



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Hochdisperse Ni-Katalysatoren aus Doppelschichthydroxiden für (De-)Hydrierreaktionen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation von
Sebastian Kaul

Erstgutachter/in: Prof. Dr. Marcus Rose
Zweitgutachter/in: Prof. Dr. Markus Busch

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 29. Oktober 2024
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2024

Kaul, Sebastian
Hochdisperse Ni-Katalysatoren aus Doppelschichthydroxiden für (De-)Hydrierreaktionen

Darmstadt , Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2025
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-289302
Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2024
Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Kurzbeschreibung

Layered-Double-Hydroxides (LDH) mit der allgemeinen Summenformel $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ sind eine spannende Materialklasse zur Herstellung von Katalysatoren für verschiedenste Anwendungen.^[1] Sie bestehen aus positiv geladenen Schichten mit dazwischenliegenden Anionen. Damit lassen sich verschiedene Metalle in den LDHs verteilen, was eine gleichmäßige Verteilung der Komponenten sicherstellt. Katalysatoren auf LDH-Basis zeigen daher eine homogene Verteilung der Komponenten sowie hohe Dispersion und Stabilität, weshalb sie für zahlreiche Anwendungen untersucht werden.^[2] Eine Anwendung ist die Hydrogenolyse von Glucose zur Herstellung von Plattformchemikalien. Diese Reaktion kann einen wichtigen Schritt darstellen, um die Produktion von Chemikalien von fossilen auf nachwachsende Rohstoffe umzustellen.^[3] Eine weitere Anwendung ist die Ammoniakzersetzung. Dabei soll Ammoniak als Wasserstoffträger dienen, um Wasserstoff effizienter transportieren zu können. Denn in den aktuellen Bestrebungen, auf eine Wasserstoffwirtschaft umzustellen, stellt die niedrige Energiedichte von Wasserstoff ein erhebliches Problem dar, da so der Transport des Wasserstoffs teuer wird.^[4] Ammoniak kann aufgrund seines hohen Wasserstoffanteils und der etablierten, unkomplizierten Transportprozesse eine wichtige Option sein.^[5]

In dieser Arbeit werden Ni₂Al-LDHs hergestellt und als Precursor für Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glucose sowie in der Ammoniakzersetzung eingesetzt. Für die in der Hydrogenolyse eingesetzten LDHs wird ein Verfahren entwickelt, um Wolframat anionen in die LDH-Struktur zu integrieren, da WO_x einen wichtigen Part in dem Reaktionsnetzwerk als aktives Zentrum der Retro-Aldol-Reaktion übernimmt. Diese LDHs werden zusätzlich mit Mg²⁺ und La³⁺ dotiert, um deren Einfluss auf die Reaktion zu untersuchen. Die Katalysatoren für die Ammoniakzersetzung werden ebenfalls mit Mg²⁺, La³⁺ und Fe³⁺ dotiert und deren Einfluss auf die starken basischen Zentren und die Korrelation zur Aktivität wird analysiert.

Abstract

Layered-double-hydroxides (LDHs) with the general molecular formula $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ are an interesting class of materials for the production of catalysts for a wide range of applications.^[1] They consist of positively charged layers with anions in between. This allows different metals to be distributed in the LDHs, which ensures an even distribution of the components. LDH-based catalysts therefore show a homogeneous distribution of the components as well as high dispersion and stability, which is why they are being investigated for numerous applications.^[2] One application is the hydrogenolysis of glucose for the production of platform chemicals. This reaction can be an important step in switching the production of chemicals from fossil to renewable raw materials.^[3] Another application is the ammonia-decomposition. Here, ammonia is used as a hydrogen carrier in order to transport hydrogen more efficiently. This is because the low energy density of hydrogen poses a significant problem in the current efforts to switch to a hydrogen economy, as it makes transporting hydrogen expensive.^[4] Ammonia can be an important option due to its high hydrogen content and the established, uncomplicated transport processes.^[5]

In this work, Ni₂Al-LDHs are synthesized and used as precursors for catalysts in the hydrogenolysis of glucose and in the ammonia-decomposition. For the LDHs used in hydrogenolysis, a method is developed to integrate tungstate-anions into the LDH-structure, since WO_x plays an important role in the reaction network as the active center of the retro-aldol-reaction. These LDHs are additionally doped with Mg²⁺ and La³⁺ to investigate their influence on the reaction. The catalysts for the ammonia-decomposition are also doped with Mg²⁺, La³⁺ and Fe³⁺ and their influence on the strong basic centers and the correlation to the activity is analyzed.

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 29.10.24

(Name und Unterschrift)

Danksagung

Zunächst möchte ich Marcus Rose danken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion in seinem Arbeitskreis zu absolvieren. Ich bin ihm dankbar für seine kontinuierliche Unterstützung bei Forschungsfragen, seinen wertvollen Input und die vielen Freiheiten, die er mir gelassen hat, sodass ich meine wissenschaftliche Neugier voll ausleben konnte.

Ohne Martin Lucas wäre diese Arbeit auch nicht möglich gewesen. Er stand mir bei jeglichen Problemen stets zur Seite und half mir damit durch viele Schwierigkeiten. Außerdem war sein wissenschaftlicher Input und Diskussionen entscheidend für das Erstellen dieser Arbeit.

Natürlich möchte ich mich auch beim gesamten AK Rose bedanken, der mir eine schöne und spaßige Zeit bereitet hat und durch den ich auch immer gerne zur Arbeit gekommen bin. Außerdem haben mir zahlreiche Diskussionen mit meinen Kolleginnen und Kollegen viele neue Ideen und Lösungen eröffnet.

Ohne die Hilfe von meinen Studierenden in Praktika und Bachelorarbeiten wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich hier auch Lana Klindt, Philipp Nickel, Vincent McGlynn, Ravi Sagi, Antonia Dirr, Daniel Dyck, Besra Karasu und Konstantin Lempp für ihre wertvolle Hilfe danken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich während meines Studiums und meiner Promotionszeit unterstützt haben. Besonders hervorheben möchte ich meine Eltern, die mir sowohl finanziell als auch in jeder anderen Hinsicht stets zur Seite standen. Vielen Dank dafür!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	3
2.1	Synthesemethoden heterogener Katalysatoren	3
2.2	Layered-Double-Hydroxides (LDH)	7
2.2.1	Mixed Metal Oxides (MMO)	11
2.3	Biomasse zu Glycolen	13
2.4	Ammoniakzersetzung	18
2.4.1	Allgemeines	18
2.4.2	Kinetik der Ammoniakzersetzung	21
2.4.3	Katalysatoren in der Ammoniakzersetzung	24
2.4.4	LDH-basierte Katalysatoren für die Ammoniakzersetzung	26
3	Experimentalteil	29
3.1	Herstellung der Katalysatoren	29
3.2	Verwendete Chemikalien und Gase	31
3.3	Charakterisierungsmethoden	33
3.3.1	Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD)	33
3.3.2	N ₂ -Physisorption	33
3.3.3	Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF-Spektroskopie)	33
3.3.4	Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	33
3.3.5	CO-Pulschemisorption	34
3.3.6	Temperaturprogrammierte CO ₂ -Desorption (CO ₂ -TPD)	34
3.3.7	Temperatur-Programmierte NH ₃ -Desorption (NH ₃ -TPD)	35
3.3.8	TEM-Messung	36
3.3.9	XPS-Messung	36
3.3.10	Raman-Spektroskopie	36
3.4	Durchführung der Versuche	36
3.4.1	Glucose Hydrogenolyse	36
3.4.2	NH ₃ -Zersetzung	38
3.4.3	Beschreibung des Kinetikmodells für die NH ₃ -Zersetzung	39
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Optimierung LDH-Synthese	41
4.1.1	Charakterisierung des Ni ₂ Al-LDHs	43
4.2	Hydrogenolyse von Glucose	45
4.2.1	Charakterisierung des Ni ₂ Al-LDHs nach dem Anionenaustausch	45
4.2.2	Hydrogenolyse von Glucose mit Ni ₂ Al-LDH basiertem Katalysator	52
4.2.3	Charakterisierung der Mg- und La-dotierten Katalysatoren	54
4.2.4	Hydrogenolyse von Glucose mit Mg- und La-dotierten Katalysatoren	65

4.3	Herstellung von Ni ₄ W über die LDH-Route	71
4.4	Ammoniakzersetzung	76
4.4.1	Charakterisierung der Katalysatoren ohne LDH-Precursor	76
4.4.2	Charakterisierung der LDH-basierten Katalysatoren	84
4.5	Ergebnisse NH ₃ -Zersetzung	95
4.5.1	Ergebnisse der verschiedenen Synthesemethoden	95
4.5.2	Ergebnisse der LDH-basierten Katalysatoren	103
5	Zusammenfassung	108
I	Abkürzungsverzeichnis	i
II	Literaturverzeichnis	iv
III	Anhang	xii

1 Einleitung

Layered-double-hydroxides (LDH) sind schichtartige Hydroxide mit der allgemeinen Summenformel $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$.^[1] Sie zeichnen sich durch positiv geladene Schichten aus, die durch eingelagerte Anionen ausgeglichen werden. Diese Anionen lassen sich austauschen, was die Anwendung von LDHs in der Adsorption^[6] oder für die Abwasserbehandlung^[7] ermöglicht. Außerdem werden sie direkt als Katalysatoren, Katalysator-Vorstufen oder als Trägermaterialien für Katalysatoren eingesetzt.^{[8][2]} Eine besondere Eigenschaft, die LDHs interessant als Katalysatoren und Katalysatorprecursoren macht, ist die atomare Verteilung der M^{2+} - und M^{3+} -Kationen innerhalb der LDH-Struktur.^[2] Dadurch kann im Katalysator eine gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Komponenten sichergestellt werden, was zu homogen verteilten Metallpartikeln führt.^[2]

LDHs finden auch als Katalysatorprecursor in der Hydrogenolyse von Glucose Anwendung. Glucose, die in Cellulose enthalten ist, stellt den größten Teil der Lignocellulose-Biomasse dar (40-60 %).^[9,10] Die Hydrogenolyse von Glucose ist ein wichtiger Schritt zur Nutzung von Biomasse als Rohstoff für Plattformchemikalien wie Ethylenglycol und Propylenglycol, die aktuell auf Basis von fossilen Rohstoffen hergestellt werden.^[3] Für die Umsetzung sind mehrere Reaktionsschritte notwendig, die unter anderem Retro-Aldol-Reaktionen, Hydrierungen und Isomerisierungen beinhalten, was zu einem komplexen Reaktionsnetzwerk führt.^[11] Ein idealer Katalysator muss demnach die verschiedenen Reaktionen in Balance halten, um möglichst hohe Selektivitäten zu erzielen. Hierfür eignen sich LDHs als Katalysatorprecursor, da sie durch ihre homogene Verteilung der einzelnen Komponenten und die Möglichkeit, die Zusammensetzung anzupassen, die Selektivitäten zu Ethylenglycol und Propylenglycol einstellen können.

Eine weitere mögliche Anwendung der LDHs ist ihre Verwendung als Katalysatorprecursor in der Ammoniakzersetzung zur Wasserstoffspeicherung. Wasserstoff stellt eine wichtige Komponente für die Energiewende in Deutschland und in der EU dar.^[4] Dabei wird Deutschland 50-70 % des benötigten Wasserstoffs importieren müssen.^[12] Der direkte Transport von Wasserstoff ist schwierig und ineffizient, wegen seiner geringen Energiedichte ($8,96 \text{ GJ m}^{-3}$)^[5], und seiner Eigenschaft, durch Materialien zu diffundieren und somit das Material zu schwächen.^[13] Daher werden alternative Methoden zum Transport von Wasserstoff untersucht. Verschiedene potenzielle Technologien wie LOHCs (Liquid Organic Hydrogen Carriers), Methanol und Ammoniak gelten als vielversprechend.^[14] Diese Technologien haben den Vorteil, dass die Energiedichten größer sind und der Transport einfacher und bereits etabliert ist. Ammoniak hat von allen Optionen die höchste Wasserstoffkapazität mit 17,6 wt%^[15] und ist die einzige Option die CO_x -freien Wasserstoff liefern kann.^[14] Für die Zersetzung des Ammoniaks werden in ersten großtechnischen Anlagen Reaktionstemperaturen über $700 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt.^[16] Solche hohen Temperaturen machen die Wasserstoffherstellung ineffizienter und erhöhen den Energieverbrauch drastisch.^[17] Daher ist es aktuell eine Herausforderung, Katalysatoren herzustellen,

die die Ammoniakzersetzung bei niedrigen Temperaturen katalysieren können und gleichzeitig skalierbar und günstig sind.^[16] Dabei haben sich bisher Ru- und Ni-Katalysatoren als die aktivsten Katalysatoren erwiesen.^[18] LDH-basierte Katalysatoren können hier durch ihre hohe Dispersion, Stabilität und günstige Herstellung effektive Alternativen darstellen.

Ni₂Al-LDHs sind in diesen zwei Anwendungen bisher nur wenig untersucht worden, weshalb in dieser Arbeit das Potential von Ni₂Al-LDHs in diesen Anwendungen genauer analysiert werden soll. Diese werden zunächst in der Hydrogenolyse von Glucose getestet. Dafür ist zusätzlich Wolframoxid im Katalysator nötig zur Katalyse der Retro-Aldol-Reaktion. Daher wird zunächst eine neue Methode zum Einbau von Wolfram in die LDH-Struktur vorgestellt. Diese LDHs werden in der Hydrogenolyse getestet und mit Mg und La modifiziert, um die Selektivitäten zu beeinflussen. Mit der Methode zum Einbau von Wolfram in die LDH-Struktur sollen die intermetallische Verbindung Ni₄W hergestellt werden, die auch häufig auf Ni/WO_x Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glucose auftaucht. Damit soll gezielt die Aktivität dieser Verbindung untersucht werden.

Abschließend werden die Ni₂Al-LDH basierten Katalysatoren in der Zersetzung von Ammoniak getestet. Diese können durch ihre hohe Dispersion bei gleichzeitiger hohen Beladungen hohe Aktivitäten in der Zersetzung von Ammoniak zeigen. Dafür werden die LDH basierten Katalysatoren zunächst gegen andere gängige Katalysatorsynthesemethoden und kommerzielle Ni- und Ru-Katalysatoren verglichen. Zusätzlich wird der Ni₂Al-LDH basierte Katalysator mit Mg, La und Fe modifiziert, anschließend charakterisiert und in der Ammoniakzersetzung getestet. Auf diese Weisen sollen weitere Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welche Eigenschaften die Aktivität in der Ammoniakzersetzung weiter verbessern können.

2 Stand der Forschung

2.1 Synthesemethoden heterogener Katalysatoren

Die Synthese heterogener Katalysatoren wurde lange Zeit als „Alchemie“ bezeichnet, da ein Großteil der Experimente auf „Trial and Error“-Versuchen basierte.^[19] Diese Methode ist jedoch teuer und zeitaufwändig und erschwert die Zusammenarbeit mit anderen Disziplinen wie der Spektroskopie und Festkörperchemie, die für die gezielte Synthese neuer Katalysatoren notwendig sind, da nicht klar ist was wichtig ist für die gewünschten Eigenschaften des Katalysators.^[20] Daher ergab sich ab den 1970er Jahren der Weg zum wissenschaftlichen Ansatz für die Präparation von Katalysatoren.^[21]

Die zu optimierenden Eigenschaften eines Katalysators sind in Abbildung 1 dargestellt. Ein Katalysator soll eine hohe Selektivität zum gewünschten Produkt, bei möglichst geringer Selektivität zu unerwünschten Nebenprodukten aufweisen. Er muss unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewährleisten. Dabei muss stets ein Kompromiss zwischen Aktivität und Selektivität gefunden werden, wobei die Selektivität in der Regel wichtiger ist, als eine hohe Aktivität. Außerdem muss der Katalysator über einen möglichst langen Zeitraum eine gleichbleibende Performance erbringen. Alternativ muss es möglich sein, den Katalysator durch eine geeignete Behandlung des deaktivierten Katalysators zu regenerieren. Zusätzlich muss der Katalysator einen guten Zugang der Edukte zu den aktiven Zentren ermöglichen, um höhere Reaktionsraten pro Reaktorvolumen zu erreichen.^[22]

Die ersten drei Aspekte werden hauptsächlich durch die Wechselwirkungen der Katalysatoroberfläche mit den Edukten, Produkten und Intermediaten beeinflusst. Daher ist die Kontrolle der Oberfläche und insbesondere die Homogenität der Oberfläche essenziell für das effiziente Design eines Katalysators. Beispielsweise können Inhomogenitäten zu mehr Nebenreaktionen führen, die die Selektivität zum gewünschten Produkt verringern. Sie können auch zur Deaktivierung des Katalysators beitragen, wie durch die Bildung von Kohlenstoff auf dem Katalysator, was die Lebensdauer des Katalysators reduzieren kann.^[21,22]

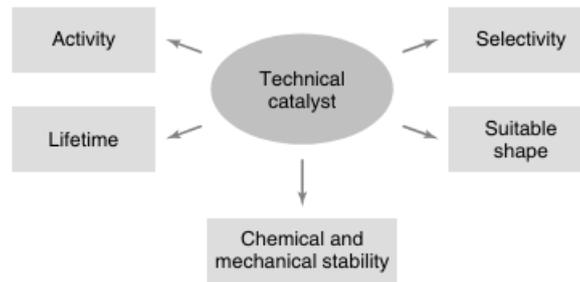


Abbildung 1: Zu optimierende Eigenschaften eines (technischen) Katalysators.^[23]

Grundsätzlich lassen sich heterogene Katalysatoren in drei verschiedene Typen einteilen: Vollkatalysatoren, geträgerte Katalysatoren und beschichtete Katalysatoren.^[23]

Trägerlose Katalysatoren bestehen vollständig aus dem katalytischen Material.^[23] Bei geträgerten Katalysatoren wird die aktive Komponente auf einen Träger mit großer Oberfläche verteilt. Dabei kann der Träger selbst auch katalytisch aktiv sein. Dieser Typ wird häufig bei Katalysatoren mit teuren Edelmetallen verwendet, um weniger Edelmetall einsetzen zu müssen.^[23]

Beschichtete Katalysatoren besitzen einen inerten Trägerkern, der von einer dünnen Schicht aktiven Materials umgeben ist. Die aktive Schicht ist dabei oft nur einige hundert Mikrometer dick. Damit wird sichergestellt, dass die Edukte nur eine kurze Kontaktzeit mit dem aktiven Material haben. Dieser Katalysatortyp wird häufig bei schnellen Reaktionen wie der partiellen Oxidation und der selektiven Hydrierung, bei denen das Problem der Überoxidation bzw. Überhydrierung besteht.^[23]

Katalysatoren können in verschiedenen Größen und Formen hergestellt werden, je nach den Anforderungen der jeweiligen Anwendung. Bspw. werden in Slurry-Reaktoren Katalysatoren als Pulver in einer Flüssigkeit suspendiert. In Festbettreaktoren werden Katalysatoren in Form von Kugeln, Pellets, Ringe, Extrudaten oder anderen Formen eingesetzt. Dies gewährleistet, dass der Druckverlust über den Reaktor gering gehalten wird.^[23]

Im Folgenden sollen die wichtigsten Methoden zur Herstellung von Katalysatoren kurz erläutert und ihre Vor- und Nachteile diskutiert werden. Hierbei wird jedoch nur ein Ausschnitt der gängigsten Methoden behandelt.

Präzipitation und Kopräzipitation (Precipitation and Coprecipitation)

Präzipitation bezeichnet den Prozess, bei dem ein Feststoff aus einer Lösung ausgeschieden wird, sobald eine Übersättigung des betreffenden Stoffes erreicht ist. Dabei werden oft hohe Übersättigungen erreicht, sodass häufig amorphe Feststoffe entstehen.^[24] Präzipitation wird aktuell bei Katalysatorträgern wie Aluminiumoxid und Siliziumoxid angewendet. Sie wird aber auch für Katalysatoren wie Eisenoxid, Titanoxid und Zirkonoxid eingesetzt. Der Hauptvorteil dieser Methode liegt in der Herstellung von

Materialien mit sehr hoher Reinheit und der Flexibilität, den Katalysator an die Endanwendung anzupassen. Der Nachteil dieser Methode ist, dass sie aufwendiger und teurer ist als andere Methoden (bspw. Festkörperreaktionen zur Katalysatorherstellung), da große Mengen an salzhaltigen Lösungen entstehen, die zusätzlich noch vom Endprodukt abgetrennt werden müssen.^[24]

Der Unterschied bei der Kopräzipitation besteht darin, dass mehr als eine Substanz gleichzeitig aus der Lösung ausgefällt wird. Die Kopräzipitation ist gut geeignet, um eine homogene Verteilung der Komponenten auf dem Katalysator zu gewährleisten oder um einen Precursor mit definierter Stöchiometrie herzustellen. Diese gute Verteilung der Komponenten ist mit anderen Methoden nur schwer zu erreichen. Deshalb sind Fällung und Kopräzipitation nach wie vor wichtige Verfahren in der Katalysatorherstellung. Katalysatoren und Precursor die so hergestellt werden sind z.B. Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ oder Sn-Sb-Oxide.^[24]

Zu dieser Kategorie gehören auch Katalysatoren, die über Layered-double-Hydroxides (LDH) (oder auch hydrotalcit-ähnliche Strukturen) hergestellt werden. Diese Precursoren zeigen die Hauptvorteile der Kopräzipitation auf. Sie ermöglichen eine innige Durchmischung der Katalysatorkomponenten auf atomarer Ebene bei hohen Beladungen.^[24,25] Ausführlichere Informationen zu LDHs und ihren Eigenschaften sind in Kapitel 2.2 zu finden.

Geträgerte Katalysatoren

Nassimprägnierung (engl. Wet impregnation) (WI) / Kapillarimprägnierung (engl. Incipient wetness impregnation) (IWI)

Die einfachste und am häufigsten eingesetzte Methode zur Herstellung von geträgerten Metallkatalysatoren ist die Imprägnierung.^[26,27] Dabei wird zwischen zwei Imprägniermethoden unterschieden werden: die Nassimprägnierung (engl. wet impregnation) (WI) und die Kapillarimprägnierung (engl. Incipient wetness impregnation) (IWI), die auch als „Dry wetness impregnation“ bezeichnet wird.^[26]

Bei der WI wird die Precursor-Lösung Überschuss gegenüber dem Porenvolumen des Trägers verwendet, so dass eine Suspension entsteht. Nach der WI wird der Träger abfiltriert, so dass die restliche Precursor-Lösung übrig bleibt, die entweder als Abfall anfällt oder recycelt werden muss.

Bei der IWI entspricht das Volumen der Precursor-Lösung genau dem Porenvolumen des Trägers. Dadurch entfällt die Filtration, allerdings verbleiben so auch alle Gegenionen des Metallprecursors auf dem Träger. Dies kann bei Ionen wie Chloriden zu Problemen führen, da diese sich schwer aus dem Katalysator entfernen lassen und sich inhibierend auswirken können.^[26]

Ein Nachteil der Imprägniermethoden ist die Schwierigkeit, die Größe und Größenverteilung der aktiven Komponente zu kontrollieren. Dies führt häufig zu Partikeln mit geringer Dispersion.^[26,28] Dieser Effekt

wird durch die schwache Wechselwirkung zwischen dem Precursor und dem Träger verursacht, wodurch der Precursor während des Trocknungsprozesses eine hohe Mobilität aufweist. Während des Verdampfens des Lösungsmittels wandert dieses aus den Poren des Trägers nach außen und transportiert den Precursor mit sich. Da der Precursor keine starke Bindung zum Träger eingeht, kommt es zu einer Agglomeration und damit zur Bildung größerer Partikel sowie zu einer breiteren Partikelgrößenverteilung.^[26,29]

Die Wechselwirkung des Precursors und damit auch die Mobilität des Precursors auf dem Träger sind von dem pH-Wert der Lösung und von dem „Point of Zero Charge“ (PZC) des Trägers abhängig. Der PZC ist der pH-Wert, bei dem die Trägeroberfläche keine elektrische Ladung aufweist. Bei einem pH-Wert in der Nähe des PZC ist die Wechselwirkung zwischen Precursor und Träger minimal. Dies führt zu einer höheren Mobilität des Precursors und damit zur Bildung größerer Partikel. Durch die Einstellung des pH-Wertes kann die Wechselwirkung zwischen Precursor und Träger beeinflusst werden. Dadurch kann die Dispersion und Größenverteilung der Partikel gesteuert werden.^[26,29]

Trotzdem können bei richtigem Einsatz der Imprägnierung Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung hergestellt werden. Yang *et al.*^[30] zeigten bei der Herstellung von Pt-Ru/C-Katalysatoren eine Partikelgrößenverteilung von $1,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$. Allerdings ist die Partikelgröße stark von der gewählten Methode abhängig. Li *et al.*^[31] zeigten, dass bei der Verwendung der IWI-Methode für Nickelkatalysatoren größere Partikel (ca. 30 nm) entstehen, verglichen mit Katalysatoren, die über Kopräzipitation (ca. 10 nm) oder das Sol-Gel-Verfahren (ca. 10-20 nm) hergestellt wurden. Diese Unterschiede verdeutlichen, dass die Wahl der Synthesemethode einen erheblichen Einfluss auf die Morphologie und Größenverteilung der hergestellten Katalysatorpartikel hat.

Precipitation Deposition (PD)

Bei der „Precipitation Deposition“-Methode (PD) wird ein gelöster Metallprecursor direkt auf dem Trägermaterial als schwerlösliche Verbindung ausgefällt, anstatt in der Lösung zu verbleiben.^[26] Dies wird normalerweise durch eine Änderung des pH-Werts der Lösung oder durch Zugabe eines Präzipitations- oder Reduktionsmittels erreicht. Damit die Fällung ausschließlich auf dem Träger stattfindet, muss eine starke Wechselwirkung zwischen dem gelösten Metallprecursor und dem Träger bestehen. Zudem ist eine kontrollierte Konzentration des Precursors in der Lösung nötig, um eine spontane Präzipitation zu vermeiden. Die Konzentration des Metallprecursors sollte zwischen der Löslichkeitsgrenze und dem Punkt der Übersättigung gehalten werden, um eine Präzipitation in der Lösung zu vermeiden.^[26] Der Nachteil dieser Methode stellt die schlechte Kontrolle der

Metallgrößenverteilung als auch der Oberflächenverteilung, was die Herstellung von bimetallischen Systemen erschwert.^[26]

Für alle hier diskutierten Methoden gilt, dass zur Herstellung des fertigen Katalysators eine Kalzinierung und eine Reduktion erforderlich ist. Dabei werden zum einen Precursoren, Gegenionen oder Liganden durch Zersetzung oder Reaktion mit Luft oder Wasserstoff zu flüchtigen Stoffen aus dem Katalysator entfernt. Komponenten, die sich nicht in flüchtige Stoffen umwandeln, verbleiben im endgültigen Katalysator enthalten. Durch die Reduktion wird normalerweise das Metall in seine aktive Form überführt.^[26]

Neben den hier diskutierten Methoden existieren noch unzählige andere Methoden zur Herstellung von Katalysatoren. Für mehr Informationen sei hier auf die Literatur^{[32] [33] [34]} verwiesen.

2.2 Layered-Double-Hydroxides (LDH)

Layered-double-hydroxides (LDH) sind seit über 150 Jahren bekannt, seit der Entdeckung des strukturähnlichen Hydrotalcit ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Die Strukturaufklärung gelang jedoch erst in den 1960er Jahren.^[35] Die grundlegende Schichtstruktur der LDHs basiert auf der des Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), das vom CdI_2 -Typ ist.^[35] Dabei werden die Magnesiumionen oktaedrisch von Hydroxidionen umgeben (s. Abbildung 2). Diese Oktaedereinheiten sind kantenverknüpft und bilden so die Schichten. Die Hydroxidionen sind dabei senkrecht zu der Ebene der Schichten angeordnet.^[36] Die Schichten lagern sich übereinander an und bilden eine dreidimensionale Struktur aus. Allerdings sind die Oktaeder komprimiert entlang der Stapelachse. Infolgedessen vergrößern sich die O-O und Mg-Mg Abstände parallel zur Ebene von 0,2973 nm (ideale O_h -Geometrie) zu 0,3142 nm (experimenteller Abstand). Die Dicke der Schichten reduziert sich von 0,2427 nm auf 0,2112 nm, während die O-M-O Bindungswinkel $96,7^\circ$ und 83° betragen, anstatt der erwarteten 90° in einem Oktaeder.^[35] Das Kristallsystem bleibt jedoch hexagonal mit der Punktgruppe P3m1 . Die Art der Wechselwirkung (Van-der-Waals und Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den Schichten ist noch nicht endgültig geklärt und wird in der Literatur noch diskutiert, wobei zu einer Kombination der zwei tendiert wird.^[36,37]

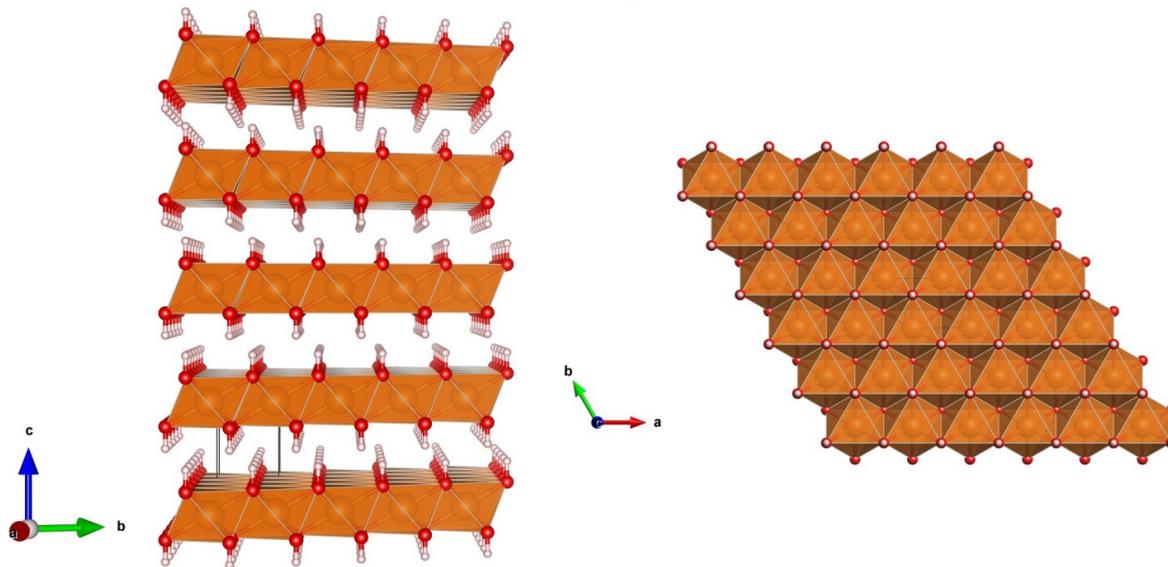


Abbildung 2: Struktur von Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Große Kugeln: Mg; rote Kugeln: O, weiße Kugeln: H. ^[38]

Die Struktur der Layered-Double-Hydroxides (LDH) ergibt sich aus der teilweisen Substitution der divalenten Kationen in dem Brucit-Gitter durch trivalente Kationen. Dadurch erhalten die Schichten eine positive Ladung, die durch die Einlagerung von Anionen und in der Regel Wasser zwischen den Schichten ausgeglichen wird (s. Abbildung 3).^[35] Damit ergibt sich die folgende Summenformel für LDHs $[\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Das Verhältnis der divalenten Kationen zu den trivalenten Kationen kann variiert werden. Außerdem können ternäre oder quaternäre LDHs hergestellt werden, indem verschiedene divalente und trivalente Kationen in das LDH Gitter eingebaut werden.^[39] Darüber hinaus sind auch einzelne Verbindungen mit monovalenten Kationen wie $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+ [\text{A}^{n-}]_{1/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bekannt, die ebenfalls eine LDH-Struktur ausbilden.^[40] Außerdem lassen sich verschiedene Anionen in die LDH-Struktur interkalieren. Damit lassen sich eine Vielzahl an möglichen LDHs realisieren, was die hohe Modifizierbarkeit dieser Strukturklasse verdeutlicht.

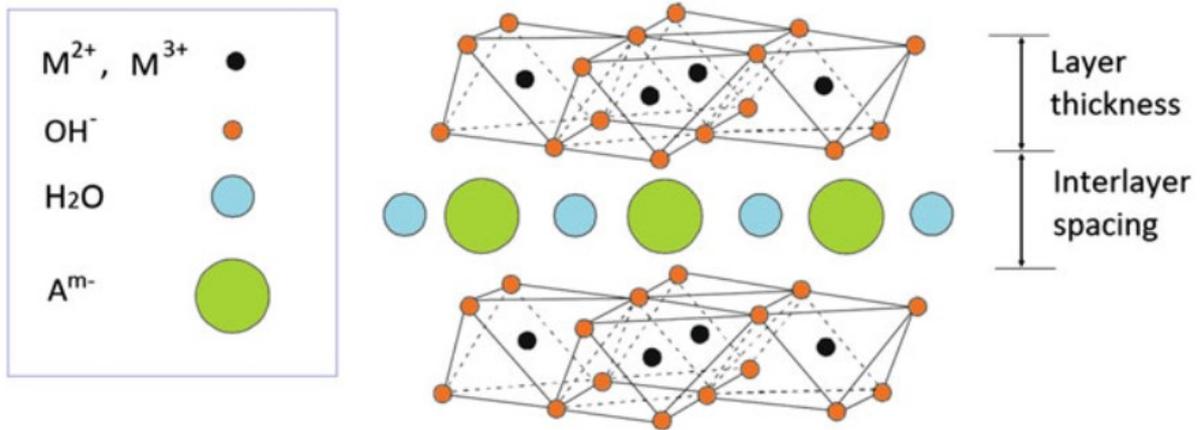


Abbildung 3: Struktur eines Layered double hydroxides (LDH).^[41]

Aus thermodynamischer Sicht sind LDHs stabiler als ein Gemisch der entsprechenden Hydroxide und Carbonate. Dies konnte am Beispiel von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und MgCO_3 demonstriert werden. Dabei ergab sich für den LDH $\text{Mg}_{0.74}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.13} \cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$ eine $10\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$ niedrigere Bildungsenthalpie als für das Gemisch der Hydroxide und Carbonate.^[42] Ähnliche Ergebnisse konnten auch für $[\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.2y}(\text{CO}_3)_{0.1(1-y)} \cdot (0.7 - 0.3y)\text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{0.8}\text{Al}_{0.2}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.1} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden.^[43]

Damit sich die LDH-Struktur ausbilden kann, sollten die Radien der Metallkationen ähnlich sein (s. Tabelle 1).^[44] Häufig eingesetzte divalente Metallkationen umfassen z.B. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} und häufig verwendete trivalente Metallkationen beinhalten Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} .^[2] Dabei sollte der Molenbruch x

$$x = \frac{M^{2+}}{M^{2+} + M^{3+}}$$

zwischen 0,2 und 0,33 liegen, um die Bildung von LDHs ohne Fremdphasen zu gewährleisten. Wenn x größer als 0,33 ist, würden sich $\text{M}^{3+}\text{-O-M}^{3+}$ Bindungen bilden, die aufgrund Kation-Kation-Ladungsabstoßung unvorteilhaft sind.^{[45] [46]} Der stabilste Wert für x liegt nach theoretischen Berechnungen für MgAl LDHs bei $x = 0,25$.^[47] Dieser Wert wird auch für viele Mineralien wie z.B. Hydrotalcit gefunden.^[35]

Tabelle 1: Mögliche Zusammensetzung von LDHs (Grün zeigt effektive Kombinationen an).^[48]

	Mg ²⁺ r=0.53 Å	Ni ²⁺ r=0.69 Å	Cu ²⁺ r=0.71 Å	Co ²⁺ r=0.72 Å	Zn ²⁺ r=0.74 Å	Fe ²⁺ r=0.78 Å	Mn ²⁺ r=0.80 Å	Ca ²⁺ r=0.98 Å	Li ⁺ r=0.73 Å
Al ³⁺ r=0.53 Å	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Ga ³⁺ r=0.61 Å	■	■	■	■	■	■		■	
Fe ³⁺ r=0.63 Å	■	■	■	■	■	■	■		
Co ³⁺ r=0.68 Å	■	■	■	■	■	■			
Ni ³⁺ r=0.70 Å		■							
Mn ³⁺ r=0.72 Å	■	■							
Cr ³⁺ r=0.75 Å		■	■	■	■				
In ³⁺ r=0.76 Å	■	■						■	
V ³⁺ r=0.78 Å	■	■		■		■			
Ru ³⁺ r=0.82 Å		■		■			■		
Ti ⁴⁺ r=0.56 Å	■	■	■	■	■	■			

Häufig verwendete Anionen in LDHs sind u.a. CO₃²⁻, NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, OH⁻, SO₄²⁻.^[2] Neben diesen gängigen Anionen können auch organische Anionen (Carboxylate, Dicarboxylate, Alkylsulfat etc.)^{[49] [50]}, komplex Anionen (Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻, Metall-porphyrine^[51] und Phthalocyanin-Komplexe)^{[52] [53]} sowie Heteropolyoxometallate (POMs) (MO₇O₂₄⁶⁻^[54], W₇O₂₄⁶⁻^[55], V₁₀O₂₈⁶⁻ etc.) interkaliert werden. Anionen mit hoher Ladungsdichte werden dabei bevorzugt in die LDH-Struktur eingebaut. Damit ergibt sich für typische Anionen folgende Reihenfolge: NO₃⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < F⁻ < OH⁻ < SO₄²⁻ < CrO₄²⁻ < HPO₄²⁻ < CO₃²⁻.^[1,56] Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um die Anionen quantitativ miteinander auszutauschen.

