieser Arbeit weiter vertieft werden. Dabei steht zum Einen die CVD-Beschichtung weiterhin im Blickpunkt der Forschung. Die durch die Katalyseergebnisse gewonnenen Erkenntnisse über den bestmöglichen Partikeldurchmesser können dabei bei dem Beschichtungsablauf berücksichtigt werden. Des Weiteren soll die Art der Trägermaterialien verändert werden, um geträgerte Nickelkatalysatoren auf der Basis verschiedener silikatischer Träger zu präparieren. Dies soll die aufwendige Synthese des MCM-41 im Vorfeld der Beschichtung überflüssig machen.

Als ein weiterer wichtiger Punkt soll in diesem Arbeitsteilschritt die Synthese von nasschemisch imprägnierten Materialien verbessert werden. Bisher zeigen die ionenausgetauschten MCM-41 die höchste Aktivität bei der Metathese. Dies kann unter anderem an dem zum Teil sehr kleinen Metallpartikeln ( $>2$  nm) liegen, als auch an der gebildeten Nickel-Silikatschicht. Auch bei der nasschemischen Imprägnierung sollen weitere silikatische Trägermaterialien wie Zeolithe verwendet werden. Über Ionenaustausch sollen beispielsweise nickelhaltige Pentasilze erzeugt werden. Des Weiteren ist es angedacht neben Nickel andere aktive Metalle auf den Träger bzw. in den Träger zu fixieren. Diese können zum Beispiel als Promotoren für die Dimerisierungsreaktion fungieren oder als Stabilisator für die aktive Metallspezies.

Neben der Charakterisierung der textuellen und strukturellen Eigenschaften ist die Bestimmung der katalytischen Aktivität in einem parallelisierten Screening-Teststand geplant. In dieser Anlage sollen bis zu 6 Katalysatoren zeitgleich auf ihre Aktivität in der Ethen zu Propen-Umsetzung oder einer der Teilschritte getestet werden. Ebenso soll die Eduktgaszusammensetzung verändert und optimiert werden. Für die Bestimmung des Eingangsgasstromes können alle drei für die Reaktion relevanten Gase einzeln und in beliebigen Mischverhältnissen zudosiert werden. Hand in Hand mit dieser Bestimmung wird auch die Verweilzeit verändert und so ein optimaler Bereich für die Umsetzung von Ethen zu Propen gefunden werden.

Der bisher am besten erforschte Teilschritt ist die Isomerisierung der Butene. Vor allem die Metathesereaktion an Nickelkatalysatoren ist in ihren Teilschritten bisher noch nicht erforscht und wird daher eines der Kernpunkte in den nachfolgenden Arbeiten bilden. Da das katalytisch aktive Zentrum bei der Metathese noch nicht näher beschrieben ist, steht eine Charakterisierung dieses aus. Dabei werden wahrscheinlich in situ-IR oder XPS-Messungen notwendig sein.

Neben der Bestimmung der katalytischen Aktivitäten sollen auch die Kinetik der Elementarschritte der Katalysatoren in ihrem aktiven Zustand bestimmt werden. Diese Kenntnisse bilden die Grundlage zur Bestimmung der kinetischen Parameter der einzelnen Reaktionsschritte, die für ein mikrokinetisches Modell zur Beschreibung der intrinsischen, also nicht von Stoff- und Wärmetransportvorgängen bestimmten Reaktionskinetik verwendet werden können.

Teil II  
Anhang





# A Anhang 1

## A.1 verwendete Chemikalien und Geräte

**Tabelle A.1:** verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit/Konzentration	Lieferant/Firma
2,5-Dihydroxybenzoesäure	98%	Sigma
Aluminiumchlorid wasserfrei		Fluka
Aluminiumoxid sauer		Sigma-Aldrich
Aluminiumoxid schwach sauer		Sigma-Aldrich
Aluminiumoxid neutral		Sigma-Aldrich
Ammoniak	25%	Fluka
Biscyclopentadienylnickel		Aldrich
1-Buten	2.6	Westfalen Industriegase
Helium	5.0	Westfalen Industriegase
Hexadecyltrimethylammoniumbromid		Fluka
Natrium Standardlösung	1000 mg/L	Merck
Nickel ICP Standard	1000 mg/L	Merck
Nickel(II)bis-(2,2,6,6,tetramethyl-3,5-heptamedionat)	97%	Aldrich
Nickel(II)chlorid-Hexahydrat	99%	Merck
Nickel(II)hexafluoracetylacetonat	98%	Aldrich
Nickel(II)nitrat Hexahydrat	98%	Fluka
Nickel(II)oxid		Sigma
Nickel(II)-sulfat Hexahydrat	99%	Merck
Nickel(II)acetylacetonat	95%	Aldrich
Propen	2,5	Westfalen Industriegase
Salpetersäure	65%	Sigma
Salzsäure	32%	Sigma
Silbertetrafluoroborat	99,9%	Merck

**Tabelle A.2:** verwendete Chemikalien II

Chemikalie	Reinheit/Konzentration	Lieferant/Firma
Stickstoff	5.0	Westfalen Industriegase
Tetraethylorthosilicat		Merck
Trifluoressigsäure	99,9%	Merck
Wasserstoff	5.0	Westfalen Industriegase

Tabelle A.3: verwendete Geräte

Gerät	Bezeichnung	Lieferant/Firma
Analysesiebe	KS1	Retsch
Chemisorptionsmessgerät	Autosorb-1	Quantachrome
CVD-Anlage	-	Eigenbau
Festkörper-NMR	Avance 300	Bruker
Gaschromatograph	14B	Shimadzu
Hebelpresse	LP-15	Lightpath Optical Ltd.
ICP-OES	Spectro Flame FTMOA81A	Spectro Analytical Instruments
Kalzinierofen	CTF 12/75/700	Carbolite
katalytischer Teststand	-	Eigenbau
Laborwaage	3708MP1	Satorius
Laborwaage	AG 245	METTLER TOLEDO
Lichtmikroskop	VHX-500K	KEYENCE
Magnetrührer	MR 3001K	Heidolph
MALDI-ToF	Ultraflex TOF/TOF	Bruker Daltronics
Massenspektrometer	Omnistar	Pfeiffer
Röntgendiffraktometer	X'Pert Typ 3040/60 MPD Pro DY 1467	Phillips
Temperaturfühler	EKT 3001	Heidolph
Thermogravimetrie	STA 409 C	Netzsch
Transmissionselektronenmikroskop	JEM 100CX	JEOL
Trockenschrank	Function Line	Hereaus
Physisorptionsmessgerät	Nova 4000e	Quantachrome

## A.2 Katalysatoren

**Tabelle A.4:** ionenausgetauschte Katalysatoren-I

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt wt%	Partikelgröße nm	BET-OF m <sup>2</sup> /g	Poren- volumen cm <sup>3</sup> /g	Poren- weite nm	Dispersion %	C-Gehalt wt%	TOF <sub>Metathese</sub> 1/h
Ionenaustausch nach IWAMOTO [144] Trägermaterial: MCM-41b der <i>Süd-Chemie</i>									
132	5-Ni-MCM-41SC-SO <sub>4</sub> -0,01M	5,4	5,7	281	1,03	4,8	0,1	>0,1	72/red: 110
133	5-Ni-MCM-41SC-NO <sub>3</sub> -0,01M	5,3	4,0	548	1,20	4,9	0,1	>0,1	74/red: 205
134	5-Ni-MCM-41SC-Cl-0,01M	4,9	20,8	597	1,50	5,1	-	-	-
Ionenaustausch nach HARTMANN [45] Trägermaterial: aluminiumhaltiger MCM-41b									
135	1Ni-1Al-MCM41b-SO <sub>4</sub>	0,6	5,7	923	0,83	3,4	-	-	-
136	1Ni-5Al-MCM41b-SO <sub>4</sub>	0,5	5,0	978	0,81	3,3	-	-	285
137	1Ni-1Al-MCM41b-NO <sub>3</sub>	1,1	5,5	841	0,73	3,4	0,1	>0,1	-

