

Kapitel 4

Resultate der experimentellen Untersuchungen

4.1 Intrinsische Selektivität von Gold

4.1.1 Motivation

In diesem Abschnitt soll die mögliche Eignung von Gold/Träger-Katalysatoren in der Acroleinhydrierung evaluiert werden. Verglichen werden hier ein durch Incipient-Wetness hergestellter Katalysator (Au/SiO_2-I), ein durch Fällung hergestellter ($Au/ZrO_2^{am}-DP1$) sowie als Referenz ein konventioneller Hydrierkatalysator auf Platinbasis (Pt/ZrO_2-I) [86].

4.1.2 Elektronenmikroskopische Charakterisierung

Mit konventioneller TEM wurden zunächst, entsprechend der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Vorgehensweise, repräsentative Probenbereiche ausgewählt und die Goldpartikeldurchmesser gemessen. Repräsentative TEM-Abbildungen sowie dazugehörige Partikelgrößenverteilungen sind für Au/SiO_2-I und Pt/ZrO_2-I in Abbildung 4.1 und für $Au/ZrO_2^{am}-DP1$ in Abbildung 4.9 (auf Seite 65) dargestellt. Die statistische Auswertung lieferte für Au/SiO_2-I und Pt/ZrO_2-I bei Annahme einer Normalverteilung einen mittleren Goldpartikel-Durchmesser von 3.9 nm (mittlere quadratische Abweichung $\omega = 2.3\text{ nm}$).

Es sollten nach Möglichkeit nur Proben mit ähnlichen Partikelgrößen verglichen werden, um für die hier untersuchten Katalysator-Systeme zusätzlich mögliche Einflüsse durch Struktursensitivität auszuklammern. Für $Au/ZrO_2^{am}-DP1$ ($d_{Au} = (3.8 \pm 2, 9)\text{ nm}$) sowie Pt/ZrO_2-I ($d_{Au} = (3.8 \pm 2, 5)\text{ nm}$) ist diese Forderung, wenn auch mit gewissen Einschränkungen¹, erfüllt. Das heißt, die drei Katalysatoren unterscheiden sich in erster Näherung nur durch die Art des

¹Bei Au/ZrO_2-DP1 wurde eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit den Mittelwerten $(2, 1 \pm 1, 3)\text{ nm}$ und $(7, 4 \pm 5, 6)\text{ nm}$ ermittelt. Aus Gründen der Einheitlichkeit wird aber der formale arithmetische Mittelwert verwendet $(3, 8 \pm 2, 9)\text{ nm}$.

Metalles bzw. die Art des Trägers.

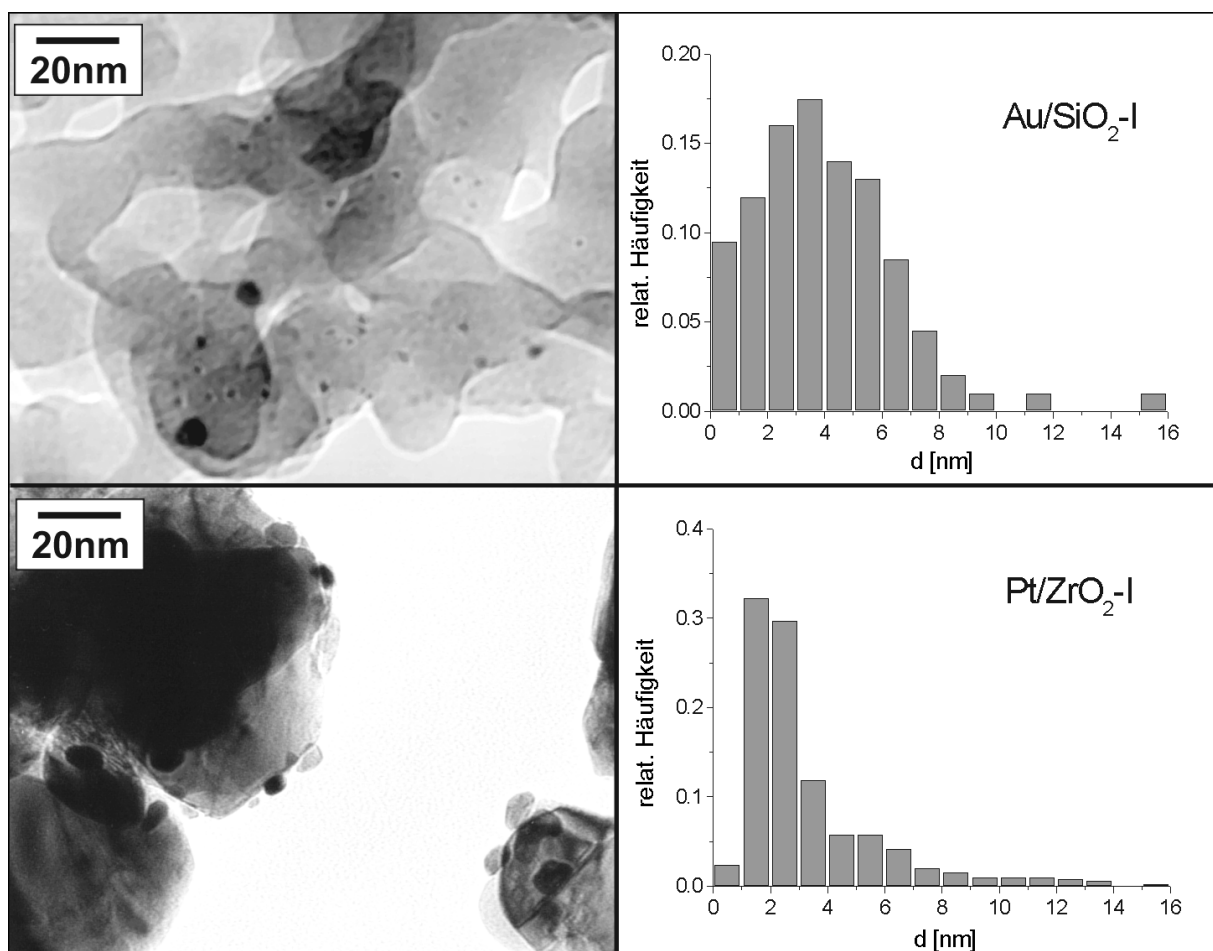


Abbildung 4.1: Repräsentative TEM-Abbildungen (links) und daraus ermittelte Partikelgrößenverteilungen (rechts) von Au/SiO_2-I (oben) sowie Pt/ZrO_2-I (unten).

4.1.3 Acroleinhydrierung

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die katalytischen Eigenschaften der untersuchten Katalysatoren in der Gasphasenhydrierung von Acrolein bei $240^\circ C$. Beim Einsatz von Au/SiO_2-I betrug die Selektivität zum erwünschten Allylalkohol 23 %. Darüber hinaus wurde bei Verwendung von ZrO_2^{am} an Stelle von SiO_2 als Trägermaterial mit dem Katalysator $Au/ZrO_2^{am}-DP1$ unter identischen Reaktionsbedingungen der ungesättigte Alkohol mit einer nahezu doppelt so hohen Selektivität (42 %) erzeugt. Neben Allylalkohol wurde in beiden Fällen fast ausschließlich Propionaldehyd gebildet, da der Anteil von C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen vernachlässigbar gering war und die Bildung von n-Propanol als Folgeprodukt der Hydrierung des ungesättigten Alkohols und gesättigten Aldehyds vollständig ausblieb.

Um die intrinsische Selektivität von Gold beurteilen zu können, wurden anschließend die katalytischen Eigenschaften von $Au/ZrO_2^{am}-DP1$ mit denen eines Platin-Katalysators ver-

glichen. Ein Screening der katalytischen Eigenschaften von Pt/ZrO_2-I bei der Acrolein-Hydrierung in einem Temperaturbereich von $140...200^\circ C$, der deutlich unterhalb der für die Hydrierung an Gold-Katalysatoren benötigten Temperaturen von $240^\circ C$ bei ansonsten identischen Hydrierbedingungen² lag, lieferte bereits Acrolein-Umsätze zwischen 11 % und 43 %, aber Selektivitäten zu Allylalkohol von weniger als 2 %. Um sicherzustellen, daß die mit Pt/ZrO_2-I erhaltene geringe Selektivität zu Allylalkohol nicht auf die hohe Katalysatoraktivität und damit verbundene Folgereaktionen von Allylalkohol (zu n-Propanol durch Hydrierung; zu Propionaldehyd durch Isomerisierung) zurückzuführen war, wurde die modifizierte Verweilzeit $W/F_{Ac,0}$ dahingehend variiert, daß ein Vergleich der Selektivitäten für die Katalysatoren $Au/ZrO_2^{gm}-DP1$ und Pt/ZrO_2-I bei derselben Temperatur und annähernd gleichen Acrolein-Umsätzen möglich ist. Dies war für den Platin-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von $240^\circ C$ mit $W/F_{Ac,0} = 1.7 \text{ g h mol}^{-1}$ der Fall (siehe Tabelle 4.1). Selbst unter diesen experimentellen Bedingungen war Propionaldehyd das Hauptprodukt der Reaktion ($S_{PA} = 90$ %; Rest: Kohlenwasserstoffe); die Selektivität zu Allylalkohol betrug 4 %, d.h. nur etwa ein Zehntel der mit $Au/ZrO_2^{gm}-DP1$ erzielten Selektivität.