Für den Austausch der Anionen haben sich verschiedene Methoden etabliert. Die einfachste Methode ist das Rühren des LDHs in einer Lösung mit dem einzufügenden Anion. Dabei sollte das neue Anion im Überschuss gegenüber dem ursprünglich eingebauten Anion vorhanden sein. Diese Methode funktioniert allerdings nur, wenn man von einem weniger bevorzugten Anion zu einem mehr bevorzugten Anion übergeht. Also von einem Anion mit niedriger Ladungsdichte zu einem Anion mit hoher Ladungsdichte. Deshalb wird für diese Methode gerne als Ausgangs LDH ein Nitrat- oder Chlorid-LDH verwendet (s. Reihenfolge oben).^[56] Ein Problem bei dieser Methode ist, dass Carbonate in der LDH-Struktur besonders stabil sind. Deshalb muss bei der Synthese der LDHs und während des Anionenaustauschs unter Schutzatmosphäre gearbeitet werden. Ansonsten besteht die Gefahr, dass sich CO₂ aus der Luft löst und in die LDH-Struktur eingebaut wird und nur schwer wieder aus der LDH-Struktur entfernt werden kann.^[56]

Eine weitere Methode ist die „Ion Exchange Pre-Swelling Agent“-Methode. Dabei wird entweder ein CO₃²⁻-freier LDH verwendet oder das CO₃²⁻ wird durch Kalzinieren bei 300-600 °C entfernt.^[57,58] Der

kalzinierte LDH kann durch Suspendieren in CO₂-freiem Wasser OH⁻-Ionen interkalieren. Anschließend wird der LDH mit Verbindungen wie Glycerol, Triethylenglycol oder Dodecylsulfat aufgequollen, wodurch der Schichtabstand vergrößert wird. Dies erleichtert das Einbringen von größeren Verbindungen, wie Polyoxometallate oder organische Verbindungen, indem die Wechselwirkungen zwischen den Schichten geschwächt werden. Wird der gequollene LDH mit einer entsprechenden Lösung des neuen Anions behandelt, kann dieses das Quellmittel quantitativ austauschen.^[58] Für weitere Methoden sei hier auf die Literatur verwiesen.^[58,59]

2.2.1 Mixed Metal Oxides (MMO)

Mixed-Metal-Oxides (MMO) oder Layered-Double-Oxides (LDO), wenn sie über LDH-Precursor hergestellt werden, sind hochdisperse gemischte Oxide mit einer hohen spezifischen Oberfläche (100-300 m²g⁻¹^[2]). Diese hohe Oberfläche entsteht durch die Bildung von Porosität während der thermischen Behandlung von LDHs.^[60] LDOs behalten die homogene Verteilung der Metallionen aus den LDHs bei, was zur Bildung thermisch stabiler Oxidpartikel führt. Daher weisen sie häufig höhere katalytische Aktivitäten und längere Lebensdauern auf als Katalysatoren, die über traditionelle Methoden hergestellt werden. Zusätzlich besitzen sie Lewis-basische Zentren, die ihre katalytischen Eigenschaften weiter verbessern können.^[2] Die Struktur und die Eigenschaften der LDOs können durch gezielte Anpassung der LDH-Zusammensetzung verändert werden. Dies ermöglicht die Herstellung einer Vielzahl von Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften und erweitert die Einsatzmöglichkeiten erheblich.^[61] Aufgrund der Vielseitigkeit der LDOs können sie potentiell in vielen Bereichen Anwendung finden.

Die thermische Behandlung von LDHs stellt eine Methode zur Herstellung von Layered-Double-Oxides (LDO), dar.^[62] Für diesen Prozess werden die Materialien häufig mit Luft oder N₂ bei 400 °C bis 550 °C für mindestens 4 h behandelt.^[41] Zhao *et al.*^[63] konnten am Beispiel eines ZnAl-LDHs nachweisen, dass die Bildung der LDOs über mehrere Stufen erfolgt (s. Abbildung 4). Zunächst bildet sich eine überwiegend amorphe Mischmetalloxid-Phase aus, in der kleine kristalline ZnO-Phasen eingebettet sind. Bei weiterer Temperaturerhöhung wachsen die kristallinen ZnO-Kristallite, bis keine amorphe Phase mehr vorhanden ist. In der dritten Phase bilden sich ZnAl₂O₄-Spinell Partikel und letztendlich erfolgt eine Aggregation von ZnO und ZnAl₂O₄ Kristalliten.

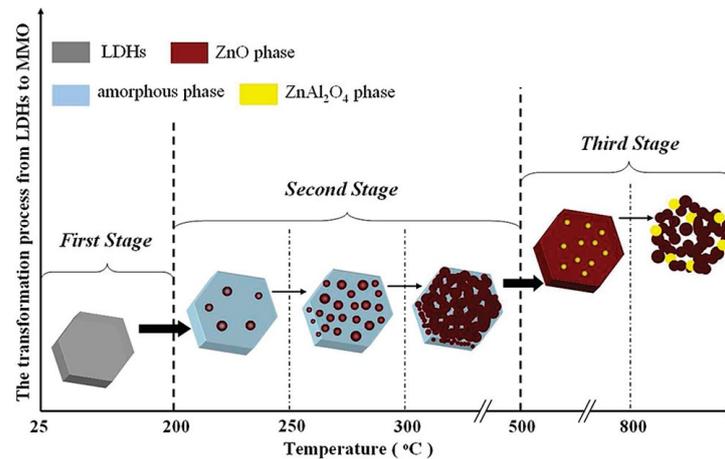


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Transformation des ZnAl-LDH zu den entsprechenden MMOs in Abhängigkeit der Kalzinertemperatur.^[63]

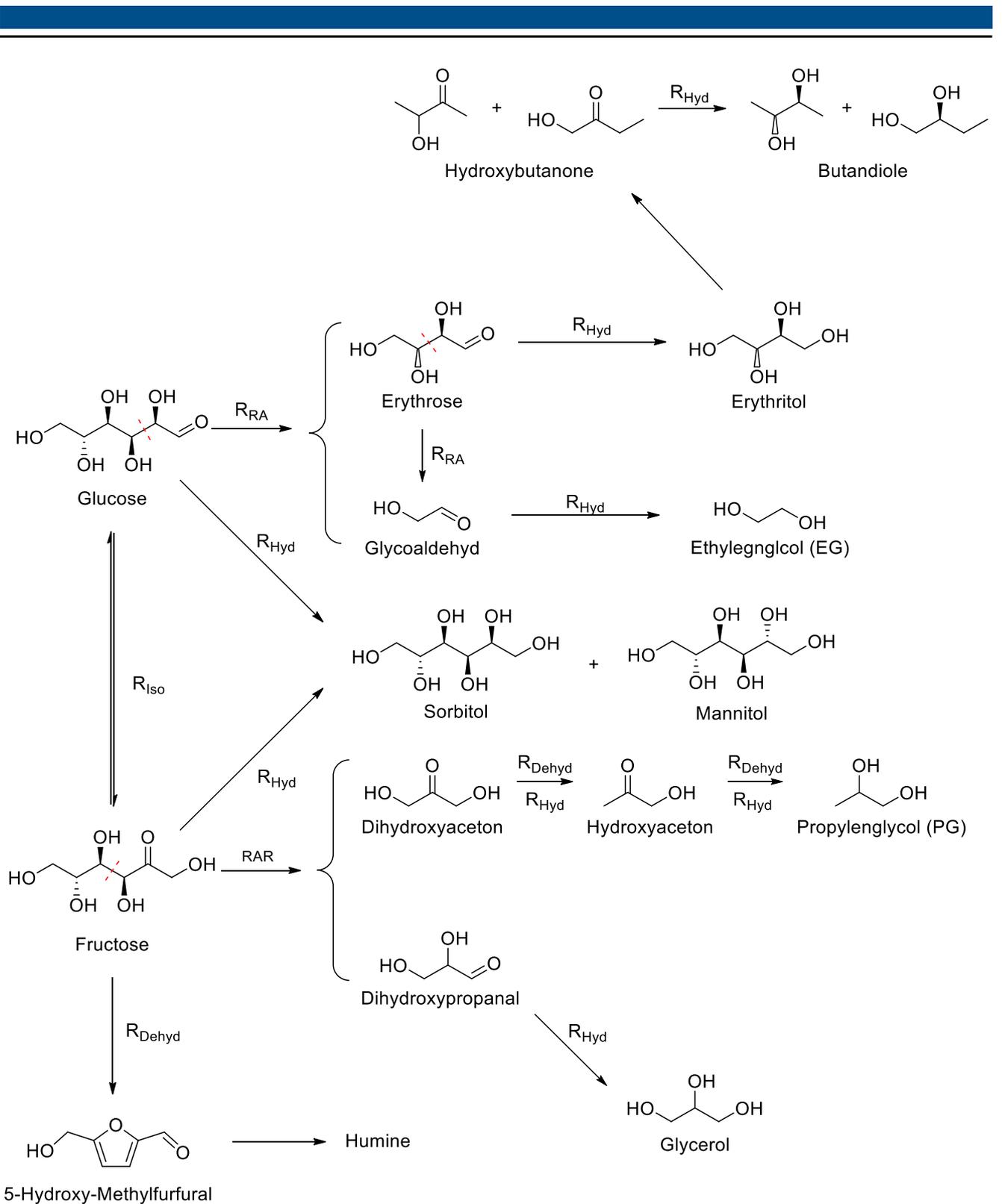
Dank ihrer vielseitigen Eigenschaften finden LDOs in zahlreichen Anwendungen Verwendung. Untersuchungen zu LDOs wurden bereits in verschiedenen Bereichen durchgeführt, darunter in der heterogenen Katalyse (CO₂-Reduktion^[64], NH₃-Synthese^[65], selektive Reduktion von NO_x mit NH₃^[66]), in der Photodegradation von organischen Schadstoffen^[67,2], in der Reduktion von NO_x und SO_x Emissionen^[68,2], in der Oxidation/ total Verbrennung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC)^[69] sowie in der Synthese von Feinchemikalien.^[2]

2.3 Biomasse zu Glycolen

Die chemische Industrie ist derzeit stark von fossilen Energieträgern abhängig. Diese machen 90 % der Kohlenstoffquellen für die chemische Synthese in Europa aus.^[9] Zudem wird geschätzt, dass 12 % des Rohöls für die chemische Produktion verwendet werden.^[70] Um die Produktion von Chemikalien in Zukunft unabhängig von fossilen Brennstoffen gestalten zu können, ist die Verwendung von Biomasse als Kohlenstoffquelle eine vielversprechende Option.^[9] Unter den verschiedenen Biomassekomponenten ist Lignocellulose besonders attraktiv, da sie nicht essbar, in großen Mengen verfügbar, kostengünstig und leicht zugänglich ist. Dabei wird geschätzt, dass aus 1 kg Lignocellulose etwa 0.8 kg Chemikalien gewonnen werden können.^[71] Da Cellulose den Großteil der Lignocellulose ausmacht und somit den größten Anteil der Biomasse ausmacht^[9], wird sich hier auf dessen Verarbeitung konzentriert.

Mögliche Chemikalien, die aus Cellulose hergestellt werden können, umfassen Ethylenglycol (EG) und 1,2-Propylenglycol (PG). Im Jahr 2015 wurden über 23 Mt EG und 1,8 Mt PG produziert, die für die Synthese von Polyestern, Frostschutzmitteln und Feinchemikalien verwendet wurden. Es wird erwartet, dass der Bedarf an diesen beiden Komponenten in den nächsten Jahren kontinuierlich wachsen wird.^[72,3] Zurzeit werden diese zwei Komponenten hauptsächlich über Ethylen und Propylen hergestellt. Dafür werden diese Stoffe zunächst oxidiert zu Ethylenoxid und Propylenoxid und anschließend zu EG und PG hydrolisiert.^[72,73] Durch die Herstellung dieser Komponenten aus Biomasse kann die Verwendung von fossilen Rohstoffen reduziert und eine nachhaltigere Produktion erreicht werden.

Ein Ausschnitt des Reaktionsschemas von Cellulose bzw. Glucose zu Ethylenglycol (EG) und 1,2-Propylenglycol (PG) in wässriger Phase ist in Schema 1 dargestellt. Das Reaktionsnetzwerk ist komplex und beinhaltet viele Nebenreaktionen. Daher wird hier nur ein Teil des gesamten Netzwerks präsentiert, um die wesentlichen Reaktionspfade hervorzuheben.



Schema 1: Ausschnitt des Reaktionsnetzwerks von Glucose zu Ethylenglycol (EG) und 1,2-Propylenglycol (PG).^[3] R_{RA} : Retro-Aldol-Reaktion, R_{Hyd} : Hydrierung mit H_2 , R_{Iso} : Isomerisierung, R_{Dehyd} : Dehydratisierung.

Der Hauptreaktionsweg von Glucose zu EG verläuft zunachst über eine Retro-Aldol-Reaktion (R_{RA}) von Glucose zu Glycoaldehyd und Erythrose. Erythrose kann erneut eine R_{RA} eingehen und ebenfalls zu Glycoaldehyd reagieren. Anschließend wird Glycoaldehyd zum gewünschten EG hydriert (R_{Hyd}).^[3,74] Für

den Reaktionsweg zu PG wird Glucose zunächst zu Fructose isomerisiert (R_{Iso}). Diese durchläuft eine Retro-Aldol-Reaktion zu Glyceraldehyd und Dihydroxyaceton, sodass auf diesem Weg C_3 -Produkte entstehen. Durch Dehydratisierung (R_{Dehyd}) und anschließende Hydrierung (R_{Hyd}) des Dihydroxyacetons entsteht Hydroxyaceton, das in einem letzten Hydrierschritt zu PG reagiert.

Häufige Nebenprodukte sind Sorbitol und Mannitol, welche durch die direkte Hydrierung von Glucose (zu Sorbitol) oder Fructose (zu Sorbitol und Mannitol) entstehen. Auch andere Zwischenprodukte können zu unerwünschten Nebenprodukten hydriert werden, wie bspw. die Hydrierung Glyceraldehyd zu Glycerol oder die Hydrierung von Erythrose zu Erythrit. ^[3] Darüber hinaus kann die Bildung von HMF aus Fructose zur Bildung von Huminen führen. Diese stellen ein Biomakromolekül dar, das sich schließlich als brauner Feststoff absetzt. ^[75]

Für die verschiedenen Reaktionsschritte werden unterschiedliche aktive Zentren des Katalysators benötigt. Der Katalysator muss die Retro-Aldol-Reaktion der Zucker, die Isomerisierung von Glucose zu Fructose (wenn PG das gewünschte Produkt ist) und die Hydrierung der Aldehyde katalysieren. Die Hydrierung (R_{Hyd}) wird typischerweise mit klassischen Hydriermetallen wie Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru oder Cu erzielt. Die Isomerisierung (R_{Iso}) sowie die Retro-Aldol-Reaktion können durch eine Lewis-Basen oder durch Lewis-Säure katalysiert werden. ^[11,76] Für diese Reaktionen haben sich Wolframoxide/Carbide bewährt. Jedoch sind auch andere Metalle wie Molybdänoxide/carbide, Chromoxid, metallisches Zinn im Fokus der Forschung. ^[76,3,11] Ein optimaler Katalysator muss einen Ausgleich finden zwischen den verschiedenen Reaktionen, um möglichst die gewünschten Produkte zu bilden und die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren. Dies erfordert eine sorgfältige Abstimmung der aktiven Zentren, um eine hohe Selektivität und Aktivität zu gewährleisten.

Im Jahr 2008 erfolgte erstmals die Anwendung von W-basierte Katalysatoren für die Hydrogenolyse von Cellulose durch Zhang *et al.* ^[77] Sie konnten mit einem W_2C/AC Katalysator bei 245 °C und 60 bar H_2 eine EG-Selektivität von 27,9 % erreichen bei 98 % Umsatz erzielen. Durch die Zugabe von Ni zum Katalysator konnten sie eine Selektivität von 61 % EG erreichen. Ein positiver Effekt wurde generell zwischen Wolfram und Metallen der Gruppen 8, 9 und 10 ($M = Ni, Pd, Pt, Ru, Ir$) beobachtet. ^[78] Cao *et al.* ^[79] untersuchten 3-15 wt% Ni-15 wt% $WO_3/SBA-15$ Katalysatoren für die Umsetzung von Glucose und Cellobiose zu EG. Die Variation des Nickelanteils im Katalysator resultierte in der höchsten Ausbeute an EG bei 5 wt% Ni mit 41,5 % EG. Bei einem zu geringen Ni-Anteil waren nicht genügend aktive Zentren vorhanden, um die Hydrierung von Glycolaldehyd zu EG zu katalysieren. War der Ni-Anteil zu hoch, wurde die direkte Hydrierung von Glucose bevorzugt. Die Autoren schlussfolgerten, dass das richtige Verhältnis von Ni/W entscheidend für einen hohen EG-Anteil ist.

Liu *et al.*^[80] untersuchten Ru/WO₃-Katalysatoren auf verschiedenen Trägern wie SiO₂, AC und CNFs in einem kontinuierlichen Festbettreaktor zur Umsetzung von Glucose zu EG und PG. Sie fanden heraus, dass die Ausbeute an Diolen stark von einem synergetischen Effekt der Ru-Metallzentren und der WO_x-Säurezentren abhängt. Auf dem 1 wt% Ru-10 wt% WO_x/SiO₂ Katalysator konnte aufgrund der großen Oberfläche (406,2 m²g⁻¹) viele W⁴⁺ und Ru⁰ Zentren gebildet werden, die die selektive Spaltung der C-C-Bindung bei Glucose und die anschließende Hydrierung zu den Diolen effektiv katalysieren konnten. Damit konnten die höchsten Diolenausbeuten von 87,3 % erzielt werden. Der 1 wt% Ru/WO₃ Katalysator hingegen zeigte eine geringe Oberfläche (4,5 m² g⁻¹) und wies mehr W⁵⁺-Zentren auf, was zu einer höheren EG-Ausbeute von 55,9 % führte aber einer geringen Diolenausbeute (68,6 %). Li *et al.*^[81] schlussfolgerten ebenfalls, dass der Oxidationszustand des Wolframs einen wichtigen Einfluss auf die Reaktion hat. Sie fanden heraus, dass das Verhältnis W⁵⁺/W⁶⁺ mit der EG-Ausbeute korreliert ist. Sie vermuteten, dass W⁵⁺ eine wichtige katalytische Rolle als Lewis-Base in der Reaktion übernimmt. Die wichtigsten Einflussfaktoren bei der Hydrogenolyse von Glucose sind somit das Verhältnis des Hydriermetalls und der Retroaldol-Komponente, die Anzahl und Stärke der sauren/basischen Zentren was wiederum durch die Oxidationsstufe des Wolframs und dessen Verhältnis (W⁵⁺/W⁶⁺) bestimmt wird.^[11,78]

Neben sauren Zentren konnte gezeigt werden, dass basische Zentren auch die Retro-Aldol-Reaktion, die Isomerisierung von Glucose zu Fructose katalysieren sowie die Bildung von Huminen verhindern können.^[82-84]

Im Jahr 2015 patentierte „The Changchun Meihe Science and Technology Development Company“ ein Verfahren zur Herstellung von Diolen aus Sacchariden.^[85] Dabei verwendeten sie eine wasserunlösliche, Legierung wie Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇₀Mo₅ (Indizes geben Anteil in der Legierung an) als Hauptkatalysator und lösliche oder unlösliche Wolframverbindungen als Cokatalysator, um die Retro-Aldolreaktion zu katalysieren. Der Reaktor wurde bei 50-120 bar H₂ und bei einer Temperatur von 150-260 °C betrieben, wobei EG-Ausbeuten von 70 % erzielt wurden.

Eine weitere kommerzielle Anwendung des Verfahrens wurde 2015 von Avantium entwickelt.^[86] Hier wurde eine wässrige Glucose Lösung in einem CSTR mit einen geträgerten Wolframsäure (H₂WO₄)- und Ru-Katalysator zu Ethylenglycol umgesetzt. Der Reaktor wurde zwischen 10 und 60 bar H₂ und bei 150-225 °C betrieben. Damit konnten sie EG-Ausbeuten von bis zu 45,5 % erreichen.

Neben den am häufigsten verwendeten Wolframbasierten-Katalysatoren soll hier noch ein kurzer Überblick über andere Retro-Aldol aktive Komponenten gegeben werden. Xiao *et al.*^[83] verwendeten CuCrO_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Cu/Cr-Verhältnissen (0,25–4) in der direkten Umsetzung von konzentrierter Cellulose (bis zu 15 wt%) in wässriger Phase zu Diolen. Die höchste Ausbeute von PG und EG (36,3 % und 7,6 %) konnten sie mit einem Cu/Cr-Verhältnis von 4 erreichen. Außerdem

konnten sie zeigen, dass durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Ausbeute zu den Diolen noch weiter verbessert werden kann. Sie erreichten dann eine PG-Ausbeute von 42,6 % und 31,6 % für EG.

Ein mesoporöser NiMoO_x/C -Katalysator wurde von Kiralie *et al.* [87] untersucht wobei die Ni-Beladung im Bereich von 0-9 wt % und die Mo-Beladung im Bereich 0-20 wt% lag. Sie testeten diese mit einer 15 wt% wässrigen Glucoselösung im Batchbetrieb. Die höchste EG-Ausbeute (63,2 %) wurde mit 3 wt% Ni und 15 wt% Mo bei 200 °C und 40 bar H_2 erreicht. Sie konnten zeigen, dass durch die Wechselwirkung von Ni mit dem Molybdänoxid zu einer höheren Dispersion des Molybdänoxids führt. Außerdem wurde das Molybdänoxid teilweise von Mo^{6+} zu Mo^{5+} und Mo^{4+} reduziert, wodurch reaktive Säurezentren entstanden. Die so gebildeten starken und moderaten Säurezentren für die Retro-Aldolreaktion sind entscheidend.

Sreekatan *et al.* [88] testeten Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren in der wässrigen Hydrogenolyse von Glucose. Sie fanden ein Optimum für die Produktion von PG mit dem Katalysator 8 wt% Ni-20 wt% $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 180 °C und 40 bar H_2 im Batchbetrieb. Durch XPS-Messungen zeigten sie, dass Mo in den Oxidationsstufen Mo^{6+} , Mo^{5+} und Mo^{4+} vorliegt was dem Molybdänoxid MoO_{3-2} entspricht. Ihr optimaler Katalysator zeigte die höchste Konzentration an Mo^{5+} , welches durch Sauerstoffvakancen in MoO_{3-x} entsteht, was die C-C Spaltung katalysiert. Durch zusätzliche Pyridin-IR-Messungen konnten sie zeigen, dass durch die Zugabe von Molybdän in den Katalysator Brönstedsäure-Zentren entstehen und, dass eine Kombination von Lewis- und Brönstedsäure-Zentren für eine hohe Selektivität zu PG essentiell ist.

Die Anwendung von LDH-basierten Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glucose ist ein bisher wenig untersuchtes Feld. Xiao *et al.* [89] untersuchten $\text{Cu}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z$ LDHs für die Hydrogenolyse von Cellulose. Die höchsten Diolausbeuten erzielten sie bei der Katalysatorzusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Mg}_3\text{Al}$ mit ca. 23 % EG und ca. 8 %PG, bei 240 °C und 60 bar H_2 .

Eine Studie zur Produktion von EG und PG aus Sorbitol mit Ni-Mg-Al- O_x LDH basierten Katalysatoren wurde von Du *et al.* [90] im Jahr 2015 durchgeführt. Die höchsten EG und PG Ausbeuten ($Y_{\text{EG}} = 11,9 \%$, $Y_{\text{PG}} = 33,5 \%$, $T = 200 \text{ °C}$, $p = 20 \text{ bar H}_2$) konnten sie mit einem $\text{Ni}/\text{Mg}_{1,29}\text{Al}_{0,06}\text{O}_{1,38}$ Katalysator erreichen. Sie fanden heraus, dass sie eine höhere Ausbeute an EG und PG erzielen konnten, wenn mehr basische Zentren auf dem Katalysator vorhanden waren, was sie durch CO_2 -TPD-Messungen feststellten. Für weitere Anwendungen von LDH basierten Katalysatoren in der Umsetzung von Biomasse sei hier auf die Reviews zu diesem Thema verwiesen. [1] [91] [92]

2.4 Ammoniakzersetzung

2.4.1 Allgemeines

Ammoniak stellt einen vielversprechenden Kandidaten unter den möglichen Wasserstoffspeichern dar. Im Vergleich der Energiedichten gängiger Wasserstoffspeicher (vgl. Abbildung 5), zeigt Ammoniak eine hohe volumetrische und gravimetrische Kapazität an Wasserstoff. Es weist eine höhere Wasserstoffkapazität als Metallhydride, physisorbierende H₂ Materialien (lila Pentagone) und auch Kohlenwasserstoffe auf. Auch im Vergleich zu LOHCs wie Methylcyclohexan, das eine gravimetrische Wasserstoffkapazität von lediglich 6,1 wt% aufweist, liegt Ammoniak mit 17,6 wt% weit darüber.^[15] Darüber hinaus stellt Ammoniak eine kohlenstofffreie Variante zur Speicherung von Wasserstoff dar und lässt sich unter moderaten Bedingungen (-33 °C und 1 bar^[93]; 20°C und 8,6 bar^[94]) flüssig lagern und somit leicht und effizient transportieren.^[14]

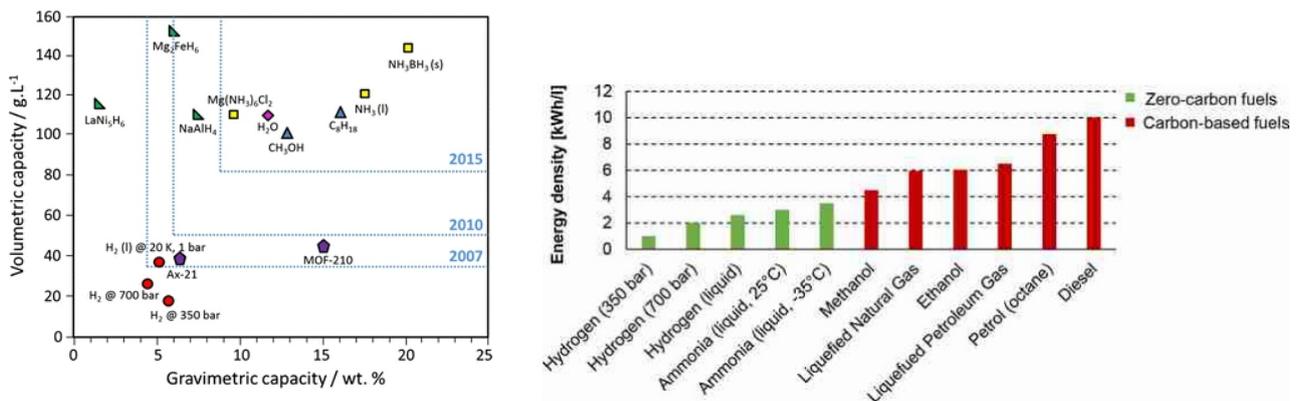


Abbildung 5: Links: Volumetrische Kapazität gegen gravimetrische Kapazität gängiger Wasserstoffspeicher.^[95] Rechts: Volumetrische Energiedichten verschiedener Energieträger.^[96]

Obwohl Ammoniak ein giftiges Gas ist, ist sein Geruch weit unterhalb den sicheren Grenzwerten gut wahrnehmbar ($25 \text{ cm}^3_{\text{NH}_3} \text{ m}^{-3}_{\text{Luft}}$). Dies erleichtert die Handhabung und das Feststellen von Leckagen. Bei Betrachtung der Explosionsgrenzen von Ammoniak in Luft zeigt sich, dass Ammoniak im Vergleich zu Wasserstoff (4 % - 75 %) einen schmalen Explosionsbereich aufweist (16 % - ca. 25 %).

Außerdem wird Ammoniak bereits seit über 100 Jahren großtechnisch im Haber-Bosch-Verfahren hergestellt und in vielen Bereichen der chemischen Industrie bereits verwendet. Daher liegen umfangreiche Kenntnisse und Erfahrungen zur Herstellung, Lagerung und zum Transport vor.^[14]

Die Zersetzung von Ammoniak (Schema 2) ist eine endotherme Reaktion ($\Delta H_R^\circ = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$), die schon lange und intensiv untersucht wird, insbesondere als unerwünschte Nebenreaktion bei der Ammoniaksynthese.^[97]



Schema 2: Reaktionsgleichung der Ammoniakzersetzung ($\Delta H_R^\circ = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Thermodynamisch wird die Zersetzung von Ammoniak bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken begünstigt (s. Abbildung 6). Bei 400 °C und 1 atm können thermodynamisch Umsätze von 99.99 % erreicht werden.^[98] Bei höheren Drücken sinkt der maximal erreichbare Umsatz. Bei 50 atm bei 400 °C sind es noch ca. 72 %. Daher ist ein interessanter Ansatz, um die thermodynamischen Einschränkungen zu umgehen, Membranreaktoren. Diese können eingesetzt werden, um durch Abtrennung von Wasserstoff auch bei niedrigen Temperaturen und/oder höheren Drücken höhere Gleichgewichtsumsätze zu erreichen.^[99]

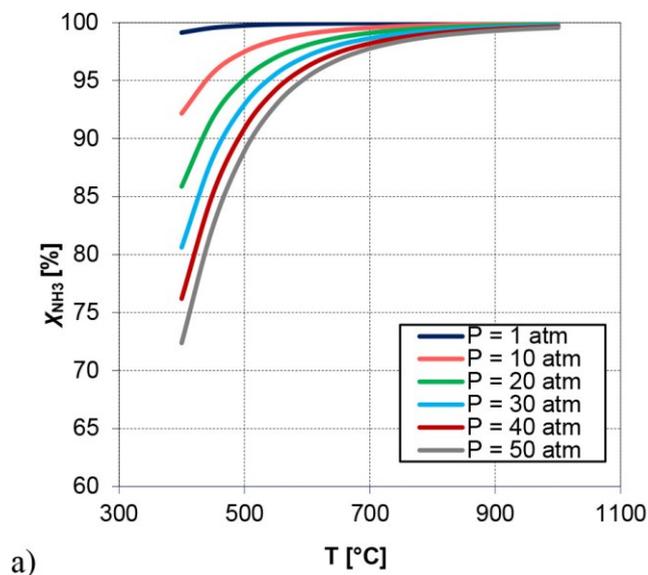
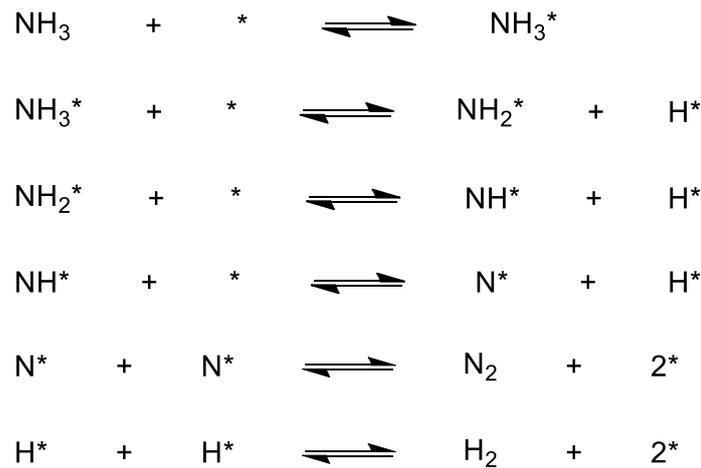


Abbildung 6: Thermodynamisch erreichbarer Umsatz der Ammoniakzersetzung gegen die Temperatur.^[96]

Der Mechanismus der Ammoniakzersetzung ist noch nicht endgültig geklärt. Der bisher akzeptierte Mechanismus ist in Schema 3 dargestellt, wobei * ein freies aktives Zentrum auf der Katalysatoroberfläche darstellt.^[100,101]



Schema 3: Reaktionsmechanismus der heterogenen Zersetzung von Ammoniak zu Stickstoff und Wasserstoff. * Repräsentiert ein freies aktives Zentrum auf der Katalysatoroberfläche.^[96]

Der Mechanismus der Ammoniakzersetzung beginnt mit der Adsorption des Stickstoffes an einem aktiven Zentrum. Im Anschluss erfolgt eine schrittweise Dissoziation der N-H-Bindungen. Nach der vollständigen Dissoziation kombinieren sich jeweils zwei adsorbierte Stickstoffatome und zwei Wasserstoffatome zu N₂ und H₂ und desorbieren vom Katalysator.

Dabei spielt die M-N-Bindung (M entspricht dem aktiven Metall des Katalysators) eine entscheidende Rolle für die Kinetik der Reaktion. Mit einer stärkeren M-N-Bindung wird die Spaltung der N-H-Bindung beschleunigt, erschwert jedoch die Desorption des gebildeten Stickstoffs von der Katalysatoroberfläche. Ist die M-N-Bindung hingegen schwach, wird die Desorption des Stickstoffs beschleunigt, während die Spaltung der N-H-Bindung verlangsamt wird. Somit stellt das Einstellen der Stärke der M-N-Bindung einen wichtigen Parameter dar, um die Ammoniakzersetzung zu beschleunigen. Außerdem wird durch eine starke oder schwache M-N-Bindung der geschwindigkeitbestimmenden Schritt (RDS) bestimmt. Bei einer starken M-N Bindung stellt die Desorption des Stickstoffs den RDS dar. Wohingegen bei einer schwachen M-N Bindung die Spaltung der N-H-Bindung den RDS darstellt. ^[102,103] Allgemein lässt sich sagen, dass für edle Metalle die N-H-Spaltung den RDS darstellt und für unedle Metalle die N₂-Desorption. ^[104] Dies hängt jedoch auch von dem verwendeten Trägern und Promotoren ab, sodass diese allgemeinen Aussagen nicht unbedingt zutreffen müssen. ^[102,103]

2.4.2 Kinetik der Ammoniakzerersetzung

Eine Möglichkeit die Kinetik der Reaktion zu beschreiben ist durch die folgende empirische Ratengleichung gegeben:^[104]

$$r_{NH_3} = k \cdot c_{NH_3}^\alpha \cdot c_{H_2}^\beta \cdot c_{N_2}^\gamma \quad 1$$

r_{NH_3} ist dabei die Reaktionsrate, α , β und γ sind die entsprechenden Reaktionsordnungen ($\alpha > 0$, β und $\gamma < 0$) und k ist die Reaktionskonstante. Dabei führt eine höhere Ammoniakkonzentration zu schnelleren Reaktionsraten, wobei höhere Wasserstoff- und Stickstoffkonzentrationen inhibierend wirken. Egawa *et al.*^[105] bestätigten, dass Wasserstoff in der Reaktion inhibierend wirkt. Sie stellten fest, dass die Wasserstoffinhibierung durch ein Gleichgewicht zwischen adsorbierten N-Atomen, gasförmigen NH_3 und gasförmigen H_2 gemäß der folgenden Reaktionsgleichung verursacht wird:



Schema 4: Reaktionsschema zur Wasserstoffinhibierung während der Ammoniakzerersetzung.