Tabelle A.5: ionenausgetauschte Katalysatoren-II

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt wt%	Partikelgröße nm	BET-OF m <sup>2</sup> /g	Poren- volumen cm <sup>3</sup> /g	Poren- weite nm	Dispersion %	C-Gehalt wt%	TOF <sub>Metathese</sub> 1/h
Ionenaustausch nach IWAMOTO [144], Precursor: NiCl <sub>2</sub> , Träger: MCM-41a									
71	5-Ni-MCM-41a-Cl-0,01M	5,1	37	730	0,95	3,7-7,0 8,2-10	-	>0,1	-
72	5-Ni-MCM-41a-Cl-0,005M	5,4	32	690	0,67	4,2/5,8	-	-	0,5
73	5-Ni-MCM-41a-Cl-0,05M	3,9	-	691	0,86	3,6/4,9	-	-	-
74	5-Ni-MCM-41a-Cl-0,001M	5,5	-	820	0,85	3,6/4,9	-	-	-
Ionenaustausch nach IWAMOTO [144], Precursor: NiNO <sub>3</sub> , Träger: MCM-41a									
77	5-Ni-MCM-41a-NO <sub>3</sub> -0,01M	6,5	5,3	751	0,91	4,5 u. 8,1	-	>0,1	738
78	5-Ni-MCM-41a-NO <sub>3</sub> -0,05M	6,6	5,4	364	0,67	4,5 u. 8,1	-	-	-
79	5-Ni-MCM-41a-NO <sub>3</sub> -0,005M	6,6	-	548	1,19	8,7	-	-	-
84	5-Ni-MCM-41a-NO <sub>3</sub> -0,001M	6,1	4,2	685	0,85	4,3 u. 9,2	-	-	-
Ionenaustausch nach IWAMOTO [144], Precursor: NiNO <sub>3</sub> , Träger: MCM-41b									
80	5-Ni-MCM-41b-NO <sub>3</sub> -0,01M	14,0	7,0	744	1,03	4,8	-	>0,1	144
81	5-Ni-MCM-41b-NO <sub>3</sub> -0,05M	9,3	8,3	548	1,19	8,7	-	-	10,5
82	5-Ni-MCM-41b-NO <sub>3</sub> -0,005M	7,0	5,7	597	1,40	10,4	-	-	-
83	5-Ni-MCM-41b-NO <sub>3</sub> -0,001M	4,0	4,2	595	0,98	3,5	-	-	4,3

**Tabelle A.6:** In-situ-imprägnierte Katalysatoren

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt wt%	Partikelgröße nm	BET-OF m <sup>2</sup> /g	Poren- volumen cm <sup>3</sup> /g	Poren- weite nm	Dispersion %	C-Gehalt wt%	TOF <sub>Metathese</sub> 1/h
In-situ-Imprägnierung; Precursor: NiNO <sub>3</sub> Träger: MCM-41b									
10	1-Ni-MCM-41	1,4	>2	1045	0,96	3,7	1,2	>0,1	1,3
11	1,5-Ni-MCM-41	1,6	-	1022	0,77	3,6	-	>-	-
12	2,5-Ni-MCM-41	2,7	>2	964	1,01	3,7	-	-	-
14	5 Ni-MCM-41	4,6	-	848	1,08	3,7	1,4	-	2,0
15	7,5-Ni-MCM-41	7,0	>2	810	1,05	5,1	1,1	>0,1	1,7
In-situ-Imprägnierung; Precursor: NiNO <sub>3</sub> Träger: MCM-48									
25	1-Ni-MCM-48	0,8	>2	1066	0,56	2,1	-	-	-
26	2,5-Ni-MCM-48	2,3	-	968	0,50	2,1	0,6	-	-
27	5 Ni-MCM-48	5,1	>2	1089	0,55	2,0	-	-	-
28	10-Ni-MCM-48	9,8	>2	1061	0,54	2,0	0,8	>0,1	1,5
In-situ-Imprägnierung; Precursor: Nickelcitrat, Träger: MCM-41b									
91	5-Ni-MCM-41b-citrat	4,5	2,6	854	0,99	4,9	0,7	>0,1	1,0
Ionenaustausch nach IWAMOTO [144], Precursor: Nickelacetat, Träger: MCM-41b									
92	5-Ni-MCM-41b-acetat	6,5	4,0	826	1,05	3,8	0,8	>0,1	0,8

**Tabelle A.7:** CVD-beschichtete Katalysatoren - Einfluss der Fluidisierungsgeschwindigkeit

ID	Bezeichnung	Ni-gehalt wt%	Partikelgröße nm	BET-OF m <sup>2</sup> /g	Porenvolumen cm <sup>3</sup> /g	Porenweite nm	Dispersion %	TOF <sub>Metathese</sub> 1/h
Träger: MCM-41b (300-500 $\mu\text{m}$ ), Precursor: Ni(hfa) <sub>2</sub> T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar								
60	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -hfa-1	2,0	5,8	853	0,60	3,9	-	-
62	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -hfa-1,4	1,9	9,2	863	0,78	4,1	-	-
66	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -hfa-4,5	1,9	5,7/4,7	841	-	-	-	-
67	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -hfa-70	2,0	5,2/3,9	855	-	-	-	-
Träger: MCM-41b (300-500 $\mu\text{m}$ ), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar								
61	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -cp-1	2,5	5,4/5,5	827	0,71	3,9	-	-
63	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -cp-1,4	2,0	4,3	857	1,39	3,7	-	-
64	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -cp-4,5	2,3	19,1	837	-	-	-	-
65	5-Ni-MCM-41-300 $\mu\text{m}$ -cp-70	2,5	9,2	814	-	-	-	-
Träger: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sauer), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar								
87	5-Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -s-cp-0	1,1	>2	123	0,23	6,8	-	-
88	5-Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -s-cp-68	0,9	>2	121	0,25	6,9	-	-
89	5-Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -s-cp-154	0,7	>2	129	0,25	6,8	-	-
90	5-Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -s-cp-430	0,8	>2	133	0,25	6,7	-	-

**Tabelle A.8:** CVD-beschichtete Katalysatoren - Einfluss der Verdampfungstemperatur

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt	Partikelgröße	BET-OF	Poren- volumen	Poren- weite	Dispersion	C-Gehalt	TOF <sub>Metathese</sub>
		wt%	nm	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	nm	%	wt%	1/h
Träger: MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> , T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> =3,4 ml/min									
75	5-Ni-MCM-41-cp-393 K	1,8	2,0	840	0,47	3,8	-	-	-
76	5-Ni-MCM-41-cp-408 K	2,3	2,8	878	0,82	3,9	-	-	-
85	5-Ni-MCM-41-cp-423 K	2,9	3,9	808	0,68	3,9	-	>0,1	-
86	5-Ni-MCM-41-cp-438 K	3,2	5,4	833	0,70	3,9	-	-	-
61	5-Ni-MCM-41-cp-468 K	4,5	5,5	807	0,64	3,9	-	>0,1	-
Träger: MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(hfa) <sub>2</sub> , T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> =3,4 ml/min									
50	5-Ni-MCM-41-hfa-408 K	0,4	5,4	853	0,73	3,8	-	>0,1	-
104	5-Ni-MCM-41-hfa-468 K	3,8	2,1	786	0,65	3,8	-	>0,1	-
Träger: MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(thmd) <sub>2</sub> , T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> =3,4 ml/min									
47	5-Ni-MCM-41-thmd-433 K	0,8	17	873	0,70	3,9	-	0,29	-
119	5-Ni-MCM-41-thmd-468 K	1,0	52	828	0,69	3,8	0,6	0,31	-
Träger: MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(acac) <sub>2</sub> , T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> =3,4 ml/min									
53	5-Ni-MCM-41-acac-473 K	0,9	21	828	0,62	3,9	-	>0,1	-
54	5-Ni-MCM-41-acac-623 K	4,9	35	846	0,83	4,0	-	>0,1	-