Tabelle 4.1: Übersicht der Ergebnisse der Acroleinhydrierung ($240^\circ C$, $p = 2 \text{ MPa}$, $H_2/Ac = 20$) sowie der elektronenmikroskopisch bestimmten Partikeldurchmesser.

Katalysator	Au/SiO_2-I	$Au/ZrO_2^{gm}-DP1$	Pt/ZrO_2-I
Selektivität S_{AyOH} [%]	23	42	4
Umsatz X_{Ac} [%]	2	4	4
modifizierte Verweilzeit $W/F_{Ac,0}$ [g h mol^{-1}]	15,3	15,3	1,7
spezifische Aktivität r [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{Au} \text{ s}}$]	19	58	$4,3 \cdot 10^3$
Partikeldurchmesser d_{Au} [nm]	3,9	3,8	3,3

4.1.4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß Gold/Träger-Katalysatoren unter den gewählten Versuchsbedingungen geeignet sind, Acrolein mit deutlich höheren Selektivitäten zum Allylalkohol als ein konventioneller Platin-Hydrierkatalysator zu hydrieren.

² $p_{gesamt} = 2 \text{ MPa}$, molares Verhältnis $H_2/Ac = 20$, $W/F_{Ac,0} = 15.3 \text{ g h mol}^{-1}$

4.2 Struktursensitivität

4.2.1 Motivation

Um systematische Aussagen über den Einfluß verschiedener Faktoren wie Partikelgröße oder Art des Trägers treffen zu können, sind die bisher verwendeten Goldkatalysatoren wenig geeignet, insbesondere wegen breiter und teilweise bimodaler Größenverteilungen. Daher wird es im Folgenden darum gehen, geeignetere Modellsysteme zu schaffen, an denen verschiedene Einflußgrößen getrennt voneinander untersucht werden können.

Es sollte zunächst mit Hilfe möglichst einfach konzipierter und eindeutig interpretierbarer Experimente geklärt werden, ob und wie die Aktivitäten und Selektivitäten in der Hydrierung von Acrolein allgemein von der Partikelgröße des Goldes abhängen, ob also diese Reaktion an den verwendeten Katalysatorsystemen struktursensitiv ist. Falls dies tatsächlich zutrifft, wäre eine gezielte Beeinflussung der Aktivitäten und insbesondere Selektivitäten durch gezielte Strukturvariation überhaupt erst möglich.

Die experimentelle Schwierigkeit besteht darin, ausschließlich die (mittleren) Größen der Goldpartikel zu kontrollieren, ohne gleichzeitig andere Probeneigenschaften zu verändern. Damit Partikelgrößeneffekte nicht durch Trägereinflüsse überlagert werden, muß dieser selber katalytisch inert sein. Eine Möglichkeit wäre die Verwendung von SiO_2 . Eine Goldpartikel-Größenkontrolle bei naßchemischen Verfahren kann auf einfache Weise durch Variation des pH-Wertes bei der Fällung der Goldvorläuferverbindung realisiert werden. Diese Methode ist aber für die Herstellung von Goldpartikeln auf SiO_2 auf Grund des niedrigen isoelektrischen Punktes dieses Trägermaterials ($IEP \approx 2$) ungeeignet [88]. Im Gegensatz dazu schien die Verwendung von Zirkonoxid ($IEP \approx 6.7$) erfolgversprechender. Außerdem konnte von diesem Träger sowohl eine hohe Stabilität im katalytisch relevanten Temperaturbereich [89] als auch eine nur schwache elektronische Wechselwirkung mit darauf deponierten Goldpartikeln [90] erwartet werden.

4.2.2 Voruntersuchungen

Der verwendete Träger

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte unter Verwendung von monoklinem³ Zirkonoxid (ZrO_2 , Aldrich) mit einer spezifischen Oberfläche von $12 m^2/g$ (Abbildung A.1, S.140). Die N_2 -Physisorptionsexperimente zeigen, daß die Oberfläche dieses Trägers Poren im Mesoporengrößenbereich besitzt.

Um die katalytische Inertheit des verwendeten Trägers nachzuweisen, wurde dieser ohne Metallbeladung in der Acroleinhydrierung eingesetzt. Bei $240^\circ C$ war keine Aktivität feststellbar (Umsatz $< 0,1\%$).

³Herstellerangabe

Reaktivität von Goldpulver

Die katalytischen Eigenschaften von trägerfreiem Goldpulver, hergestellt durch Fällung, wurden ebenfalls überprüft. Ein Vergleich der bei 240°C gemessenen Aktivitäten mit denen von Goldnanopartikeln auf Trägern ist nur bei Verwendung der TOF sinnvoll möglich. Dafür ist zunächst eine Abschätzung der Dispersität des Goldpulvers notwendig. Diese ($D = 1.8 \cdot 10^{-4}$) entspricht einem formalen mittleren Partikeldurchmesser von $9,5 \mu\text{m}$, der aus der eingesetzten Masse ($m_{\text{Au}} = 1,997\text{g}$) und der mit N_2 -Physisorption gemessenen spezifischen Oberfläche ($S_{\text{BET}} = 0,033 \text{ m}^2/\text{g}$) abgeschätzt wurde. Die auf diese Weise bestimmte TOF ($0,55 \text{ s}^{-1}$ bei $W/F_{\text{Ac},0} = 66,3 \text{ g h mol}^{-1}$, $p = 2 \text{ MPa}$, $H_2/\text{Ac} = 20$) besitzt allerdings einen großen Meßfehler, da die Abschätzung der Dispersität von regelmäßig geformten Goldpartikeln ausgeht, obwohl diese Annahme wahrscheinlich nicht gerechtfertigt ist.

Die Allylalkohol-Selektivität war unter diesen Bedingungen $S_{\text{AyOH}} = 7\%$ ($S_{\text{PA}} = 93\%$).

4.2.3 Partikelgrößenvariation bei Fällung

Es wurden drei verschiedene Proben hergestellt, für die die Fällung der Goldvorläuferverbindung auf gleiche Weise durchgeführt wurde (siehe Anhang, S. 135). Der einzige variable Parameter war der pH-Wert, der auf 5, 6 bzw. 9 durch Zugabe entsprechender Mengen an Ammoniaklösung eingestellt wurde. Eine repräsentative Hellfeld-TEM-Aufnahme einer der Proben ($\text{Au}/\text{ZrO}_2\text{-DP24}$, Fällung bei $\text{pH}=9$) ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Man sieht hier, daß die Verteilung der Goldpartikel auf dem Träger relativ homogen ist.

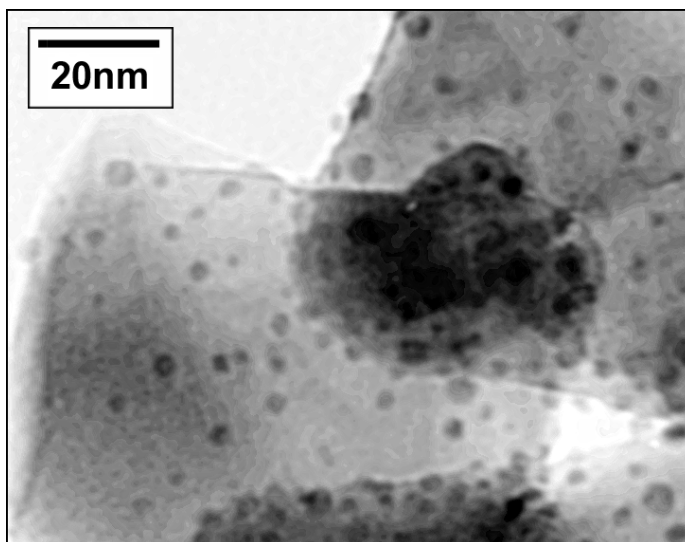


Abbildung 4.2: Repräsentative TEM-Hellfeldabbildung der Probe $\text{Au}/\text{ZrO}_2\text{-DP24}$, Fällung bei $\text{pH}=9$.

Die Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen aller verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Tendenziell nimmt die mittlere Partikelgröße mit steigendem pH-

Wert zu. Die elektronenmikroskopische Bestimmung mittlerer Partikelgrößen ist bei den verschiedenen Proben allerdings unterschiedlich genau. Bei Au/ZrO_2 -DP23 (pH=6) kam erschwerend für die Auswertung hinzu, daß sich die Goldpartikel während der Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie sehr leicht vom ZrO_2 -Träger ablösten und auf dem Kohlelochfilm ablagerten. Eine Ermittlung der minimalen sowie der maximalen Partikeldurchmesser ist damit zwar ohne weiteres möglich, eine repräsentative Gesamtverteilung ist aber schwieriger zu bestimmen, da dafür eine viel größere Anzahl von Teilchen bzw. Probenstellen vermessen werden muß.