Diese Inhibierung konnte auch für die häufig verwendeten Metalle Ruthenium und Nickel mehrfach bestätigt werden.^{[106] [107] [108]} Für die Reaktionsordnung von Stickstoff konnte gezeigt werden, dass sie für Ruthenium und Nickel gleich 0 ist.^[109,108]

Tamaru *et al.*^[110] konnten zeigen, dass die Inhibierung der Reaktion durch Wasserstoff auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus zurückzuführen ist. Dabei unterscheidet man zwischen dem Temkin-Pyzhev-Mechanismus, bei dem die Reaktion durch Wasserstoff inhibiert wird, und dem Tamaru-Mechanismus, bei dem die Reaktion unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck ist. Der Temkin-Pyzhev-Mechanismus tritt bei niedrigeren Temperaturen und hohen Wasserstoffdrücken auf, während der Tamaru-Mechanismus bei höheren Temperaturen und niedrigen Wasserstoffdrücken vorherrscht.

Das Temkin-Pyzhev-Modell, das häufig für Nickel und Ruthenium basierte Katalysatoren verwendet wird, nimmt an, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die assoziative Desorption von N_{ads} ist.^[111] Damit ergibt sich die folgende Gleichung für die Reaktionsrate:

$$r_{NH_3} = k \left[\left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^\beta - \frac{p_{N_2}}{K_{eq}^2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^{1-\beta} \right] \quad (2)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

mit k ($\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^\beta$) als Geschwindigkeitskonstante, k_0 ($\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^\beta$) als präexponentieller Faktor, E_a (kJ mol^{-1}) als Aktivierungsenergie, K_{eq} (atm) ist die Gleichgewichtskonstante, p_x ist der jeweilige Partialdruck der einzelnen Komponenten (atm) und β dient als zu experimentell zu bestimmende Größe, die die Reaktionsordnung von Ammoniak und Wasserstoff beeinflusst.^[111]

Unter den häufig gewählten Reaktionsbedingungen ($p = 1 \text{ bar}$, $T > 400 \text{ °C}$) liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte, sodass die Rückreaktion vernachlässigt werden kann. Damit ergibt sich aus Gl. (2) die folgende Reaktionsrate:^[111]

$$r = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^\beta \quad (4)$$

Der Tamaru-Mechanismus hängt von zwei signifikanten irreversiblen kinetischen Schritten ab, der Adsorption von Ammoniak und der assoziativen Desorption von Stickstoff.^[110,112]

$$r_{\text{Tamaru}} = \frac{k_d^N K p_{\text{NH}_3}}{1 + K p_{\text{NH}_3}} \quad 5$$

$$K = \frac{k_a^A}{k_d^N}$$

Dabei ist k_d^N die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption von Stickstoff vom Katalysator, k_a^A ist die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von adsorbiertem Stickstoff durch die Zersetzung von Ammoniak auf dem Katalysator.

Ein anderer Mechanismus wurde 2004 von Ganley *et al.*^[18] vorgeschlagen. Sie schlugen vor, dass der NH_3 -Dehydrierungsschritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für edle Metalle wie Ru, Rh, Ir, Pt, Pd oder Cu ist. Während bei unedle Metalle wie Fe, CO, Ni oder Cr die Desorption von N_2 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei. Was tatsächlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird jedoch auch von Trägern und Promotoren beeinflusst, weshalb eine *a priori* Einteilung nicht immer erfolgen kann.^[101]

Theoretische Überlegungen zur Ammoniakzersetzung

Abbildung 7 (oben) zeigt den Verlauf der theoretisch berechneten TOF für die Ammoniakzersetzung und Ammoniaksynthese als Funktion der dissoziativen N_2 -Adsorptionsenergie. Daran wird ersichtlich, dass sich die optimale dissoziative N_2 -Adsorptionsenergie mit der NH_3 -Konzentration verschiebt. Folglich ändert sich der optimale Katalysator für die Ammoniakzersetzung in Abhängigkeit von der NH_3 -Konzentration. In Abbildung 7 unten sind experimentell bestimmte Reaktionsraten der Ammoniakzersetzung verschiedener Katalysatoren bei einer Ammoniakkonzentration von 20 % dargestellt. Daran wird deutlich, dass Ruthenium die höchste Aktivität aufweist, was mit den theoretisch bestimmten TOFs (oben) bei dieser dissoziativen N_2 -Adsorptionsenergie übereinstimmt. Die dissoziative N_2 -Adsorptionsenergie ist somit moderat genug, um bei hohen Ammoniakkonzentrationen eine hohe TOF zu erzielen.^[113]

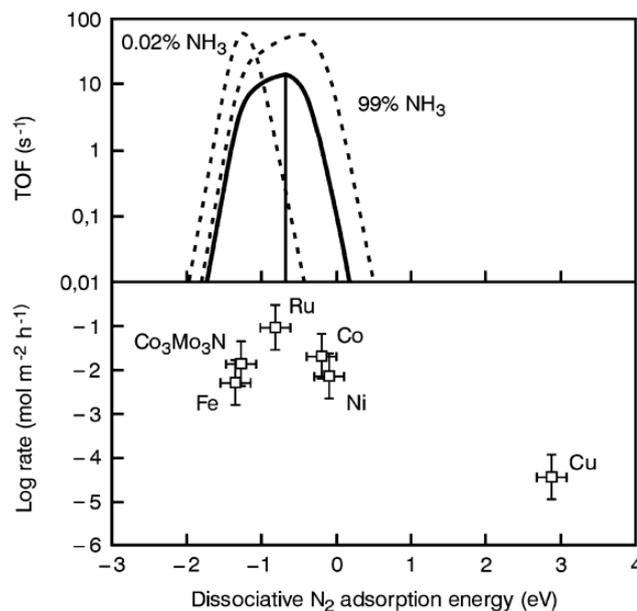


Abbildung 7: Oben: Korrelation zwischen der TOF (berechnet) (500 °C, 1 bar, 3:1 H_2/N_2) bei der Ammoniaksynthese gegen dissoziative N_2 Adsorptionsenergie bei verschiedenen NH_3 Konzentrationen. Durchgezogene Linie entspricht einer Konzentration von 20 % NH_3 . Vertikale zeigt die dissoziative N_2 -Adsorptionsenergie für einen optimalen NH_3 -Zersetzungskatalysator bei einer NH_3 Konzentration von 20 %. Unten: Experimentell bestimmte Reaktionsraten verschiedener Katalysatoren bei 500 °C, 3:1 H_2/N_2 und 20 % NH_3 .^[113]

Werden die optimalen dissoziativen N_2 -Adsorptionsenergien als Funktion der Ammoniakkonzentration geplottet ergibt sich Abbildung 8 (hier für 500 °C berechnet). Der vertikale Strich entspricht der Ammoniakgleichgewichtskonzentration von 0.13 %. Unterhalb dieses Werts wird mehr Ammoniak synthetisiert als zersetzt. Darüber dominiert die Zersetzung des Ammoniaks. Anhand dieser Abbildung

wird deutlich, weshalb Ammoniaksynthese-Katalysatoren wie Eisen, in der Ammoniakzersetzung keine effizienten Katalysatoren sind.^[113]

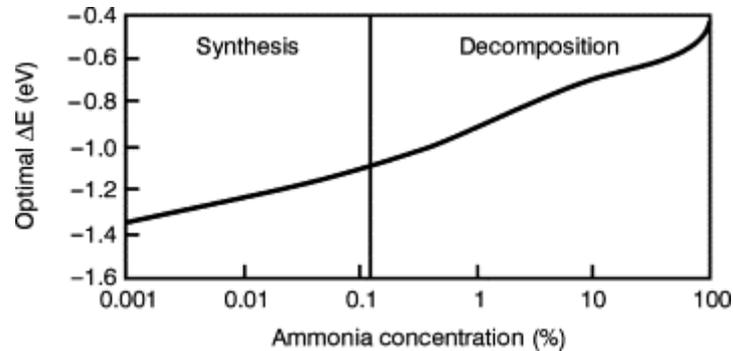


Abbildung 8: Dissoziative Stickstoff Adsorptionsenergie für den optimalen Ammoniaksynthese/zersetzungs Katalysator bei 500 °C, 1 bar 3:1 H₂/N₂. Vertikaler Strich entspricht Ammoniakgleichgewichtskonzentration von ca. 0.13 %.^[113]

2.4.3 Katalysatoren in der Ammoniakzersetzung

Für die NH₃-Zersetzung eignen sich viele der Übergangsmetalle, zu denen bereits eine Reihe von Studien durchgeführt wurden. Ganley *et al.* ^[18] hat die folgende Reihenfolge für die Aktivität einiger gängiger Metalle für die Ammoniakzersetzung gefunden: Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe >> Pt > Cr > Pd > Cu >> Te, Se, Pb. Ruthenium zeigt die höchste katalytische Aktivität, ist allerdings auch sehr teuer und hat einen hohen CO₂-Ausstoß pro kg auf (s. Abbildung 9). Daher werden aktuell günstigere Katalysatoren mit geringerem CO₂-Abdruck wie Nickel, Eisen und Kobalt in der Forschung untersucht.^[95,114]

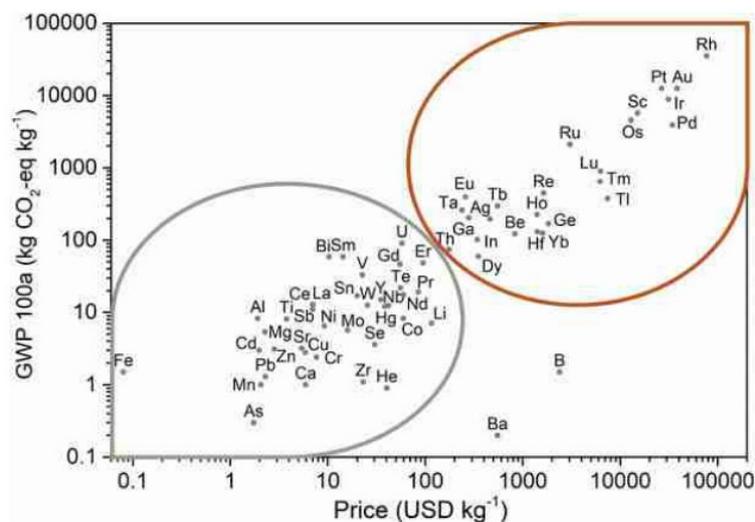


Abbildung 9: Vergleich Kosten zu GWP der verschiedenen Metalle.^[115,111]

Nickel zeigt die zweithöchste Aktivität, ist weitaus kostengünstiger und verursacht nur etwa ein ein Hundertstel des CO₂-Ausstoßes von Ruthenium. Daher ist Nickel ein vielversprechender Kandidat für zukünftige Katalysatoren, um einen aktiven sowie umweltfreundlichen Katalysator zu erhalten.

Zhang *et al.* ^[111] zeigten, dass die TOF bei der Ammoniakzersetzung in Abhängigkeit von der Ni-Partikelgröße durch ein Maximum bei 1,8 nm-2,9 nm durchläuft (s. Abbildung 10).

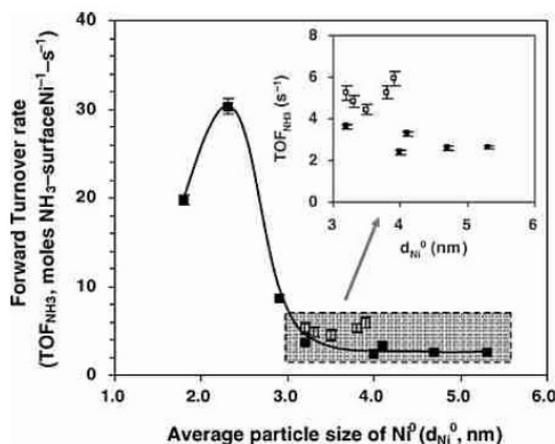


Abbildung 10: Effekt der Ni-Partikelgröße auf die TOF der NH₃ Zersetzung.^[111]

Die Wahl des Trägers spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle für die Aktivität sowie die Stabilität des Katalysators. Dadurch können durch Metal-Support-Interactions (MSI), die Partikelgröße und auch die elektronischen Eigenschaften des Katalysators beeinflusst werden. Durch einen Elektronen spendenden Träger zum Metall kann bspw. die assoziative Stickstoffdesorption beschleunigt werden.^[116] Wie oben beschrieben, ist dieser Schritt häufig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der NH₃-Zersetzung, insbesondere bei Ni-Katalysatoren. Außerdem kann eine stärkere Wechselwirkung mit dem Träger die Wasserstoff-Chemisorptionsfähigkeit des Metalls schwächen. Dadurch wird die oben diskutierte Wasserstoffinhibierung verringert.^[14]

Muroyama *et al.* ^[117] untersuchten 10 wt% Ni-Katalysatoren auf Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃, MgO, CeO₂, TiO₂ und ZrO₂ in der Ammoniakzersetzung. Dabei zeigten Ni/Al₂O₃ und Ni/La₂O₃ die höchste Aktivität. Ni/Al₂O₃ konnte die hohe Aktivität durch eine hohe Oberfläche (200 m²g⁻¹) und die dadurch begünstigte hohe Dispersion der Nickelpartikel erreichen. Ni/La₂O₃ zeigte eine ähnliche Aktivität, obwohl die Oberfläche weitaus geringer war (4,7 m²g⁻¹). Muroyama *et al.* führten dies auf die Bildung von LaNiO₃ nach der Kalzinierung zurück. Nach der Reduktion bildeten sich kleine Nickelpartikel, die die hohe Aktivität verursachten. Sie fanden keine Korrelation zwischen der Basizität der Träger und der Aktivität der Katalysatoren. Andere Arbeiten hingegen konnten eine Korrelation zwischen der Korrelation der Basizität und der Aktivität der Katalysatoren feststellen. Yu *et al.* ^[118] dotierten Ni/La₂O₃ Katalysatoren

mit MgO und konnten zeigen, dass durch die Zugabe von MgO die Aktivität gesteigert werden konnte. Außerdem konnten sie zeigen, dass die höhere Aktivität auf eine höhere Oberflächensauerstoffkonzentration sowie stärkere Basizität zurückzuführen ist. Im *et al.* ^[119] testeten Nickel-Katalysatoren auf Ni/M-Al-O Trägern (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Dabei ergab sich für die Aktivität in der Ammoniakzersetzung $Ba > Sr > Ca > Mg$. Derselbe Trend zeigte sich für die Basizität der Katalysatoren. Durch kinetische Studien konnten sie zeigen, dass sich die höhere Aktivität durch eine verringerte Wasserstoffinhibition erklären lässt.

Okura *et al.* ^[120] zeigten bei der Untersuchung von Trägern aus Oxiden verschiedener Seltener-Erden mit Nickel den folgenden Trend $Y_2O_3 > Gd_2O_3 \approx Sm_2O_3 > La_2O_3 > Al_2O_3 > CeO_2$. Y_2O_3 zeigte die größte Aktivität trotz einer vergleichsweise geringen BET-Oberfläche ($7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) verglichen zu Al_2O_3 ($201 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dies führten sie darauf zurück, dass Wasserstoff auf Ni-Partikeln auf Y_2O_3 schwächer gebunden wird als auf Ni-Partikeln auf Al_2O_3 . Damit sind weniger aktive Zentren durch produzierte Wasserstoffatome besetzt und die Ammoniakzersetzung ist weniger inhibiert.

Kohlenstoffträger haben sich bisher als ineffiziente Träger für Ni-Katalysatoren erwiesen.^[101] Wobei Carbo-nano-tubes (CNTs) dabei noch aktiver sind als Activated Carbons (AC). Hier wird vermutet, dass dies auf die höhere elektrische Leitfähigkeit und die Einlagerung des Nickels in die CNTs zurückzuführen ist.^[121]

Ein anderer Ansatz zur Kombination des Metalls zusammen mit dem Träger besteht darin, Gitterdefekte als katalytisch aktive Zentren einzusetzen. Ogasawara *et al.* ^[122] stellten einen Ni/CaNH Katalysator her, der nach Ogasawara *et al.* NH_2 -Vakanzen aufwies. Diese dienten als Andockpunkte für Ammoniak. Dadurch lies sich ein NH_2 -vakanzvermittelten Mars-van-Krevelen-Mechanismus erzeugen. Diesen Mechanismus konnten sie durch NH_3 -Pulsmessungen, Isotopenmarkierung und DFT-Berechnungen nachweisen. Ammoniak adsorbierte bevorzugt an den NH_2 -Vakanzen und wurde durch die Elektronen der Vakanzen aktiviert, wodurch NH_2 und NH_2 -Intermediate gebildet wurden. Die metallischen Nickelzentren übernahmen anschließend die Regeneration der NH_2 -Vakanzen, wodurch der Katalysator mehrfach verwendet werden konnte.

2.4.4 LDH-basierte Katalysatoren für die Ammoniakzersetzung

Erste Studien zu LDH-basierten Katalysatoren in der Ammoniakzersetzung wurden bereits durchgeführt. Su *et al.* ^[123] führten eine systematische Studie eines $Ni_x(Mg_yAl_zO_n)$ -Katalysators auf LDH-Basis durch für die Ammoniakzersetzung. Dabei fanden sie heraus, dass die Zugabe von Mg in den Katalysator zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führt. Dies führten sie auf einen verstärkten Wasserstoff-Spillover-Effekt zurück. Dadurch wandert mehr des auf Nickel adsorbierten Wasserstoffs von der Metall-Oxid-Grenze auf die Oxidmatrix. Somit werden Adsorptionsplätze durch adsorbierten Wasserstoff auf Ni-Zentren kürzer blockiert und es stehen mehr Ni-Zentren für die Adsorption von

NH₃-Molekülen zur Verfügung. Außerdem ergab sich durch die homogene Verteilung der Metalloxid-Komponenten eine gute Isolation der Ni-Partikel. Dies trug zur hohen Stabilität der Katalysatoren bei, die über 140 h TOS stabil blieben.

Ein Ni_x(Mg_yAl_zO_n)-LDH basierter Katalysator wurde auch von Sato *et al.* ^[124] untersucht. Sie änderten dabei das Mg zu Al Verhältnis und fanden heraus, dass sich dadurch die Dispersion und die Anzahl der basischen Zentren beeinflussen lies. Das Optimum, das sie fanden lag bei 6:1 Mg:Al, das sich durch eine hohe Dispersität und eine hohe Anzahl an basischen Zentren sowie der höchsten Aktivität auszeichnete.

Rein *et al.* ^[125] stellten mit Gallium dotierte FeMg-LDHs her und untersuchten diese auf deren Aktivität in der Ammoniakzersetzung. Sie fanden heraus, dass durch die Kontrolle des pH-Werts während der Co-Fällung des LDHs eine reinere Phase ohne Mg(OH)₂-Phasen im Katalysator erhalten werden kann. Die phasenreinen Katalysatoren zeigten dabei die höchste Aktivität, weshalb eine genaue Kontrolle des pH-Werts während der LDH Synthese essentiell sein kann.

Ortega *et al.* ^[126] stellten phasenreine Spinelle unter Verwendung von LDHs als Precursoren her. Durch Kalzinierung eines LDH-Precursors erzeugten sie mesoporöse, auf Magnesioferrite (MgFe₂O₄) basierende Spinelle des Typs MgFeM³⁺O₄ (M³⁺ = Fe, Al, Ga). Nach der Reduktion erwies sich der mit Ga dotierte Katalysator als der aktivste, mit einem zwei- bis fünffach höheren Umsatz bei 500°C im Vergleich zu den Katalysatoren mit Fe und Al. Die höhere Aktivität führten sie auf die Bildung von (Fe, Ga)Fe₃N zurück. Im Jahr 2024 untersuchten Chen *et al.* ^[127] die Ammoniakzersetzung u.a. mit Eisen-Cobalt-Katalysatoren auf Basis von LDHs. Durch die Kombination von Eisen mit Kobalt reduzierten sie die N₂-Bindungsenergie reiner Eisenkatalysatoren. Theoretische Berechnung zeigten, dass die N₂-Bindungsenergie geringer ist als bei Eisen, was zu einer höheren Aktivität führte. Zudem unterdrückte das Kobalt die Nitridierung des Eisens, wodurch die aktive Phase stabilisiert wurde. Sie berichten auch, dass das MgO in dem Katalysator als Strukturpromoter agiert und sich damit eine „intermediate microstructure“ ausbildet (s. Abbildung 11). Diese Katalysatormikrostruktur, ist eine Struktur die zwischen einem Bulk-Katalysator und einem geträgerten Katalysator liegt. Das MgO bildet somit kein typisches kontinuierliches Material, sondern agiert als Abstandhalter zwischen den Bulk-Eisenpartikeln und wirkt daher verstärkt als Strukturpromotor.

Intermediate Microstructure

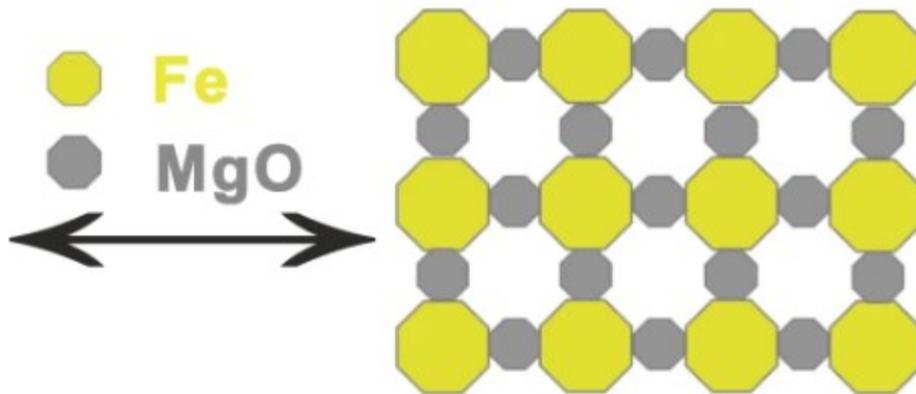


Abbildung 11: „Intermediate Microstructure“ die sich nach Kalzinierung und Reduktion eine MgFe-LDHs ausbildet nach Chen *et al.*^[127]

3 Experimententeil

3.1 Herstellung der Katalysatoren

LDH Synthese

Die Ni₂Al-Katalysatoren wurden in Anlehnung an die von Li *et al.*^[128] beschriebene Synthese durchgeführt. In einem typischen Ansatz werden zwei Lösungen in jeweils 150 mL millipore Wasser vorbereitet: eine Lösung mit 0,2 M Ni(NO₃)₂·6H₂O und 0,1 M Al(NO₃)₃·9H₂O. Je nach Bedarf wird ein Teil des Ni(NO₃)₂ durch Mg(NO₃)₂ oder ein Teil des Al(NO₃)₃ durch La(NO₃)₃ oder Fe(NO₃)₃ ersetzt. Dabei wird das Verhältnis von M²⁺/M³⁺ stets auf 2 gehalten und die jeweiligen Konzentrationen bei 0,2 M und 0,1 M. Die andere Lösung bestehend aus Na₂CO₃ und NaOH mit den folgenden Konzentrationen [CO₃²⁻] · [M³⁺], [OH⁻] = 1,8 · [M²⁺] + [M³⁺]^[128]. Diese Lösung wird tropfweise zur ersten Lösung gegeben. Der erhaltene Slurry wird anschließend hydrothermal bei 100 °C für 20 h behandelt. Anschließend wird dieser abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen bis der pH-Wert des Filtrats neutral ist. Der erhaltene Feststoff wird über Nacht bei 100 °C getrocknet.

Die Nomenklatur der LDHs erfolgt gemäß folgender Formel: Ni_{2-x}Mg_xAl_{1-y/z}La_yFe_z-LDH.

Anionenaustausch des LDHs

Im Rahmen der Untersuchung der Katalysatoren, welche im Rahmen der Hydrogenolyse von Glucose zum Einsatz kommen, sowie bei der Herstellung der Ni₄W-Phase, erfolgt ein nachfolgender Anionenaustausch, welcher die Integration von Wolframat in die LDH-Matrix zum Ziel hat.

Es werden 3 g Ammoniummetawolframat Hydrat (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O (AMT) in 150 mL millipore Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 3 g des LDHs zugegeben. Unter Rühren wird der Lösung 0,1 M HNO₃-Lösung zugegeben, sodass der pH-Wert auf den gewünschten Wert einzustellen. Eine pH-Sonde überwacht kontinuierlich den pH-Wert. Die Salpetersäure wird automatisch über eine Spritze mit 0,5 mL min⁻¹ zugegeben, wenn der pH-Wert den gewünschten Wert überschreitet. Nach ca. 6-8 h stellt sich ein Gleichgewicht ein, sodass der pH-Wert über einen Zeitraum von ca. 15 min konstant bleibt, ohne dass eine weitere Zugabe von Salpetersäure erforderlich ist. An diesem Punkt wird die Suspension abfiltriert und mit frischem millipore Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird über Nacht im Trockenofen bei 100 °C getrocknet.

Die Nomenklatur der ausgetauschten LDHs ist wie folgt: Ni₂Al-LDH-pHX.

Herstellung der anderen Ni-Katalysatoren

Kapillarimprägnierung (engl. Incipient wetness impregnation) (IWI)

Die Synthese der IWI-Katalysatoren erfolgt durch tropfenweise Zugabe einer $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Lösung unter Rühren zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dabei entspricht das Volumen des millipore Wassers genau dem Porenvolumen des Trägers ($V_{\text{Pore}} = 0,23 \text{ ml g}^{-1}$). Die Menge von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird entsprechend angepasst für den gewünschten Ni-Anteil (10 wt%, 15 wt% und 20 wt%). Für den Katalysator 20 % Ni/ Al_2O_3 (IWI) wurde die Imprägnierung zwei Mal mit gleicher Menge $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt, um den Ni-Anteil von 20 wt% zu erreichen. Der erhaltene Feststoff wird über Nacht bei 100 °C getrocknet.

Nassimprägnierung (engl. Wet impregnation) (WI)

Für die Herstellung des WI-Katalysators wird $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 g) zusammen mit einer $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (23,12 g) Lösung (24,6 mL millipore Wasser) gerührt. Die Suspension wird über Nacht gerührt bis die Lösung verdampft. Der erhaltene Feststoff wird über Nacht bei 100 °C getrocknet.

Precipitation deposition (PD)

Die Synthese des PD-Katalysators (PD) wurde nach Le *et al.*^[129] durchgeführt. In eine Lösung aus 300 mL millipore Wasser und 17,34 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird 1,5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegeben. Diese Suspension wird durch Zugabe von 2 M NH_3 -Lösung auf pH 9 gehalten. Nach 30 min wird der Feststoff abfiltriert und bei 100 °C über Nacht getrocknet.

Kalzinierung und Reduktion

Alle Katalysatorprecursoren werden unter einem Luftstrom (60 ml min^{-1}) bei 500 °C über 2 h kalziniert. Anschließend werden die kalzinierten Precursoren bei 500 °C in einem H_2/Ar -Strom ($15 \text{ ml}_{\text{Wasserstoff}} \text{ min}^{-1}$, $45 \text{ ml}_{\text{Argon}} \text{ min}^{-1}$) für 2 h reduziert. Die daraus erhaltenen Katalysatoren werden für katalytische Versuche verwendet.

3.2 Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 2: Verwendete Gase.

Bezeichnung	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Argon 5.0	Ar	99,999 %	<i>Air Liquide</i>
Helium 5.0	He	99,999 %	<i>Air Liquide</i>
Stickstoff 5.0	O ₂	99,999 %	<i>Air Liquide</i>
Ammoniak-Stickstoff-Gemisch	NH ₃ /N ₂ 2,026 Vol%	NH ₃ N38, N ₂ N50	<i>Air Liquide</i>
Kohlenstoffmonoxid	CO	99,997 %	<i>Air Liquide</i>
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	99,995 %	<i>Air Liquide</i>
Arccal 15	Ar + 5% H ₂		<i>Air Liquide</i>

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien.

Bezeichnung	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Nickelnitrat	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	>99 %	<i>Merck KGaA</i>
Aluminiumnitrat nonahydrat	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	≥ 98 %	<i>Sigma Aldrich</i>
Natriumhydroxid	NaOH	≥ 98 %	<i>Roth</i>
Natriumcarbonat wasserfrei	Na ₂ CO ₃	≥ 99,5 %	<i>Roth</i>
Kommerzieller Ni auf Silica/Alumina	66 % Ni/Al ₂ O ₃ SiO ₂ (COM)		<i>Aldrich Chemical Company Inc.</i>
γ-Aluminiumoxid 90 aktiv (Partikelgröße 63 μm-200 μm)	γ-Al ₂ O ₃		<i>Merck KGaA</i>
Ruthenium, 5% on alumina powder (LOT: X22B018)	5 % Ru/Al ₂ O ₃		<i>Alfa Aesar</i>
Lanthannitrat hexahydrat	La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	99,9 %	<i>Alfa Aesar</i>
Magnesiumnitrat hexahydrat	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	99 %	<i>Sigma Aldrich</i>
Eisennitrat nonahydrat	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	≥ 98 %	<i>Sigma Aldrich</i>

Salpetersäure 60 %	$\text{HNO}_3(\text{aq})$ 60 %	<i>Roth</i>
Ammoniaklösung	$\text{NH}_3(\text{aq})$ 30 %	<i>Roth</i>
30 % Rotipuran		

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD)

Alle angefertigten XRD-Messungen werden mit dem *2D Phaser (2nd Gen)* Diffraktometer von *Bruker* angefertigt. Dieses ist mit einer Cu-K α -Anode ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$) ausgestattet. Jede Messung wird im Bereich von 5° - 90° durchgeführt. Die Breite des Schlitzes beträgt $0,4 \text{ mm}$ und die der Blende 1 mm . Die Schrittweite ist $0,02^\circ$ mit einer Messdauer von jeweils 2 s .

3.3.2 N₂-Physisorption

Die N₂-Physisorption dient zur Bestimmung von strukturellen Eigenschaften und spezifischer Oberfläche von porösen Materialien. Vor jeder Messung werden die Proben für 12 h bei 10^{-7} - 10^{-8} bar bei 110° C ausgeheizt.

Die N₂-Physisorption wird statisch-volumetrisch bei 77 K am Gerät *Quadrasorb* der Firma *Quantachrome* im *Standardmodus* gemessen. Die Auswertung wurde mit der Software *QuadraWin* der Firma *Quantachrome* durchgeführt. Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurden Punkte im Bereich p/p_0^{-1} $0,03$ - $0,13$ verwendet.

3.3.3 Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF-Spektroskopie)

Der Metallgehalt der hergestellten Katalysatoren wurde via XRF-Spektroskopie bestimmt. Dafür wurden die Proben in einen „Topf“-Probenhalter gegeben mit einer Mylar-Folie (*Chemplex Industries, INC.*: $3,6 \mu\text{m}$ Dicke, „*Thin-Film*“) als Boden. Die XRF-Messung wird mit dem Gerät *Epsilon4* der Firma *PANalytical* durchgeführt. Zur Auswertung wird die Software *Epsilon* von *PANalytical* verwendet.

3.3.4 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die TPR-Experimente erfolgten mit dem Gerät *AMI-3000* der Firma *Altamira Instruments*. Vor der Messung werden die Proben (ca. 50 mg) in einem Ar-Strom (20 mL min^{-1}) für 15 min bei 500° C ($10^\circ \text{ C min}^{-1}$) ausgeheizt, um adsorbierte Rückstände auf der Probe zu entfernen. Anschließend wird die Probe im Ar-Strom abgekühlt und danach die TPR-Messung durchgeführt mit einem $5 \text{ vol\%H}_2/\text{Ar}$ -Strom (20 mL min^{-1}). Die Heizrate beträgt $10^\circ \text{ C min}^{-1}$, die Maximaltemperatur 900° C , die für 60 min gehalten wird.

3.3.5 CO-Pulschemisorption

Mit Hilfe der CO-Pulschemisorption kann die Größe der Metallpartikel und damit auch die Dispersion der Metallpartikel auf dem Katalysator bestimmt werden. Die CO-Pulschemisorption wird mit dem Gerät *AMI-3000* der Firma *Altamira Instruments* durchgeführt. Vor der Messung werden die Proben (ca. 50 mg) in einem Ar-Strom (20 mL min^{-1}) für 15 min bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) ausgeheizt. Danach werden die Proben in einem $5 \text{ vol}\% \text{H}_2/\text{Ar}$ -Strom (20 mL min^{-1}) reduziert, mit einer Heizrampe von $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$, die für 30 min gehalten werden. Nach dem Abkühlen wird die Messung bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem He-Strom (20 mL min^{-1}) und $99,99 \%$ CO-Pulsen durchgeführt. Es werden 15 Pulse CO auf die Probe gegeben, die Temperatur der Probenschleife beträgt $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Auswertung der Daten erfolgt über die Software *AMI Analysis* von *Altamira Instruments*. Der stöchiometrische Faktor für die Adsorption von CO auf Ni, wurde auf 1 gesetzt.

3.3.6 Temperaturprogrammierte CO_2 -Desorption (CO_2 -TPD)

Zur Bestimmung der basischen Zentren auf den Katalysatoren, wird CO_2 -TPD verwendet. Zu diesem Zweck werden 100 mg des zu untersuchenden Katalysators in ein Quarzglas-U-Rohr mit Fritte gegeben. An einer Seite ist die Gasversorgung angeschlossen und an der anderen Seite ist ein Gasphasen-Infrarotspektrometer (*Thermo Scientific Antaris IGS-System*) zur Analyse des Gases angeschlossen. Vor der Messung wird die Probe in einem N_2 -Strom (100 mL min^{-1}) mit einer Heizrampe von $16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min ausgeheizt, um adsorbierte Rückstände auf der Probe zu entfernen. Nachdem die Probe auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt ist, wird diese in einem CO_2 -Strom ($99,995 \text{ vol}\% \text{CO}_2$, 20 mL min^{-1}) für 20 min mit CO_2 beladen. Anschließend wird solange mit Stickstoff gespült bis die CO_2 -Konzentration auf $< 0,0005 \%$ fällt. Dadurch kann gewährleistet werden, dass kein physisorbiertes CO_2 mehr vorliegt. Im Anschluss wird die CO_2 -TPD gestartet. Mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ und einem N_2 -Strom (100 mL min^{-1}) wird bis zu einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und für 30 min gehalten.

Die desorbierte CO_2 -Menge wird durch Integration des CO_2 -Signals über die Zeit während der Desorptionsphase ermittelt. Diese Fläche repräsentiert die gesamte desorbierte Menge CO_2 . Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und des molaren Normvolumens kann die Stoffmenge von CO_2 berechnet werden und in Relation zur eingesetzten Menge Feststoff gesetzt werden (s. Gleichung 6 und 7).

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{N}_2}}{V_m} \cdot I_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-2} \quad (6)$$

$$\text{rel. desorb. CO}_2 = \frac{n_{\text{CO}_2}}{m_{\text{kat}}} \quad (7)$$

Tabelle 4: Formelzeichen für die Berechnung der desorbierten CO₂-Menge/Anzahl basischer Zentren.