**Tabelle A.9:** CVD-beschichtete Katalysatoren - Einfluss des Druckes I

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt	Partikelgröße	BET-OF	Porenvolumen	Porenweite	Dispersion	C-Gehalt	Anteil beschichteter Partikel	TOF <sub>Met.</sub>
		wt%	nm	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	nm	%	wt%	%	1/h
Träger: MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
94	5-Ni-MCM-41-cp-900	2,6	7,3	776	0,67	3,9	2,8	-	18,8	-
95	5-Ni-MCM-41-cp-850	3,0	6,5	772	0,63	3,9	-	-	-	-
96	5-Ni-MCM-41-cp-800	4,0	7,6	640	0,43	3,6	-	-	-	-
97	5-Ni-MCM-41-cp-750	3,0	3,0	874	0,72	3,8	-	-	-	-
102	5-Ni-MCM-41-cp-700	4,7	4,0	772	0,64	3,9	-	-	27,7	-
115/4	5-Ni-MCM-41-cp-600	2,9/3,4	-	-	-	-	-	-	34,9	-
103	5-Ni-MCM-41-cp-500	5,0	> 2	767	0,62	3,9	6,7	>0,1	42,8	-
Träger: MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(hfa) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
104	5-Ni-MCM-41-hfa-900	3,8	2,8	690	0,62	4,0	-	-	33,5	-
105	5-Ni-MCM-41-hfa-850	3,9	>2	786	0,65	3,8	-	-	-	-
106	5-Ni-MCM-41-hfa-800	3,4	5,1	879	0,66	3,7	-	-	-	-
107	5-Ni-MCM-41-hfa-750	3,7	5,2	820	0,64	3,8	-	-	-	-
108	5-Ni-MCM-41-hfa-700	3,2	5,4	840	0,67	3,8	-	-	35,4	-
111/6	5-Ni-MCM-41-hfa-600	3,2	3,8	917/720	0,66/0,66	3,7/3,8	-	-	28,5	-
109	5-Ni-MCM-41-hfa-500	4,3	3,6	863	0,66	3,8	2,6	>0,1	41,6	-

**Tabelle A.10:** CVD-beschichtete Katalysatoren - Einfluss des Druckes II

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt	Partikelgröße	BET-OF	Porenvolumen	Porenweite	Dispersion	C-Gehalt	Anteil besch. Partikel	TOF <sub>Met.</sub>
		wt%	nm	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	nm	%	wt%	%	1/h
Träger: MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(thmd) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
119	5-Ni-MCM-41-thmd-900	1,0	49	864	0,68	3,8	-	-	-	-
120	5-Ni-MCM-41-thmd-800	0,9	15	814	0,61	3,9	-	>0,1	-	-
158	5-Ni-MCM-41-thmd-700	1,2	-	871	0,57	4,0	-	-	-	-
122	5-Ni-MCM-41-thmd-600	2,0	14	867	0,77	3,9	0,2	>0,1	-	-
Träger: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sauer), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
129/148	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-cp-950	3,1/2,7	8,2	129	0,20	9,4	-	>0,1	-	-
131/155	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-cp-930	3,2/2,7	34,1	130	0,20	8,1	-	-	-	-
138	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-cp-910	2,9	2,9	121	0,19	9,4	-	>0,1	-	-
128	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-cp-900	2,6	2,6	130	0,20	8,1	-	-	-	-
Träger: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sauer), Precursor: Ni(hfa) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
139/157	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-hfa-950	1,1/1,8	2,0	111	0,193	9,4	-	-	-	-
140	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-hfa-930	1,5	2,8	110	0,186	9,4	-	-	-	-
141	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-hfa-910	1,4	19,8	116	0,202	9,4	-	>0,1	-	-
142/160	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s-hfa-900	1,6/1,2	27,7	119	0,199	9,4	-	>0,1	-	-

**Tabelle A.11:** CVD-beschichtete Katalysatoren-Einfluss des Druckes III

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt	Partikel- größe	BET-OF	Poren- volumen	Poren- weite	Dispersion	C-Gehalt	Anteil besch. Partikel	TOF <sub>Met.</sub>
		wt%	nm	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	nm	%	wt%	%	1/h
Träger: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (neutral), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
156/143	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n-cp-950	2,5	2,1	131	0,19	8,1	-	-	-	-
144	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n-cp-930	2,9	8,7	133	0,20	8,1	-	-	-	-
145	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n-cp-910	3,0	7,6	144	0,20	8,1	-	>0,1	-	-
146/2	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n-cp-900	3,8	8,8	138	0,20	8,1	-	-	-	-
Träger: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (schwach sauer), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
151	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ss-cp-950	3,1	8,2	134	0,20	8,0	-	-	-	-
152	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ss-cp-930	3,3	9,0	135	0,21	8,1	0,9	-	-	-
153	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ss-cp-910	3,0	7,7	134	0,21	8,1	-	-	-	-
154	5-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ss-cp-900	3,3	8,4	133	0,20	8,4	2,8	>0,1	-	-

**Tabelle A.12:** CVD-beschichtete Katalysatoren - Beschichtungen im Wasserstoffstrom

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt	Partikelgröße	BET-OF	Porenvolumen	Porenweite	Dispersion	C-Gehalt	Anteil besch. Partikel	TOF <sub>Met.</sub>
		wt%	nm	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	nm	%	wt%	%	1/h
MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(thmd) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
119	5-Ni-MCM-41-thmd	1,0	49	856	0,89	3,9	-	-	78,4	-
117	5-Ni-MCM-41-thmd-10%H2	1,0	57	821	0,81	3,8	7,4	-	71,8	-
118	5-Ni-MCM-41-thmd-50%H2	1,9	58	865	0,69	4,0	-	-	25,6	-
MCM-41b (300-500 μm), Precursor: Ni(cp) <sub>2</sub> , T <sub>vol</sub> = 408 K (1h) u. 468 K (1h), T <sub>dec</sub> : 623 K, p = 950 mbar, He <sub>sat</sub> = 3,4 ml/min										
94	5-Ni-MCM-41-cp-900	3,8	3,1	776	0,66	3,9	-	-	-	-
124	5-Ni-MCM-41-cp-900-10%H2	4,1	9,0	798	0,67	4,0	-	-	-	-
125	5-Ni-MCM-41-cp-900-50%H2	4,3	10	810	0,87	3,9	4,6	-	-	23

**Tabelle A.13:** CVD-beschichtete Katalysatoren - einstufige Gasphasenabscheidung

ID	Bezeichnung	Ni-Gehalt wt%	Partikel- größe nm	BET-OF m <sup>2</sup> /g	Poren- volumen cm <sup>3</sup> /g	Poren- weite nm	Dispersion %	C-Gehalt wt%	TOF <sub>Met.</sub> 1/h
MCM-41b (300-500 $\mu\text{m}$ ), He-Fluss <sub>bed</sub> = 3,4 ml/min, T <sub>vol</sub> = 636 K, p = 950 mbar									
98	Ni-MCM-acac	5,2	20,6	1059	0,89	3,9	-	-	-
99	Ni-MCM-hfa	6,7	20,5	874	0,77	3,8	-	>0,1	-
100	Ni-MCM-tmhd	4,9	26,0	1035	0,69	3,6	-	-	28
101	Ni-MCM-cp	5,2	26,0	933	0,67	3,7	0,3	>0,1	116

## A.3 Thermodynamik

### A.3.1 Gleichungen

$$\ln p_{\text{Verd}} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{Dp_{\text{Verd}}}{T^2} \quad [\text{mmHg}] \quad (\text{A.1})$$

KIRCHHOFF'SCHE Gesetz

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0 + \int_{T^0}^T \Delta_r c_p(T) dT, \quad (\text{A.2})$$

KIRCHHOFF'SCHE Gesetz für Reaktion 1-6:

Reaktion 1 ( $2\text{E} \rightleftharpoons 1\text{B}$ ):

$$\Delta_r H_1 = \Delta_b H_{1\text{B}}^0 - 2\Delta_b H_{\text{E}}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,1\text{B}} - 2c_{p,\text{E}} dT \quad (\text{A.3})$$

Reaktion 2 ( $1\text{B} \rightleftharpoons \text{cB}$ ):

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_b H_{\text{cB}}^0 - \Delta_b H_{1\text{B}}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,\text{cB}} - c_{p,1\text{B}} dT \quad (\text{A.4})$$

Die Reaktion 3 ( $1\text{B} \rightleftharpoons \text{tB}$ ):

$$\Delta_r H_3 = \Delta_b H_{\text{tB}}^0 - \Delta_b H_{1\text{B}}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,\text{tB}} - c_{p,1\text{B}} dT \quad (\text{A.5})$$

Die Reaktion 4 ( $\text{cB} \rightleftharpoons \text{tB}$ ):

$$\Delta_r H_4 = \Delta_b H_{\text{tB}}^0 - \Delta_b H_{\text{cB}}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,\text{tB}} - c_{p,\text{cB}} dT \quad (\text{A.6})$$

Die Reaktion 5 ( $\text{cB} + \text{E} \rightleftharpoons 2\text{P}$ ):

$$\Delta_r H_5 = 2\Delta_b H_{\text{P}}^0 - \Delta_b H_{\text{cB}}^0 - \Delta_b H_{\text{E}}^0 + \int_{T^0}^T 2c_{p,\text{P}} - c_{p,\text{cB}} - c_{p,\text{E}} dT \quad (\text{A.7})$$