Aus den mittleren Partikelgrößen sollen nun die Dispersitäten abgeschätzt werden. Die Partikeldurchmesser bei Annahme einer logarithmischen Normalverteilung ($d_{Au}^{LogNormal}$, Formel 2.6, S. 35) zeigen nur geringe Differenzen zwischen den verschiedenen Proben. Aus einer grafischen Darstellung von zwei ausgewählten Verteilungen (Abbildung 4.3) ist jedoch ersichtlich, daß solch eine Annahme die tatsächliche Verteilung nur bei Au/ZrO_2 -DP24 realistisch widerspiegelt. Bei Au/ZrO_2 -DP22 werden die größeren Partikel nicht mehr erfaßt. Da auch eine Anpassung durch andere Verteilungsfunktionen (etwa bimodale) nicht realistisch ist, erscheint für einen systematischen Vergleich die Annahme einer Normalverteilung der Partikeldurchmesser am sinnvollsten (Formel 2.6, S. 35). Da die Breite der vorliegenden Verteilungen teilweise recht groß ist, sollte die Berechnung der partikeloberflächensensitiven Größe Dispersität D unter Verwendung der entsprechenden oberflächengemittelten Partikeldurchmesser ($d_{Au}^{OF-gemittelt}$) am realistischsten sein⁴. Bei Verwendung von $d_{Au}^{OF-gemittelt}$ ist, bedingt durch die Breite der Verteilung, allerdings nur ein sehr geringer Unterschied zwischen Au/ZrO_2 -DP22 und Au/ZrO_2 -DP23 erkennbar. Alle im Folgenden getroffenen Aussagen bzw. Schlußfolgerungen beziehen sich daher auf Au/ZrO_2 -DP22 und Au/ZrO_2 -DP24.

Tabelle 4.2: Übersicht der bei verschiedenen pH-Werten hergestellten Katalysatoren, deren via TEM ermittelte Partikeldurchmesser und daraus abgeschätzte Dispersitäten.

Katalysator	Au/ZrO_2 -DP22	Au/ZrO_2 -DP23	Au/ZrO_2 -DP24
pH	5	6	9
$d_{Au}^{LogNormal}$ [nm]	$4,4 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,3$
d_{Au} [nm]	$6,4 \pm 4,2$	$5,9 \pm 3,5$	$3,7 \pm 1,4$
$d_{Au}^{OF-gemittelt}$ [nm]	$7,6 \pm 9,8$	$6,9 \pm 9,1$	$4,0 \pm 3,9$
Dispersität D	0,20	0,22	0,35

4.2.4 Acroleinhydrierung

Die Resultate der Acroleinhydrierung an den durch Fällung bei verschiedenen pH-Werten hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

⁴Man nimmt dabei in Kauf, daß die mittlere quadratische Abweichung teilweise deutlich ansteigt.

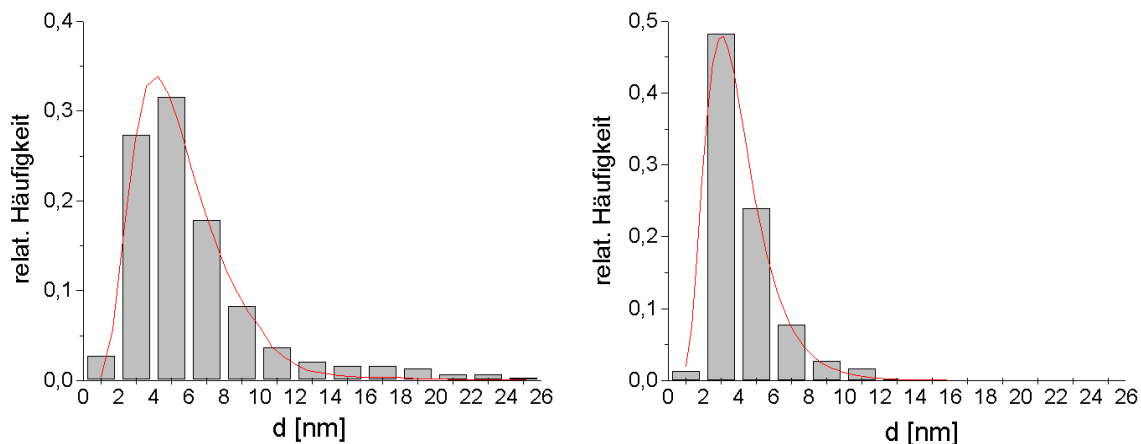


Abbildung 4.3: Partikelgrößenverteilungen der Proben Au/ZrO_2 -DP22 (links) und Au/ZrO_2 -DP24 (rechts). Eingezeichnet ist außerdem die Anpassung durch eine logarithmische Normalverteilung.

Eine Agglomeration der Goldpartikel während der Gasphasenreaktion unter Reaktionsbedingungen konnte aufgrund der Trägereigenschaften (relativ geringe spezifische Oberfläche; kristalline, relativ glatte Oberfläche) zunächst nicht völlig ausgeschlossen werden. Daher wurden die hier präsentierten Katalyseergebnisse auf Messungen bei einer relativ niedrigen Temperatur von $240^\circ C$ beschränkt, für die solche störenden Einflüsse als vernachlässigbar angenommen werden konnten, da die Probenvorbehandlung bei einer höheren Temperatur ($300^\circ C$) und relativ langer Behandlungsdauer (jeweils 3h Kalzination in strömender Luft bzw. Reduktion mit strömendem Wasserstoff) durchgeführt wurde. Eine Untersuchung der Proben nach dem Einsatz in der Acroleinhydrierung zeigte keine Anhaltspunkte für eine Änderung der mittleren Partikelgröße.

In der Acroleinhydrierung wurden folgende Tendenzen festgestellt:

(i) Mit abnehmendem Gold-Partikeldurchmesser steigt die TOF deutlich an (Abbildung 4.4).

(ii) Unter identischen Versuchsbedingungen nimmt mit fallenden Goldpartikelgrößen die Allylkohol-Selektivität ab (Tabelle 4.3). Gleichzeitig ist eine Zunahme der Selektivitäten der unerwünschten Reaktion zu n-Propanol sowie zu C_2 , C_3 - Kohlenwasserstoffen zu verzeichnen. Um eine Aktivitätsabhängigkeit der Selektivitäten auszuschließen, wurde beim Einsatz von Au/ZrO_2 -DP24 die modifizierte Verweilzeit $W/F_{Ac,0}$ variiert, so daß ein Vergleich der beiden Proben mit den jeweils kleinsten bzw. größten mittleren Partikelgrößen (Au/ZrO_2 -DP24 und Au/ZrO_2 -DP22) bei annähernd gleichen Umsätzen möglich wurde. Tatsächlich zeigte sich, daß dadurch der Anteil von Propanol und Kohlenwasserstoffen stark vermindert werden konnte und jetzt praktisch vernachlässigbar ist (Tabelle 4.3). Unter diesen Bedingungen ist der Unterschied der Allylkohol-Selektivitäten zwar deutlich geringer, ein Anstieg mit steigender Partikelgröße ist aber immer noch feststellbar (Au/ZrO_2 -DP24: $S_{AyOH} = 28\%$ und Au/ZrO_2 -

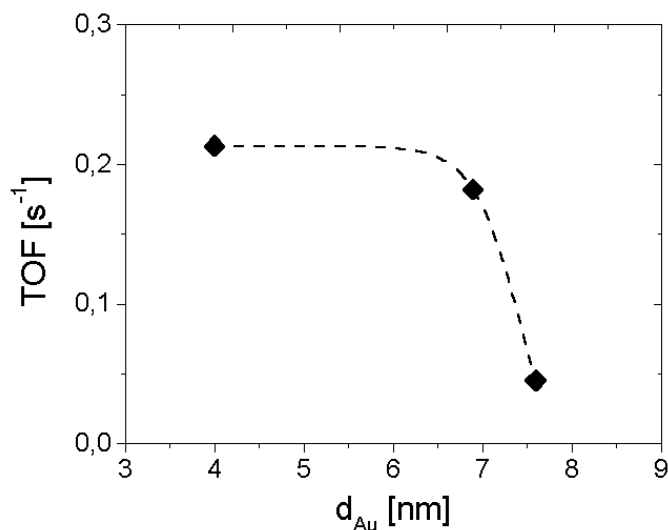


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der TOF vom oberflächengemittelten Partikeldurchmesser d_{Au} für Au/ZrO_2 -DP24, Au/ZrO_2 -DP23, Au/ZrO_2 -DP22 (von links nach rechts, Bedingungen: $240^\circ C$, $p = 2MPa$, $W/F_{Ac,0} = 15,3 g h mol^{-1}$, $H_2/Ac = 20$).

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Acroleinhydrierung der bei unterschiedlichen pH-Werten hergestellten Katalysatoren Au/ZrO_2 ($240^\circ C$, $p = 2MPa$, $H_2/Ac = 20$).

Katalysator	Au/ZrO_2 -DP22	Au/ZrO_2 -DP23	Au/ZrO_2 -DP24	
pH	5	6	9	
$d_{Au}^{OF-gemittelt}$ [nm]	$7,6 \pm 9,8$	$6,9 \pm 9,1$	$4,0 \pm 3,9$	
$W/F_{Ac,0}$ [$\frac{gh}{mol}$]	15,3	15,3	15,3	3,8
X_{Ac} [%]	6	19	39	5
r [$\frac{\mu mol}{g_{Au} s}$]	49	203	379	213
TOF [s^{-1}]	0,045	0,182	0,231	0,120
S_{AyOH} [%]	33	29	14	28
S_{PA} [%]	65	61	59	66
S_{n-PrOH} [%]	1	8	20	3
S_{KWS} [%]	1	2	8	2

DP22: $S_{AyOH} = 33\%$).