Formelzeichen	Wert/Beschreibung
n_{CO_2}	Desorbierte Stoffmenge CO ₂ (μmol)
\dot{V}_{N_2}	Stickstoffvolumenstrom während Desorption (100 mL min ⁻¹)
V_m	Molares Volumen bei SATP Bedingungen (24,8 L mol ⁻¹)
I_{CO_2}	Integral des CO ₂ Signals (% min)
<i>rel. desorb. CO₂</i>	Relative desorbierte CO ₂ -Menge (μmol g _{kat} ⁻¹)

3.3.7 Temperatur-Programmierte NH₃-Desorption (NH₃-TPD)

Zur Bestimmung der sauren Zentren auf den Katalysatoren wird NH₃-TPD verwendet. Für eine NH₃-TPD Messung wird das selbe Setup verwendet wie für eine CO₂-TPD-Messung. Das Vorgehen ist identisch. Lediglich wird mit einem NH₃-Strom (20 mL min⁻¹, 2 vol% NH₃/N₂) bei 120 °C die Probe beladen und anschließend solange mit Stickstoff gespült bis die NH₃-Konzentration bei <3 ppm liegt.

Die Berechnung der Anzahl der sauren Zentren aus dem ermittelten NH₃-Integral erfolgt auch hier mit dem molaren Volumen und wird in das Verhältnis mit der eingesetzten Feststoffmenge gesetzt (Gleichung 8 und 9).

$$n_{NH_3} = \frac{\dot{V}_{N_2}}{V_m} \cdot I_{NH_3} \cdot 10^{-6} \quad (8)$$

$$rel. desorb. NH_3 = \frac{n_{NH_3}}{m_{kat}} \quad (9)$$

Tabelle 5: Formelzeichen für die Berechnung der desorbierten NH₃-Menge/Anzahl saurer Zentren.

Formelzeichen	Wert/Beschreibung
n_{NH_3}	Desorbierte Stoffmenge NH ₃ (μmol)
\dot{V}_{N_2}	Stickstoffvolumenstrom während Desorption (100 mL min ⁻¹)
V_m	Molares Volumen bei SATP Bedingungen (24,8 L mol ⁻¹)
I_{NH_3}	Integral des NH ₃ Signals (ppm min)
<i>rel. desorb. NH₃</i>	Relative desorbierte NH ₃ -Menge (μmol g _{kat} ⁻¹)

3.3.8 TEM-Messung

Die angefertigten TEM-Bilder wurden als Auftragsmessungen in der Abteilung Elektronenmikroskopie im Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt erstellt. Die Proben werden mit einem *Thermo Scientific Nebula Particle Dispenser* vorbereitet und bei 0,8 bar auf *TEM-Grids* (*Lacey carbon film coated*, 300 mesh, Cu) gegeben. Als Mikroskop wurde das *CM20* Mikroskop von *Phillips* bei 200 kV verwendet.

3.3.9 XPS-Messung

Die Photoemissionsspektroskopie-Messung (XPS) wurden im Arbeitskreis Hofmann im Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. Das Survey-Spektrum wird mit einer pass-energy von 20 eV gemessen, die Detailspektren mit einer pass-energy von 10 eV mit Schrittweiten von 50 meV. Es wurden monochromatische Al K α Strahlen mit $h\nu = 1486,74$ eV verwendet.

3.3.10 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messung wurden im Arbeitskreis Hofmann im Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt erstellt. Die Messung wurde mit einem Bruker Senterra II Raman-Mikroskop durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem 785-nm-Laser und einem 20x-Objektiv aufgenommen. Die Integrationszeit wurde auf 100 s mit 4 Koadditionen eingestellt. Die Auflösung beträgt 9-18 cm⁻¹.

3.4 Durchführung der Versuche

3.4.1 Glucose Hydrogenolyse

Die Glucose Hydrogenolyse Versuche werden in einem Batchautoklaven der Firma Parr Instruments durchgeführt. Das Gesamtvolumen des Autoklaven beträgt 300 mL. Für einen Versuch wird eine Glucose-Lösung aus 4,5 g (0,025 mol) D-Glucose und 15 mL ultrapure Wasser hergestellt. Diese Lösung wird in einen Vorlagebehälter über dem Reaktor gegeben und dreimal mit Wasserstoff gespült. Zusätzlich werden 0,15 g Katalysator in 135 mL ultrapure Wasser in den Autoklaven gegeben und dreimal mit Wasserstoff gespült. Anschließend wird die Rührgeschwindigkeit auf 1000 RPM, die Temperatur auf 180 °C und der Druck auf ca. 20 bar H₂ eingestellt. Nach Erreichen der 180 °C wird die Glucose-Lösung in den Reaktor gegeben. Damit wird der Druck auf 50 bar H₂ eingestellt. Dies zeigt den Reaktionsstart an. Nach 0 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min und 180 min werden Proben (ca. 2 mL) aus dem Reaktionsgemisch gezogen. Diese Proben werden mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und Gaschromatographie (GC) analysiert. Nach 180 min wird der Versuch beendet.

HPLC-Methode

Die HPLC ermöglicht die Quantifizierung der Stoffe Glucose, Fructose und Sorbitol, um den Reaktionsfortschritt der Glucose Hydrogenolyse zu verfolgen. Als HPLC-System findet das Modell *Prominence LC-20* von *Shimadzu* mit der Säule *Aminex HPX-42A* Anwendung. Das verwendete Laufmittel ist 0,1 M Schwefelsäure, die Säulentemperatur beträgt 60 °C, die Flussrate 0,5 mL min⁻¹ und der Detektor ist der Brechungsindex Detektor *RID-20A*.

Die Kalibriergraden für die HPLC-Messungen sind im Anhang (Abbildung 61) zu finden.

GC-Methode

Mittels der Gaschromatographie werden die Stoffe Ethylenglycol (EG), Propylenglycol (PG), Hydroxyaceton (HyAc), 1,2-Hydroxybutanon (HyBut), Glycerin (Glyc), 1,2-Butandiol (ButDiol) und 1,2-Hexandiol (HexDiol) quantifiziert. Als interner Standard wurde eine 1 % 1,3-Butandiol-Lösung verwendet. Die zugehörigen Kalibriergraden sind im Anhang zu finden (Abbildung 62). Für eine GC-Messung werden 1000 µL des Analyten mit 300 µL des internen Standards gemischt und analysiert. Die wichtigsten Eigenschaften und Bedingungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Informationen zu der verwendeten GC und der GC-Methode.

Modell	Shimadzu GC-2010
Säule	DB-Wax (Polyethylenglycol)
Säulenlänge	30 m
Filmdicke	0,25 µm
Trägergas	Wasserstoff
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Injektionsvolumen	0,4 µL
Starttemperatur Säule	50 °C
Heizrate Säule	10 °C min ⁻¹
Endtemperatur Säule	250 °C
Haltezeit der Endtemperatur	10 min
Splittemperatur	260 °C
Splitfaktor	30

Die Berechnung der verschiedenen Konzentrationen erfolgt über die ermittelten Kalibrierfaktoren. Für diese gilt die folgende Geradengleichung.

$$\frac{A_{Analyt}}{A_{ISTD}} = \alpha_{Analyt} \cdot \frac{w_{Analyt}}{w_{ISTD}} \quad (10)$$

Um die Konzentration des Analyten berechnen zu können, ist eine genaue Kenntnis der eingewogenen Menge an Probe und ISTD-Lösung sowie die genaue Konzentration der ISTD-Lösung erforderlich. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Probe durch die Zugabe ISTD-Lösung verdünnt wird. Um die tatsächliche Konzentration in der Probe zu erhalten, muss die Verdünnung durch den internen Standard mittels Gleichung 11 herausgerechnet werden.

$$w_{Analyt, Probe} = w_{Analyt} \cdot \left(1 + \frac{m_{ISTD}}{m_{Probe}}\right) \quad (11)$$

Tabelle 7: Formelzeichen zur Auswertung der GC-Daten.

Formelzeichen	Wert/Beschreibung
A_{Analyt}	GC-Fläche des Analyten
A_{ISTD}	GC-Fläche des internen Standards
α_{Analyt}	Kalibrierfaktor für den Analyt
w_{Analyt}	Konzentration Analyt / wt%
w_{ISTD}	Konzentration interner Standard / wt%
m_{ISTD}	Eingewogene Masse der ISTD-Lösung / g
m_{Probe}	Eingewogene Masse der Probenlösung / g

3.4.2 NH₃-Zersetzung

Die NH₃-Zersetzungsversuche werden in einem kontinuierlich betriebenen U-Quarzglasrohrreaktor (Durchmesser: 7 mm) durchgeführt. In dem Quarzglasrohr ist eine Fritte eingeschmolzen, auf die der Katalysator platziert wird. Außerdem ist der Reaktor mit einem Thermoelement ausgestattet, um die Reaktionstemperatur direkt über dem Katalysatorbett zu messen. Die Gasanalytik erfolgt über online Gasphasen FTIR-Messungen (*Nicolet Antaris IGS Analyzer* von *Thermo electron corporation*). Dieses wurde vor jeder Messung gespült und es wurde eine Hintergrundmessung durchgeführt.

In einem typischen Versuch werden 0,1 g Katalysator auf Quarzwolle auf die Fritte gegeben. Vor jedem Versuch wird eine *in-situ* Reduktion durchgeführt. Dafür wird in einem H₂/N₂-Fluss (20 mL_{H2} min⁻¹/45 mL_{N2} min⁻¹) mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ auf 500 °C geheizt und diese

Temperatur für 1 h gehalten. Bei den Versuchen des Katalysatorsynthesevergleichs (Kapitel 4.5.1) wird der Katalysator stattdessen vor jedem Versuch in einem $45 \text{ mL}_{\text{N}_2} \text{ min}^{-1}$ ausgeheizt. Die Probe wird auf 70°C abgekühlt. Danach wird ein $2 \text{ vol}\% \text{NH}_3/\text{N}_2$ -Strom (20 mL min^{-1}) für 30 min über die Probe gegeben, um die Anfangskonzentration ($c_{\text{NH}_3,0}$) für den Versuch zu ermitteln. Anschließend wird die katalytische Aktivität bei 300°C , 350°C , 400°C , 450°C , 550°C und 600°C analysiert. Dabei wird jede Temperatur mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C min}^{-1}$ angefahren und für jeweils 1 h gehalten (Run 1). Nach dem Abkühlen auf 70°C wird ein zweiter Durchgang bei gleichen Bedingungen mit dem gleichen Katalysator durchgeführt (Run 2), um die Stabilität des Katalysators zu analysieren.

Der NH_3 -Umsatz (X_{NH_3}) wird mittels der bestimmten Anfangskonzentration ($c_{\text{NH}_3,0}$) und der gemessenen Konzentration bei der jeweiligen Temperatur bestimmt (Gleichung 12).

$$X_{\text{NH}_3} = 1 - \frac{c_{\text{NH}_3,0}}{c_{\text{NH}_3}} \quad (12)$$

3.4.3 Beschreibung des Kinetikmodells für die NH_3 -Zersetzung

Für die kinetische Modellierung der NH_3 -Zersetzungsversuche wird eine Kinetik erster Ordnung mit einem pseudo-homogenen, eindimensionalen PFR-Modell verwendet. Damit ergibt sich für den Umsatz folgende Gleichung:

$$X = 1 - e^{-k \cdot \tau} \quad (13)$$

Dabei berechnet sich die Verweilzeit τ wie folgt:

$$\tau = \frac{d_{\text{Bett}}}{v_{\text{linear}}} \quad (14)$$

Formelzeichen	Wert/Beschreibung
X	Umsatz
k	Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}
τ	Verweilzeit / s
d_{Bett}	Dicke des Katalysatorbetts / mm
v_{linear}	$2,17 \text{ mm s}^{-1}$; Lineare Fließgeschwindigkeit im Reaktor / mm s^{-1}

Weisz-Prater-Modul

Um Diffusionslimitierungen bei dieser Reaktion auszuschließen und damit sicherzugehen, dass hier Mikrokinetik beobachtet wird, wird das Weisz-Prater-Modul (Gleichung 15) berechnet. Dabei werden bewusst pessimistische Annahmen getroffen, um den potentiell am stärksten diffusionslimitierten Fall zu berechnen.

$$N_{WP} = \frac{r_{obs} \cdot \rho_{Kat} \cdot R_P^2}{c_{NH_3} \cdot D_{eff}} \quad (15)$$

mit:

r_{obs} = Maximal beobachtete Reaktionsrate, mol kg_{Kat}⁻¹ s⁻¹; von Versuch mit Ni₂Al-Katalysator bei 500 °C und einer WHSV von 3,29 h⁻¹, 0.0489 mol_{NH₃}kg_{Kat}⁻¹ s⁻¹

R = Katalysatorpartikelradius, m, geschätzt auf 0,0002 m

ρ_c = Katalysatordichte, kg m³, Aus Mittelwert aus Dichte von Ni und Al₂O₃ geschätzt, 6424 kg m⁻³

D_{eff} = effektiver Gasdiffusionskoeffizient, m² s⁻¹, 2,76 · 10⁻⁵ m² s⁻¹[127]

c_{NH_3} = Konzentration auf Katalysatoroberfläche, Konzentration aus Gasphase verwendet, 0,82 mol m³

Damit ergibt sich hier ein Weisz-Prater-Modul von 0,55. Wenn dieses kleiner 1 ist kann der Effekt der internen Massentransferlimitierung ausgeschlossen werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Optimierung LDH-Synthese

Zunächst wurden Ni₂Al-LDHs über verschiedene Literaturbekannte Synthesemethoden hergestellt. Eine verwendete Methode war die Methode der Fällung ohne Hydrothermalbehandlung durch die Zugabe der Metallnitrate zu einer basischen Lösung. Dabei wurde einmal nach Delidovich *et al.*^[130] der pH-Wert von 10,5 während der Fällung konstant gehalten (ohne Hydrothermalbehandlung konstanter pH) zum Anderen wurde nach Liu *et al.*^[131] eine Fällung mit variablem pH durchgeführt. Dabei wird zu der Metall-Precursorlösung die basische Lösung zugetropft bis sich der pH Wert von 10 einstellte und dann dort gehalten (ohne Hydrothermalbehandlung variabler pH).

Außerdem wurden Methoden mit anschließender hydrothermal Behandlung (s. Kapitel 3.1) getestet. Nach Li *et al.*^[128] wurden die gefällten Feststoffe einmal bei 100°C Hydrothermal behandelt (Hydrothermal 100 °C) und bei 125 °C (Hydrothermal 125 C). Außerdem wurde die Fällung und Hydrothermalbehandlung mit Harnstoff nach Li *et al.*^[128] getestet (Hydrothermal Harnstoff). Bei allen LDHs wird ein Mol-Verhältnis von Ni:Al von 2:1 verwendet.

In Abbildung 12 sind die XRDs der verschiedenen LDHs dargestellt. Alle Methoden zeigen beim Vergleich mit den Referenzdiffraktogramm eine hohe Übereinstimmung. Der gewünschte LDH ist somit bei allen Methoden entstanden. Die zwei LDHs ohne Hydrothermalsynthese (blau und lila) weisen die geringste Kristallinität auf, wobei der LDH variabler pH ohne Hydrothermalbehandlung noch die höhere Kristallinität zeigt. Demgegenüber zeigen die hydrothermal behandelten LDHs alle eine höhere Kristallinität.

Auffällig sind die Reflexe zwischen 40 ° und 50 °. Beim Vergleich der Hydrothermal behandelten und dem Harnstoff LDH, sind diese bei dem ohne Harnstoff breit. Dabei fällt auf, dass die Reflexe unsymmetrisch sind und zu höheren 2 θ-Werten breiter werden. Diese unsymmetrischen Reflexe in diesem Bereich ist ein charakteristisches Zeichen für Fehler beim Staking der LDH-Schichten (s. Kapitel 2.2). Diese sind zwar noch parallel und in gleich bleibendem Schichtabstand, jedoch gegeneinander verdreht und verschoben.^[132]

Grundsätzlich verbessert die hydrothermale Behandlung die Ausbildung der LDH-Struktur im Vergleich zur einfachen Fällung der LDHs.

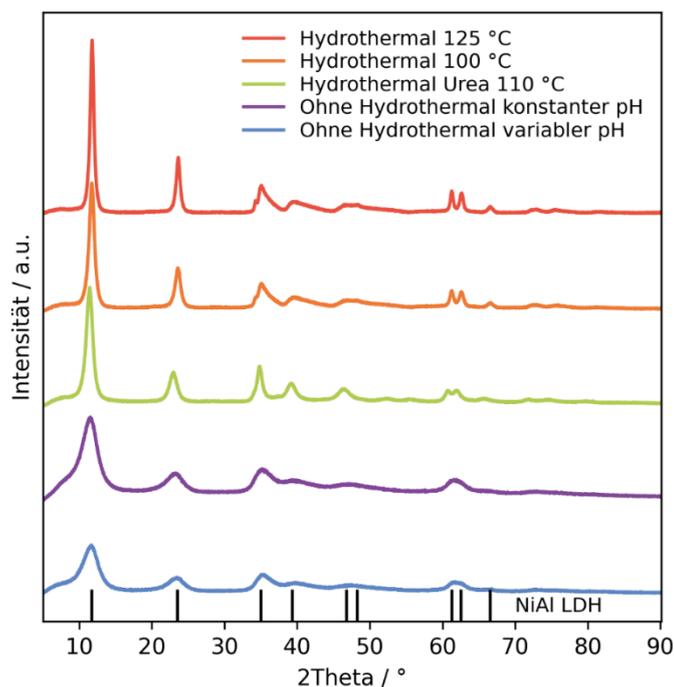


Abbildung 12: XRDs von LDHs nach verschiedenen Synthesemethoden hergestellt. Fällung variabler pH nach Liu *et al.*^[131], Fällung konstanter pH nach Delidovich *et al.*^[130], Hydrothermal Urea 110 °C nach Li *et al.*^[128], Hydrothermal 100 °C nach Li *et al.*^[128] (Temperatur verändert), Hydrothermal 125 °C nach Li *et al.*^[128]. In schwarz Referenzreflexe eines Hydrotalcit (PDF: 00-056-0953).

Um zusätzlich entscheiden zu können welche Synthesemethode für weitere Versuche verwendet werden soll, wurden die BET-Oberflächen verglichen (s. Tabelle 8), da diese ein Indikator für die Anzahl aktiver Zentren im Katalysator sein kann.

Tabelle 8: BET-Oberflächen von LDHs nach verschiedenen Synthesemethoden hergestellt.

Synthesemethode	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Ohne Hydrothermal variabler pH ^[131]	2,9
Ohne Hydrothermal konstanter pH ^[130]	75,0
Hydrothermal mit Harnstoff ^[128]	115,7
Hydrothermal 100 °C ^[128]	150,7
Hydrothermal 125 °C ^[128]	115,9

Die LDHs ohne Hydrothermalbehandlung zeigen geringere BET-Oberflächen als die mit Hydrothermalbehandlung. Im Fall des LDHs-(Ohne Hydrothermal variabler pH) ist nur eine BET-Oberfläche von ca. $3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ zu beobachten. Die hydrothermal behandelten LDHs zeigen alle eine BET Oberfläche $> 100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ und bis zu $150 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Wegen der vergleichsweise hohen Kristallinität und der höchsten BET-Oberfläche von den hier getesteten Synthesemethoden, wird die Synthesemethode Hydrothermal 100 °C nach Li^[128] für alle weiteren Versuche verwendet. Im weiteren Verlauf wird dieser LDH Ni₂Al-LDH genannt.

4.1.1 Charakterisierung des Ni₂Al-LDHs

Tabelle 9 zeigt die Zusammensetzung des Ni₂Al-LDHs. Das damit bestimmte at%-Verhältnis von Ni zu Al liegt bei 1,6 und somit unter dem theoretischen Wert von 2. Dies könnte auf Fehler in der XRF-Messung zurückzuführen sein. Der Matrix-Effekt kann dazu führen, dass schwerere Kerne unterschätzt werden im Vergleich zu leichteren Kernen.^[133] Damit könnte das zu niedrige Verhältnis erklärt werden.

Tabelle 9: Zusammensetzung des Ni₂Al LDHs in wt% und at%. Die Werte wurden über eine XRF-Messung erfasst. Ni wurde als metallisches Nickel ausgewertet und Aluminium und Sauerstoff als Al₂O₃.

	Ni / wt%	Al ₂ O ₃ / wt%	Ni / at%	Al / at%	O / at%
Ni ₂ Al LDH	65,5	34,5	39,8	24,1	36,1

Die N₂-Physisorptionsisotherme des Ni₂Al-LDHs (s. Abbildung 13) lässt sich nach IUPAC^[134] als Isotherme Typ IV(a) einordnen. Dies ist an dem stetigen Anstieg des adsorbierten Volumens im Bereich p/p_0^{-1} 0,1-0,6 ersichtlich sowie an der vorhandenen Hysterese bei der Desorption. Die Hysterese sowie der stetige Anstieg lassen auf das Vorhandensein von Mesoporen schließen. Die Hysterese kann gemäß der IUPAC^[134]-Klassifikation in den Hysteresetyp H1 unterteilt werden, was auf eine enge Porengrößenverteilung bei einheitlichen Mesoporen hinweist.

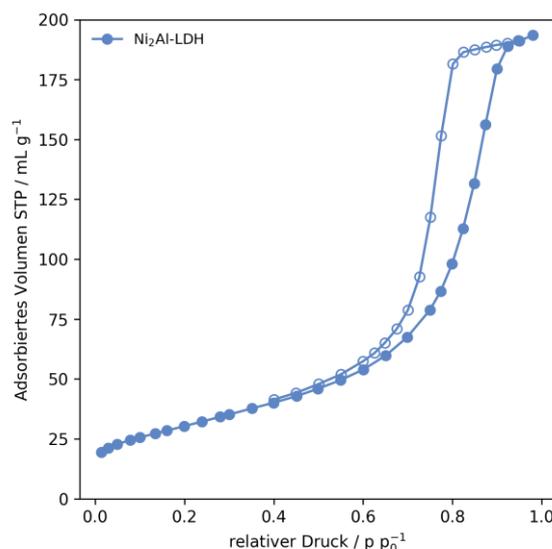


Abbildung 13: N₂-Physisorptionsisotherme des Ni₂Al-LDH. Volle Punkte: Adsorption; Kreise: Desorption

Die REM-Aufnahmen des Ni₂Al-LDH (s. Abbildung 14) zeigen die sich ausbildende Schichtstruktur deutlich. Zudem ist zu erkennen, dass sich dünne Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 0,5 μm ausbilden. Diese Form der Plättchenbildung und die daraus resultierende Schichtstruktur werden auch häufig in der Literatur beobachtet.^{[135] [136] [137] [130]}

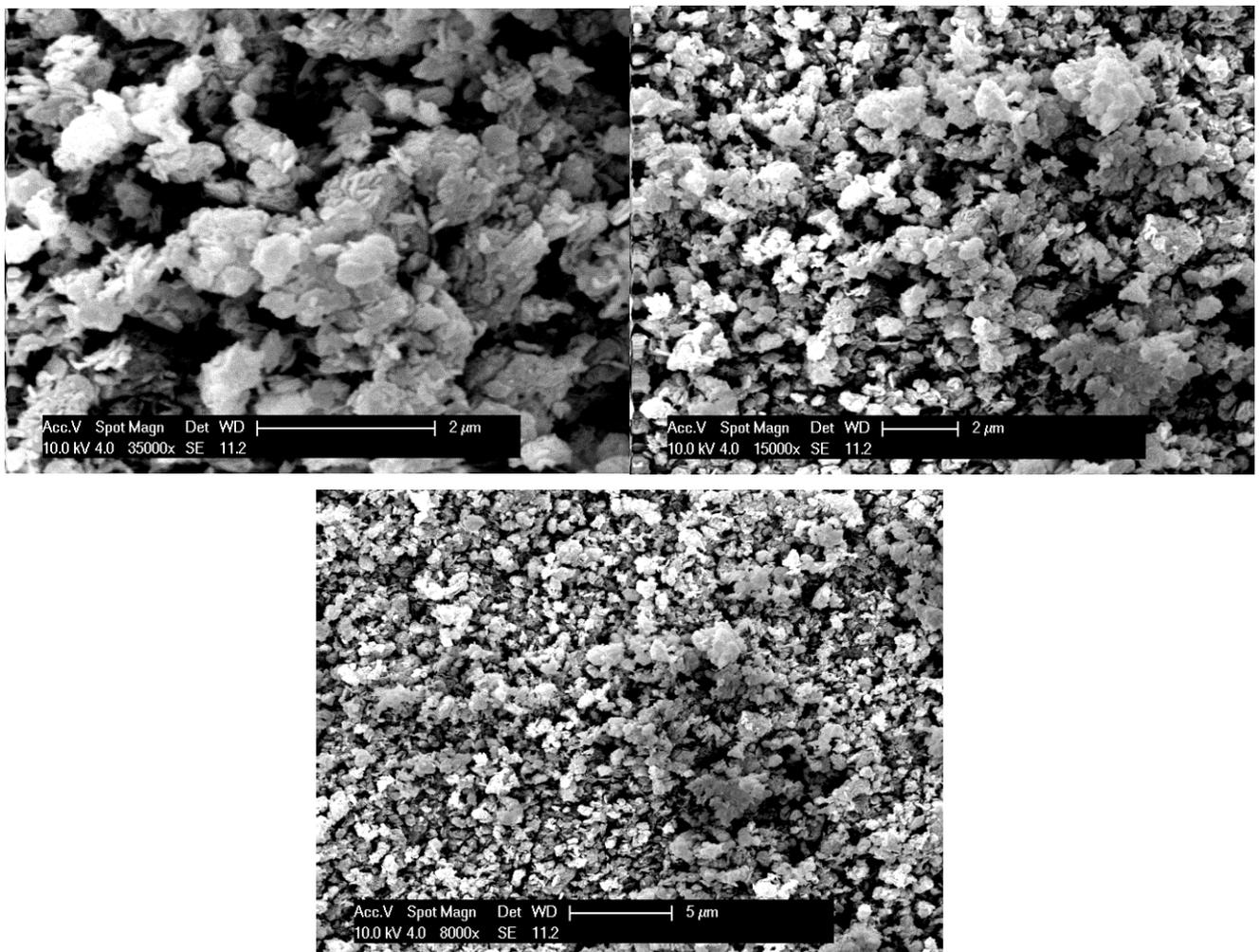


Abbildung 14: REM Bilder des Ni₂Al-LDHs bei verschiedenen Vergrößerungen.

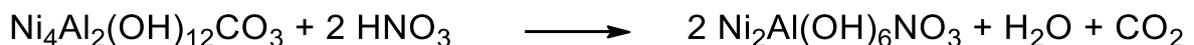
Der in Kapitel 4.1 beschriebene Ni₂Al-LDH soll als Grundlage für ein Katalysatorsystem in der Hydrogenolyse von Glucose zu Glycolen dienen. Zu diesem Zweck muss noch Wolfram über einen Anionenaustausch in die LDH-Struktur eingebaut werden. Darüber hinaus soll dieser anionenausgetauschte LDH genutzt werden, um die intermetallische Verbindung Ni₄W herzustellen. Zusätzlich soll das Potential des Ni₂Al-LDH als Katalysatorprecursor in der Ammoniakzersetzung evaluiert werden.

4.2 Hydrogenolyse von Glucose

4.2.1 Charakterisierung des Ni₂Al-LDHs nach dem Anionenaustausch

Für die Hydrogenolyse von Glucose ist neben Nickel WO_x als aktives Zentrum notwendig. Ein direkter Einbau in die Hydroxidschicht des LDHs ist nicht möglich, da Wolfram nicht in den Oxidationszahlen +2 oder +3 vorliegt. Daher wird es als Polyoxometalat-Anion (POM) in die LDH-Struktur integriert. In diesem Kapitel wird die Entwicklung der hier genutzten Anionenaustauschmethode erläutert. Bisherige Methoden sind häufig aufwendig und müssen unter Luftausschluss durchgeführt werden, um das Einlagern von CO₃²⁻ in den LDH zu verhindern (s. Kapitel 2.2 und Literatur^[55,138]) oder aber die Kontrolle des Wolframgehalts ist nicht hinreichend kontrollierbar^[139]. Die hier entwickelte Methode ist eine einfach und an Luft durchführbare Methode, die auch den Gehalt an WO_x steuern lässt, da Carbonate von Anfang an schon im LDH enthalten sind.

Dafür wird ein LDH mit Carbonatanionen genutzt. Dort kann ausgenutzt werden, dass diese durch die Protolyse von Carbonaten zu CO₂ und Wasser reagieren (s. Schema 5)



Schema 5: Reaktionsgleichung für den Anionenaustausch eines Mg₂Al-LDHs von Carbonat zu Nitrat mit Salpetersäure.

Das schwer zu ersetzende Carbonat-Ion wird also durch die Säure verdrängt und durch ein leicht zu austauschbares Nitrat-Ion ersetzt. Dieses kann dann durch POMs direkt substituiert werden. Somit können durch einen Anionenaustausch direkt POMs in den LDH eingebaut werden, ohne, dass unter Luftausschluss gearbeitet werden muss.

Für einen Anionenaustausch wird der hergestellte LDH bei einem definierten pH-Wert (pH = 1-8) (durch HNO₃ eingestellt) in einer Wolframatlösung gerührt. Der Anionenaustausch wurde bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, um den Einfluss des pH-Wertes auf den LDH sowie den WO_x-Gehalt des ausgetauschten LDHs zu bestimmen. Der Ni₂Al-LDH wurde von pH 8 bis pH 1 in diesem Zusammenhang untersucht.

Die Diffraktogramme der LDHs nach erfolgtem Anionenaustausch sind in Abbildung 15 dargestellt. Daran ist zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert die Kristallinität des LDHs abnimmt. Außerdem entsteht ein neuer Reflex bei ca. $8,4^\circ$, welcher umso größer wird umso kleiner der pH wird. Dieser Reflex und der Reflex bei ca. 12° entsprechen dem Netzebenenabstand der LDH-Schichten. Vor dem Anionenaustausch liegt der Netzebenenabstand der LDH-Schichten bei $7,5$ Angstrom. Der neue Reflex bei ca. $8,4^\circ$ entspricht einem Netzebenenabstand der LDH-Schichten von ca. $10,5 \text{ \AA}$, was einem Abstand zwischen den Schichten von $5,7 \text{ \AA}$ entspricht. Die Berechnung der Netzebenenabstände erfolgte über die Bragg-Gleichung.

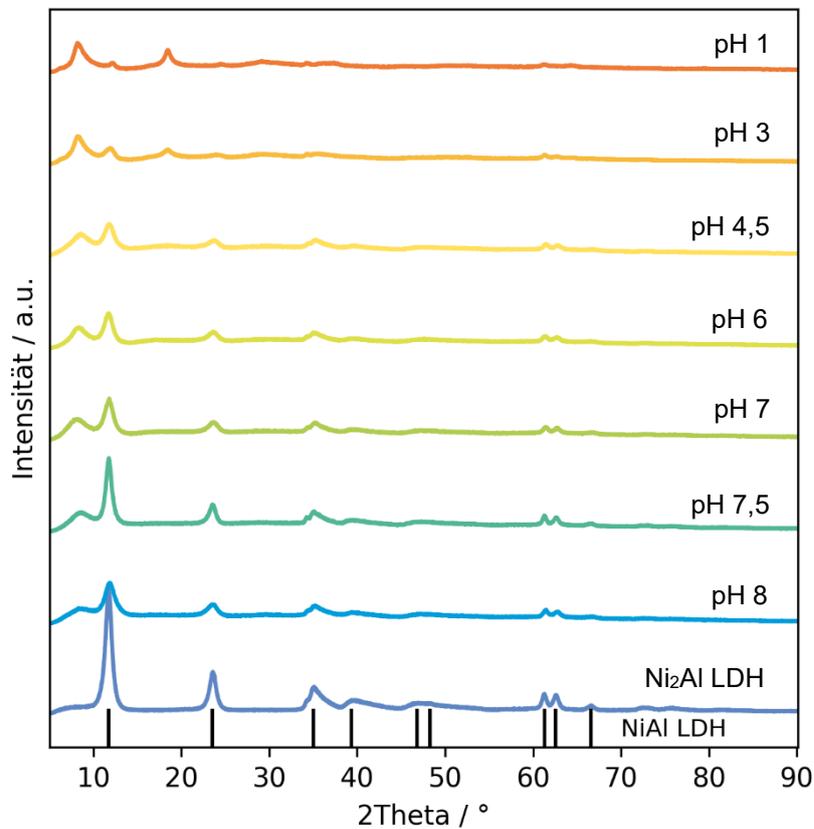


Abbildung 15: XRDs der $\text{Ni}_2\text{Al-LDH}$ s ohne einen Anionenaustausch (AA) und von $\text{Ni}_2\text{Al LDH}$ s nach AAs bei verschiedenen pH-Werten.

Wolframat kann in verschiedenen Konformationen, abhängig vom pH in wässriger Lösung vorliegen.^[140] Im sauren Bereich sind die am häufigsten vorkommenden Strukturen Parawolframat A $W_7O_{24}^{6-}$ und Parawolframat B $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ (s. Abbildung 16).

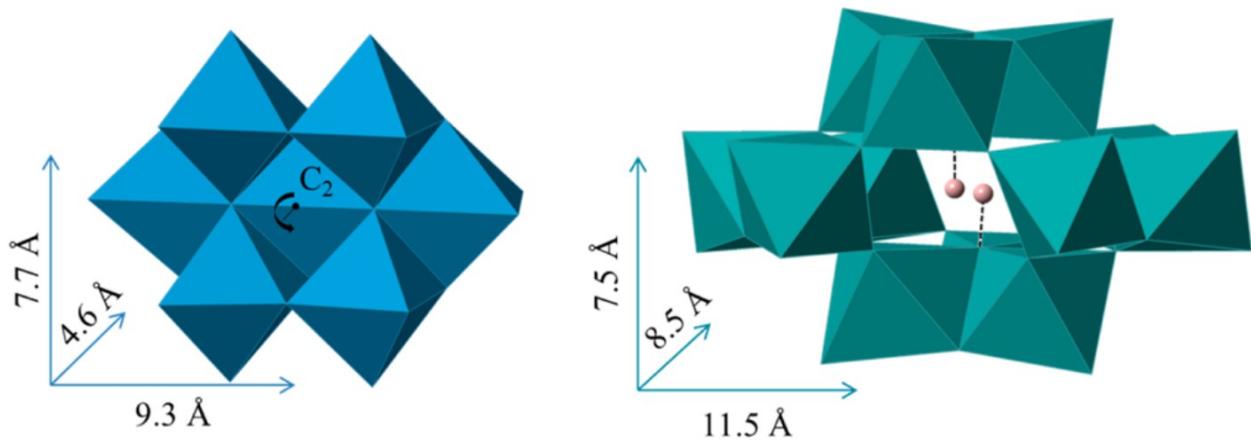


Abbildung 16: Strukturen von Parawolframat A $W_7O_{24}^{6-}$ und Parawolframat B $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ und deren Dimensionen.^[141]

Die Dimensionen von Parawolframat B sind alle zu groß, als dass sie in den Abstand von $5,7 \text{ \AA}$ passen. Costa *et al.*^[141] schlugen vor, dass bei MgAl-LDHs Parawolframat mit seiner C_2 -Axe senkrecht zu den LDH Schichten in den LDH eingebaut wird. Dies passt auch zu den hier gefundenen Ergebnissen, da das Parawolframat mit $4,6 \text{ \AA}$ in den gemessenen Schichtabstand von $5,9 \text{ \AA}$ passt. Das hier ursprünglich eingesetzte Metawolframat ergibt nach Dimokantis *et al.*^[142] einen Basalabstand von $14,8 \text{ \AA}$. Damit kann davon ausgegangen werden, dass dieses nicht direkt in den LDH eingebaut wurde, sondern zunächst zu Parawolframat reagiert^[143] und danach in den LDH eingebaut wurde.