Die Reaktion 6 (tB + E  $\rightleftharpoons$  2 P):

$$\Delta_r H_6 = 2\Delta_b H_P^0 - \Delta_b H_{tB}^0 - \Delta_b H_E^0 + \int_{T^0}^T 2c_{p,P} - c_{p,tB} - c_{p,E} dT \quad (\text{A.8})$$

Berechnung der Entropien:

Reaktion 1 (2 E  $\rightleftharpoons$  1 B):

$$\Delta_r S_1 = S_{1B}^0 - 2S_E^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,1B} - 2c_{p,E}}{T} dT \quad (\text{A.9})$$

Reaktion 2 (1 B  $\rightleftharpoons$  cB):

$$\Delta_r S_2^0 = S_{cB}^0 - S_{1B}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,cB} - c_{p,1B}}{T} dT \quad (\text{A.10})$$

Reaktion 3 (1 B  $\rightleftharpoons$  tB):

$$\Delta_r S_3 = S_{tB}^0 - S_{1B}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,tB} - c_{p,1B}}{T} dT \quad (\text{A.11})$$

Reaktion 4 (cB  $\rightleftharpoons$  tB):

$$\Delta_r S_4 = S_{tB}^0 - S_{cB}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,tB} - c_{p,cB}}{T} dT \quad (\text{A.12})$$

Reaktion 5 (cB + E  $\rightleftharpoons$  2 P):

$$\Delta_r S_5 = 2S_P^0 - S_{cB}^0 - S_E^0 + \int_{T^0}^T \frac{2c_{p,P} - c_{p,cB} - c_{p,E}}{T} dT \quad (\text{A.13})$$

Reaktion 6 (tB + E  $\rightleftharpoons$  2 P):

$$\Delta_r S_6 = 2S_P^0 - S_{tB}^0 - S_E^0 + \int_{T^0}^T \frac{2c_{p,P} - c_{p,tB} - c_{p,E}}{T} dT \quad (\text{A.14})$$

Implizite Gleichung für die Berechnungen des Partialdruckes von Ethen, 1-Buten, cis-/ trans-2-Buten und Propen:

Ethen:

$$p_{\text{Ges}} = p_E + K_{p,r1} p_E^2 + K_{p,r2} K_{p,r1} p_E^2 + K_{p,r4} K_{p,r2} K_{p,r1} p_E^2 + \sqrt{K_{p,r6} K_{p,r4} K_{p,r2} K_{p,r1} p_E^3} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned}
p_{Ges} = & \sqrt{pP^2 K_{p,r6}^{-1} \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{pP^2}{K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r4} K_{p,r6}}}} K_{p,r4}^{-1} K_{p,r2}^{-1} K_{p,r1}^{-1} +} \\
& + pP^2 K_{p,r6}^{-1} \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{pP^2}{K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r4} K_{p,r6}}}} K_{p,r4}^{-1} K_{p,r2}^{-1} + \\
& + pP^2 K_{p,r6}^{-1} \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{pP^2}{K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r4} K_{p,r6}}}} K_{p,r4}^{-1} + pP^2 K_{p,r6}^{-1} \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{pP^2}{K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r4} K_{p,r6}}}} + \\
& + \sqrt{\sqrt{pP^2 K_{p,r6}^{-1} \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{pP^2}{K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r4} K_{p,r6}}}} K_{p,r4}^{-1} K_{p,r2}^{-1} K_{p,r1}^{-1} pP^2 \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{pP^2}{K_{p,r1} K_{p,r2} K_{p,r4} K_{p,r6}}}}}}
\end{aligned}$$

1-Buten:

$$p_{\text{Ges}} = \sqrt{\frac{p_{1\text{B}}}{K_{p,r1}}} + p_{1\text{B}} + K_{p,r2}p_{1\text{B}} + K_{p,r4}K_{p,r2}p_{1\text{B}} + \sqrt{K_{p,r6}\sqrt{\frac{p_{1\text{B}}}{K_{p,r1}}}K_{p,r4}K_{p,r2}p_{1\text{B}}} \quad (\text{A.16})$$

*cis* 2-Buten:

$$p_{\text{Ges}} = \sqrt{\frac{p_{\text{cB}}}{K_{p,r2}K_{p,r1}}} + \frac{p_{\text{cB}}}{K_{p,r2}} + p_{\text{cB}} + K_{p,r4}p_{\text{cB}} + \sqrt{K_{p,r6}\sqrt{\frac{p_{\text{cB}}}{K_{p,r2}K_{p,r1}}}K_{p,r4}p_{\text{cB}}} \quad (\text{A.17})$$

2-Buten:

$$p_{\text{Ges}} = \sqrt{\frac{p_{\text{tB}}}{K_{p,r4}K_{p,r2}K_{p,r1}}} + \frac{p_{\text{tB}}}{K_{p,r4}K_{p,r2}} + \frac{p_{\text{tB}}}{K_{p,r4}} + p_{\text{tB}} + \sqrt{K_{p,r6}\sqrt{\frac{p_{\text{tB}}}{K_{p,r4}K_{p,r2}K_{p,r1}}}p_{\text{tB}}} \quad (\text{A.18})$$

### A.3.2 Graphen und Tabellen

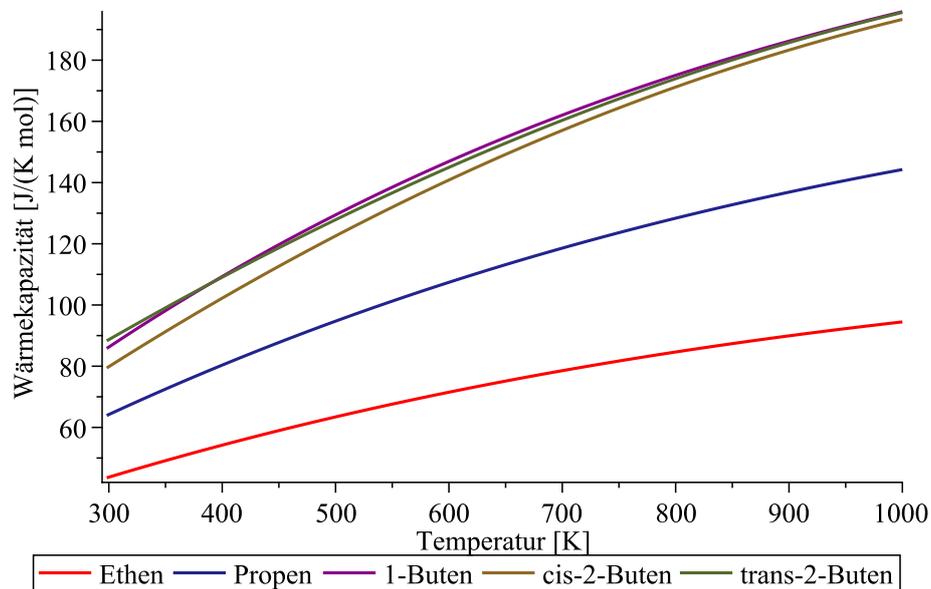
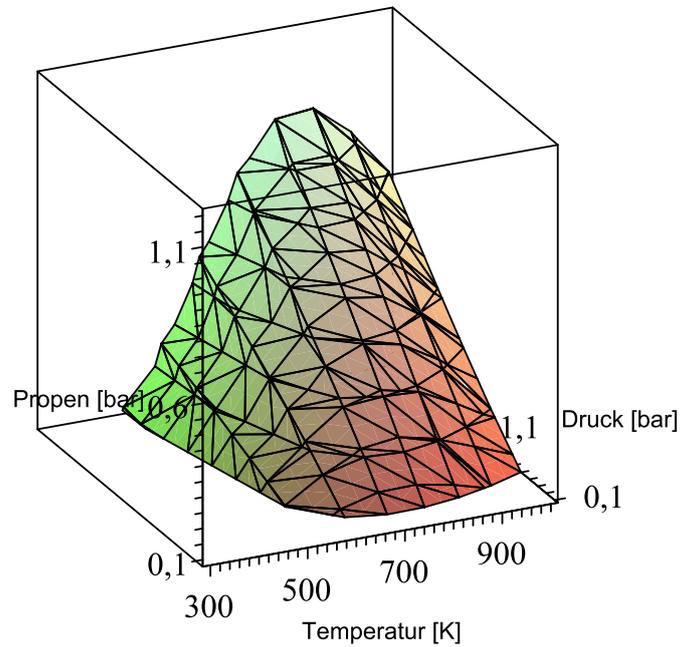