Die insgesamt höchsten Allylalkohol-Selektivitäten für Au/ZrO_2 -Katalysatoren wurden für Au/ZrO_2 -*DP24* bei einer Temperatur von $320^\circ C$ gemessen ($S_{AyOH} = 44\%$, $X_{Ac} = 18\%$).

4.2.5 Zusammenfassung

Bei Gold auf monoklinem Zirkonoxid steigt die TOF mit abnehmender mittlerer Partikelgröße im Bereich 4 bis etwa 8 nm, diese Reaktion ist also struktursensitiv. Die Allylalkohol-Selektivität sinkt mit abnehmender Partikelgröße, deren Größenabhängigkeit ist bei den hier untersuchten Proben aber relativ gering.

4.3 Einfluß der Realstruktur

4.3.1 Motivation

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente soll die Frage beantwortet werden, ob und wie die gemessenen Aktivitäten bzw. Selektivitäten durch die Realstruktur der Goldpartikel beeinflusst werden. An dieser Stelle soll insbesondere untersucht werden, ob die Goldpartikel als ideale einkristalline Partikel beschrieben werden können oder ob auch das Auftreten anderer Partikelgestalten nachgewiesen werden kann, deren Einfluß auf die Katalyse gegebenenfalls zu prüfen wäre. Nicht vernachlässigt werden soll dabei eine zusätzliche Beeinflussung durch mögliche Änderungen des Abrundungsgrades der Partikel.

4.3.2 Meßprinzip

Neben der Bestimmung der mittleren Partikelgrößen durch konventionelle TEM kommt hier der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) eine besondere Bedeutung zu. Es sollen statistisch die jeweiligen Anteile von vielfachverzwillingten Partikeln (Ikosaedern und Dekaedern, zusammengefaßt als MTP's bezeichnet), Partikel mit planarem Defekt (ST) und defektfreien Einkristallen (SC) ermittelt werden.

Durch Vergleich der elektronenmikroskopischen Abbildungen sowie deren Beugungsbilder (Diffraktogramm, berechnete Fouriertransformierte) mit Bildsimulationen ist es möglich, die tatsächlich vorliegende Partikelgestalt einzelner Partikel zu bestimmen. In Verbindung mit der Messung der entsprechenden Partikelgröße kann, analog zur TEM, eine Größenverteilung für jede auftretende Partikelgestalt ermittelt werden. In Abbildung 4.5 sind unterschiedliche Orientierungsmöglichkeiten der verschiedenen Partikelstrukturen, zusammen mit den berechneten Beugungsbildern, in einer Übersicht dargestellt. Da die angegebene Zuordnung der tatsächlichen Strukturen zu den aufgeführten Abbildungen innerhalb dieses Schemas durch eine Vielzahl von Experimenten und Simulationen (z.B. [91], [92], [93], [94], [95], [26], [28], [96]) bestätigt wurde, ist eine Identifizierung, die auf einem visuellen Vergleich mit diesem "Standard" aufbaut, recht eindeutig. Dieses Schema wurde für Silberpartikel aufgestellt, deren Herstellung und Charakterisierung von Claus und Hofmeister ausführlich beschrieben wurde [38]. Aufgrund der kristallographischen Ähnlichkeit von Silber- und Goldpartikeln ist eine Anwendung auf die hier untersuchten Au-Systeme gerechtfertigt.

Bei Partikelgrößen deutlich unter drei Nanometern ist solch eine Zuordnung zwar nicht immer eindeutig, jedoch liegen die Partikelgrößen in den hier untersuchten Proben weitgehend außerhalb dieses kritischen Größenbereichs. Daher ist die Identifizierung nur in einigen wenigen Fällen schlechten Bildkontrastes etwas erschwert. Letzteres kann dazu führen, daß bestimmte Defektstrukturen nicht mehr als solche erkannt werden, was zu einer gewissen Unsicherheit bei der Unterscheidung von SC und ST sowie zwischen ST und MTP's untereinander führt. Eine Unterscheidung zwischen SC und MTP's ist allerdings mit deutlich größerer Sicherheit

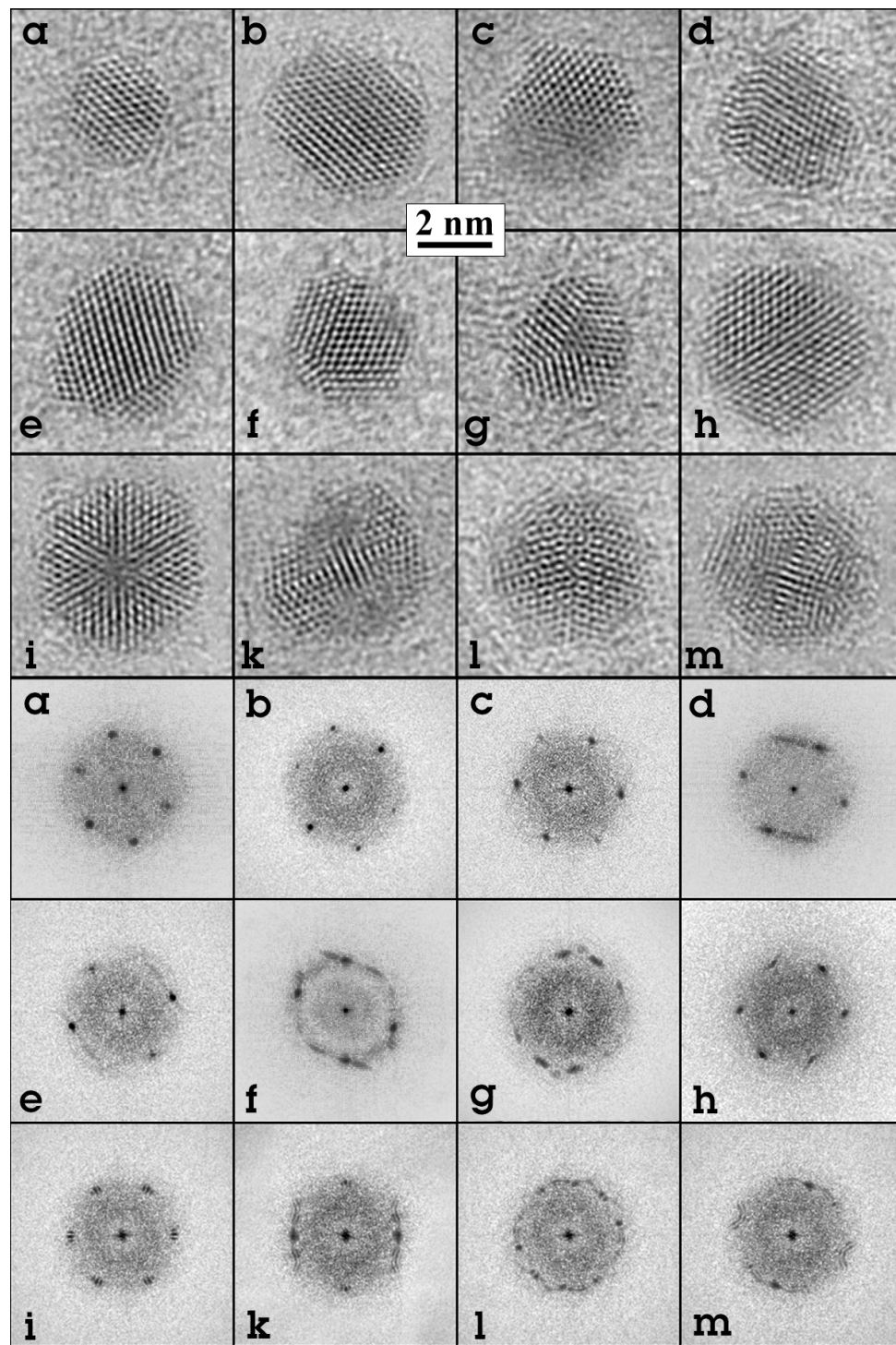


Abbildung 4.5: Übersicht elektronenmikroskopischer Abbildungen der verschiedenen Partikelgestalten am Beispiel von Silber-Nanopartikeln in unterschiedlichen Orientierungen. Oberer Teil: HRTEM-Abbildungen, unterer Teil: zugehörige berechnete Beugungsbilder (Fourier-transformierte). Zuordnung: a,b: einkristalline Partikel (SC); c,d: einfach verzwilligte Partikel (ST); e-h: Dekaeder; i-m: Ikosaeder.

möglich. Eine Erhöhung der Repräsentativität wurde erreicht, indem jeweils größere Partikelzahlen (zwischen 400 und 500) und verschiedene Probenstellen analysiert wurden. Um einen sinnvollen Vergleich unterschiedlicher Proben zu gewährleisten, sollen die relativen Anteile der jeweiligen Partikelgestalten, aufsummiert über die gesamte Verteilung, verglichen werden.

4.3.3 Welche Partikelgestalten treten auf?

Für eine systematische Untersuchung der auftretenden Partikelgestalten wurden die bereits im letzten Abschnitt untersuchten Katalysatoren Au/ZrO_2-DP22 und Au/ZrO_2-DP24 ausgewählt. Neben den bereits beschriebenen Partikelgestalten wurde in einigen seltenen Fällen Partikel gefunden, deren Struktur als Kombination aus einfachen planaren Zwillingsdefekten und Vielfachzwillingsdefekten beschrieben werden kann. Deren Anteil lag allerdings unter 2 % und wurde daher in den folgenden Betrachtungen aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt.