Die damit erhaltene Menge Wolfram in dem LDH ist Abbildung 17 dargestellt. Dabei wurde der pH-Wert während des Anionenaustauschs zwischen pH 1 und pH 8 variiert. Der Wolframgehalt konnte in einem Bereich zwischen 34 wt% WO_x und 73 wt% WO_x kontrolliert werden. Dieses Ergebnis passt mit den XRD-Ergebnissen aus Abbildung 15 überein, die zeigen, dass bei niedrigeren pH-Werten die Intensität des Reflexes der LDH-Schichten mit eingebautem Wolframat zunimmt.

Bei höheren pH-Werten lässt sich die Methode nicht mehr anwenden, was anhand der geringen Differenz im Wolframgehalt zwischen den LDHs bei pH 7,5 und pH 8 ersichtlich wird. Dies lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass bei einem basischen pH-Wert das Gleichgewicht der Protolyse der Carbonate zu CO_2 und Wasser auf die Seite der Carbonate verschoben wird und damit auch nicht mehr Wolfram in den LDH eingebaut werden kann. Bei niedrigeren pH-Werten wäre die Kristallinität noch weiter verringert worden, weshalb darauf hier verzichtet wurde. Außerdem ist ein noch höherer Anteil an Wolfram in dem LDH hier nicht von Interesse.

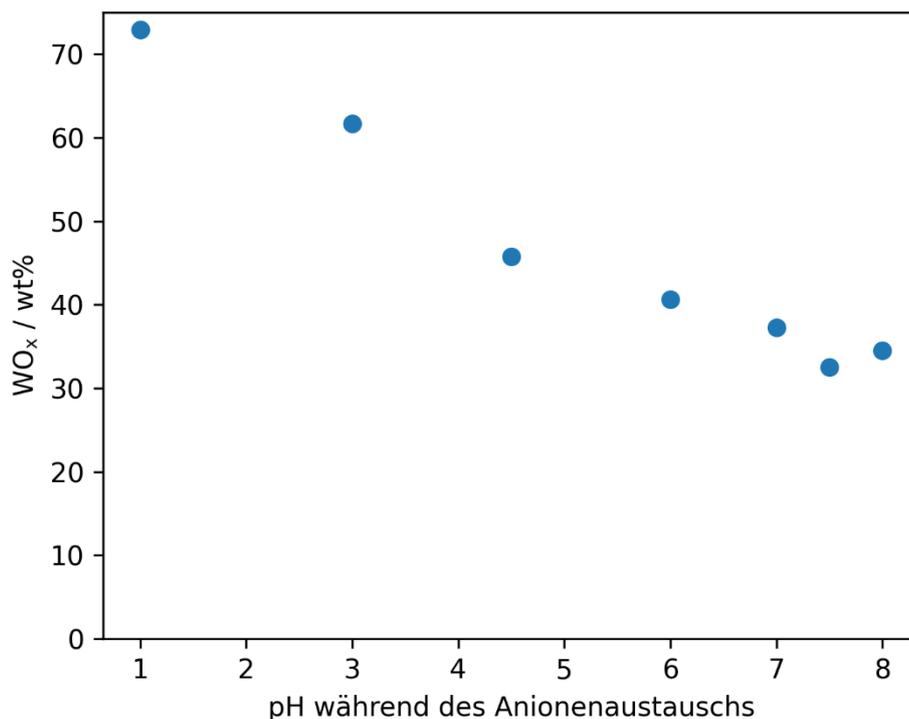


Abbildung 17: Wolframoxid wt% Anteil im Ni_2Al -LDH nach dem Anionenaustausch bei verschiedenen pH Werten während des Anionenaustauschs.

Bei Betrachtung der damit erhaltenen Katalysatoren $\text{Ni}_2/(\text{Al,W})\text{O}_x$ (s. Abbildung 18) zeigt sich im Vergleich des nicht ausgetauschten LDH zu den anderen, dass diese alle eine kristallinere Struktur aufweisen und die Ni-Reflexe stärker ausgeprägt sind als die NiO-Reflexe. Dies zeigt sich am Ni-Reflex bei ca. 52° . Dieser ist für den LDH ohne Anionenaustausch kaum sichtbar, während er bei allen anderen Diffraktogrammen gut ausgeprägt ist. Daran ist auch erkennbar, dass dieser Ni-Reflex mit sinkendem pH-Wert wächst. Was dafür spricht, dass hier die Nickelkristallite größer werden. Außerdem ist an dem NiO-Reflex bei ca. 65° zu erkennen, dass dieser bei dem LDH ohne Anionenaustausch ausgeprägter ist als bei den anderen LDHs, wo dieser mit sinkendem pH-Wert immer kleiner wird.

Bei den LDHs pH 3 und pH 1 entsteht ein neuer breiter Reflex im Bereich von $20\text{-}30^\circ$. Diese könnten durch eine größere Menge WO_x im Katalysator entstehen. Was gut mit den Referenzreflexen von WO_3 übereinstimmt.^[144]

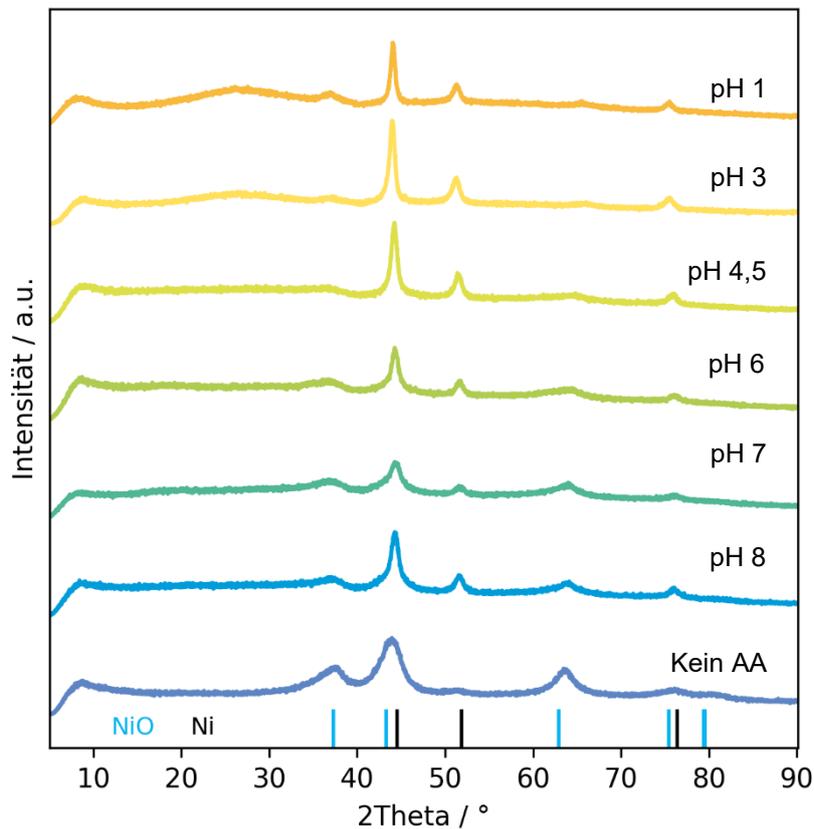


Abbildung 18: XRDs der reduzierten bei verschiedenen pH-Werten ausgetauschten LDHs.

Die BET-Oberflächen der LDHs nach dem Anionenaustausch sowie derer nach anschließender Kalzinierung und Reduktion sind in Abbildung 19 zusammengefasst. Die gestrichelten Linien zeigen dabei den Wert des LDHs ohne Anionenaustausch an. Dabei fällt zunächst auf, dass bei den LDHs zwischen pH 4,5 und 8 alle in dem Bereich von ca. $145\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ liegen. Wird der pH-Wert noch weiter

verringert, sinkt die Oberfläche schnell bis auf $55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bei pH 1 ab. Dies ist vermutlich auf die geringere Kristallinität der LDHs bei kleinen pH-Werten zurückzuführen (s. Abbildung 15).

Bei den reduzierten LDHs (orange) ist bei allen pH-Werten eine höhere BET-Oberfläche nach der Reduktion zu beobachten. Ansonsten ist hier der gleiche Verlauf wie vor der Reduktion zu beobachten.

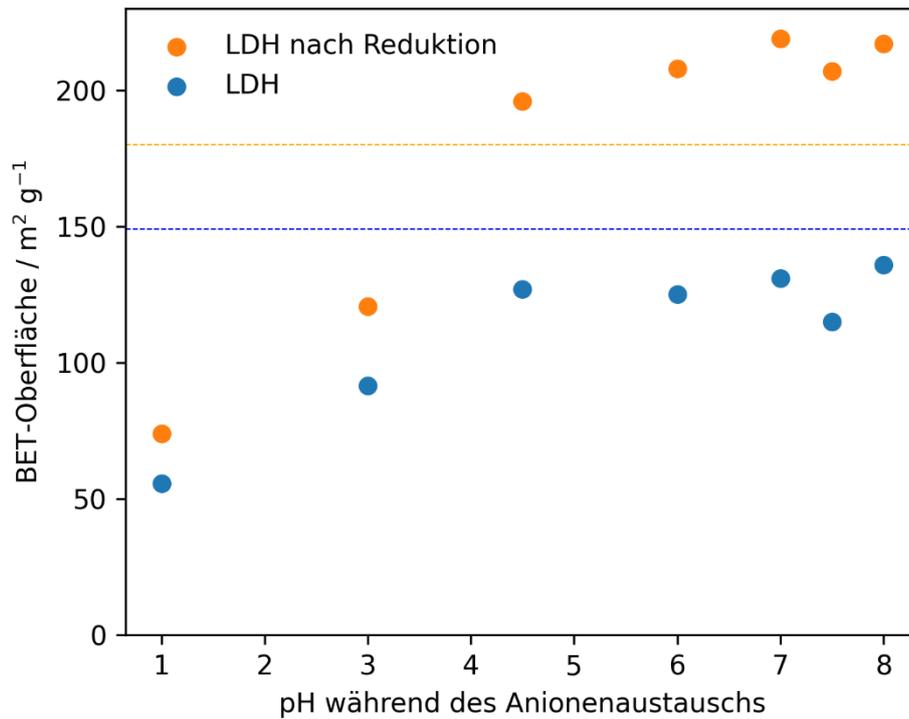


Abbildung 19: BET-Oberflächen der LDHs nach dem Anionenaustausch bei verschiedenen pH-Werten. Blau: LDHs nach dem Anionenaustausch. Orange: LDHs nach dem Anionenaustausch nach Kalzinierung und Reduktion. Gepunktete Linie entspricht Wert für nicht ausgetauschten LDH.

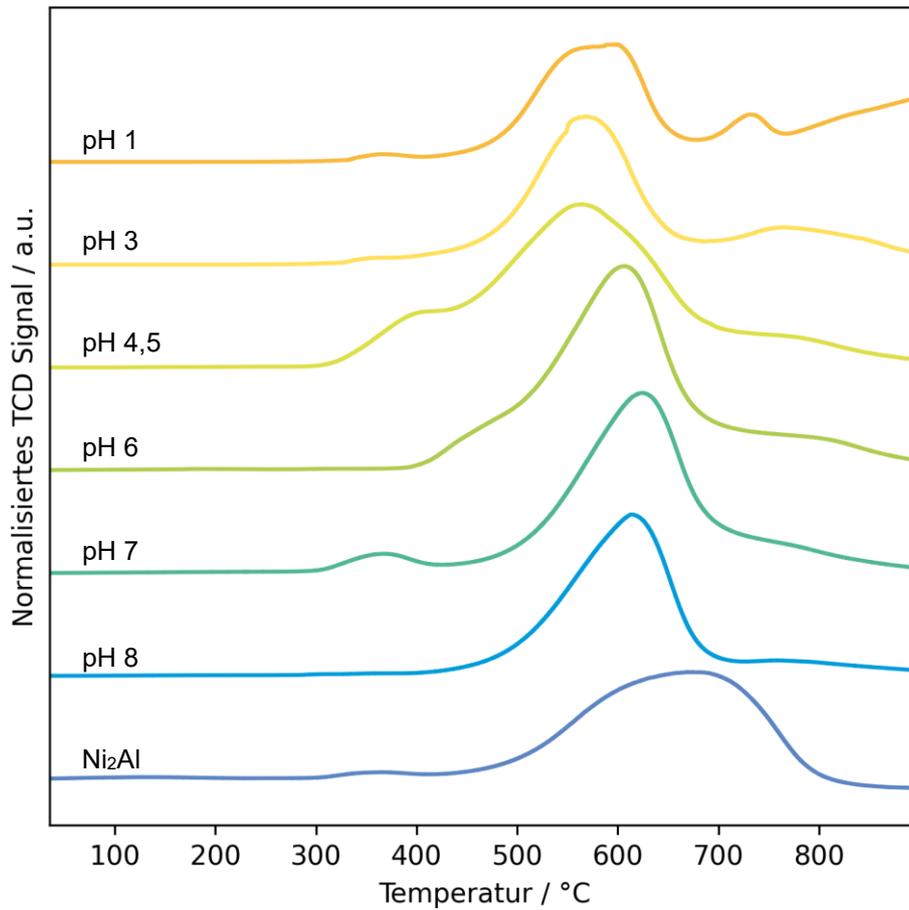


Abbildung 20: TPR Kurven des nicht ausgetauschten LDHs sowie der LDHs nach dem Austausch bei dem jeweiligen pH. Die Kurven haben einen vertikalen Offset, um die Übersichtlichkeit zu verbessern.

Die TPR-Profile der kalzinierten Katalysatoren sind in Abbildung 20 dargestellt. Wie in der Literatur beschrieben, findet die Reduktion von NiO zwischen 300 °C und 800 °C statt.^[145,146] Wobei eine Reduktion im Bereich von 300-500 °C Bulk-NiO zugeordnet werden kann, das durch schwächere Metal-Support-Interaction (MSI) leichter reduziert wird.^[145,146] Peaks bei Temperaturen größer 600 °C können zu kleineren NiO-Partikeln zugeordnet werden. Dadurch erfahren sie eine stärkere MSI, was die Reduktionstemperatur erhöht.^[146]

Eine Betrachtung der TPR-Kurven der ausgetauschten LDHs zeigt, dass alle ausgetauschten LDHs schon bei Temperaturen von ca. 450 °C-650 °C reduziert werden, während der nicht ausgetauschte LDH erst bei Temperaturen von 500-750 °C reduziert wird. Dies wird deutlich bei der Verschiebung der Maxima, die mit abnehmenden pH-Wert zu niedrigeren Temperaturen wandern. Dies passt mit den Diffraktogrammen der reduzierten LDHs zusammen (s. Abbildung 18). Dort stieg die Kristallinität von Ni, während die Kristallinität von NiO abnahm, mit sinkendem pH-Wert. Dies könnte auf die geringere Kristallinität der LDHs nach dem Anionenaustausch (s. Abbildung 15) zurückzuführen sein. Dadurch entsteht im kalzinierten Zustand eine schwächere Interaktion von NiO mit dem Träger, was zu einer leichteren Reduktion führen würde.

Bei Ni₂Al-LDH-pH 3 und Ni₂Al-LDH-pH 1 entsteht ein zusätzlicher Peak bei Temperaturen > 750 °C. Dieser Peak ist vermutlich auf die Reduktion von WO_x zurückzuführen, welches bei Temperaturen größer 700 °C reduziert wird.^[147] Dieses wird außerdem bei niedrigeren Temperaturen reduziert, wenn die WO_x-Partikel größer sind.^[147] Da Ni₂Al-LDH-pH 1 den größten WO_x-Anteil aufweist (s. Abbildung 17) sind hier vermutlich auch die WO_x-Partikel am größten. Damit könnte der ausgeprägte Peak bei ca. 730 °C und der anschließende Anstieg zu erklären sein. Der erste Peak entspricht der teilweisen Reduktion von WO₃ → WO_{2,9} und der Anstieg danach könnte der Reduktion von WO_{2,9} → WO₂ entsprechen.^[148]

4.2.2 Hydrogenolyse von Glucose mit Ni₂Al-LDH basiertem Katalysator

Die im vorherigen Kapitel diskutierten Katalysatoren werden in der Hydrogenolyse von Glucose eingesetzt. Der generelle Verlauf der Reaktion für diese Katalysatoren ist in Abbildung 21 für den Katalysator Ni₂Al-LDH-pH 6 dargestellt. Dabei sind auf der linken Seite die Komponenten aus dem Reaktionsgemisch mit den größten Konzentrationen abgebildet, während auf der rechten Seite Komponenten mit geringerer Konzentration dargestellt sind.

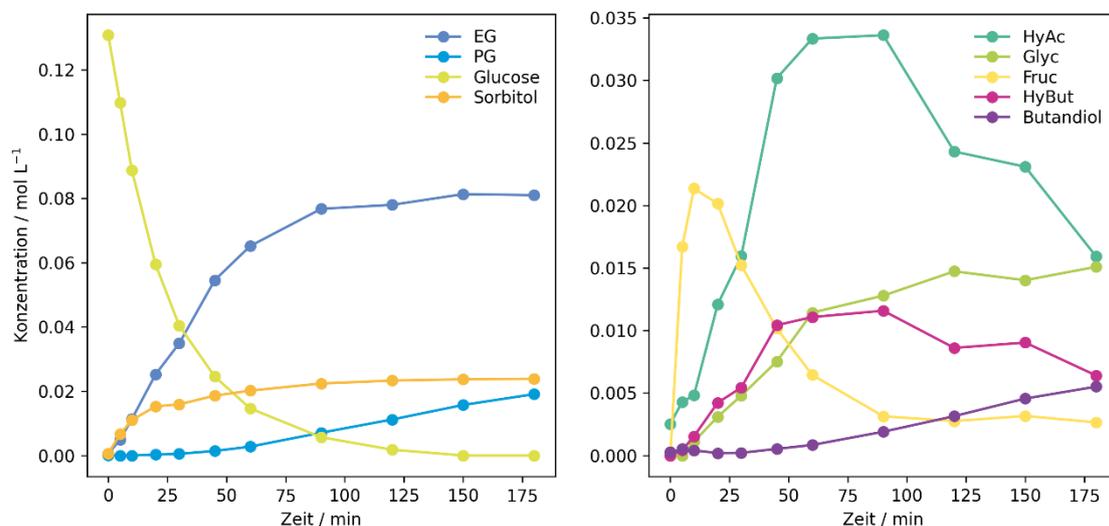


Abbildung 21: Konzentrations-Zeit-Profil für Versuch SKV 155. T = 180 °C, p = 50 bar, t = 180 min, Katalysator Ni₂Al pH 6. EG: Ethylenglycol, PG: 1,2-Propylenglycol, HyAc: Hydroxyaceton, Glyc: Glycerin, Fruc: Fructose, HyBut: 1,2-Hydroxybutanon, Butandiol: 1,2-Butandiol.

Die Konzentration von Glucose nimmt schnell ab und ist nach 100 min fast vollständig umgesetzt. Sie reagiert zum einen direkt zu Sorbitol, welche nach 125 min konstant bleibt und somit nicht weiterreagiert. Ethylenglycol (EG) entsteht hauptsächlich innerhalb der ersten 75 min und bleibt danach ebenfalls konstant, was darauf hindeutet, dass es nicht weiter abreagiert. Propylenglycol (PG) entsteht

erst nach ca. 60 min. Dies passt gut mit der Bildung von Fructose überein, die weiter in Hydroxyaceton (HyAc) reagiert welches langsam zu PG hydriert wird. Das Maximum von HyAc ist nach ca. 50 min erreicht. An diesem Punkt fängt auch PG an zu entstehen, was aufzeigt, dass die Reaktion von HyAc zu PG langsamer ist als die Reaktion von Fructose zu HyAc. Die schnelle Bildung von Glycerin hingegen zeigt, dass die Hydrierung von Dihydroxypropanal schnell ist, da sich Glycerin trotz Folgereaktion direkt bildet (s. Schema 1).

Ein Vergleich der verschiedenen Katalysatoren bei den verschiedenen pH-Werten während des Anionenaustauschs ist in Abbildung 22 dargestellt. Hier sind lediglich die Endausbeuten der Versuche dargestellt, um einen Vergleich zu vereinfachen. Aus den Konzentration-Zeit-Profilen (s. Abbildung 21) ist zu erkennen, dass die Ausbeuten von EG, PG und Sorbitol über einen längeren Zeitraum konstant bleiben. Somit reagieren diese nicht weiter ab. Damit kann der Vergleich der Endausbeuten hier durchgeführt werden.

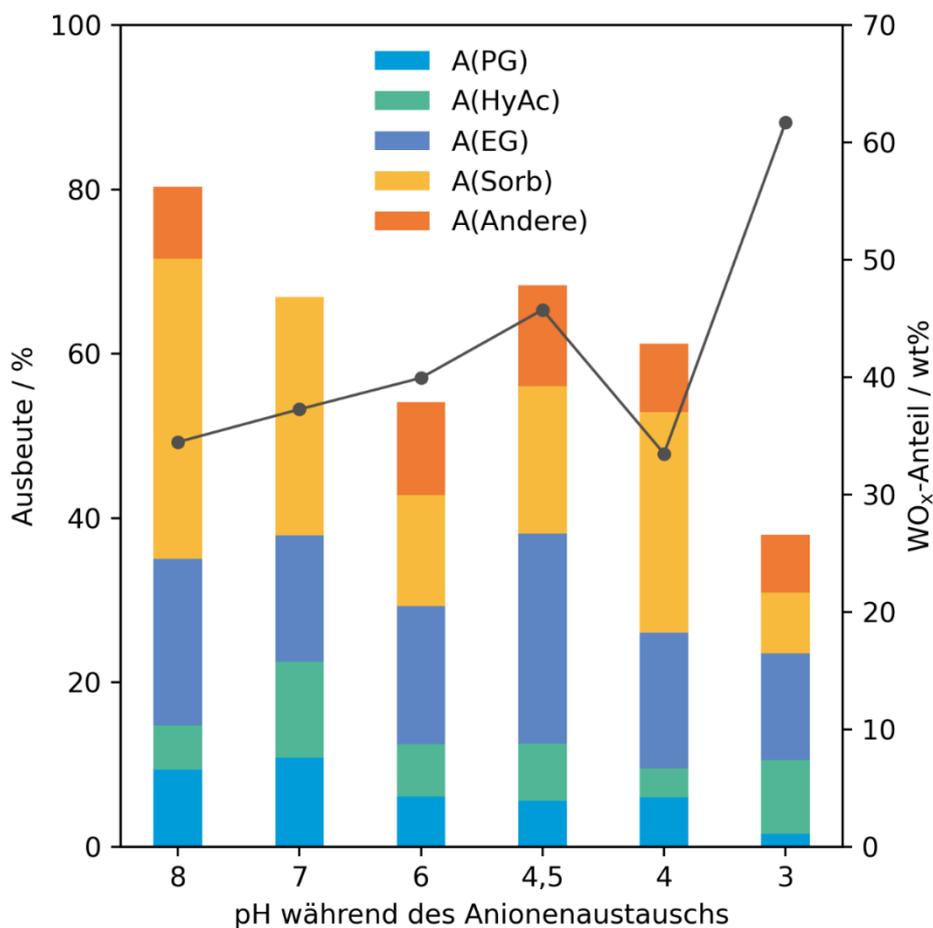


Abbildung 22: Ausbeuten von Propylenglycol (PG), Ethylenglycol (EG) und Sorbitol (Sorb) von Katalysatoren bei verschiedenen pH Werten während des Anionenaustauschs. Zusätzlich ist der entsprechende Wolframanteil im Katalysator gezeigt. Andere: Summe der Ausbeuten von Glycerin, 1,2-Hydroxybutanon, 1,2-Butandiol, 1,2-Hexandiol. Umsatz beträgt bei allen Versuchen 100 %.

Hierbei ist zu erkennen, dass mit abnehmendem pH-Wert während des Anionenaustauschs die Ausbeuten von EG, PG und Sorbitol zunächst abnehmen. Ein Maximum der Glycolausbeute mit ca. 30 % konnte bei einem pH-Wert von 4,5 erreicht werden. Dabei machte die EG-Ausbeute ca. 25 % aus. Sorbitol macht dort noch einen Anteil von ca. 17 % aus. Wird der pH-Wert weiter reduziert und damit der WO_x -Anteil weiter erhöht, sinken die Ausbeuten der Glycole und Sorbitol. Hier nimmt die Kohlenstoffbilanz stark ab, da viele Nebenprodukte entstehen, die nicht quantifiziert werden können. Dabei handelt es sich häufig um Humine, die nicht durch GC- oder HPLC-Messungen quantifiziert werden können. Aufgrund des hohen WO_x -Anteil ist davon auszugehen, dass ein großer Anteil an Huminen entsteht. Daher wurde davon abgesehen Versuche mit größeren Wolframanteilen durchzuführen. Beim Katalysator bei pH 4 ist der Wolframanteil geringer als bei dem pH-Wert 4,5. Dies zeigt auch die potentiellen Abweichungen dieser Katalysatoren bei der Herstellung auf. Bei pH 3 steigt der Wolframanteil wieder an, was den allgemeinen Trend bestätigt. Der richtige Anteil von WO_x im Katalysator ist somit entscheidend, um die Ausbeute von Glykolen zu maximieren. Ist der WO_x -Anteil zu gering, entsteht zuviel Sorbitol, da nicht genug Retro-Aldol aktive Zentren vorhanden sind. Ist der WO_x -Anteil hingegen zu hoch sind zu viele Retro-Aldol aktive Zentren vorhanden und es entstehen vermehrt Nebenprodukte. Daher ist das genaue Einstellen des WO_x -Anteils essentiell für dieses Katalysatorsystem.

In der Literatur konnten Liu *et al.* ^[149] mit Pd- WO_x (2-30wt %)/ Al_2O_3 Katalysatoren Glycolausbeuten von 39,5 % bis zu 61,4 % erzielen. Cao *et al.* ^[79] verwendeten 5 wt% Ni-15 wt% WO_3 /SBA-15 Katalysatoren und erhielten eine Glycolausbeute von 45,1 %, wobei hier der Hauptteil EG ausmachte. Ooms *et al.* ^[150] schafften mit Ni- W_2C /AC Katalysatoren eine EG Ausbeute von 66 %, wobei kein PG entstand. Verglichen mit den Ergebnissen aus der Literatur ist die Glycolausbeute hier mit 30 % generell geringer.

4.2.3 Charakterisierung der Mg- und La-dotierten Katalysatoren

Um die Selektivitäten zu beeinflussen wurde der Ni_2Al -LDH durch die Zugabe von Mg und La modifiziert. Dabei ersetzt Mg^{2+} einen Teil des Ni^{2+} und La^{3+} einen Teil des Al^{3+} in dem LDH, damit die nötige Stöchiometrie für den LDH erhalten bleibt. Mg wurde gewählt, um die hohe Sorbitol-Ausbeute zu reduzieren. Durch das Ersetzen eines Teils des Nickels durch nicht-hydrieraktives Mg, sollte die Sorbitol-Ausbeute sinken. Lanthan wurde zugegeben, um die Anzahl basischer Zentren zu erhöhen und damit die Isomerisierung zu Fructose zu beschleunigen. Damit sollte sich am Ende eine höhere PG-Ausbeute ergeben. Das Ziel ist es, die Modifizierbarkeit des LDH in diesem System zu demonstrieren. Alle LDHs wurden bei einem pH-Wert von 6 ausgetauscht.

Die Mg enthaltenden LDHs $Ni_{2-x}Mg_xAl$ -LDH wurden im Bereich $x = 0,05-0,4$ variiert. Die gemessene Zusammensetzung via XRF sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 10: Zusammensetzung der Ni_{2-x}Mg_xAl-LDHs bestimmt durch XRF, sowie das Verhältnis von Mg zu Ni.

LDH	Ni / at%	Mg / at%	Al / at%	Mg/Ni / at% at% ⁻¹
Ni ₂ Al	39,8	0	24,1	0
Ni _{1,95} Mg _{0,05} Al	42,9	0,94	22,48	0,022
Ni _{1,90} Mg _{0,10} Al	39,8	1,75	23,4	0,044
Ni _{1,80} Mg _{0,20} Al	38,8	3,54	23,1	0,091
Ni _{1,60} Mg _{0,40} Al	36	7,14	22,7	0,198

Der gemessene Mg-Anteil steigt stetig an und das Verhältnis von Mg zu Ni liegt nah an dem Soll-Verhältnis. Mg wurde also im richtigen Verhältnis mit ausgefällt. Um zu überprüfen, ob keine Nebenphasen entstanden sind, wurden XRDs der LDHs angefertigt (s. Abbildung 23 links). In allen Diffraktogrammen sind keine neuen Reflexe zu erkennen. Somit sind keine kristallinen Nebenphasen entstanden und das komplette Magnesium konnte in die LDH-Struktur eingebaut werden.

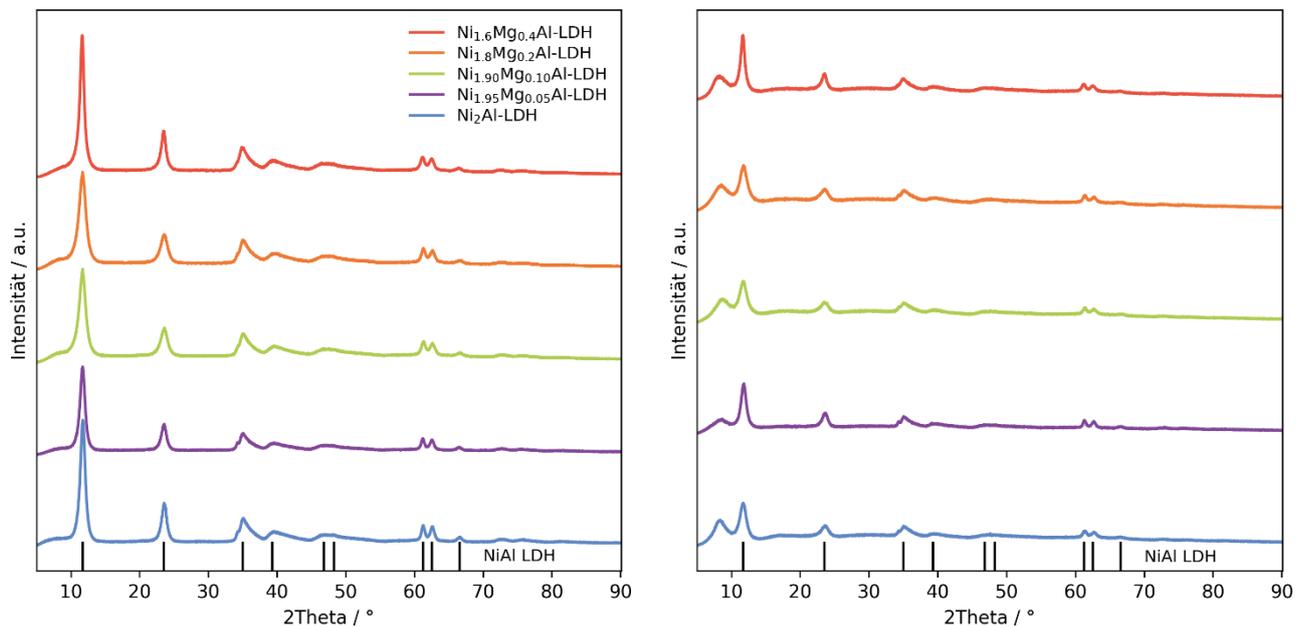


Abbildung 23: Diffraktogramme der Ni_{2-x}Mg_xAl-LDHs, mit verschiedenen Mg-Anteilen. Links die LDHs vor dem Anionenaustausch. Rechts nach dem Anionenaustausch.

Außerdem fällt hier auf, dass die Kristallinität mit steigendem Magnesium-Anteil zunimmt. Die LDH-Struktur kann sich also mit Mg in dem Gitter somit besser ausbilden als nur mit Nickel. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Ionenradius von Mg²⁺ und Al³⁺ bei 0,53 Å^[48] liegen und der Ionenradius von Ni²⁺ bei 0,69 Å^[48] liegt. Wenn die Ionenradien der Kationen in der LDH-Struktur näher

beieinander liegen und generell nicht weit von der Größe eines Mg^{2+} Ions abweichen, können stabilere LDH-Strukturen gebildet werden^[44,151], da die LDH-Struktur auf der von Brucit basiert (s. Kapitel 2.2). Alle Mg-LDHs wurden bei pH 6 ausgetauscht. Die davon erhaltenen Diffraktogramme zeigen den gleichen Trend wie die nicht ausgetauschten LDHs. Auch hier steigt die Kristallinität mit steigendem Mg-Anteil.

Abbildung 24 zeigt die Diffraktogramme der reduzierten $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDH-pH 6-Precursor}$. Die Nomenklatur der Katalysatoren erfolgt nach $\text{Ni}_{2-x}/(\text{Mg}_x,\text{Al},\text{W})\text{O}_z$. In allen Diffraktogrammen sind die Ni und NiO Reflexe zu erkennen. Wobei die Reflexe für Nickel bei den Katalysatoren $\text{Ni}_{1,8}/(\text{Mg}_{0,2},\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ und $\text{Ni}_{1,6}/(\text{Mg}_{0,4},\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ kaum noch vorhanden ist. Dies liegt zum einen daran, dass sich die Reduktionstemperatur zu höheren Temperaturen verschiebt mit höherem Mg-Anteil wie später in TPR-Messungen gezeigt wird (s. Abbildung 25). Zum anderen kann es auch daran liegen, dass der geringere Ni-Anteil, eine feinere Verteilung des Nickels im LDH verursacht, was zu kleineren Ni-Kristalliten führt.

Bei Katalysator $\text{Ni}_{1,95}/(\text{Mg}_{0,05},\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ ist der Verlauf des Diffraktogramms bis ca. 15° unterschiedlich, was vermutlich auf eine Messanomalie zurückzuführen ist, da es sonst nicht auftritt.

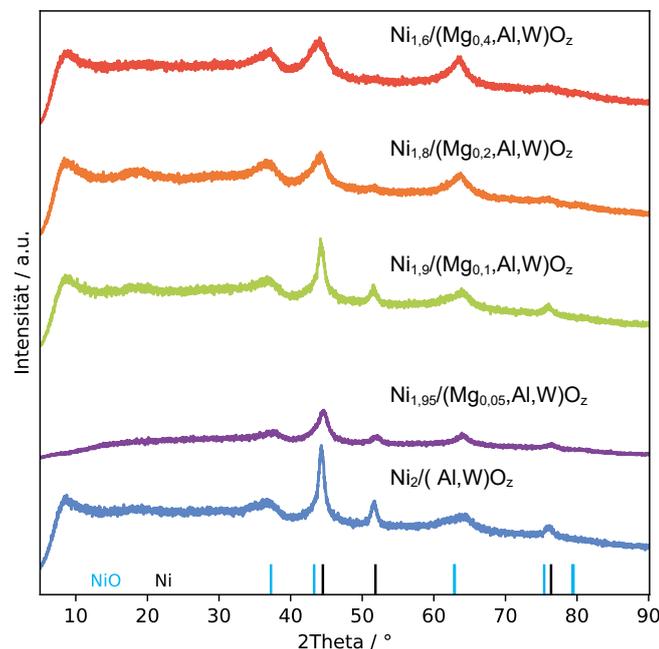


Abbildung 24: Diffraktogramme der reduzierten $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDH}$ s nach dem Anionenaustausch bei pH 6.