Abbildung A.1: Wärmekapazitäten der gasförmigen Reaktanten bei steigender Temperatur



**Abbildung A.2:** Partialdruck des Propens bei der ETP-Summenreaktion zwischen 298,15 K und 1000 K bzw. 0,1 und 2,0 bar

**Tabelle A.14:** Thermodynamische Eigenschaften der Reaktanten unter Standardbedingungen [11]

	$\Delta_b H^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$			
	298,15 K	500 K	700 K	1000 K
Ethen	52,26	68,15	219,56	43,56
Propen	20,42	62,78	267,04	63,89
1-Buten	-0,13	71,39	305,71	85,65
<i>cis</i> 2-Buten	-6,99	65,95	300,94	78,91
<i>trans</i> 2-Buten	-11,17	63,06	296,59	87,82

**Tabelle A.15:** Vergleich der berechneten isobaren Wärmekapazitäten zu Literaturwerten

	T K	$c_p$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$		% rel. Abweichung
		berechnet	NIST	
Ethen	298,15	43,54	42,90	1,5
	600,00	71,50	70,66	1,2
	673,15	76,74	75,81	1,2
	1000,00	94,48	93,88	0,7
Propen	298,15	63,90	64,32	0,7
	600,00	107,41	108,00	0,5
	673,15	115,73	116,11	0,3
	1000,00	144,26	144,44	0,1
1-Buten	298,15	85,81	85,56	0,3
	600,00	146,93	146,75	0,1
	673,15	158,20	157,82	0,2
	1000,00	195,84	196,02	0,1
<i>cis</i> 2-Buten	298,15	79,42	80,15	0,1
	600,00	140,84	141,91	0,8
	673,15	152,90	153,43	0,3
	1000,00	193,32	193,30	0,0
<i>trans</i> 2-Buten	298,15	88,29	87,67	0,7
	600,00	144,96	145,43	0,3
	673,15	156,39	156,50	0,1
	1000,00	195,60	195,24	0,2

**Tabelle A.16:** Berechnete Reaktionsenthalpien bei 298,15 K, 473 K, 600 K, 673,15 K, 873,15 K und 1000 K

	$\Delta_r H$ in $\text{J mol}^{-1}$					
	298,15 K	473,15 K	600,00 K	673,15 K	873,15 K	1000,00 K
ETP-Reaktion	$-1,159 \cdot 10^5$	$-1,163 \cdot 10^5$	$-1,163 \cdot 10^5$	$-1,163 \cdot 10^5$	$-1,158 \cdot 10^5$	$-1,152 \cdot 10^5$
Reaktion 1	$-1,047 \cdot 10^5$	$-1,046 \cdot 10^5$	$-1,042 \cdot 10^5$	$-1,038 \cdot 10^5$	$-1,027 \cdot 10^5$	$-1,019 \cdot 10^5$
Reaktion 2	$-6,860 \cdot 10^3$	$-8,071 \cdot 10^3$	$-8,908 \cdot 10^3$	$-9,326 \cdot 10^3$	$-1,016 \cdot 10^4$	$-1,051 \cdot 10^4$
Reaktion 3	$-1,104 \cdot 10^4$	$-1,100 \cdot 10^4$	$-1,122 \cdot 10^4$	$-1,136 \cdot 10^4$	$-1,161 \cdot 10^4$	$-1,166 \cdot 10^4$
Reaktion 4	$-4,180 \cdot 10^3$	$-2,927 \cdot 10^3$	$-2,311 \cdot 10^3$	$-2,033 \cdot 10^3$	$-1,453 \cdot 10^3$	$-1,154 \cdot 10^3$
Reaktion 5	$-4,430 \cdot 10^3$	$-3,671 \cdot 10^3$	$-3,279 \cdot 10^3$	$-3,122 \cdot 10^3$	$-2,907 \cdot 10^3$	$-2,835 \cdot 10^3$
Reaktion 6	$-2,500 \cdot 10^2$	$-7,438 \cdot 10^2$	$-9,674 \cdot 10^2$	$-1,089 \cdot 10^3$	$-1,454 \cdot 10^3$	$-1,681 \cdot 10^3$

**Tabelle A.17:** Berechnete Reaktionsentropien bei 298,15 K, 473 K, 600 K, 673,15 K, 873,15 K und 1000 K

	$\Delta_r S$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$					
	298,15 K	473,15 K	600,00 K	673,15 K	873,15 K	1000,00 K
ETP-Reaktion	-124,60	-125,56	-125,68	-125,59	-124,96	-124,37
Reaktion 1	-133,41	-133,22	-132,49	-132,00	-130,57	-129,67
Reaktion 2	-4,77	-7,95	-9,53	-10,18	-11,28	-11,65
Reaktion 3	-9,12	-8,94	-9,35	-9,57	-9,91	-9,96
Reaktion 4	-4,35	-0,99	0,17	0,61	1,37	1,69
Reaktion 5	13,58	15,64	16,34	16,59	16,88	16,95
Reaktion 6	17,93	16,59	16,17	15,98	15,51	15,26

**Tabelle A.18:** Berechnete freie Reaktionsenthalpien bei 298,15 K, 473 K, 600 K, 673,15 K, 873,15 K und 1000 K

	$\Delta_r G$ in $\text{J mol}^{-1}$					
	298,15 K	473,15 K	600,00 K	673,15 K	873,15 K	1000,00 K
ETP-Reaktion	$-7,879 \cdot 10^4$	$-5,688 \cdot 10^4$	$-4,094 \cdot 10^4$	$-3,175 \cdot 10^4$	$-6,689 \cdot 10^3$	$9,126 \cdot 10^3$
Reaktion 1	$-6,487 \cdot 10^4$	$-4,152 \cdot 10^4$	$-2,467 \cdot 10^4$	$-1,499 \cdot 10^4$	$1,126 \cdot 10^4$	$2,776 \cdot 10^4$
Reaktion 2	$-5,437 \cdot 10^3$	$-4,307 \cdot 10^3$	$-3,192 \cdot 10^3$	$-2,470 \cdot 10^3$	$-3,094 \cdot 10^2$	$1,147 \cdot 10^3$
Reaktion 3	$-8,321 \cdot 10^3$	$-6,767 \cdot 10^3$	$-5,608 \cdot 10^3$	$-4,915 \cdot 10^3$	$-2,960 \cdot 10^3$	$-1,700 \cdot 10^3$
Reaktion 4	$-2,883 \cdot 10^3$	$-2,460 \cdot 10^3$	$-2,416 \cdot 10^3$	$-2,445 \cdot 10^3$	$-2,651 \cdot 10^3$	$-2,846 \cdot 10^3$
Reaktion 5	$-8,479 \cdot 10^3$	$-1,105 \cdot 10^4$	$-1,309 \cdot 10^4$	$-1,429 \cdot 10^4$	$-1,764 \cdot 10^4$	$-1,979 \cdot 10^4$
Reaktion 6	$-5,596 \cdot 10^3$	$-8,594 \cdot 10^3$	$-1,067 \cdot 10^4$	$-1,185 \cdot 10^4$	$-1,499 \cdot 10^4$	$-1,694 \cdot 10^4$

**Tabelle A.19:** Berechnete Gleichgewichtskonstanten bei 298,15 K, 473 K, 600 K, 673,15 K, 873,15 K und 1000 K

	$K_p$ in $\text{bar}^{-1}$					
	298,15 K	473,15 K	600,00 K	673,15 K	873,15 K	1000,00 K
ETP-Reaktion	$6,360 \cdot 10^{13}$	$1,904 \cdot 10^6$	$3,668 \cdot 10^3$	$2,910 \cdot 10^2$	$2,513 \cdot 10^0$	$3,337 \cdot 10^{-1}$
Reaktion 1	$2,319 \cdot 10^{11}$	$3,836 \cdot 10^4$	$1,404 \cdot 10^2$	$1,457 \cdot 10^1$	$2,119 \cdot 10^{-1}$	$3,544 \cdot 10^{-2}$
Reaktion 2	$8,967 \cdot 10^0$	$2,989 \cdot 10^0$	$1,896 \cdot 10^0$	$1,555 \cdot 10^0$	$1,044 \cdot 10^0$	$8,712 \cdot 10^{-1}$
Reaktion 3	$2,869 \cdot 10^1$	$5,586 \cdot 10^0$	$3,077 \cdot 10^0$	$2,407 \cdot 10^0$	$1,503 \cdot 10^0$	$1,227 \cdot 10^0$
Reaktion 4	$3,200 \cdot 10^0$	$1,869 \cdot 10^0$	$1,623 \cdot 10^0$	$1,548 \cdot 10^0$	$1,441 \cdot 10^0$	$1,408 \cdot 10^0$
Reaktion 5	$3,058 \cdot 10^1$	$1,661 \cdot 10^1$	$1,378 \cdot 10^1$	$1,285 \cdot 10^1$	$1,136 \cdot 10^1$	$1,081 \cdot 10^1$
Reaktion 6	$9,557 \cdot 10^0$	$8,886 \cdot 10^0$	$8,489 \cdot 10^0$	$8,301 \cdot 10^0$	$7,887 \cdot 10^0$	$7,674 \cdot 10^0$