Der Hauptteil der MTP's (ca. 70...80%, abhängig von der konkreten Probe) bestand für alle in diesem Kontext untersuchten Katalysatorsysteme aus Ikosaedern. Im Folgenden werden daher Ikosaeder und Dekaaeder nicht mehr explizit unterschieden. Die verbleibende Aufgabe bestand somit in der Unterscheidung der relativen Anteile von SC und MTP's bzw. ST.

Ein Vergleich der beiden hier untersuchten Katalysatoren zeigt signifikante Unterschiede bezüglich der auftretenden Partikelgestalten (Abbildung 4.6). In der Probe Au/ZrO_2-DP24 (mit der kleineren mittleren Partikelgröße, $d_{Au}^{OF-gemittelt} = 4,0 \text{ nm}$) ist der Anteil von Vielfachzwillingen relativ gering (MTP: < 5%). Neben einkristallinen Partikeln mit planarem Defekt (ST: $\approx 20\%$) treten praktisch ausschließlich einkristalline Partikel auf. Bei Au/ZrO_2-DP22 ($d_{Au}^{OF-gemittelt} = 7,6 \text{ nm}$) ergibt sich ein deutlich anderes Bild. Während der Anteil von einkristallinen Partikeln mit planarem Defekt etwa gleich bleibt (ST: $\approx 20\%$), ist der Anteil an Vielfachzwillingen deutlich höher (MTP: $\approx 25\%$).

Weitaus schwieriger ist es, quantitative Aussagen zum Abrundungsgrad anzugeben. Generell werden sowohl eher abgerundete einkristalline Partikel (Abbildung 4.6 oben links, Partikel A) als auch solche mit ausgeprägteren Facettierungen (Abbildung 4.6 oben links, Partikel B) beobachtet. Die MTP's sind im allgemeinen eher abgerundet. Der Anteil von abgerundeten Oberflächen ist insgesamt bei Au/ZrO_2-DP22 etwas höher.

Die beiden untersuchten Proben unterscheiden sich also sowohl durch ihre mittlere Partikelgröße als auch durch den Anteil von MTP's und den mittleren Abrundungsgrad.

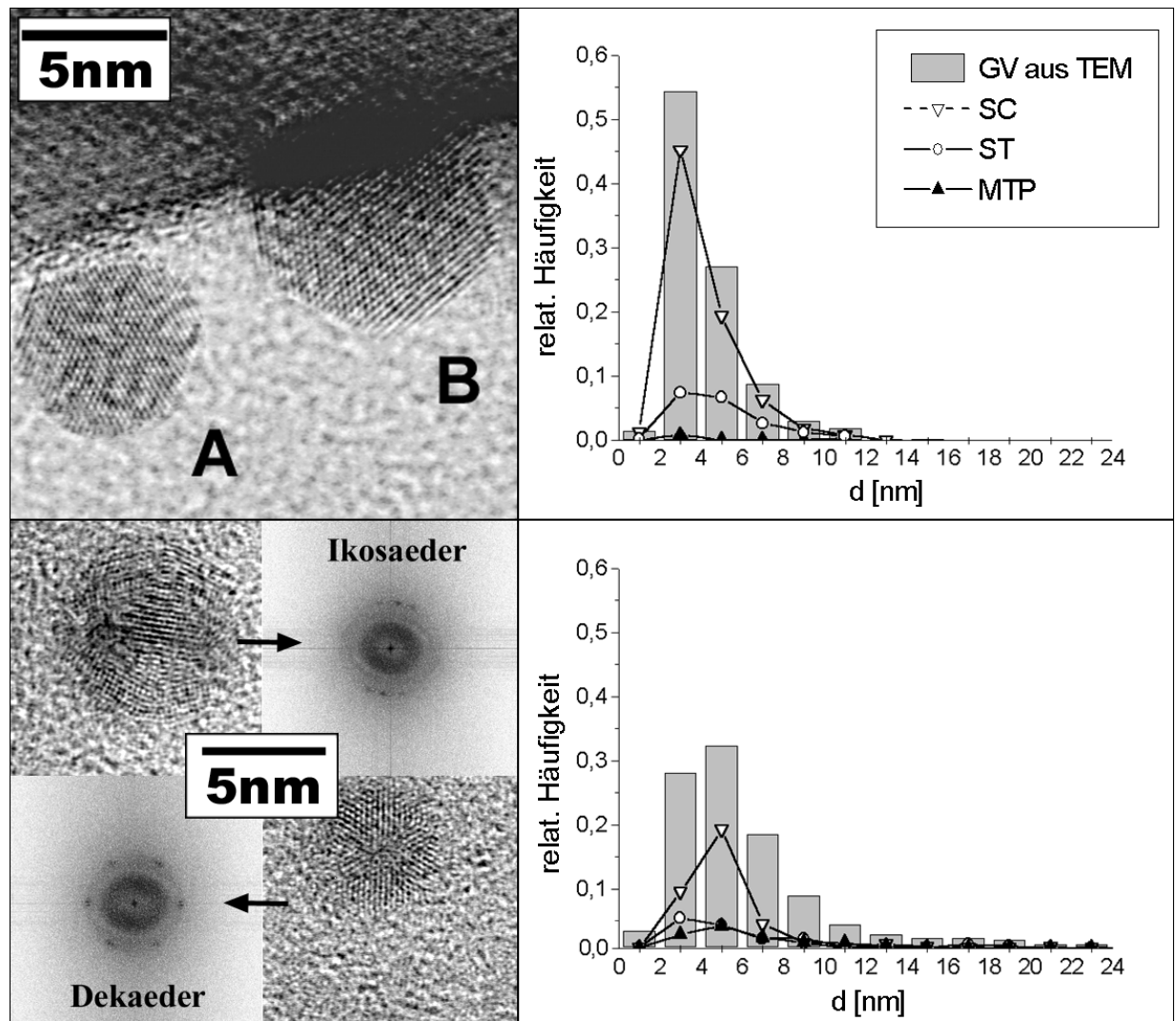


Abbildung 4.6: Repräsentative HRTEM-Abbildungen einzelner Goldpartikel (links). Partikelgrößenverteilungen, ermittelt durch konventionelle TEM (GV aus TEM) sowie separate Größenverteilungen einkristalliner Partikel (SC), einkristalliner Partikel mit planarem Defekt (ST) und von Vielfachzwillingen (MTP's) der Probe Au/ZrO_2 -DP24 (oben rechts) sowie Au/ZrO_2 -DP22 (unten rechts).

4.3.4 Einfluß der Realstruktur auf die Reaktivität in der Acroleinhydrierung

Kontrollierte Variation der Partikelstrukturen

Ziel des folgenden Experimentes war es, die Abhängigkeit der Reaktivität vom Auftreten von MTP's, möglichst unabhängig von Partikelgrößen- und Abrundungseffekten zu untersuchen. Nach Doraiswamy et al. [33] sollte eine Änderung des Anteils von Vielfachzwillingen möglich sein, wenn man die Vorbehandlungsbedingungen in geeigneter Weise variiert. Um gleichzeitig einen möglicherweise zusätzlich auftretenden Partikelgrößeneinfluß ausschließen zu können, wurden unabhängig voneinander die Temperatur und Dauer bei der Reduktion im H_2 -Strom variiert. Eine indirekte Beeinflussung durch eine Veränderung des Trägers ist dabei weitgehend ausgeschlossen, da monoklines ZrO_2 bei den gegebenen Temperaturen noch nicht reduziert wird [89]. Eine geeignete Ausgangsprobe für diese Untersuchungen war Au/ZrO_2 -DP22, da hier bereits nach der Standardvorbehandlung ($300^\circ C$, $3 h$) ein erheblicher Anteil an Vielfachzwillingen (MTP's: $\approx 25\%$) gemessen wurde.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung der mittleren Partikelgrößen der insgesamt 3 Varianten von Au/ZrO_2 -DP22, die durch konventionelle TEM ermittelt wurden, sowie der separaten Verteilungen der einzelnen Partikelgestalten sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Eine Erhöhung der Reduktionszeit von $3 h$ auf $18 h$ bei konstanter Reduktionstemperatur von $300^\circ C$ bewirkt einerseits einen deutlichen Anstieg des Anteils der MTP's, andererseits aber auch einen Anstieg der oberflächengemittelten Partikelgröße von $7,6 nm$ auf $9,2 nm$. Obwohl sehr breite Größenverteilungen vorliegen (die mittlere quadratische Abweichung σ steigt von $9,8 nm$ auf $12,4 nm$), ist ein Anstieg des Mittelwertes in Abbildung 4.7 deutlich erkennbar, da nach einer Reduktionszeit von $18 h$ ein höherer Anteil von Partikeln $> 10 nm$ vorliegt.