Die TPR-Ergebnisse (Abbildung 25) zeigen, dass die Zugabe von Mg die Reduktionstemperatur zu höheren Temperaturen verschiebt. Dies deckt sich mit Beobachtungen aus der Literatur. Su *et al.*^[123] testeten $\text{Ni}_x/(\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_n)$ -LDHs und begründeten die erhöhte Reduktionstemperatur dadurch, die Bildung einer festen Ni-Mg-Al-O Lösung und einer stärkeren Interaktion von NiO mit dem Träger. Die Erhöhung fällt hier nicht so stark aus (maximal 30 °C) verglichen zu der Verschiebung bei Su *et al.* (bis zu 200 °C). Dies könnte an dem enthaltenen WO_x liegen, dass die Bildung einer festen Lösung stören könnte. Außerdem wurden die LDHs mit Säure behandelt, was einen Einfluss auf die Kristallinität hat und somit auch auf die Reduktionstemperatur hat (s. Abbildung 23 rechts).

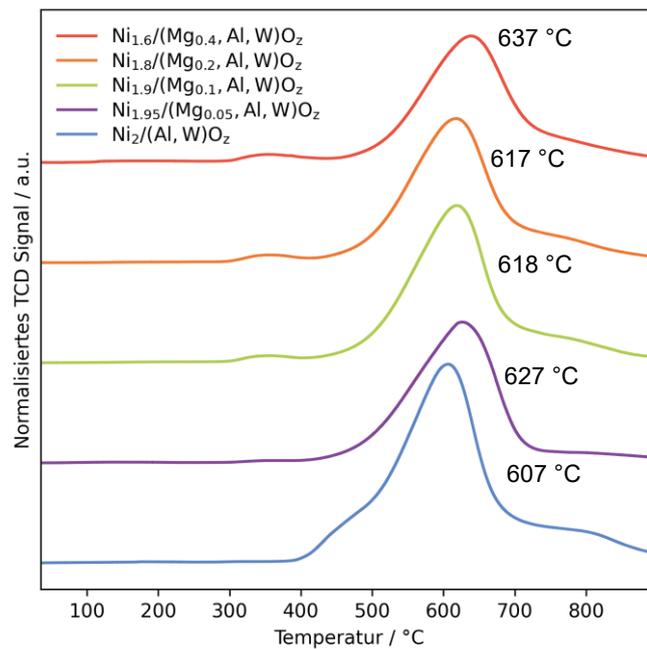


Abbildung 25: TPR Ergebnisse der ausgetauschten Mg-Reihe. Zusätzlich sind die Positionen der Maxima angegeben.

Abbildung 26 zeigt die BET-Oberflächen der $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDHs}$, der $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDHs}$ nach dem Anionenaustausch und der reduzierten Katalysatoren $\text{Ni}_{2-x}/(\text{Mg}_x,\text{Al},\text{W})\text{O}_z$. Hier zeigen sich ähnliche Trends wie bei der Diskussion der pH-Variation des Anionenaustauschs (s. Abbildung 19). Die BET-Oberfläche sinkt nach dem Anionenaustausch und steigt signifikant an nach der Reduktion. Durch Zugabe von Mg in die LDH-Struktur bleibt die BET-Oberfläche vor und nach dem Anionenaustausch konstant bei ca. $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. ca. $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei allen LDHs. Bei den reduzierten Katalysatoren fällt jedoch auf, dass die BET-Oberfläche mit steigendem Mg-Anteil abnimmt.

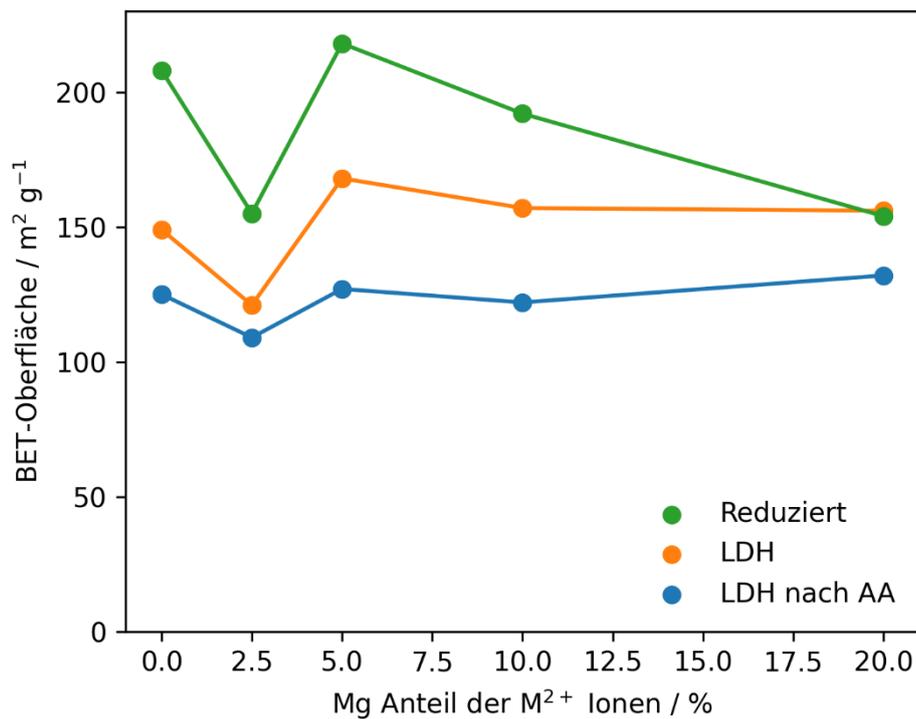


Abbildung 26: Vergleich der BET-Oberflächen der $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDHs}$, $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDHs}$ nach dem Anionenaustausch (AA), und $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDHs}$ nach dem Anionenaustausch reduziert. Alle Anionenaustausche wurden bei pH 6 durchgeführt.

Die Zusammensetzung der La-dotierten LDHs ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 11: Zusammensetzung der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x$ -LDHs bestimmt durch XRF, sowie das Verhältnis von La zu Al.

LDH	Ni / at%	La / at%	Al / at%	La/Al / at% at% ⁻¹
Ni_2Al	39,8	0	24,10	0
$\text{Ni}_2\text{Al}_{0,975}\text{La}_{0,025}$	44,64	0,81	21,82	0,037
$\text{Ni}_2\text{Al}_{0,95}\text{La}_{0,05}$	43,34	1,64	22,00	0,074
$\text{Ni}_2\text{Al}_{0,90}\text{La}_{0,1}$	44,04	2,98	21,18	0,1406
$\text{Ni}_2\text{Al}_{0,75}\text{La}_{0,15}$	45,04	4,61	20,14	0,2288
$\text{Ni}_2\text{Al}_{0,80}\text{La}_{0,2}$	49,71	5,67	17,86	0,3174

Der gemessene La-Anteil nimmt mit steigendem Soll-La-Anteil zu. Der Al-Anteil nimmt entsprechend ab. Ni-Anteil bleibt weitestgehend konstant. Beim La zu Al Verhältnis fällt auf, dass dieses immer ca. 50 % über dem Sollverhältnis liegt. Da sich der Fehler durch alle Katalysatoren zieht, ist dies vermutlich auf einen systematischen Fehler des XRFs oder in Auswertemethode zurückzuführen.

Um zu überprüfen, ob La in die LDH-Struktur eingebaut wurde, wurden XRD-Messungen der hergestellten LDHs angefertigt (s. Abbildung 27). Da der Ionenradius von La^{3+} größer ist als der von Al^{3+} , kann die Bildung der LDH-Struktur beeinträchtigt werden oder La^{3+} wird nicht in die LDH-Struktur eingebaut.

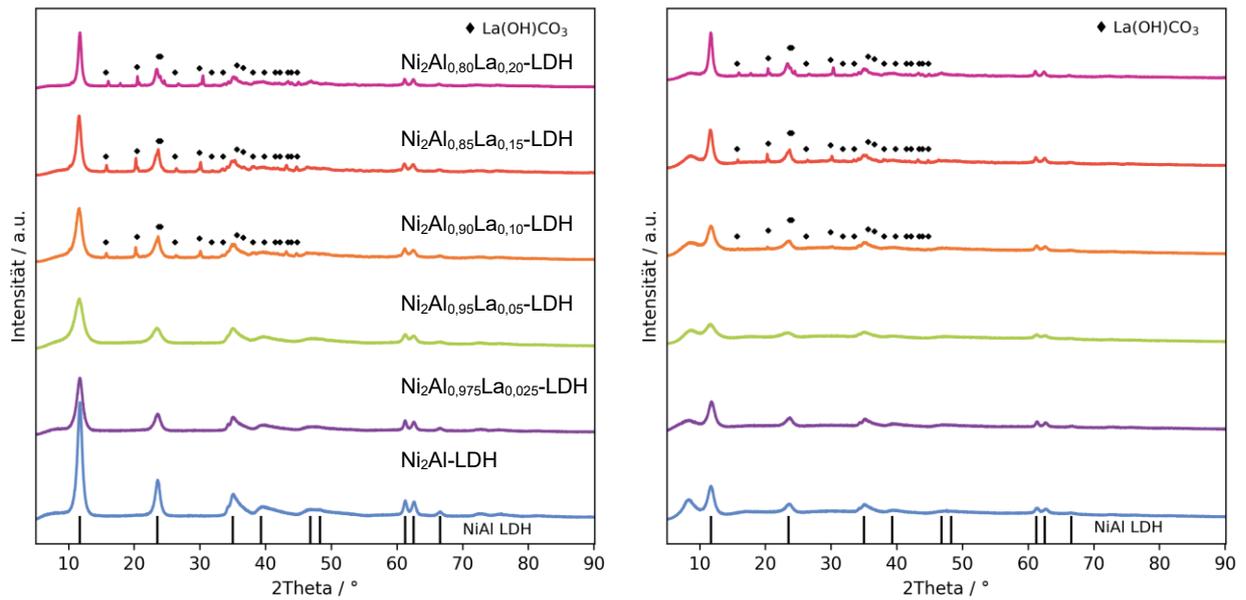


Abbildung 27: Links: Diffraktogramme der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{-LDHs}$. Rechts: Diffraktogramme der ausgetauschten $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{-LDHs}$. In schwarz Referenzreflexe eines NiAl-LDHs (PDF: 00-056-0953). Rauten: Referenzreflexe von La(OH)CO_3 JCPDS 49-0981.

Beim Betrachten der Diffraktogramme der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{-LDHs}$ (links), ist zu erkennen, dass sich bis zum $\text{Ni}_2\text{Al}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{-LDH}$ die LDH-Struktur noch ausbilden kann, ohne dass andere kristalline Phasen auftreten. Wird der La-Anteil weiter erhöht, bilden sich neben dem LDH weitere Phasen. Diese neue Phase passt gut mit den Reflexen von La(OH)CO_3 überein. Dies deutet darauf hin, dass bis zu einem La-Anteil von $x = 0,05$ noch La in den LDH eingebaut werden kann. Wird der Anteil jedoch weiter erhöht, so bildet sich neben dem LDH zusätzlich die Nebenphase La(OH)CO_3 . Auch nach dem Anionenaustausch (rechts) bleibt die La(OH)CO_3 -Phase weiterhin vorhanden und die Intensitäten der Reflexe reduzieren sich, wie oben auch schon beschrieben.

Bei den Diffraktogrammen der reduzierten ausgetauschten LDHs $\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x}\text{W})\text{O}_z$ (Abbildung 28), sind bei den LDHs mit einem La-Anteil von $x < 0,15$, nur Ni- und NiO-Reflexe zu beobachten. Wird der La-Anteil weiter erhöht, treten neue Reflexe auf, die hexagonalem La_2O_3 zugeordnet werden können. Dies passt mit den Diffraktogrammen der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{-LDHs}$ zusammen, bei denen $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ Reflexe gemessen wurden. Durch die Kalzinierung, hat sich diese Spezies in La_2O_3 umgewandelt.

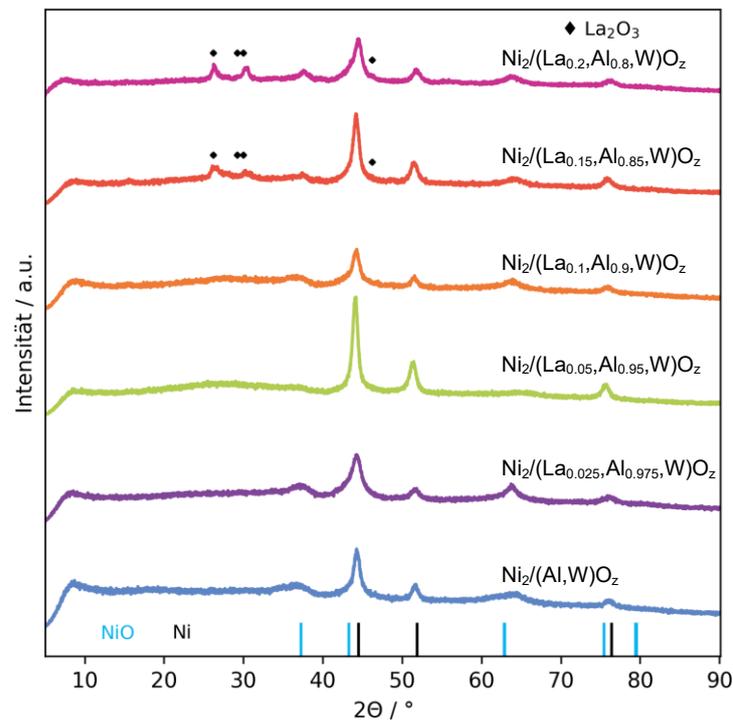


Abbildung 28: Diffraktogramme der reduzierten $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{-LDHs}$. Referenzreflexe Ni PDF 00-004-0850, NiO PDF 00-044-1159.

Das Reduktionsverhalten der $\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x}\text{W})\text{O}_z$ -Katalysatoren wurde mittels TPR-Messungen untersucht und ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

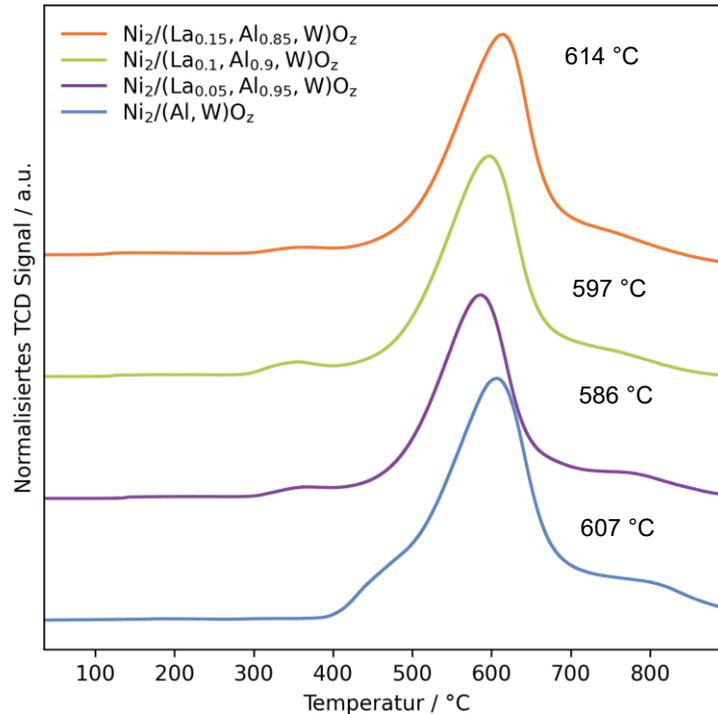


Abbildung 29: TPR Ergebnisse der $\text{Ni}_2/(\text{La}_x, \text{Al}_{1-x}, \text{W})\text{O}_z$ -Katalysatoren, alle LDHs wurden bei pH 6 ausgetauscht.

Die Maxima der Kurven liegen alle im Bereich von 600 °C. Die Form der Kurven ähnelt sich bei allen La-Anteilen. Demnach hat das Einfügen von Lanthan in die LDH-Struktur keinen Einfluss auf die Reduzierbarkeit des Nickels. Dies könnte auch bedeuten, dass die Nickelspezies und ihre Aktivität unabhängig von dem La-Anteil sind.

In Abbildung 30 sind die BET-Oberflächen der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x$ -LDHs, der anionenausgetauschten LDHs sowie die reduzierten LDHs dargestellt. Mit Ausnahme des $\text{Ni}_2\text{Al}_{0,95}\text{La}_{0,05}$ -LDH zeigen die LDHs, die ausgetauschten LDHs und reduzierten LDHs eine Abnahme der BET-Oberfläche mit steigendem La-Anteil. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass Lanthan sich bei höheren La-Anteilen nicht mehr in die LDH-Struktur einbaut wird (Abbildung 27) und sich zusätzliche Lanthanoxidphasen mit geringerer BET-Oberfläche bilden. Grundsätzlich bleiben jedoch die reduzierten Katalysatoren mit Oberflächen $> 160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ höher als die Mg-LDHs.

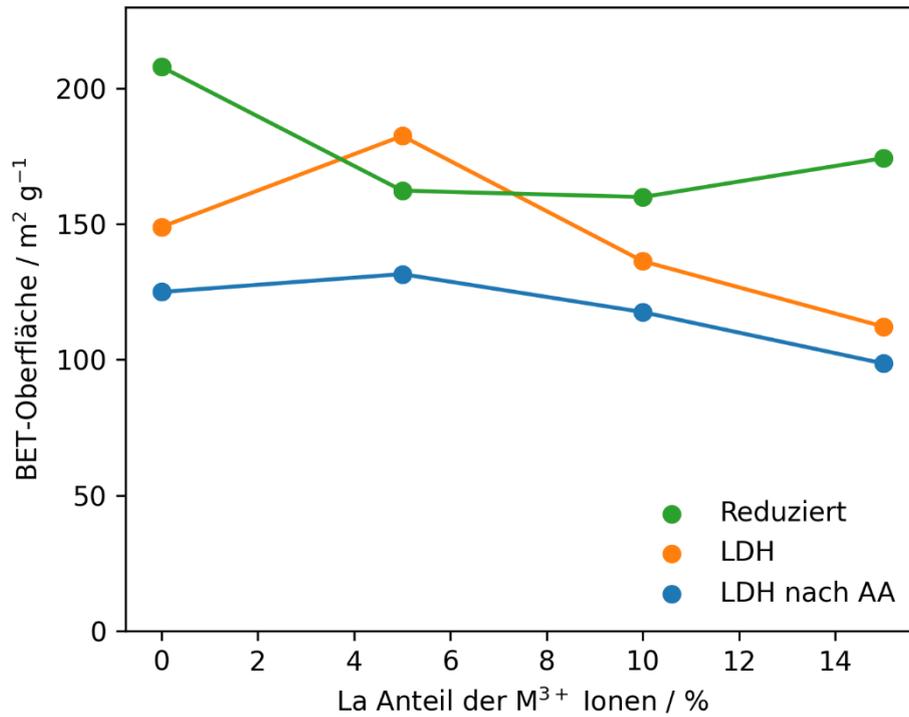


Abbildung 30: Vergleich der BET-Oberflächen der Ni₂Al_{1-x}La_x-LDHs, Ni₂Al_{1-x}La_x-LDHs nach dem Anionenaustausch (AA), und Ni₂Al_{1-x}La_x LDHs nach dem Anionenaustausch reduziert. Alle Anionenaustausche wurden bei pH 6 durchgeführt.

Zusätzlich wurden die aciden und basischen Zentren der $\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x}\text{W})\text{O}_z$ -Katalysatoren untersucht. Die zugehörigen Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst:

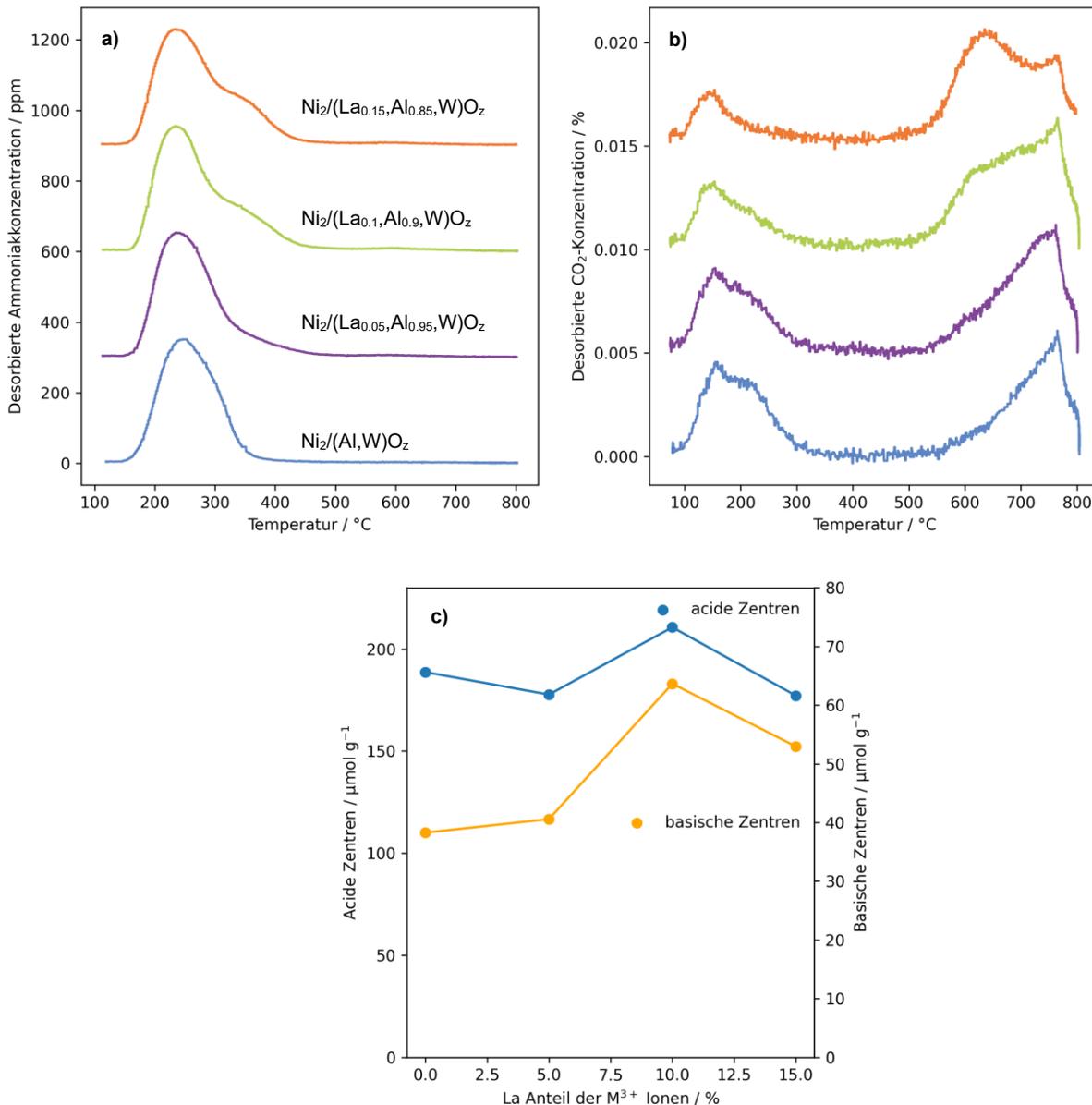


Abbildung 31: a: NH_3 -TPDs der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_x$ -Katalysatoren. Die Kurven sind jeweils um 300 ppm vertikal verschoben für eine bessere Übersicht. b: CO_2 -TPDs der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_x$ -Katalysatoren. Die Kurven sind jeweils um 0,005 % vertikal verschoben für eine bessere Übersicht. c: Anzahl der gemessenen aciden (blau) und Anzahl der gemessenen basischen (gelb) Zentren für die jeweiligen der $\text{Ni}_2\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_x$ -Katalysatoren.

Die NH_3 -TPDs (oben links) zeigen für $\text{Ni}_2/(\text{Al,W})\text{O}_z$ und $\text{Ni}_2/(\text{La}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{W})\text{O}_z$ einen ähnlichen Verlauf mit einem Peak bei ca. 250 °C. Auch die Anzahl der aciden Zentren liegt mit ca. $180 \mu\text{mol g}^{-1}$ im gleichen Bereich. Wird der La-Anteil weiter erhöht, bildet sich bei den NH_3 -TPDs eine Schulter bei ca. 350 °C aus. Die Anzahl der aciden Zentren steigt dabei beim Katalysator $\text{Ni}_2/(\text{La}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{W})\text{O}_z$ auf den höchsten Wert mit $210 \mu\text{mol g}^{-1}$ und fällt danach wieder ab auf ca. $180 \mu\text{mol g}^{-1}$. Die sich ausbildende Schulter könnte

auf die Bildung von La_2O_3 zurückzuführen sein, welches auch in den XRDs bei höheren La-Anteilen (s. Abbildung 28) beobachtet wurde. Da La_2O_3 basische Zentren aufweist,^[152,153] kann dies nicht die Erklärung für die neuen aciden Zentren sein. Eine andere Erklärung könnte die Änderung der Oxidationsstufe des Wolframs im Wolframoxid sein. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, bestimmt das Verhältnis von $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ die Säurestärke in einem Wolframoxid.^[11,78] Daher können die neuen Peaks möglicherweise durch einen höheren Anteil an W^{5+} erklärt werden.

Die CO_2 -TPDs (oben rechts) zeigen bei allen Katalysatoren zwei Hauptpeaks, bei ca. 200 °C und bei ca. 700 °C, die schwachen und starken basischen Zentren entsprechen. Die schwachen basischen Zentren bis ca. 120 °C können Oberflächen-OH-Gruppen zugeordnet werden^[154]. Die Desorptionspeaks bei ca. 200 °C können Oberflächen- O^{2-} -Spezies zugeordnet werden^{[155] [156]}. Die Größe der schwachen Peaks nimmt mit steigendem La-Anteil ab und es bilden sich keine neuen Peaks. Dies spricht dafür, dass diese basischen Zentren nicht durch La_2O_3 verursacht werden. Bei den starken basischen Zentren entsteht ein neuer Peak bei ca. 620 °C, der mit steigendem La-Anteil auch zunimmt. Die Peaks im Bereich größer 500 °C können aber auch durch Bulk-Lanthancarboxat entstehen^[157], da die Proben vorher nur bis 500 °C ausgeheizt wurden, kann dies nicht ausgeschlossen werden. Zhang *et al.*^[158] konnten jedoch auch zeigen, dass La_2O_3 Desorptionspeaks bei der CO_2 -TPD im Bereich von 450 °C-600 °C aufweisen kann. Bei $\text{Ni}_2/(\text{La}_{0.15},\text{Al}_{0.85},\text{W})\text{O}_z$ ist dieser ausgeprägt zu erkennen. Die Zugabe von Lanthan in den LDH kann somit die Anzahl der starken basischen Zentren im Katalysator erhöhen.

4.2.4 Hydrogenolyse von Glucose mit Mg- und La-dotierten Katalysatoren

Die zuvor diskutierten $\text{Ni}_{2-x}/(\text{Mg}_x,\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ - und $\text{Ni}_2/(\text{La}_x,\text{Al}_{1-x},\text{W})\text{O}_z$ -Katalysatoren sollen hier in der Reaktion der Hydrogenolyse von Glucose verglichen werden. Zunächst werden die Reaktionsverläufe mit den unterschiedlichen Mg- und La-Anteilen verglichen. In Abbildung 32 sind die Konzentrationsverläufe der verschiedenen Komponenten der $\text{Ni}_{2-x}/(\text{Mg}_x,\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ -Katalysatoren dargestellt. Dabei stellt der jeweils dunkelste Farbton den Reaktionsverlauf von Katalysator $\text{Ni}_2/(\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ dar und mit heller werdendem Farbton nimmt der Mg-Anteil zu.

Beim Verlauf der Glucose sind keine großen Unterschiede bei den unterschiedlichen Mg-Anteilen zu beobachten. Lediglich beim Katalysator $\text{Ni}_{1.6}(\text{Mg}_{0.4},\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ ist die Abnahme der Glucose etwas geringer. Der Ethylenglycol(EG)-Anteil sowie die Sorbitol-Ausbeute nehmen kontinuierlich ab. Der Fructose-Verlauf bleibt konstant bis zum $\text{Ni}_{1.6}(\text{Mg}_{0.4},\text{Al},\text{W})\text{O}_z$ -Katalysator. Hier nimmt die maximale Fructosekonzentration um ca. 0,05 M ab. Bei diesem Katalysator fällt auch auf, dass fast kein HyAc entsteht und deswegen auch geringe Mengen PG. Da hier auch der EG-Anteil am kleinsten ist, scheint ein höherer Mg-Anteil im Katalysator zu einer geringeren Retro-Aldol-Aktivität (RA-Aktivität) zu führen, da alle Folgeprodukte der RA-Reaktion hier sehr gering sind. Dies könnte darauf zurückzuführen sein,

dass durch den höheren Mg-Anteil mehr MgO auf der Katalysatoroberfläche vorhanden ist, welches die die RA-Reaktion nicht katalysiert.

Die Ausbeuten der Folgeprodukte von Fructose (HyAc, PG, Glyc) nehmen kontinuierlich ab, was auch durch die verringerte RA-Aktivität erklärt werden kann. Auch der Anteil von Butandiol nimmt kontinuierlich ab. HyBut erreicht höhere Konzentrationen, was sich durch die geringere Hydrieraktivität durch den geringeren Ni-Anteil erklären lässt.

Für einen besseren Vergleich der Katalysatoren sind die Endausbeuten in Abbildung 34 dargestellt. Da HyAc noch nicht komplett abreagiert ist, bei Abbruch der Reaktion, wurde beim Vergleich der Endausbeuten HyAc noch als Zusatz geplottet, da dieses potentiell noch zu PG wird, wenn die Reaktionszeit noch weiter erhöht wird.

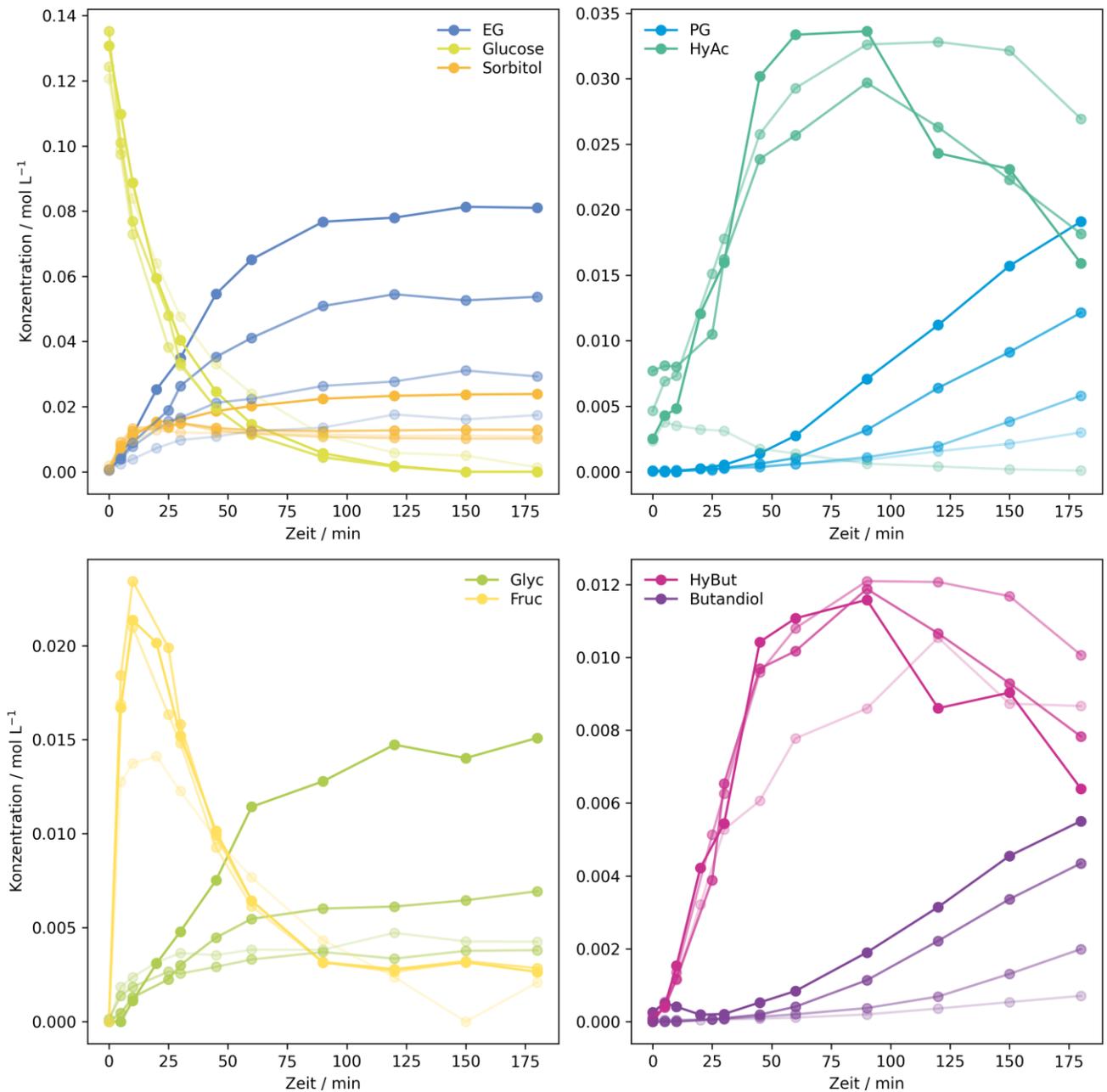


Abbildung 32: Verlauf von den verschiedenen Komponenten für die Versuchsreihe $Ni_{2-x}(Mg_x,Al,W)O_z$. Dunkelste Punkte entsprechen $Ni_2(Al,W)O_z$ mit heller werdende Punkte nimmt Mg-Anteil zu. $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50\text{ bar }H_2$.

Die Verläufe der Konzentration bei den Versuchen mit den $Ni_2/(La_x,Al_{1-x},W)O_z$ -Katalysatoren sind in Abbildung 33 dargestellt.

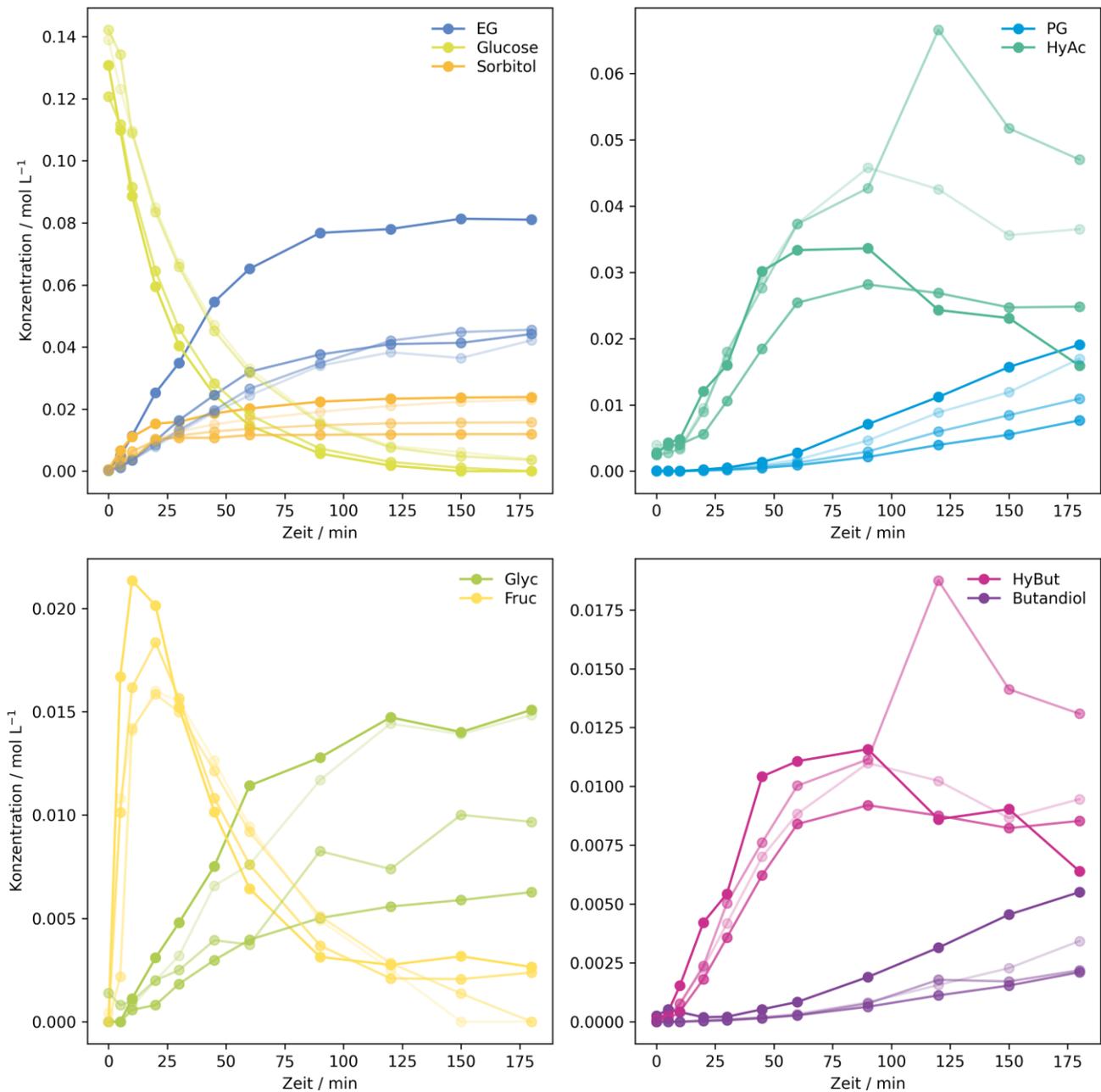


Abbildung 33: Verlauf von den verschiedenen Komponenten für die Versuchsreihe $\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x}\text{W})\text{O}_z$. Dunkelste Punkte entsprechen $\text{Ni}_2/(\text{Al,W})\text{O}_z$ mit heller werdenden Punkten nimmt La-Anteil zu. $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50\text{ bar H}_2$.