**Tabelle A.20:** Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Butenisomerisierung bei 473 K mit Literaturwerten

	$K_p$ in $\text{bar}^{-1}$		
	Reaktion 2	Reaktion 3	Reaktion 4
vorliegende Berechnung	2,99	1,87	5,59
Garcia-Ochoa	3,07	1,89	5,67
[% rel. Abweichung]	2,6	1,1	1,4

**Tabelle A.21:** Berechnete Drücke aller Reaktanten der ETP-Summenreaktion bei 1 bar Gesamtdruck

Temperatur in K	Partialdrücke in bar				
	Ethen	1-Buten	<i>cis</i> 2-Buten	<i>trans</i> 2-Buten	Propen
298,15	0,000	0,026	0,232	0,731	0,011
473,15	0,002	0,095	0,285	0,532	0,086
600,00	0,028	0,114	0,216	0,351	0,261
673,15	0,084	0,102	0,158	0,244	0,412
723,15	0,146	0,087	0,120	0,181	0,466
773,15	0,229	0,069	0,087	0,128	0,487
823,15	0,324	0,053	0,060	0,087	0,476
873,15	0,425	0,038	0,040	0,058	0,439
1000,00	0,650	0,015	0,013	0,018	0,304

# B Literaturverzeichnis

## B.1 Literaturverzeichnis

- [1] VAN SCHALKWYK, C., SPAMER, A., MOODLEY, D.J., DUBE, T., REYNHARDT, J. und BOTHA, J.M. *Applied Catalysis*, 255: 121, 2003.
- [2] VAN DEN BREKEL, C. H. J., FONVILLE, R. M. M., VAN DEN STRAKEN, P. J. M. und VERSPIN, G. *Proceedings of the Electrochemical Society*, 81 No.7: 142, 1981.
- [3] VAN HENERT, R. L., SPENDLORE, L. B. und SIEVERS, R. E. *Journal of Electrochemical Society*, 112: 1123, 1965.
- [4] ABE, T., TACHIBANA, Y., UEMATSU, T. und IWAMOTO, M. *Journal of the American Chemical Society*, 5: 1617, 1995.
- [5] AFZAL, M., THEOCHARIS, C.R. und KARIM, S. *Colloid Polymer Science*, 271: 1100, 1993.
- [6] AMIGUES, P., CHAUVIN, Y., COMMEREUC, D., HONG, C.T., LAI, C.C. und LIU, Y.H. *Journal of Molecular Catalysis*, 65: 39, 1991.
- [7] AMIGUES, P., CHAUVIN, Y., COMMEREUC, D., LAI, C.C., LIU, Y.H. und PAN, J.M. *Hydrocarbon Processing*, October: 79, 1990.
- [8] ANDREEV, O.N., BESALKO, O.P., MARI, V.P., VYSHINSKAIA, L.N. und RUKHVAEV, G.A. *Metalloorganicheskaia Khimiya*, 1: 1184, 1988.
- [9] ANDREINI, A., XU, X. und MOL, J.C. *Applied Catalysis*, 27: 31, 1986.
- [10] ATAKAN, B.: *Fuel rich flame chemistry*. speech 27.12.2007.
- [11] ATKINS, P.W. VCH, Weinheim, 1. Auflage, 1987.
- [12] BABA, T. *Catalysis Surveys from Asia*, 9 (3): 147, 2005.
- [13] BABA, T., ABE, Y., NOMOTO, K., INAZU, K., ECHIZEN, T., ISHIKAWA, A. und MURAI, K. *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 4263, 2005.
- [14] BAKOVETS, V.V., MIKTIN, V.N. und GELFOND, N.V. *Chemical Vapor Deposition*, 11 (2): 112, 2005.
- [15] BAKOVETS, V.V., MIKTIN, V.N. und GELFOND, N.V. *Chemical Vapor Deposition*, 11: 368, 2005.
- [16] BECHT, M., ATAMNY, F., BAIKER, A. und DAHMEN, K.H. *Surface Science*, 371: 399, 1997.

- [17] BECHT, M., GALLUS, J., HUNZINKER, M., ATAMNY, F. und DAHMEN, K.H. *Journal of Physique IV*, C5: 465, 1995.
- [18] BECKER, R., PARALA, H., HIPLER, F., TKACHENKO, O.P., KLEMENTIEV, K.V., GRÜNERT, W., WILMER, H., HINRICHSSEN, O., MUHLER, M., BIRKNER, A., WÖLL, C., SCHÄFER, S. und FISCHER, R. *Angewandte Chemie*, 43: 2839, 2004.
- [19] BONNEVIOT, L., OLIVIER, D. und CHE, M. *Journal of Molecular Catalysis*, 21: 415, 1983.
- [20] BREKKEN, R.A., LANCASTER, E.B. und WHEELOCK, T.D. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 66: 81, 1970.
- [21] BRISSONEAU, L., KACHEVA, A., SENOCQ, F., KANG, J.K., RHEE, S.W., GLEIZES, A. und VAHLAS, C. *Journal of Physique IV*, 9: 597, 1999.
- [22] BRISSONNEAU, L. und VAHLAS, C. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 25: 81, 2000.
- [23] BRUNAUER, S., EMMETT, P. und TELLER, E. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309, 1938.
- [24] BRUNAUER, S., DEMINGT, L., DEMINGT, E. und TELLER, E. *Journal of the American Chemical Society*, 62: 1732, 1940.
- [25] CAI, T. *Catalysis Today*, 51: 153, 1999.
- [26] CASCI, J. L. *Advanced Zeolite Science and Application Studies*, 1994.
- [27] CHEN, C.C. und CHEN, S.W. *Journal of Material Science*, 32: 4429, 1997.
- [28] CHEN, C.Y., BURKET, S.L., LI, H.X. und DAVIS, M.E. *Microporous Materials*, 2: 27, 1993.
- [29] CHEN, C.Y., LI, H.X. und DAVIS, M.E. *Microporous Materials*, 2: 17, 1993.
- [30] CHOI, H., PARK, S. und KIM, T.H. *Chemistry of Materials*, 15 (20): 3738, 2003.
- [31] DAVIES, L. und RICHARDSON, J.F. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 44: 293, 1966.
- [32] DIEKMAN, R. und FORSYTHE, W.L. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45: 1174, 1953.
- [33] DOMRACHEV, G.A. und SUVOROVA, O.N. *Russian Chemical Reviews*, 49 (9): 810, 1980.
- [34] DORMANS, G.J.M. *Journal of Crystal Growth*, 108: 806, 1991.
- [35] DYAGILEVA, L.M., DRUZHKOVA, O.N. und ANDRIANOV, Y.A. *Journal of General Chemistry of USSR*, 1: 82, 1977.
- [36] FISCHER, R., KLEINE, M., LEHMANN, O. und STUKE, M. *Chemistry of Materials*, 7: 1863, 1995.
- [37] FRASER, B., HAMPP, A. und KAESZ, H.D. *Chemistry of Materials*, 8: 1858, 1996.
- [38] GELDART, D. *Powder Technology*, 7: 285, 1973.
- [39] GERBERICH, H.R., LARSON, J.G. und KEITH HALL, W. *Journal of Catalysis*, 4: 523, 1965.
- [40] GOMES, V.G. und YEE, K.W.K. *Chemical Engineering Science*, 57: 3839, 2002.