Bei konstant gehaltener Reduktionszeit ($3 h$) und Erhöhung der Reduktionstemperatur von $300^\circ C$ auf $450^\circ C$ bleibt der Anteil der MTP's im Rahmen der Meßgenauigkeit der Methode unverändert. Die oberflächengemittelte Partikelgröße steigt leicht an (von $7,6 nm$ auf $8,3 nm$). Aufgrund der breiten Größenverteilungen ($w = 9,8 nm$ bzw. $w = 9,9 nm$) gelten dabei die selben Einschränkungen wie für die Reduktionszeitvariation. Der Anteil von ST sinkt in beiden Fällen leicht. Durch die Variation der Reduktionsbedingungen konnten allerdings keine ausgeprägten Änderungen der Facettierung beobachtet werden, d.h. bei allen Proben sind die Goldpartikel eher abgerundet.

Acroleinhydrierung

Die Aktivitäten und Selektivitäten der unterschiedlich reduzierten Varianten von Au/ZrO_2 -DP22 in der Acrolein-Hydrierung bei $240^\circ C$ sind in Tabelle 4.4 gegenübergestellt. Neben dem erwünschten Allylalkohol wurde generell nur Propionaldehyd gefunden. Alle anderen, prinzipiell möglichen Produkte wurden nur in vernachlässigbar geringen Mengen gebildet.

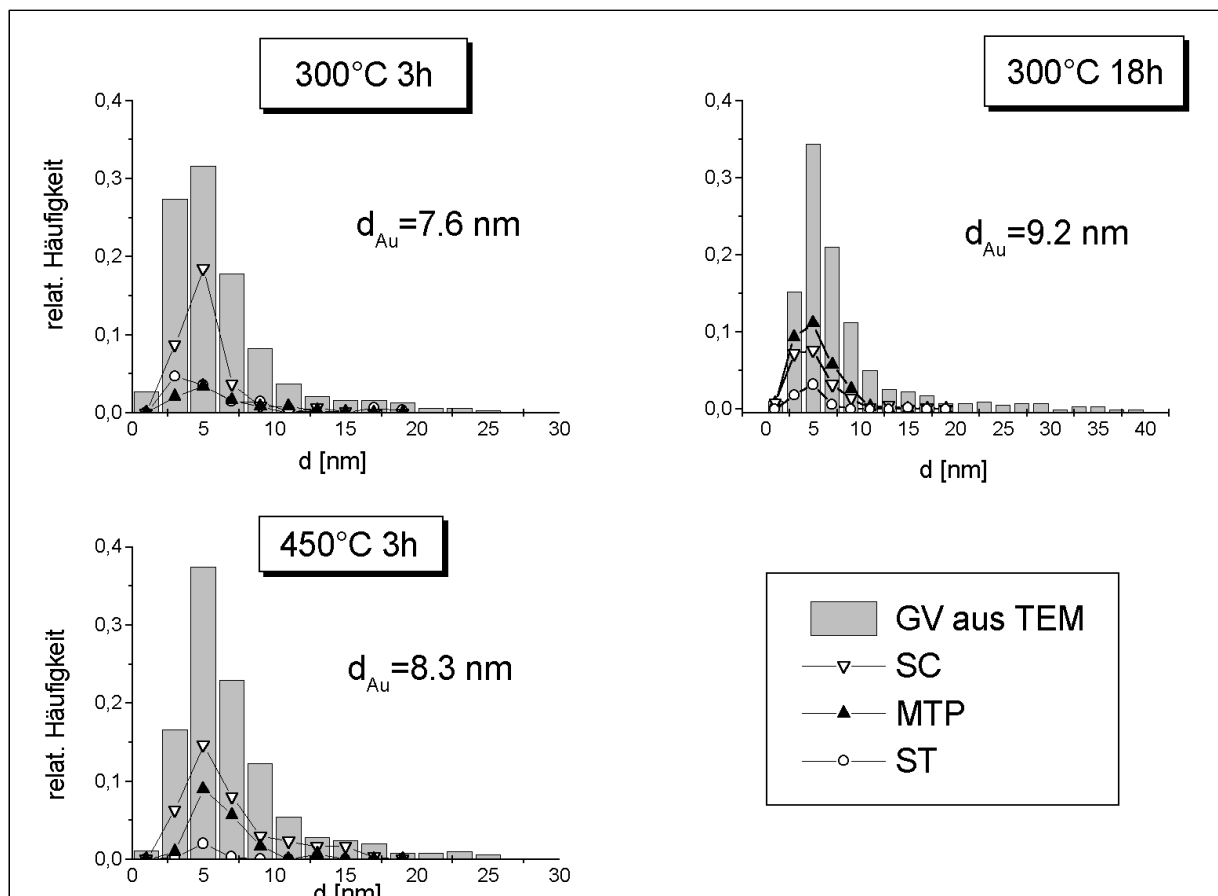


Abbildung 4.7: Separate Größenverteilungen der einzelnen Partikelgestalten nach Variation der Reduktionstemperatur bei Au/ZrO_2 -DP22. Zusätzlich ist die mittels konventioneller TEM ermittelte Partikelgrößenverteilung als Balken-Histogramm (GV aus TEM) eingezeichnet.

Daher ist ein direkter Vergleich der gemessenen Selektivitäten auch bei unterschiedlichen TOF gerechtfertigt.

Es ergibt sich folgendes Bild: Die Erhöhung der Reduktionszeit von 3 h auf 18 h bei konstanter Reduktionstemperatur ($300^\circ C$) verursacht einen deutlichen Rückgang der Selektivität zum Allylkohol (von 33% auf 20%) bei einem gleichzeitigen deutlichen Abfall der TOF (von $0,045 s^{-1}$ auf $0,022 s^{-1}$).

Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur von $300^\circ C$ auf $450^\circ C$ bewirkt hingegen nur einen geringen Effekt. Hier bleibt die TOF praktisch unverändert ($0,045 s^{-1}$ bzw. $0,043 s^{-1}$), während die Allylkohol-Selektivität leicht ansteigt (von 33% auf 37%).

4.3.5 Zusammenfassung

Die Hydrierung von Acrolein ist an einkristallinen Goldpartikeln auf ZrO_2 möglich, wie am Beispiel des Katalysators Au/ZrO_2 -DP24 gezeigt werden konnte. Im allgemeinen ist für einen Vergleich der Reaktivität verschiedener Katalysatoren aber ein zusätzlicher Einfluß durch das

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Acroleinhydrierung an den auf verschiedene Weise reduzierten Varianten von Au/ZrO_2 -DP22 ($240^\circ C$, $p = 2 MPa$, $W/F_{Ac,0} = 15,3 \text{ g h mol}^{-1}$, $H_2/Ac = 20$).

Katalysator	R300 3h	R450 3h	R300 18h
H_2 -Behandlung	$300^\circ C, 3h$	$450^\circ C, 3h$	$300^\circ C, 18h$
$d_{Au}^{OF-gemittelt} [nm]$	$7,6 \pm 9,8$	$8,3 \pm 9,9$	$9,2 \pm 12,4$
$X_{Ac} [\%]$	6	6	4
TOF [s^{-1}]	0,045	0,043	0,022
$S_{AyOH} [\%]$	33	37	20
$S_{PA} [\%]$	65	63	80
$S_{n-PrOH} [\%]$	1	0	0
$S_{KWS} [\%]$	0	1	0

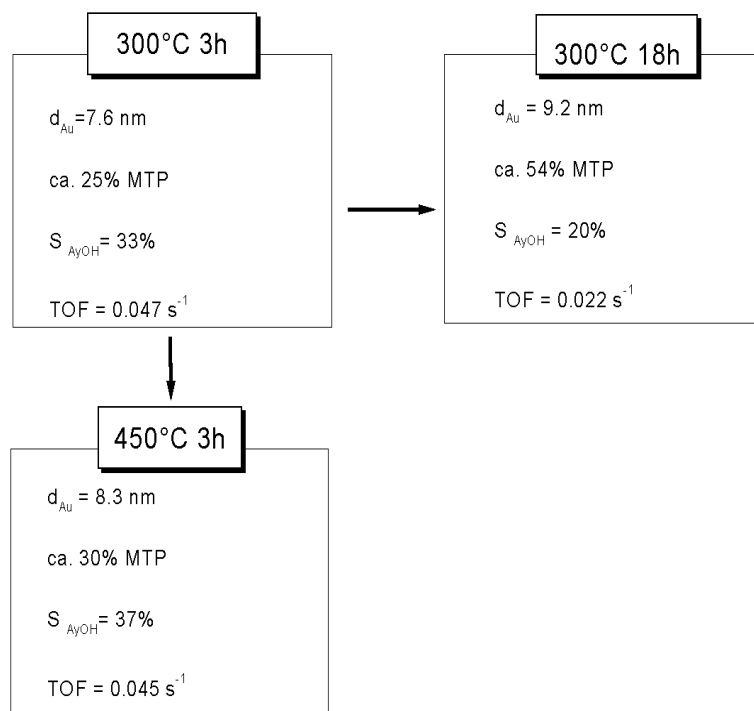


Abbildung 4.8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß der Partikelgestalt auf die katalytischen Eigenschaften von Goldpartikeln auf monoklinem Zirkonoxid ($240^\circ C$, $p = 2 MPa$, $W/F_{Ac,0} = 15,3 \text{ g h mol}^{-1}$, $H_2/Ac = 20$, Ausgangskatalysator: Au/ZrO_2 -DP22).

Auftreten von MTP's bzw. unterschiedliche Abrundungsgrade nicht vernachlässigbar.