Hier gilt die gleiche Farbkodierung wie für die Mg-Reihe. Der La-Anteil nimmt mit heller werdendem Farbton zu. Beim Verlauf der Glucose fällt auf, dass diese mit steigendem La-Anteil etwas langsamer abnimmt. EG nimmt stark ab, bleibt dann aber unabhängig vom La-Anteil konstant. PG nimmt zunächst stark ab, steigt dann aber mit zunehmendem La-Anteil an. Hier ist auch auffällig, dass der HyAc-Anteil generell höher ist, bei den La-haltigen Katalysatoren verglichen zu $\text{Ni}_2/(\text{Al,W})\text{O}_z$. Die Fructosekonzentration nimmt mit höheren La-Anteilen langsamer ab, und die maximale Fructosekonzentration mit höherem La-Anteil etwas abnimmt. Dies verursacht höhere Ausbeuten bei

den Folgeprodukten der Fructose (PG, HyAc, Glyc). Dies spricht dafür, dass die Isomerisierungsreaktion von Glucose von Fructose beschleunigt wird, was auf das eingebaute Lanthanoxid zurückgeführt werden kann. HyBut zeigt bis auf einen Versuch auf einen ähnlichen Verlauf. Die Butandiol-Ausbeute hingegen nimmt ab und erhöht sich kaum mit ansteigendem La-Anteil. Somit scheint das Lanthanoxid keinen Einfluss auf die Aktivität auf die RA-Reaktion zu haben und katalysiert damit hauptsächlich die Isomerisierung von Glucose zu Fructose.

Um einen besseren Überblick über die verschiedenen Ausbeuten zueinander zu erhalten, sind die Endausbeuten in Abbildung 34 mit den Endausbeuten der $Ni_{2-x}/(Mg_x,Al,W)O_z$ -Katalysatoren zusammengefasst.

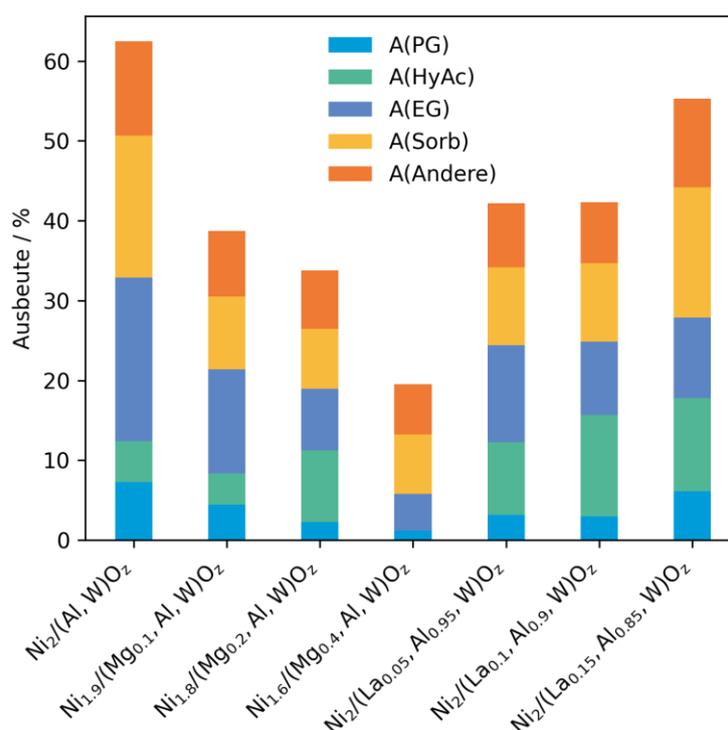


Abbildung 34: Endausbeuten für die Hydrogenolyse von Glucose ausgewählter Komponenten der verschiedenen $Ni_{2-x}/(Mg_x,Al,W)O_z$ - und $Ni_2/(La_x,Al_{1-x},W)O_z$ -Katalysatoren. $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50\text{ bar H}_2$, $t = 3\text{ h}$, Umsatz = 100 %. Andere: Summe der Ausbeuten von Glycerin, 1,2-Hydroxybutanon, 1,2-Butandiol, 1,2-Hexandiol.

Bei der Reihe der $Ni_{2-x}/(Mg_x,Al,W)O_z$ -Katalysatoren fällt auf, dass grundsätzlich alle Ausbeuten stark abnehmen, bis beim Katalysator $Ni_{1.6}/(Mg_{0.4},Al,W)O_z$ Sorbitol mit einer Ausbeute von ca. 8 % das Hauptprodukt ist. Interessant ist jedoch, dass sich der Sorbitol-Anteil von $Ni_2/(Al,W)O_z$ auf $Ni_{1.9}/(Mg_{0.1},Al,W)O_z$ halbiert. Während sich die EG- und PG-Ausbeuten anteilig weniger reduzieren. Dies zeigt, dass die Hydrieraktivität durch die gezielte Modifikation des LDHs reduziert werden konnte. Durch einen geringeren Mg-Anteil könnte hier möglicherweise der Anteil von Sorbitol verringert werden, und der Anteil der Glycole nur geringfügig reduziert werden.

In der $\text{Ni}_2/(\text{La}_x, \text{Al}_{1-x}, \text{W})\text{O}_z$ -Reihe nehmen die Fructose-Folgeprodukte PG und HyAc mit steigendem La-Anteil zu. Während die EG-Ausbeute abnimmt. Dies könnte durch die höhere Anzahl an basischen Zentren durch La_2O_3 erklärt werden, welche die Isomerisierung zu Fructose katalysieren sollen.^[82] Mit mehr Fructose, können dann auch mehr Fructose-Folgeprodukte gebildet werden. Dies stimmt auch mit den abnehmenden EG-Ausbeuten überein.

Mit diesen Versuchsreihen konnte zwar die Glycolausbeute nicht weiter gesteigert werden, jedoch konnte aufgezeigt werden, dass durch den Einbau weiterer Komponenten die Selektivitäten beeinflusst werden können. Dies zeigt, dass LDH-basierte Katalysatoren aufgrund ihrer guten Anpassungsfähigkeit in komplexen Reaktionsnetzwerken eingesetzt werden können.

4.3 Herstellung von Ni₄W über die LDH-Route

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von LDHs ist der Einsatz als Precursor für die Herstellung von intermetallischen Verbindungen. Dafür muss in dem Precursor eine homogene Verteilung sowie ein exaktes Verhältnis der enthaltenen Komponenten vorliegen. Eigenschaften die LDHs in sich vereinen. Wie in Kapitel 2.2 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** diskutiert, können in LDHs nur zwei- und dreiwertige Kationen in die Schichtstruktur eingebaut werden. Durch die entwickelte Methode zum kontrollierten Einbau von Wolfram in den LDH, bietet es sich damit an, auch Wolfram in einen LDH einzubauen und Wolfram-basierte intermetallische Verbindungen über LDHs herzustellen. Ein Verfahren, welches bisher noch nicht eingesetzt wurde zur Herstellung von Wolfram-basierten intermetallischen Verbindungen.

Eine intermetallische Verbindung von Ni und W ist Ni₄W^[159], die schon in verschiedenen Arbeiten^[160a,160b,77,160c,161] im Zusammenhang mit der Hydrogenolyse von Glucose/Cellulose als Nebenphase aufgetreten ist. Daher soll diese hier gezielt hergestellt werden und auf ihre katalytische Aktivität in dieser Reaktion getestet werden.

Da für die Herstellung von intermetallischen Verbindungen das Verhältnis der beiden Metalle zueinander von entscheidender Bedeutung ist, wurde zunächst versucht, das Ni/W-Verhältnis über den pH-Wert während des Anionenaustauschs zu steuern (s. Abbildung 35). Dazu wurde mit einem Ni₂Al-LDH ein Anionenaustausch bei drei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Mit diesen Werten wurde eine lineare Regression durchgeführt und berechnet, welcher pH-Wert erforderlich ist, um ein Ni/W-Verhältnis von vier zu erreichen. Der berechnete pH-Wert ist 5,25 (schwarz), und dass daraus resultierende Ni/W-Verhältnis beträgt 4,01. Eine genaue Kontrolle des Ni/W-Verhältnisses ist somit durch die Kontrolle des pH-Wertes während des Anionenaustauschs möglich.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass das Ni/W-Verhältnis zwischen verschiedenen Chargen von Ni₂Al-LDHs nach dem Anionenaustausch bei gleichem pH-Wert variieren kann. Deswegen ist bei dem Katalysator bei pH 4,2 das Ni/W-Verhältnis etwas höher als bei pH 4,5 (s. Abbildung 38), was durch den höheren pH-Wert eigentlich weiter sinken sollte, da sich der Wolframanteil erhöht. Gewisse Schwankungen in der Synthese der LDHs sind jedoch vorhanden. Daher muss für die Herstellung der Ni₄W-Katalysatoren die Kalibriergrade Ni/W-Verhältnis zu pH für jede LDH-Charge erneut durchgeführt werden.

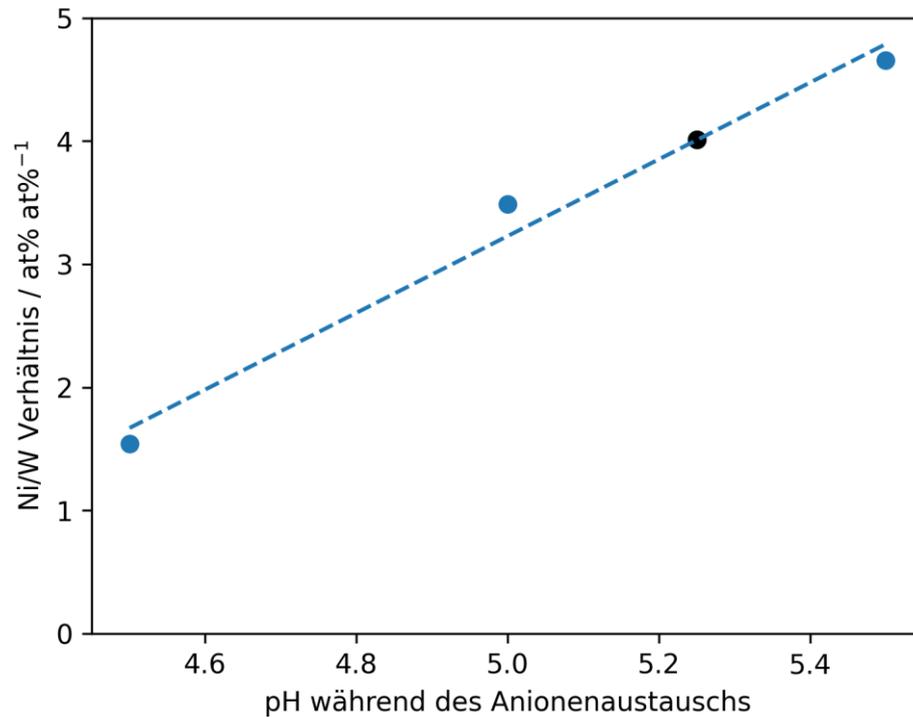


Abbildung 35: Abhängigkeit des Ni/W-Verhältnisses der Ni₂Al-LDHs von dem pH-Wert während des Anionenaustauschs. Lineare Regression mit blauen Punkten durchgeführt. Schwarzer Punkt zeigt nötigen pH-Wert an, um einen Ni/W-Verhältnis von 4 zu erreichen, sowie das gemessene Ni/W-Verhältnis bei diesem pH-Wert.

Der erhaltene LDH mit einem Ni/W-Verhältnis von 4 wurde kalziniert und bei 800 °C reduziert. Um die Reflexe von Ni₄W besser erkennen zu können und um sicherzustellen, dass tatsächlich Ni₄W gebildet wurde, wurde der Katalysator anschließend über 60 h in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert. Die resultierenden Diffraktogramme sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

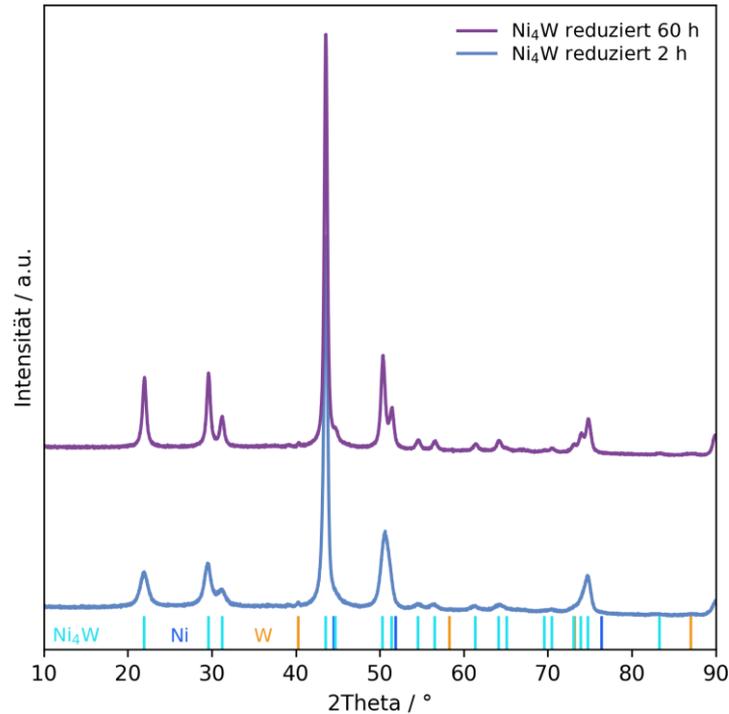


Abbildung 36: Diffraktogramme des über 2 h reduzierten Ni₄W-Katalysators und des über 60 h reduzierten Ni₄W-Katalysators. Zusätzlich Position von Referenzreflexen eingezeichnet. Ni₄W: PDF 04-003-5612, Ni: PDF 00-004-0850, W-metallisch: PDF 04-001-0110.

Beim Katalysator Ni₄W (2h reduziert) sind keine W-Reflexe zu erkennen und es können die Reflexe von Ni₄W identifiziert werden. Insbesondere die Reflexe im Bereich 20-30°, die weit abgelegen sind von anderen Reflexen von Ni und W, sind ausgeprägt. Die Referenzreflexe von Ni liegen in einem ähnlichen Bereich wie Ni₄W, weshalb hier nicht eindeutig gezeigt werden kann, dass neben Ni₄W auch noch Ni vorliegt. Durch das anschließende Tempern über 60 h bei 800 °C bilden sich größere Kristallite mit höherer Kristallinität aus, was an den größeren und schärferen Reflexen zu erkennen ist. Auch hier ist kein metallisches W zu erkennen. Außerdem sind auch in den Bereichen, wo Ni- und Ni₄W-Reflexe nahe beieinander liegen (45°, 53° und 76°), die Reflexe von Ni₄W intensiver geworden und können alle voneinander getrennt beobachtet werden. Hier kann weiterhin kein Ni-Reflex beobachtet werden. Außerdem kann auch nach 60 h Reduktion keine Aluminiumspezies beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass sich eine stabile amorphe Aluminiumoxidphase bildet. Somit lässt sich sagen, dass sich hier eine reine Ni₄W-Phase auf einem amorphen Aluminiumoxid-Träger über die LDH-Route hergestellt werden konnte.

Zur Analyse der Partikelgröße wurde von dem Ni₄W-Katalysator TEM-Messungen durchgeführt (Abbildung 37).

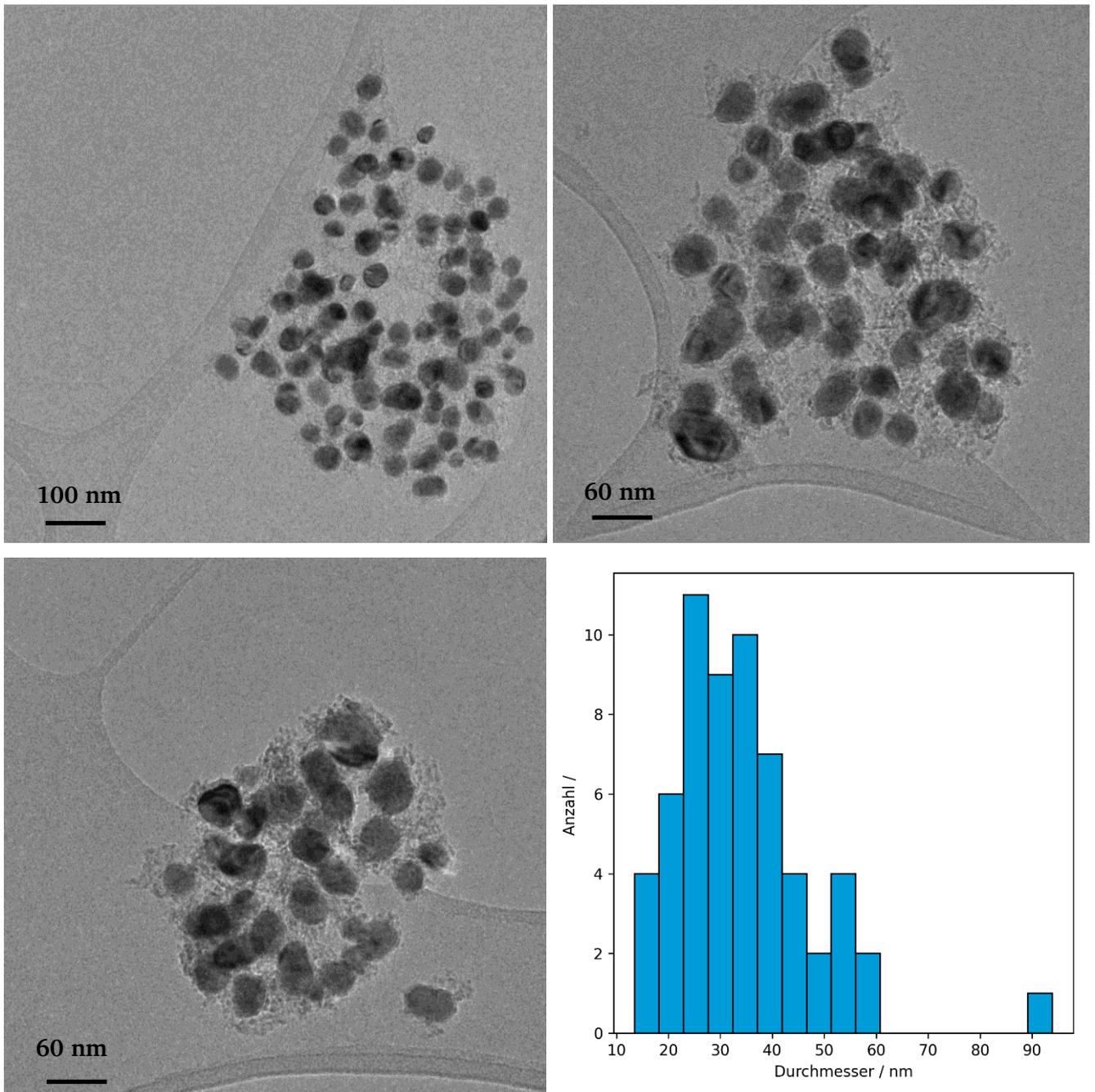


Abbildung 37: TEM-Hellfeld-Aufnahmen des Ni_4W -Katalysators bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Unten rechts: Histogramm der Größenverteilung der Ni_4W -Partikel. Partikelgröße: 34 ± 13 nm, $N_{\text{Partikel}} = 60$. Die analysierten Bilder und analysierten Partikel sind im Anhang zu finden.

Die TEM-Aufnahmen zeigen runde, gut ausgebildete Partikel (dunkel), die von einer helleren Substanz umgeben sind. Die Größe der Partikel wurde mit 60 Partikeln auf 34 ± 14 nm bestimmt (s. unten rechts). Bei den dunklen Partikeln handelt es sich vermutlich um Ni_4W -Partikel, da Ni und W im Vergleich zu Al und O eine höhere Ordnungszahl besitzen, wodurch diese dunkler in TEM-Hellfeld-Aufnahmen dargestellt werden. Außerdem zeigten die XRD-Messungen, dass sich größere Kristallite von Ni_4W ausgebildet haben, aber keine anderen kristallinen Phasen. Die graue Substanz um die Ni_4W -Partikel

muss dementsprechend die amorphe Aluminiumoxidphase sein. Dies zeigt, dass die Ni₄W-Partikel verteilt auf einer Aluminiumoxidmatrix sind, die als Träger fungiert.

Die katalytische Aktivität der Ni₄W-Phase wurde in der Hydrogenolyse von Glucose getestet (s. Abbildung 38). Im Vergleich zu den anderen Ni₂/(Al,W)O₂-Katalysatoren zeigt der Ni₄W-Katalysator eine sehr hohe Sorbitol-Ausbeute von fast 70 %. Die EG-Ausbeute liegt bei 11 % und die PG-Ausbeute bei 4 %. Auch ist kein Hydroxyaceton mehr zu beobachten, dies spricht zusammen mit der hohen Sorbitol-Ausbeute für eine hohe Hydrieraktivität der Ni₄W-Phase. Dies wird deutlich im Vergleich des Katalysators Ni₂/(Al,W)O₂-pH4,5 mit dem Ni₄W-Katalysator. Beide weisen fast das gleiche Verhältnis von Ni zu W auf (3,7 und 4,0), jedoch ist die Sorbitol-Ausbeute bei Ni₄W mehr als dreimal so hoch. Eine Möglichkeit ist, dass die Retro-Aldol-aktiven-Zentren des WO_x^[161] auf dem Ni₄W-Katalysator nicht mehr vorhanden sind. Dadurch kann die Retro-Aldol-Reaktion nur noch durch W an der Grenzfläche zwischen Ni₄W und dem Aluminiumoxid-Träger katalysiert werden, was zu einer reduzierten Retro-Aldol-Aktivität führt. Somit entstehen dann hauptsächlich Hydrierprodukte.

Somit lässt sich sagen, dass ein gezielter Einsatz der Ni₄W-Phase in der Hydrogenolyse von Glucose kein attraktiver Katalysator ist. Bei der Synthese von Ni/WO_x-Katalysatoren sollte darauf geachtet werden, die Bildung dieser Phase zu verhindern. Damit die Retro-Aldol-Aktivität von WO_x erhalten bleibt.

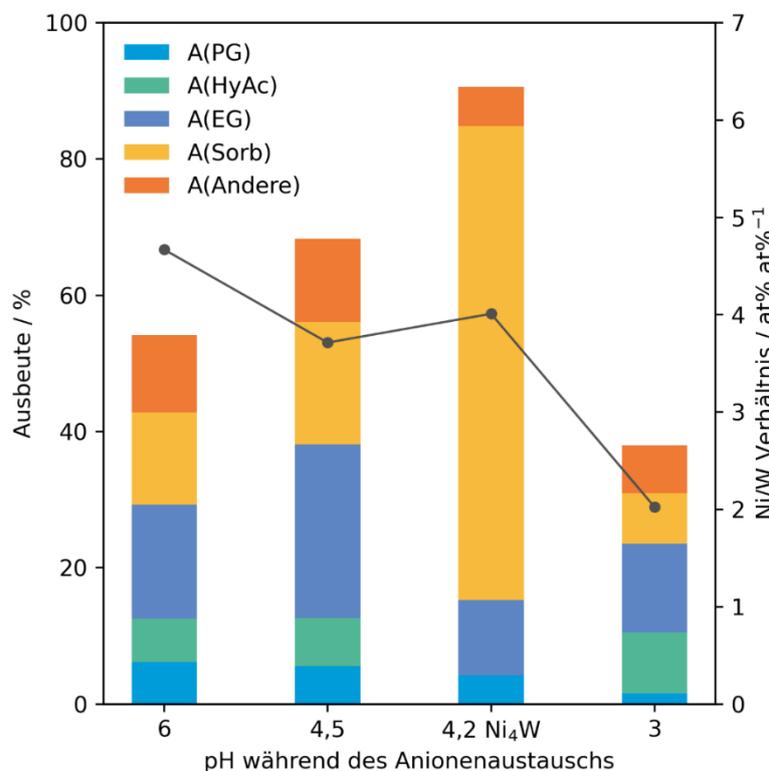


Abbildung 38: Vergleich der Endausbeuten bei der Hydrogenolyse von Glucose von ausgewählten Ni₂/(Al,W)O₂-Katalysatoren sowie mit dem hergestellten Ni₄W-Katalysator. T = 180 °C, p = 50 bar, t = 3 h, Umsatz = 100 %. Andere: Summe der Ausbeuten von Glycerin, 1,2-Hydroxybutanon, 1,2-Butandiol, 1,2-Hexandiol.

4.4 Ammoniakzersetzung

Bei NH₃-TPD-Messungen von Ni₂/(Al,W)O₂-Katalysatoren führte die geringere als erwartete Menge desorbierten NH₃ zu der Vermutung, dass der Ammoniak durch diese Katalysatoren zersetzt wird. Nachfolgende Tests zur Ammoniakzersetzung bestätigten diese Annahme, weshalb diese Katalysatoren genauer für die Ammoniakzersetzung untersucht wurden.

Dafür werden die hergestellten LDHs direkt kalziniert und reduziert und dann als Katalysator eingesetzt. Zunächst wird der Ni₂Al-LDH-Katalysator mit anderen Ni-Katalysatoren verglichen. Dabei werden gängige Katalysatorsynthesemethoden wie die Kapillarimprägnierung (engl. Incipient wetness impregnation) (IWI), Nassimprägnierung (engl. Wetness impregnation) (WI) und die precipitation deposition (PD) eingesetzt. Zusätzlich werden ein kommerzieller Ni- sowie ein kommerzieller Ru-Katalysator zum Vergleich hinzugezogen, um die Aktivität der hier hergestellten Ni₂Al-LDH-Katalysatoren einzuordnen.

4.4.1 Charakterisierung der Katalysatoren ohne LDH-Precursor

Tabelle 12 zeigt die bestimmten BET-Oberflächen, den Ni- und Al₂O₃-Gehalt sowie die Ni-Dispersion und Ni-Partikelgrößen. Dabei zeigt der LDH-basierte Katalysator die höchste BET-Oberfläche mit 180 m²g⁻¹, obwohl dieser mit 65 wt% Ni den nahezu höchsten Ni-Gehalt aufweist. Außerdem ist die Partikelgröße mit 41,7 nm auf ähnlich wie beim kommerziellen 66 % Ni/Al₂O₃ SiO₂ (COM), der eine Partikelgröße von 34,3 nm aufweist. Alle anderen getesteten Katalysatoren haben Partikelgrößen von > 80 nm. Der Ni-Gehalt von den IWI-Katalysatoren stimmt mit den angestrebten Beladungen überein. Der precipitation deposition (PD), wetness impregnation (WI) und der kommerzielle (COM) Katalysator haben jeweils einen Ni-Gehalt von 65-70 wt%.

Tabelle 12: Allgemeine Daten der Ni-Katalysatoren, die mit verschiedenen Synthesemethoden hergestellt wurden, sowie des kommerziellen Ni-Katalysators. BET-Oberfläche über N₂-Physisorption bestimmt, Ni- und Al₂O₃-Gehalt über XRF Messungen bestimmt, Dispersion und Partikelgröße über CO-Pulschemisorption bestimmt.

Katalysator	BET- Oberfläche / m ² g ⁻¹	Ni Gehalt/ wt%	Al ₂ O ₃ / wt%	Gehalt Dispersion / %	Partikelgröße / nm
65 % Ni/AlO _x (LDH)	180	65	35	2,4	41,7
66 % Ni/Al ₂ O ₃ SiO ₂ (COM)	81	66	17 +17 (SiO ₂)	2,9	34,3
10 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	111	9,7	90	1,2	81,6
15 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	101	15,5	84,5	0,8	122
20 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	99	19,8	80,2	0,27	365
66 % Ni/Al ₂ O ₃ (PD)	50	66	24	0,3	293
70 % Ni/Al ₂ O ₃ (WI)	44	70	30	0,41	242

Um die gebildeten Phasen auf dem Katalysator und deren Kristallinität zu charakterisieren, wurden XRDs der kalzinierten, reduzierten und gebrauchten Katalysatoren aufgenommen (Abbildung 39). Bei den kalzinierten Katalysatoren (oben links) sind bei allen Katalysatoren NiO-Reflexe zu beobachten. Dabei zeigen die WI- und PD-Katalysatoren die höchste Intensität der Reflexe, was auf die höchste Kristallinität deutet. Die IWI-Katalysatoren zeigen eine Zunahme der Intensitäten der NiO-Reflexe mit steigendem NiO-Gehalt. Der LDH-Katalysator zeigt breite Reflexe, was auf eine niedrige Kristallinität und geringe Kristallinität hinweist, obwohl der Ni-Gehalt mit dem der PD- und WI-Katalysatoren vergleichbar ist. Außerdem sind keine Al₂O₃-Reflexe oder andere Aluminiumoxidphasen zu beobachten, was auf eine amorphe Aluminiumoxidphase hindeutet. Die geringe Kristallinität von NiO und das Fehlen von Al₂O₃-Reflexen deuten auf die Bildung von Mischmetalloxiden (MMO) hin. Im Gegensatz dazu deuten die hohe Kristallinität und die großen Kristallite bei den anderen Katalysatoren auf getrennte Phasen von NiO und Al₂O₃ hin.

Nach der Reduktion (oben rechts) zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den kalzinierten Katalysatoren, nur, dass jetzt hauptsächlich Ni-Reflexe zu erkennen sind. Bei 65 % Ni/AlO_x (LDH) sind weiterhin die breiten NiO-Reflexe Reflexe zu sehen. Außerdem sind keine neuen Ni-Reflexe (bei ca. 52 ° und 76 °) wie bei den anderen Katalysatoren aufgetreten. Dies spricht für kleine Ni-Kristallite, die sich hier gebildet haben, was mit den vergleichsweise kleinen Partikelgrößen übereinstimmt (s. Tabelle 12). Zusätzlich sind hier weiterhin keine Reflexe einer Aluminiumoxidphase zu sehen, was zeigt, dass die

Aluminiumoxidphase auch nach der Reduktion amorph bleibt. 66 % Ni/Al₂O₃ SiO₂ (COM) zeigt eine ähnliche Kristallinität wie 65 % Ni/AlO_x (LDH).

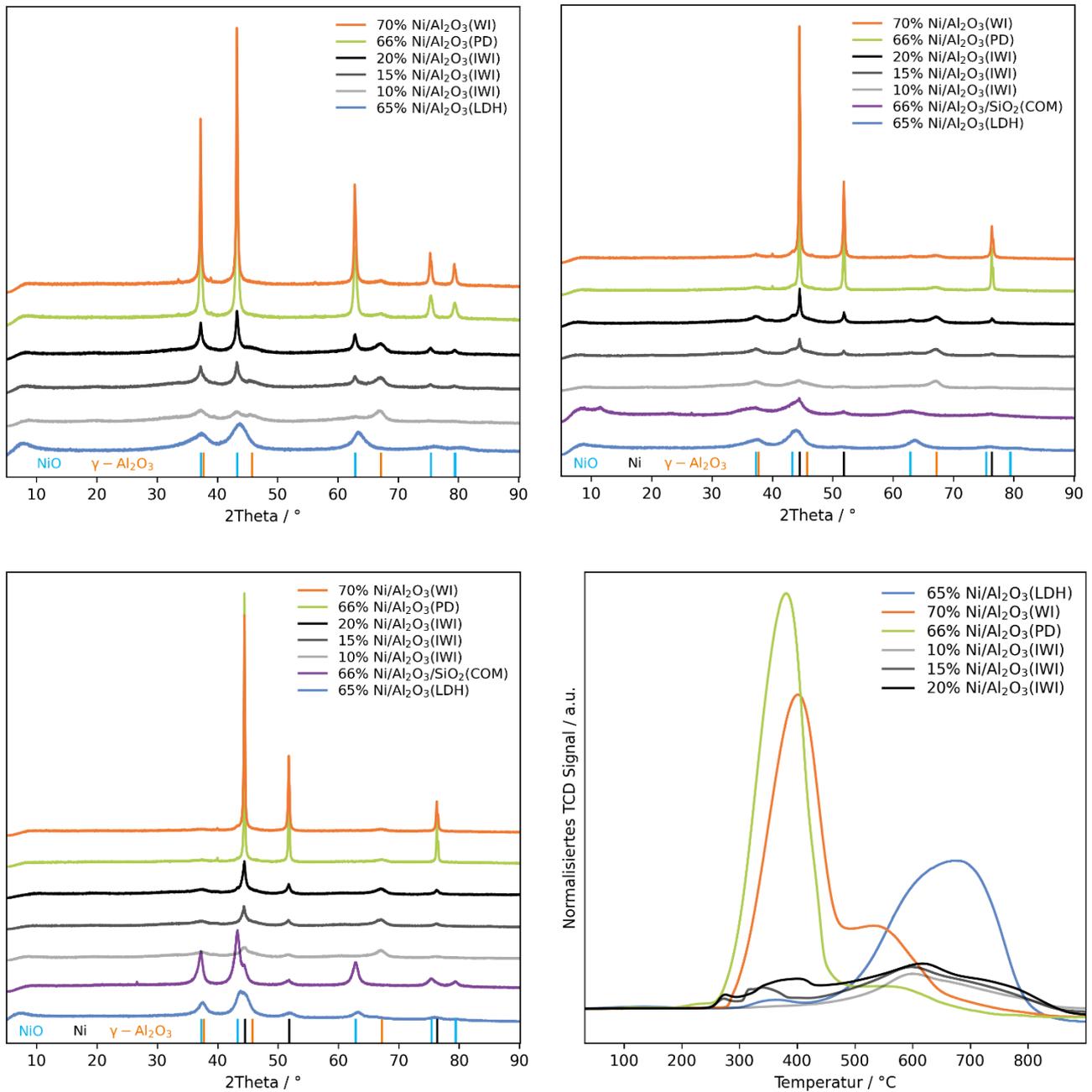


Abbildung 39: Diffraktogramme und TPR-Ergebnisse der verschiedenen Ni-Katalysatoren für die NH₃-Zersetzung. Oben links: Diffraktogramme der kalzinierten Katalysatoren. Oben rechts: Diffraktogramme der reduzierten Katalysatoren. Unten links: Diffraktogramme der Katalysatoren nach dem Versuch. Gezeigte Referenzreflexe: Ni (PDF: 00-004-0850) NiO (PDF: 00-044-1159) und γ -Al₂O₃ (COD: 1200015). Unten rechts: TPR Ergebnisse der kalzinierten Katalysatoren im Vergleich der verschiedenen Synthesemethoden. Daten auf Katalysatormasse normalisiert.