- 
- [41] GOSH, A.K. und KEVAN, L. *Journal of Physical Chemistry*, 94: 3117, 1990.
- [42] GREGG, S.J. und SING, K.S.W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press: London, 1982.
- [43] GRÜN, M., UNGER, K., MATSUMOTO, A. und TSUTSUMI, K. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27: 207, 1999.
- [44] GRÜNERT, W., FELDHAUS, R., ANDERS, K., SHPIRO, E.S. und MINACHEV, K.H.M. *Journal of Catalysis*, 120: 444, 1989.
- [45] HARTMANN, M., PÖPPL, A. und KEVAN, L. *Journal of Physical Chemistry*, 100: 9906, 1996.
- [46] HARTMANN, M., PÖPPL, A. und KEVAN, L. *Journal of Physical Chemistry*, 99: 17494, 1995.
- [47] HERRMANN, W.A.: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. WILEY-VCH, 2000, 318.
- [48] HESSE, M., MEIER, H. und ZEEH, B.: *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*. Thieme, 2005.
- [49] HEVELING, J., NICOLAIDES, C.P. und SCURRELL, M.S. *Applied Catalysis A: General*, 173: 1, 1998.
- [50] HEVELING, J., VAN DER BEEK, A. und PENDER, M. *Applied Catalysis*, 42: 325, 1988.
- [51] HIERSO, J.C., FEURER, R., POUJARDIEU, J., KIHN, Y. und KALCK, P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 135: 321, 1998.
- [52] HIERSO, J.H., FEURER, R. und KALCK, P. *Chemistry of Materials*, 12 (2): 390, 2000.
- [53] HIRVA, P., VENÄLÄINEN, T. und PAKKANEN, T.A. *Journal of Catalysis*, 148: 722, 1994.
- [54] HUANG, S., LUI, S., WENJIE, X., BAI, J., XIE, S., WANG, Q. und XU, L. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226: 61, 2005.
- [55] HUANG, S., LUI, S., ZHU, Q., ZHU, X., XIN, W., FENGI, Z., LI, C., XIE, S., WANG, Q. und XU, L. *Applied Catalysis A: General*, 323: 94, 2007.
- [56] HYDENRYVH, M., NICOLAIDES, C.P. und SCURRELL, M. *Journal of Catalysis*, 197: 49, 2001.
- [57] IKEDA, K., KAWAMURA, Y., YAMAMOTO, T. und IWAMOTO, M. *Catalysis Communications*, 9: 106, 2008.
- [58] IMAMURA, H., KUHARA, T., FURUTACHI, M., SAKAMOTO, T. und SAKATA, Y. *Chemistry Letters*, Seite 744, 2002.
- [59] ISCHIKAWA, M., KADA, T., MACHIDA, H., OHSHITA, Y. und OGURA, A. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43 (4b): 1833, 2004.
- [60] ISCHIKAWA, M., KADA, T., MACHIDA, H., SOAI, K., OGURA, A. und OHSHITA, Y. *Journal of Crystal Growth*, 275: e1121, 2005.
- [61] ITTEL, S. D., JOHNSON, L. K. und BROOKHART, M. *Chemical Reviews*, Seite 1169, 2000.

- [62] IUPAC: *Terminology of Vapor Deposition Techniques*. Chemistry International, 21(2): 54, 1999.
- [63] IWAMOTO, M. und KOSUGI, Y. *Journal of Physical Chemistry C*, 111: 13, 2007.
- [64] IWAMOTO, M. und TANAKA, Y. *Catalysis Surveys from Japan*, 5: 25, 2001.
- [65] JANSEN, J. C., STÖCKER, M., KARGE, H. G. und WEITKAMP, J. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 85: 329, 1994.
- [66] JOHNSON, L. K., KILLIAN, C. M. und BROOKHART, M. *Journal of the American Chemical Society*, 117: 6414, 1995.
- [67] KADA, T., ISHIKAWA, M., MACHIDA, H., OGURA, A., OSHITA, Y. und SOAI, K. *Journal of Crystal Growth*, 275: e1115, 2005.
- [68] KANTOROWICZ, S.I.: *C<sub>4</sub> processing options to upgrade steam cracker and FCC streams*. In: *Second Asian Petrochemicals Technology Conference*, 2002, Seoul, Korea.
- [69] KAPLIN, Y.A., BELYSHEVA, G.V., ZHILTSOV, S.F., DOMRACHEV, G.A. und CHERNYSKOVA, L.S. *Journal of General Chemistry USSR*, 50: 100, 1980.
- [70] KAZANSKY, V. B., ELEV, I. V. und SHELIMOV, B. N. *Journal of Molecular Catalysis*, 21: 265, 1983.
- [71] KEIM, W., KOWALT, F. H., GODDARD, R. und KRUGER, C. *Angewandte Chemie International Edition*, 17: 466, 1978.
- [72] KRESGE, C.T., LEONOWICZ, M.E., ROTH, W.J., VARTULI, J.C. und BECK, J.S. *Nature*, 359: 710, 1992.
- [73] KÖHLER, S., REICHE, M., FROBEL, C. und BAERNS, M. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91: 1009, 1995.
- [74] LANGMUIR, I. *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361, 1918.
- [75] LANGMUIR, I. *Journal of the American Chemical Society*, 39: 1848, 1917.
- [76] LEVENSPIEL: *Chemical Reactor*. OSU Book Stores, Inc., 1996.
- [77] LIU, S., HUANG, S., XIN, W., BAI, J., XIE, S. und XU, L. *Catalysis Today*, 93-95: 471, 2004.
- [78] LIU, S., HUANG, S., XIN, W., BAI, J., XIE, S. und XU, L. *Chemical Research in Chinese Universities*, 21(2): 213, 2005.
- [79] LUO, H.-K. und SCHUHMAN, H. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227: 153, 2005.
- [80] MARTIN, J.D., HOGAN, P., ABBOUD, K.A. und DAHMEN, K.H. *Chemistry of Materials*, 10: 2525, 1998.
- [81] MARUYAMA, T. und TAGO, T. *Journal of Materials Science*, 28: 5345, 1993.
- [82] MAURY, F. *Journal of de Physique IV*, C5: 449, 1995.
- [83] MISONO, M. und YONEDA, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44: 3236, 1971.

- [84] MOL, J.C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213: 39, 2004.
- [85] MOLLER, B. W., KEMBALL, C. und LEACH, H. F. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions Articles*, 79: 453, 1983.
- [86] MOND, L., LANGER, C. und QUINKE, F. *Journal of the Chemical Society*, 14: 749, 1885.
- [87] MONTREUX, A. und PETIT, F.: *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis*. D. Reidel Pub. Co., 1988.
- [88] MOURA, J.A., ARAUJO, A.S, COUTINHO, A., ANA-CARLA S.L.S., AQUINO, M.F.B., SILVA, A.O.S. und SOUZA, M.J.B. *Journal of Thermal Analysis and Calometry*, 79: 435, 2005.
- [89] MU, X., BARTMANN, U., GURAYA, M., BUSSER, G.W., WECKENMANN, U., FISCHER, R und MUHLER, M. *Applied catalysis A: General*, 248: 85, 2003.
- [90] MUTHUKUMARU PILLAI, S., TEMBE, G.L. und RADVINDRANATHAN, M. *Applied Catalysis A: General*, 81: 273, 1992.
- [91] NIEDERER, J.P.M. und HÖLDRICH, W.F. *Abschlussbericht für das Projekt 2211*.
- [92] OIKAWA, H., SHIBATA, Y., INAZU, K., IWASE, Y., MURAI, K., HYODO, S., KOBAYASHI, G. und BABA, T. *Applied Catalysis A: General*, 312: 181, 2006.
- [93] OLTROGGE, R.D. *Internal Memo, Tech. Hoge. Eindhoven*, 1970.
- [94] OTTO, M.: *Analytische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [95] OZAKI, A. und KIMURA, K. *Journal of Catalysis*, 3: 395, 1964.
- [96] PARKINSON, G. *Chemical Engeneering*, Jan. 2001: 27, 2001.
- [97] PEDROSA, G., SOUZA, M.J.B., MELO, D.M.A., SOUZA, A.G. und ARAUJO, A.S. *Journal of the Electrochemical Society*, 79: 439, 2005.
- [98] PEUCKERT, M. und KEIM, W. *Organometallics*, 2: 594, 1983.
- [99] PIERSON, H.O.: *Handbook of Chemical Vapor Deposition*. Noyes Publications, 1992.
- [100] PINES, H. und HAAG, W. *Journal of the American Chemical Society*, 82: 2471, 1960.
- [101] PINES, H. und HAAG, W. *Journal of the American Chemical Society*, 82: 2483, 1960.
- [102] PINES, H. und HAAG, W. *Journal of the American Chemical Society*, 82: 2488, 1960.
- [103] POWEL, C.F, OXLEY, J.H. und BLOCHER, J.M.: *Chemical Vapor Deposition*. John Wile & Sons, New York, 1966.
- [104] SCHLÜTER, O. Doktorarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 2004.
- [105] SCHWEDT, G.: *Analytische Chemie Grundlagen, Methoden und Praxis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [106] SCOTT, A. *Chemical Week*, November 3: 41, 1999.
- [107] SEMYANNIKOV, P.P., GRANKIN, V.M. und IGUMENOV, I.K. *The Electrochemical Society*