Der Einfluß des Anteils von MTP's wurde gezielt untersucht, in dem die Vorbehandlungsbedingungen bei Au/ZrO_2 -DP22 systematisch variiert wurden. Eine Erhöhung der Reduktionsdauer von 3 h auf 18 h bei 300°C bewirkt einen Anstieg des Anteils von MTP's sowie einen Anstieg der mittleren Partikelgröße. Damit verbunden ist ein Absinken von TOF und Selektivität zum Allylkohol.

Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300°C auf 450°C bewirkt ebenfalls einen leichten Anstieg der mittleren Partikelgrößen. Der Anteil der MTP's ändert sich im Rahmen der Meßgenauigkeit allerdings nicht. Bei dieser Probe wurde kein Rückgang von TOF bzw. Allylkohol-Selektivität gemessen.

Ein direkter Einfluß der Partikelgrößenänderung nach Erhöhung der Reduktionsdauer scheint als Grund für den Rückgang von TOF und Allylkohol-Selektivität ausgeschlossen. Zum einen unterscheiden sich die Partikelgrößenverteilungen aufgrund ihrer Breite nur geringfügig. Zum anderen bewirkt der Anstieg des Mittelwertes nach Erhöhung der Reduktionstemperatur (von 7,6 nm auf 8,3 nm) keinen Rückgang von Aktivität bzw. Selektivität. Daher sollte das auch für die Partikelgrößenänderung nach Erhöhung der Reduktionsdauer (von 7,6 nm auf 9,2 nm) gelten.

Bei allen drei in diesem Zusammenhang untersuchten Katalysatoren waren die Goldpartikel abgerundet. Ein Kuboktaedernmodell zur Beschreibung der Partikelgestalt ist damit nicht anwendbar. Da sich der Abrundungsgrad durch die Änderung der Vorbehandlungsbedingungen nicht meßbar ändert, sollte sein Einfluß auf die gemessenen Änderungen von Aktivitäten bzw. Selektivitäten eher gering sein. Der Rückgang von TOF und Allylkohol-Selektivität für die Erhöhung der Reduktionsdauer wäre damit allein auf den erhöhten Anteil von MTP's, weitgehend unabhängig von den anderen Einflußgrößen, zurückzuführen.

4.4 Struktursensitivität für Partikelgrößen < 2 nm

4.4.1 Motivation

In den letzten Abschnitten wurde ausführlich der Einfluß von Partikelgröße, -gestalt und Facettierungsgrad für Goldpartikel im Größenbereich von etwa 4 bis 8 nm untersucht. Oft werden für Hydrierungen allerdings auch Metallpartikel im Größenbereich von etwa 1 bis 2 nm verwendet [97]. Dieser Bereich war allein durch eine Variation des pH-Wertes bei der Fällung für Goldpartikel auf monoklinem ZrO_2 nicht erreichbar.

4.4.2 Partikelgrößenvariation

Eine Steuerung der Gold-Partikelgrößen wurde durch die Variation verschiedener Herstellungsbedingungen erreicht. Zum einen kam neben der Deposition-Precipitation (*DP*) die simultane Fällung (*F*) zum Einsatz. Zum anderen wurden statt der kommerziellen ZrO_2 -Träger jetzt solche verwendet, die selber präpariert wurden. Durch Variation des pH-Wertes bei der Fällung der Trägervorläuferverbindung (siehe Anhang, S. 135) und der Temperaturnachbehandlung konnten die spezifischen Oberflächen in gewissen Grenzen variiert werden (Tabelle 4.5).

Zusätzlich ändert sich allerdings auch der Kristallisationsgrad⁵. Die Unterscheidung zwischen amorph und kristallin geschah allein auf Basis elektronenmikroskopischer Untersuchungen (SAED, Dunkelfeldabbildung, HRTEM) und erfolgte ausschließlich qualitativ. Bei einer Kalzinationstemperatur von 300°C ist das Zirkonoxid fast vollständig amorph. Mit der Erhöhung der Kalzinationstemperatur steigen tendenziell die Anteile der kristallinen Phase. Um diese Träger von den kommerziellen, rein monoklinen Zirkonoxid-Trägern (ZrO_2) abzugrenzen, werden sie generell mit ZrO_2^{am} bezeichnet. Die aus den N_2 -Physisorptionsexperimenten ermittelten spezifischen Oberflächen und maximalen Porengrößen sowie die qualitative Phasenzusammensetzung sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt. Dort sind auch alle verwendeten Katalysatoren aufgeführt.

4.4.3 Partikelgrößenbestimmung und Acroleinhydrierung

Die Charakterisierung der resultierenden Katalysatorsysteme erfolgte zunächst mit konventioneller TEM. Repräsentative Bereiche der Katalysatoren Au/ZrO_2-F1 und Au/ZrO_2-DP1 sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Durch die Kombination von Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen (hier nicht dargestellt) gelang die Identifizierung der kristallinen Goldpartikel. Die Partikelgrößenverteilungen aller Proben sowie die formal bestimmten Mittelwerte (unter Annahme einer Normalverteilung) sind in Abbildung 4.10 zusammen mit den Ergebnissen der Acroleinhydrierung bei 240°C dargestellt.

⁵Weiterhin ändern sich auch die Porengrößen in gewissen Grenzen (siehe Anhang, Tabelle A.4, S. 139).

Tabelle 4.5: Übersicht der verwendeten Varianten der Trägerherstellung. Die Phasenzusammensetzung ist für den Zustand nach der Reduktion in Wasserstoff angegeben.

Trägerherstellung	spezifische OF S_{BET} [m^2/g]	Phasenzusammensetzung	resultierender Katalysator
pH=7; 300°C ¹	151	a. ² , wenig k. ³	Au/ZrO_2^{am} -F1[87]
pH=7; 300°C	126	a. ² , wenig k. ³	Au/ZrO_2^{am} -DP1[86]
pH=10,1; 450°C ⁴	91	a. ² , teilweise k. ³	Au/ZrO_2^{am} -DP9
pH=6,4; 450°C	53	k. ³	Au/ZrO_2^{am} -DP12

¹Die Trägerherstellung erfolgte hier simultan mit der Fällung der Goldvorläuferverbindung.

² a...amorph

³ k...kristallin

⁴ Die nachfolgende H_2 -Behandlung resultierte in der Ausbildung von sowohl amorphen als auch kristallinen ZrO_2 -Körnern. Goldpartikel wurden aber ausschließlich auf den amorphen, rauhen Körnern gefunden.

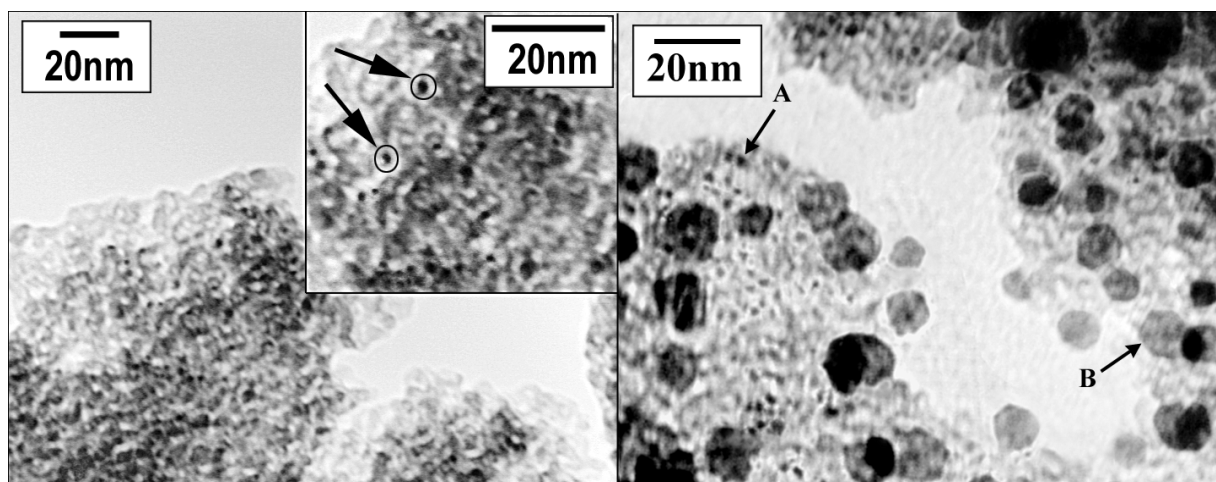


Abbildung 4.9: Repräsentative TEM-Abbildungen der Proben Au/ZrO_2 -F1 (links) mit $d_{Au} = (1,7 \pm 0,6) nm$ und Au/ZrO_2 -DP1 (rechts) mit $d_{Au} = (3,8 \pm 2,9) nm$. Goldpartikel sind mit Pfeilen gekennzeichnet ([87], [86]).