- Proceedings*, 97, No 25: 89, 1997.
- [108] SENOCQ, F., URRUTIGOITY, M., CAUBEL, Y., GORRICHON, J.P. und GLEIZES, A. *Inorganica Chimica Acta*, 288: 233, 1999.
- [109] SERP, P., FEURER, R., MORANCHO, R. und KALCK, P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 101: L107, 1995.
- [110] SERP, P., FEURER, R., MORANCHO, R., KALCK, P., DARAN, J.C. und VAISSERMAN, J. *Journal of Organometallic Chemistry*, 498: 41, 1995.
- [111] SERP, P., FEURER, R., MORANCHO, R. und KALCK, P. *Journal of Catalysis*, 157: 294, 1995.
- [112] SHEU, F.C., HONG, C.T., HWANG, W.L., SHIH, C.J., WU, C.J. und YEH, C.T. *Catalysis Letters*, 14: 297, 1992.
- [113] SIBEIJN, M. und MOL, J.C. *Applied Catalysis A: General*, 67: 279, 1991.
- [114] SIBEIJN, M., SPRONK, R., VAN VEEN, J.A.R. und MOL, J.M. *Catalysis Letters*, 8: 201, 1991.
- [115] SMEDS, S., SALMI, A., LINDFORS, A. und KRAUSE, O. *Applied Catalysis A: General*, 144: 177, 1996.
- [116] SPEE, C., LINDEN, H.L., MACKOR, A., TIMMER, K. und HEINEMA, H.A. *Proceeding Materials*, 415: 93, 1996.
- [117] SPEISER, F. und BRAUNSTEIN, P. *Organometallics*, 23: 2625, 2004.
- [118] SPEISER, F. und BRAUNSTEIN, P. *Organometallics*, 23: 2613, 2004.
- [119] STAUF, G.T., DRISCOTT, D.C., DOWBEN, P.A. und BARFUSS, S. *Thin Solid Films*, 153: 421, 1987.
- [120] SUVANTO, S. und PAKKANEN, T.A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 125: 589, 1997.
- [121] SUVANTO, S., PAKKANEN, T.A. und BACKMAN, L. *Applied Catalysis A: General*, 177: 25, 1999.
- [122] SVELLE, S., KOLBOE, S. und SWANG, O. *Journal of Physical Chemistry B*, 108: 2953, 2004.
- [123] TAOUFIK, M., LE ROUX, E., THIVOLLE-CAZAT, J. und BASSET, J.M. *Angewandte Chemie International Edition*, 46: 7202, 2007.
- [124] THIEULEUX, C., COPÈRET, C., DUFAUD, V., MARANGELLI, C., KUNTZ, E. und BASSET, J.M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213: 47, 2004.
- [125] THOMMES, M., KÖHN, R. und FRÖBA, M. *Applied Surface Science*, 196: 239, 2002.
- [126] TORRES-GOMEZ, L.A., BARREIRO-RODÍGUEZ, G. und MENDEZ, F. *Thermochemistry Acta*, 124: 179, 1988.
- [127] TURNBULL, A.G. *Australian Journal of Chemistry*, 20: 2757, 1967.
- [128] TURNBULL, A.G. *Australian Journal Chemistry*, 20: 2055, 1967.

- 
- [129] URRUTIGOITY, M., CECUTTI, C., SENOCQ, F., GORRICHON, J.P. und GLEIZES, A. *Inorganic Chimica Acta*, 248: 15, 1996.
- [130] VAHLAS, C. und BRISSONNEAU, L. *Surface Engineering Series*, 2 (CVD): 285, 2001.
- [131] VAHLAS, C., JUAREZ, F., FEURER, R., SERP, P. und CAUSSAT, B. *Chemical Vapor Deposition*, 8 (4): 127, 2002.
- [132] VAN HEMERT, R.L, SPENDLOVE, L.B und SIEVERS, R.E. *Journal of the Electrochemical Society*, 112: 1123, 1965.
- [133] VENNER, R.M. und KANTOROWICZ, S.I. *Petroleum Technology*, Seite 141, 2001.
- [134] WANG, W. und SONG, M. *Material Research Bulletin*, 40: 1737, 2005.
- [135] WANK, J.R., GEORGE, S.M. und WEIMER, A.W. *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (4): 762, 2004.
- [136] WASSERSCHIED, P., HILGERS, C. und KEIM, W. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214: 83, 2004.
- [137] WILKE, G. *Angewandte Chemie International Edition*, 27: 186, 1988.
- [138] WILLIAMS, B.E., STIGLICH, J.J.J., KAPLAN, R.B.: *CVD Coated Tungsten Powder Composites Part I, Powder Processing Characterization, Presented at Tungsten and Tungsten Alloys-Recent Advances*. 1991.
- [139] WOOD, B.J., SANJURJO, A., TONG, G.T. und SWIDER, S.E. *Surface and Coatings Technology*, 49: 228, 1991.
- [140] WU, C.N., TSAI, T.S., LIAO, C.N. und CHAO, K.J. *Microporous Materials*, 7: 175, 1996.
- [141] XU, X., BOELHOUWER, C., BENECKE, M., VONK, D und MOL J.C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions articles*, 82: 1945, 1986.
- [142] YANG, Y., LIM, S., DU, G., WANG, C., CIUPARU, D., CHEN, Y. und HALLER, G. *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 5927, 2006.
- [143] YEN, Y.W. und CHEN, S.C. *Journal of Material Sciences*, 35: 1439, 2000.
- [144] YONEMITSU, M., TANAKA, Y. und IWAMOTO, M. *Chemistry of Materials*, 9: 2679, 1997.
- [145] ZHU, X., LUI, S., SONG, Y. und XU, L. *Catalysis Letters*, 103 (3-4): 201, 2005.
- [146] ZIELINSKI, J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions Articles*, 93 (19): 3577, 1997.
- [147] *European Chemical News*, Seite 20, 25 March 2002.
- [148] *Chemical Week*, Seite 54, 20 November 1985.



# C 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.

## C.0.0.1 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.

## C.0.0.2 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 26.02.2009 Susanne Witt



# D Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Susanne Witt Geburtsdaten: 23.12.1982 in Leipzig

Familienstand: ledig

## Schulbildung

09/1989 - 08/1993 107. Grundschule Leipzig

09/1993 - 06/2001 Erlangung der Hochschulreife am Felix- Klein-Gymnasium  
Leipzig, mathematisch-naturwissenschaftliches Profil

## Studium

10/2001- 03/2006 Studentin im Diplomstudiengang Chemie an der Universität Leipzig  
Hauptfach: Technische Chemie  
Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Papp  
Thema: Templatgestützte Synthese und Modifizierung mikro-  
poröser Kohlenstoffmaterialien

04/2006- 03/2007 Promotionsstudentin an der Universität Leipzig  
Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. Hinrichsen

Thema: Katalysatorpräparation aus der Gasphase

05/2006- 08/2006 Forschungsaufenthalt an der Ruhr-Universität Bochum  
Arbeitskreis Prof. Dr. Muhler

04/ 2007 Fortsetzung der Promotionsarbeit an der Technischen Universität München  
Lehrstuhl I für Technische Chemie

*D. Lebenslauf*

Tagungsbeiträge im Rahmen der Dissertation

Susanne Witt, Olaf Hinrichsen; Herstellung von Ni-basierten Katalysatoren aus der Gasphase; Proceedings 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2008, Seite 172

Susanne Witt, Olaf Hinrichsen; Hochdisperse Nickelkatalysatoren für einen neuen Weg der Propensynthese; ProzessNet-Jahrestagung, Karlsruhe, 2008, Vortrag

Susanne Witt, Olaf Hinrichsen; Hochdisperse Nickelkatalysatoren für einen neuen Weg der Propensynthese; Chemie Ingenieur Technik, Vol. 80 (9), 2008, Seite 1250

Susanne Witt, Olaf Hinrichsen; Katalysatorpräparation aus der Gasphase; Proceedings 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2009,