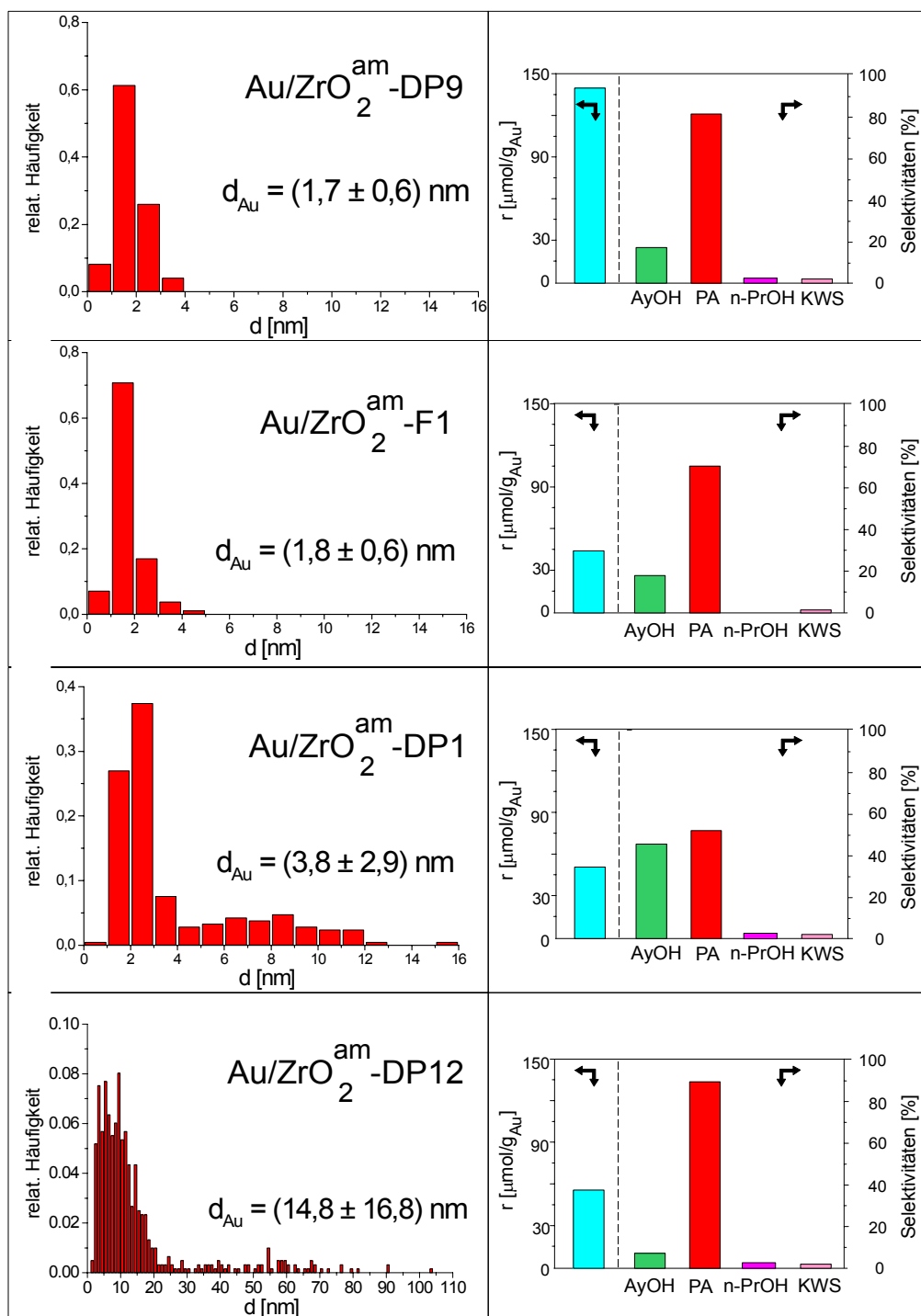


Abbildung 4.10: Elektronenmikroskopisch ermittelte Partikelgrößenverteilungen (links) und die Ergebnisse der Acroleinhydrierung (rechts), Bedingungen: 240°C , $p = 2\text{MPa}$, $W/F_{\text{Ac},0} = 15,3\text{ g h mol}^{-1}$, $H_2/\text{Ac} = 20$.

Auffallend ist eine bimodale Partikelgrößenverteilung bei der Probe Au/ZrO_2-DP1 , auf die bereits im Abschnitt 4.1 hingewiesen wurde. Daraus resultiert eine gewisse Ungenauigkeit bei der Angabe dieser mittleren Partikelgröße. Die Aktivitäten sind daher nicht als TOF, sondern als auf die Goldmasse bezogenen Aktivitäten r_i angegeben. Der Anteil von n-Propanol und C_2, C_3 -Kohlenwasserstoffen liegt für alle hier untersuchten Proben bei maximal 5% und kann damit für die Bewertung der parallelen Reaktionswege der C=C- bzw. C=O-Hydrierung als vernachlässigbar angesehen werden. Die Allylalkohol-Selektivität erreicht ein Maximum für eine Partikelgröße zwischen 3 und 10 nm, eine für hohe Selektivitäten optimale Partikelgröße kann aber wegen der bimodalen Verteilung dieser Probe Au/ZrO_2-DP1 nicht angegeben werden (Abbildung 4.10).

4.4.4 Weitere Charakterisierung

Neben der Charakterisierung durch konventionelle TEM wurde auch HRTEM eingesetzt. Allerdings sind diese Katalysatorsysteme für die Anwendung transmissionselektronenmikroskopischer Methoden generell wenig geeignet. Die große Rauigkeit und Dicke des Trägers verursachen ungünstige Kontrastverhältnisse, die eine Identifizierung oder gar weitergehende Charakterisierung der kleineren Goldpartikel ($d < 3 \text{ nm}$) durch HRTEM sehr erschweren. Während in der konventionellen TEM auch bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV durch die kombinierte Anwendung von Beugungs- und Dunkelfeldmethoden noch Goldpartikel bis etwa einem Nanometer identifiziert werden konnten, gelingt dies mit HRTEM praktisch nur für Partikel, die über den Trägerrand hinausragen. Einige der Goldpartikel scheinen zudem mit einer dünnen amorphen Schicht bedeckt zu sein (Abbildung 4.11 links).

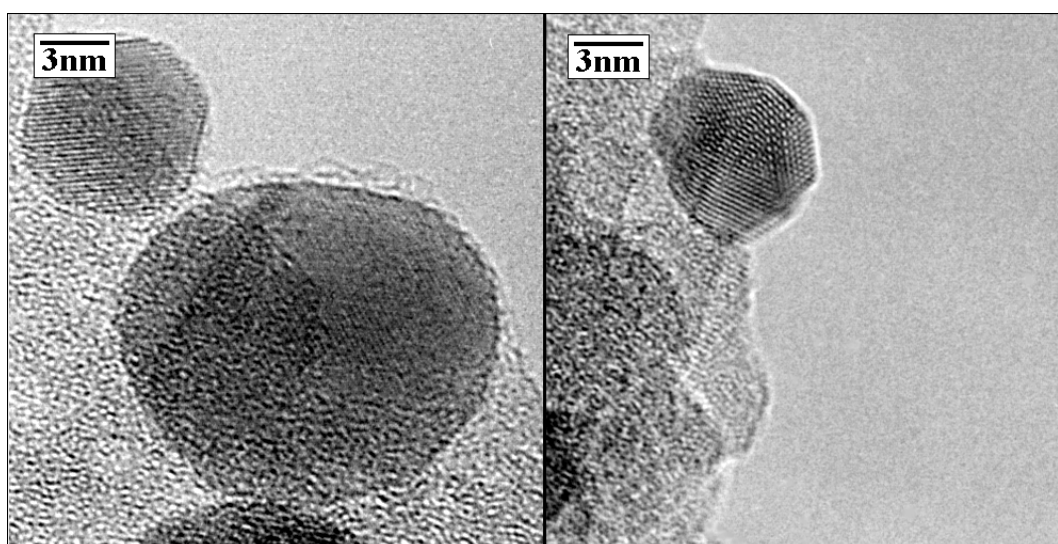


Abbildung 4.11: HRTEM-Abbildungen verschiedener Goldpartikel der Probe Au/ZrO_2-DP1 : einkristalline Partikel (links) sowie ein Vielfachzwilling (rechts).

Es bleibt allerdings unklar, ob es sich hierum reale Effekte handelt, da unklar ist, ob

die betreffenden Goldpartikel tatsächlich oder nur scheinbar auf der Oberfläche des Trägers sitzen. Eine weitere Charakterisierung dieser amorphen Schicht durch HRTEM (indirekt über die Kristallstruktur) war nicht möglich. Die Anwendung von EDX kam wegen der zu geringen lokalen Auflösung dieser Methode ebenso nicht in Frage.

Für die größeren Goldpartikel kann man deren Partikelgestalt bestimmen. Neben einkristallinen Partikeln treten auch Partikel mit planarem Defekt sowie MTP's auf (Abbildung 4.11 rechts). Da allerdings die kleineren Goldpartikel ($d < 3\text{ nm}$) mit HRTEM nur schlecht sichtbar waren, mußte auf eine statistische Auswertung der Anteile der einzelnen Partikelgestalten verzichtet werden. Zudem zeigen, wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, manche Goldpartikel stärkere Facettierungen, andere wiederum sind eher abgerundet.

4.4.5 Zusammenfassung

Bei Verwendung von selbst hergestellten Zirkonoxidträgern ist es möglich, durch Fällung mittlere Gold-Partikelgrößen $< 2\text{ nm}$ zu erzeugen. In diesem Bereich sinkt die Allylalkohol-Selektivität im Vergleich zu etwas größeren Partikeln. Eine detaillierte elektronenmikroskopische Charakterisierung der Katalysatoren ist aufgrund ungünstiger Abbildungsverhältnisse erschwert.