In den Diffraktogrammen der Katalysatoren nach dem Versuch (unten links) nimmt die Kristallinität bei allen Katalysatoren deutlich zu, bis auf 65 % Ni/AlO_x (LDH), der weiterhin breite Reflexe aufweist. Dies

zeigt die überlegene Stabilität des LDH-Katalysators im Vergleich zu allen anderen Methoden. Die höhere Stabilität kann auf stärkere Metall-Träger-Interaktionen zurückgeführt werden. Die Bildung von stärkeren Metall-Träger-Interaktionen wurde bereits für einige LDHs gezeigt.^[2] Dafür sprechen auch die höheren Reduktionstemperaturen (s. unten rechts) für 65 % Ni/AlO_x (LDH) mit einem Maximum der Reduktion bei ca. 700 °C. Dieses Signal kann auf NiO in der Nähe von Aluminiumoxid zurückgeführt werden, was zu stärkeren Metall-Träger-Interaktionen und damit auch zu höheren Reduktionstemperaturen führt.^[146] Dafür spricht zusätzlich, dass bei der TPR-Messung nur ein breiter Peak beobachtet wird, was für eine homogene Verteilung der NiO-Partikel spricht.

Arena *et al.*^[162] konnten anhand von NiO auf MgO zeigen, dass mit zunehmender Vermischung von NiO und MgO eine Erhöhung der Reduktionstemperatur zu beobachten ist. Dies spricht auch dafür, dass sich ein MMO oder eine „solid solution“ nach der Kalzinierung bildet, was die Segregation von NiO erschwert und damit auch die Reduktion erschwert. Ein ähnliches Ergebnis zeigten Qin *et al.*^[123], die bei Ni_xMg_yAl_z-LDHs die Bildung von „solid solutions“ feststellten, die die hohen Reduktionstemperaturen erklären. Außerdem erklärten sie, dass Ni²⁺-Kationen in einem komplett gesättigten Sauerstoff Gitter die niedrigste Ni-O-Bindungsenergie aufweisen. Durch das Hinzufügen von Mg²⁺ oder Al³⁺ wird die Gitterstruktur gestört und es bilden sich stabilere Gitter-Sauerstoffe, wodurch sich Ni²⁺ schwerer reduzieren lässt.

Die XRD- und TPR-Ergebnisse von 65 % Ni/AlO_x (LDH) deuten darauf hin, dass sich im kalzinierten Katalysator eine Mischoxid aus Ni²⁺ und Al³⁺ bildet, was durch die sichtbaren, aber breiten Reflexe und die hohe Reduktionstemperatur angedeutet wird. Außerdem scheint sich eine amorphe Aluminiumoxidphase zu bilden, da keine Reflexe einer Aluminiumoxidphase beobachtet werden konnten.

Die anderen TPR-Kurven stimmen gut mit den in der Literatur^[145,146] berichteten Reduktionstemperaturen von NiO überein, die zwischen 300 °C und 800 °C liegen. Hier können zwei prominente Peakregionen beobachtet werden. Eine im Bereich 300-500 °C und eine andere im Bereich 600-800 °C. Der erste Bereich kann Bulk NiO zugeordnet werden, welches sich durch eine schwächere Metall-Träger-Interaktion auszeichnet und damit leichter zu reduzieren ist.^[145,146] Der andere Bereich kann auf eine erhöhte Mischung von NiO und Aluminiumoxid zurückgeführt werden, was mit stärkeren Metall-Träger-Interaktionen verbunden ist. Darüber hinaus wird in der Literatur in dem NiO/Al₂O₃-System eine Reduktionstemperatur von > 600 °C auch häufig der Reduktion des NiAl₂O₄-Spinells zugeschrieben.^[163] Allerdings konnte kein NiAl₂O₄-Reflex in den Diffraktogrammen beobachtet werden. Das deutet darauf hin, dass die Reduktion über 600 °C ausschließlich von NiO ausgeht.

Die IWI-Katalysatoren zeigen die geringste Intensität, was mit den geringsten Ni-Gehalten übereinstimmt. Bei 10% Ni/Al₂O₃ (IWI) ist nur ein breiter Peak bei ca. 600 °C zu beobachten. Wird die Beladung erhöht bilden sich neue Peaks zwischen 300 °C und 400 °C. Diese können als Bildung von

Bulk-NiO interpretiert werden, was mit den XRD Ergebnissen der kalzinierten Katalysatoren übereinstimmt. Diese hier beobachteten TPR Kurven stimmten gut mit in der Literatur bestimmten Ni/ γ -Al₂O₃ IWI Katalysatoren überein.^[164]

Die TPR-Kurven von 66 % Ni/Al₂O₃ (PD) und 70 % Ni/Al₂O₃ (WI) zeigen einen Hauptpeak bei ca. 350 °C und eine Schulter bis 600 °C. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen Synthesemethoden und der hohen Ni-Beladung, nur eine geringe Wechselwirkung des Trägers mit NiO stattfindet, was sich in der Schulter bei 600 °C widerspiegelt. Das Hauptsignal ergibt sich durch die Reduktion von Bulk-NiO. Dies wird auch durch die XRD und CO-Pulschemisorption Ergebnisse unterstützt. Diese zeigen die höchste Kristallinität und die größte Ni-Partikelgrößen der hier getesteten Katalysatoren mit 293 nm und 242 nm.

Um mehr über die Ni- und Al-Spezies in dem LDH-basierten Katalysator zu erfahren wurden Raman- und XPS-Messungen des kalzinierten 65 % Ni/AlO_x (LDH)-Katalysators durchgeführt. In Abbildung 40 sind die Raman-Messungen des kalzinierten 65 % Ni/AlO_x (LDH) Katalysators (blau) und von NiO (lila) zum Vergleich dargestellt. Daran wird deutlich, dass Ni hauptsächlich als NiO vorliegt. Außerdem sind die Positionen der Hauptpeaks von NiAl₂O₄, γ -Al₂O₃ und α -Al₂O₃ vermerkt. Daran ist zu erkennen, dass auch hier keine anderen Phasen detektiert werden können. Dies spricht wieder für das Vorhandensein einer amorphen Aluminiumoxidphase im Katalysator.

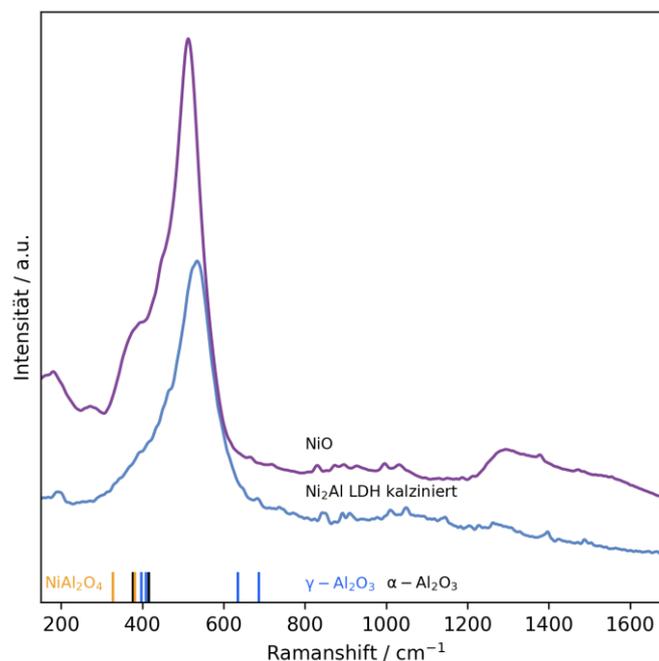


Abbildung 40: Raman Messung des kalzinierten 65 % Ni/AlO_x (LDH) und von NiO als Vergleich (von Julia Gallenberger vom AK Hofman gemessen) . Unten sind die Hauptpeaks von NiAl₂O₄^[165], γ -Al₂O₃^[166] und α -Al₂O₃^[167] vermerkt.

Zur weiteren Charakterisierung der Aluminiumoxidphase wurde eine XPS-Messung des kalzinierten 65 % Ni/AlO_x (LDH) Katalysators angefertigt. Ein Ausschnitt der Ergebnisse ist in Abbildung 41 zu

sehen. Aufgrund von Problemen mit dem Gerät weisen die Messungen ein hohes Rausch/Signal-Verhältnis auf. Zusätzlich lud sich die Probe während der Messung elektrisch (positiv) auf, was zu einer Verschiebung der gemessenen Bindungsenergien zu höheren Werten führte. Dies erschwert die Interpretation der Daten.

Da sowohl durch XRD-Messungen als auch durch Raman-Messung gezeigt werden konnte, dass NiO in der Probe vorliegt, können die Peaks hier auch denen von NiO zugeordnet werden. Die Bindungsenergien für Ni 3p und Ni 3s in NiO wird in der Literatur mit bei 67,4 eV^[168] und 112,4 eV^[168] angegeben. Hier wurde ein Wert von 75,0 eV und 119,6 eV gemessen. Daraus ergibt sich für NiO eine Verschiebung von 7,6 eV und 7,2 eV, die durch die elektrische Aufladung der Probe erklärt werden kann. Die gemessenen Werte für Aluminium sowie der Vergleich mit Literaturwerten für verschiedene Aluminiumoxidverbindungen ist in Tabelle 13 zusammengefasst. Al(OH)₃ weist dabei die größten Differenzen zwischen experimentellen Werten und Literaturdaten auf. Diese Aluminiumoxidphase kann daher ausgeschlossen werden. Ob Al₂O₃ oder AlO(OH) vorliegt, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Wird die Verschiebung von NiO mit 7,6 eV für Al 2p und 7,2 eV für Al 2s berücksichtigt, liegen beide Verbindungen nahe an den Literaturwerten. Dies spricht auch dafür, dass eine amorphe Phase vorliegt und somit keine klare AlOOH oder Al₂O₃ Phase vorliegt. Hier könnte eine XPS-Messung unter besseren Messbedingungen mehr Aufschluss geben.

Zusätzlich kann berücksichtigt werden, dass laut Literatur die Zersetzung von AlOOH zu γ -Al₂O₃ bei Temperaturen von ca. 550 °C^{[169] [170]} stattfindet. Die Kalzinertemperatur beträgt hier nur 500 °C. Somit ist die nötige Temperatur zur Bildung von γ -Al₂O₃ nicht erreicht worden, was dafür spricht, dass hier kein γ -Al₂O₃ vorhanden ist oder, dass nur Teile des AlOOH zersetzt worden sind.

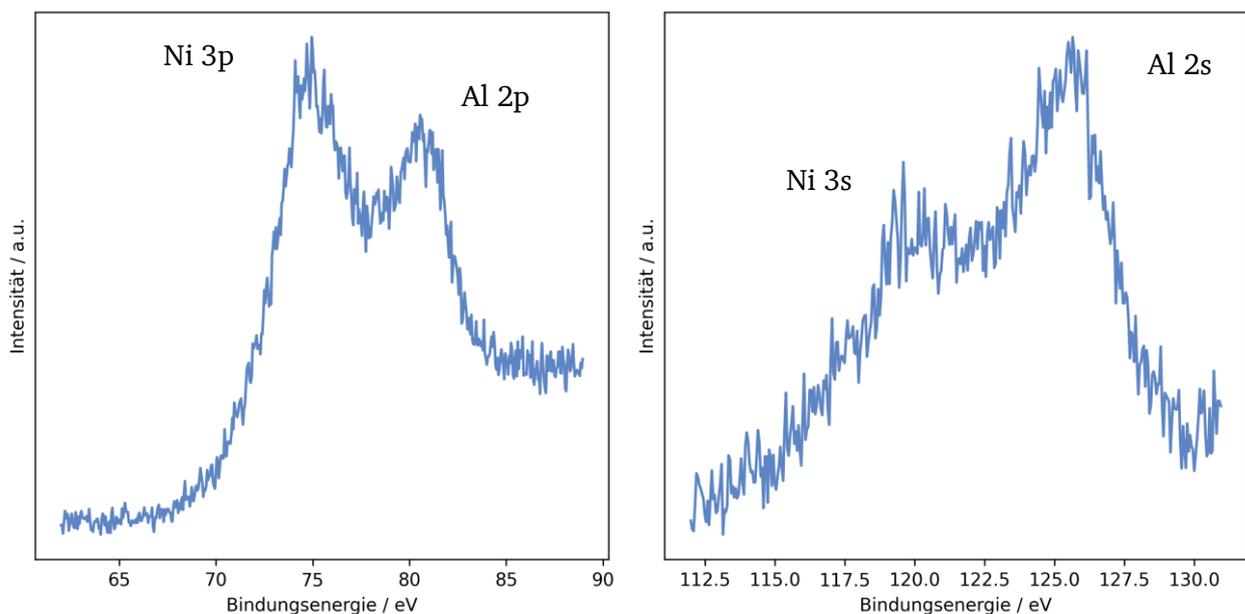


Abbildung 41: Ergebnisse der XPS-Messung des kalzinierten 65 % Ni/AlO_x (LDH) Katalysators. Hier nur die Ausschnitte der Ni 3p- Al 2p-Region (links) und Ni 3s- Al 2s-Region (rechts) gezeigt.

Tabelle 13: Vergleich der Peak-Position von Al 2p und Al 2s Bindungsenergien für verschiedene Aluminiumverbindungen^[168]. Zusätzlich sind die Differenzen der Literaturwerte zu den Experimentellen Werten gezeigt. Al 2p_{exp} = 80,6 eV. Al 2s_{exp} = 125,7 eV.

	Al 2p _{Lit} / eV	Δ Al 2p _{exp} -Al 2p _{Lit} / eV	Al 2s _{Lit} / eV	Δ Al 2s _{exp} -Al 2s _{Lit} / eV
Al ₂ O ₃	71,8	8,8	116,7	9,0
Al(OH) ₃	70,1	10,5	115,1	10,6
AlOOH	75,0	5,6	119,9	5,8

Zur weiteren Charakterisierung der Ni-Oberfläche wurde nach den CO-Pulschemisorptions-Messungen eine CO-TPD durchgeführt. Damit können Unterschiede in der Bindungsstärke der Ni-Oberfläche festgestellt werden. In Abbildung 42 sind die CO-TPD-Messungen der hier untersuchten Ni-Katalysatoren zusammengefasst. Dabei ist zu erkennen, dass 66 % Ni/Al₂O₃ SiO₂ (COM) und 65 % Ni/AlO_x (LDH) im Vergleich zu allen anderen Katalysatoren das größte Signal liefern. Dies stimmt gut mit den beiden größten ermittelten Dispersionen für diese Katalysatoren überein (s. Tabelle 12). Sie haben das Maximum ihrer Peaks bei ca. 250 °C. Beide zeigen eine Schulter zu höheren Temperaturen, wobei die Schulter bei 65 % Ni/AlO_x (LDH) ausgeprägter ist und zu höheren Temperaturen bis ca. 500 °C reicht. Damit besitzt 65 % Ni/AlO_x (LDH) Ni-Zentren, die CO wesentlich stärker binden als alle anderen Katalysatoren. Wird zusätzlich noch berücksichtigt, dass 70 % Ni/Al₂O₃ (WI) und 66 % Ni/Al₂O₃ (PD) nur einen Peak bei ca. 200 °C haben und eine sehr hohe Kristallinität und große Partikel aufweisen (s. Abbildung 39), so kann der Peak im Bereich von 200 °C als desorbiertes CO von Bulk-Ni-Zentren mit schwachen Metall-Träger-Interaktion interpretiert werden. Da 65 % Ni/AlO_x (LDH) kleine Ni-Partikel mit starker Metall-Träger-Interaktion aufweist (s. Abbildung 39) können die Peaks bei hohen Temperaturen als desorbiertes CO von Ni-Zentren mit starken Metall-Träger-Interaktionen interpretiert werden. Dies wird auch an den Verläufen der IWI-Katalysatoren deutlich. Dort zeigte 10 % Ni/Al₂O₃ (IWI) in den TPR-Messungen ein Signal bei > 500 °C, während 15 % Ni/Al₂O₃ (IWI) und 20 % Ni/Al₂O₃ (IWI) auch Signale im Bereich von 200 °C-500 °C aufweisen. Dies spiegelt sich auch in den CO-TPD-Messungen wieder, wo 10 % Ni/Al₂O₃ (IWI) lediglich einen Peak bei ca. 310 °C aufweist und 15 % Ni/Al₂O₃ (IWI) sowie 20 % Ni/Al₂O₃ (IWI) den größten Peak bei ca. 190 °C haben. Dies zeigt nochmals auf, dass die stärkeren Metall-Träger-Wechselwirkungen durch den direkten Kontakt des Nickels mit dem Träger zu einer stärkeren CO-Bindung auf der Ni-Oberfläche führen.

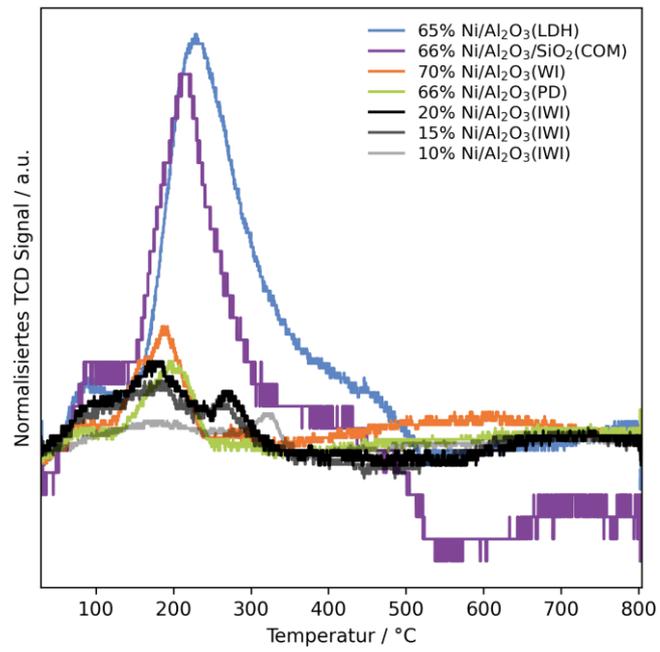


Abbildung 42: CO-TPDs der verschiedenen Katalysatorarten. TCD-Signal auf Katalysatormasse normiert.

4.4.2 Charakterisierung der LDH-basierten Katalysatoren

Neben dem Ni₂Al-LDH wurden LDHs mit Mg²⁺, La³⁺ und Fe³⁺ der Form Ni_{2-x}/(Mg_x,Al)O_z, Ni₂/(La_x,Al_{1-x})O_z und Ni₂/(Fe_x,Al_{1-x})O_z hergestellt. Damit sollen potentielle Einflüsse auf die Aktivität wie Anzahl basischer Zentren oder BET-Oberfläche auf die Aktivität untersucht werden. Zusätzlich soll untersucht werden, inwieweit der Ni₂Al LDH modifiziert werden kann ohne seine LDH Struktur zu verlieren.

Abbildung 43 zeigt die N₂-Isothermen für die Mg, La und Fe LDHs (schwarz) und nach der Reduktion (rot). Bei allen Isothermen ist zu erkennen, dass die allgemeine Form bei einem Typ IV(a) nach IUPAC^[134] bleibt. Das bedeutet, dass bei diesem Material kaum Mikroporen und hauptsächlich Mesoporen vorhanden sind. Beim Vergleich der Katalysatoren vor und nach der Reduktion fällt auf, dass das adsorbierte Volumen bei allen Isothermen ansteigt. Dies deutet auf eine Vergrößerung der Oberfläche sowie des Porenvolumens. Außerdem wird die Hysterese nach der Reduktion kleiner. Dies spricht für die Bildung größerer Poren nach der Reduktion.

In Abbildung 43 rechts unten sind die BET-Oberflächen der verschiedenen LDHs und der entsprechenden reduzierten Katalysatoren dargestellt. Bei den Mg-Katalysatoren ist zu erkennen, dass nach einem Sprung in der BET-Oberfläche von Ni_{1,95}/(Mg_{0,05},Al)O_z zu Ni_{1,9}/(Mg_{0,1},Al)O_z, die BET-Oberfläche anschließend konstant bleibt bei ca. 190 m²g⁻¹ und damit ein ähnliches Niveau wie Ni₂/AlO_x erreicht.

Bei den La-Katalysatoren steigt die BET-Oberfläche zunächst auf 202 m²g⁻¹ an und sinkt dann mit steigendem La-Anteil wieder auf 110 m²g⁻¹. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass La³⁺ (103 pm^[171]) einen größeren Atomradius aufweist als Al³⁺ (54 pm^[171]). Bei einem geringen Anteil von Lanthan in der Struktur, bleiben die strukturgebenden Eigenschaften des Aluminiums noch erhalten. Aber durch das größere Lanthan wird das Gitter aufgeweitet, was zu höheren Oberflächen und Porenvolumen führt. Wird der La-Anteil jedoch weiter erhöht, bilden sich zusätzliche Lanthanoxid-Phasen (s. Abbildung 45) mit geringer Porosität aus, was zu einer Abnahme der BET-Oberfläche führt.

Bei Eisen hingegen nimmt die BET-Oberfläche mit steigendem Fe-Anteil stetig ab. Fe³⁺ (55 pm^[171]) hat einen ähnlichen Ionenradius wie Al³⁺. Somit wird das Gitter hier nicht aufgeweitet und Eisen dient auch nicht als Strukturpromoter wie Aluminium, sodass sich die BET-Oberfläche sowie das Porenvolumen stetig verringern.

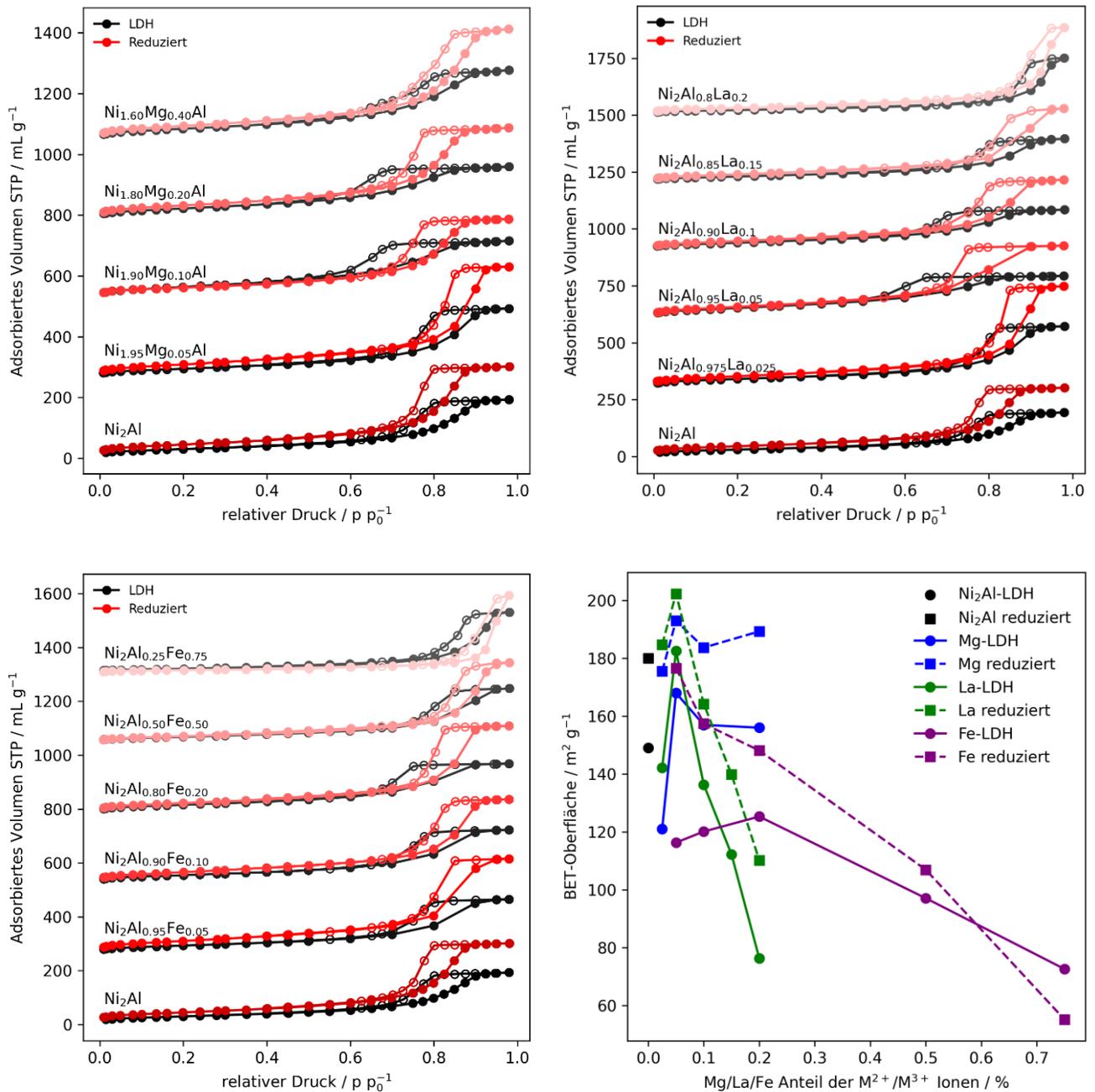


Abbildung 43: N₂-Isothermen der Mg-LDHs (oben links), La-LDHs (oben rechts) und der Fe-LDHs (unten rechts) in schwarz. Die jeweils reduzierten Katalysatoren sind in Rot eingezeichnet. Die Isothermen sind jeweils um 260 mL g⁻¹ verschoben für eine bessere Übersichtlichkeit. Unten rechts: Auftragung der BET-Oberfläche gegen den Mg-/La-/Fe-Anteil im LDH, für die LDHs und die reduzierten Katalysatoren.

Zusätzlich wurden von allen kalzinierten und reduzierten Katalysatoren Diffraktogramme gemessen. Damit kann überprüft werden, ob sich durch die Zugabe anderer Ionen andere Phasen bilden. Außerdem kann der Einfluss auf die Kristallinität beurteilt werden.

In Abbildung 44 sind die Diffraktogramme der kalzinierten (links) und reduzierten (rechts) Ni_{2-x}/(Mg_x,Al)O_z-Katalysatoren dargestellt. Bei den Diffraktogrammen der kalzinierten Katalysatoren

sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatoren zu erkennen. Bei allen Katalysatoren sind die breiten NiO-Reflexe zu erkennen. Die Diffraktogramme der reduzierten Katalysatoren zeigen ein ähnliches Bild. Die Diffraktogramme sind alle sehr ähnlich. Auch hier sind die NiO-Reflexe zu sehen und marginal der Ni-Reflex bei ca. 52°. Dieser nimmt mit steigendem Mg-Anteil an Intensität ab, bis er bei $\text{Ni}_{1.6}/(\text{Mg}_{0.4},\text{Al})\text{O}_z$ nicht mehr zu erkennen ist. Dies ist auf dem geringeren Ni-Anteil zurückzuführen, sodass weniger Nickel für die Bildung größerer Partikel zur Verfügung steht. Der Einbau von Mg^{2+} in den $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al-LDH}$ erfolgt also ohne Bildung von Fremdphasen.

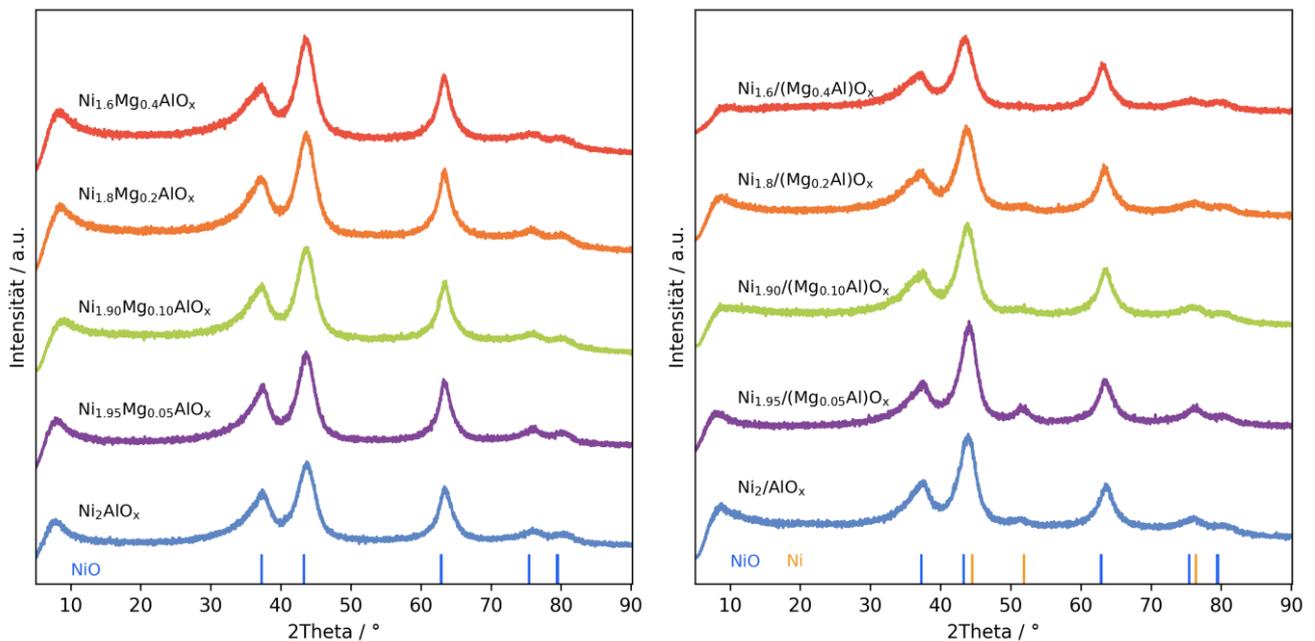


Abbildung 44: Diffraktogramme der kalzinierten (links) und reduzierten (rechts) Mg-LDH-Katalysatoren. Unten Referenzreflexe Ni PDF 00-004-0850, NiO PDF 00-044-1159.

Bei den Diffraktogrammen der $\text{Ni}_2/(\text{La}_x,\text{Al}_{1-x})\text{O}_z$ -Katalysatoren (Abbildung 45) zeichnet sich ein anderes Bild ab. Sobald der La-Anteil $x > 0,05$ wird, bilden sich Fremdphasen bei den LDHs (s. Abbildung 27), den kalzinierten sowie den reduzierten Katalysatoren. Während sich bei den LDHs noch LaOHCO_3 bildet, bildet sich bei den kalzinierten Katalysatoren zunächst monoklines $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und ab einem La-Anteil von 0,20 bildet sich zusätzlich hexagonales $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ aus. Nach der Reduktion bildet sich bei $\text{Ni}_2/(\text{La}_{0.1},\text{Al}_{0.9})\text{O}_z$ und $\text{Ni}_2/(\text{La}_{0.15},\text{Al}_{0.15})\text{O}_z$ $\text{La}(\text{OH})_3$ aus, wobei bei $\text{Ni}_2/(\text{La}_{0.2},\text{Al}_{0.8})\text{O}_z$ sich überwiegend hexagonales $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ausbildet. Ansonsten sind wie bei den Mg-Katalysatoren NiO-Reflexe bei den kalzinierten Katalysatoren zu beobachten und auch bei den reduzierten Katalysatoren sind hauptsächlich NiO-Reflexe und schwache Ni-Reflexe zu beobachten. Somit kann bei dem $\text{Ni}_2/(\text{La}_x,\text{Al}_{1-x})\text{O}_z$ -System der La-Anteil nur bis 0,05 eingestellt werden, ohne dass die LDH-Struktur durch Fremdphasen gestört wird.

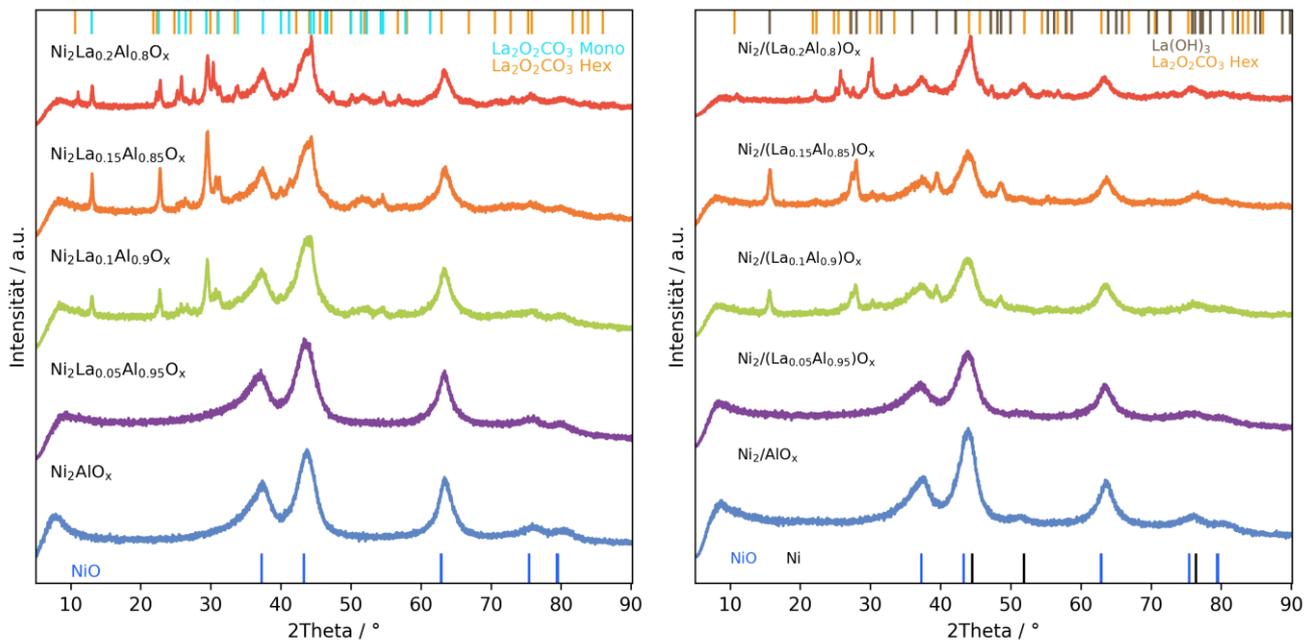


Abbildung 45: Diffraktogramme der kalzinierten (links) und reduzierten (rechts) La-LDH-Katalysatoren. Unten Referenzreflexe Ni PDF 00-004-0850, NiO PDF 00-044-1159. Oben Referenzreflexe: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Monoklin JCPDS 48-1113, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Hexagonal JCPDS 37-0804.

Aus den Diffraktogrammen der $\text{Ni}_2/(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_z$ -Katalysatoren (Abbildung 46) geht hervor, dass sich Fe_2O_3 beim kalzinierten Katalysator $\text{Ni}_2/(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})\text{O}_z$ bildet. Bei den Fe-Anteilen 0,50 und 0,75 bildet sich hingegen Fe_3O_4 . Außerdem nimmt die Kristallinität mit steigendem Fe-Anteil weiter zu. Ansonsten sind in den Diffraktogrammen der kalzinierten Katalysatoren noch die NiO-Reflexe zu beobachten. In den Diffraktogrammen der reduzierten Katalysatoren sind nur noch die Reflexe von NiO und Ni zu erkennen. Die Eisenoxidreflexe sind alle verschwunden. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da die Reduktionstemperatur von Fe_3O_4 zu Eisen bei $> 600\text{ °C}$ ^[172] liegt, während die Reduktionstemperatur hier bei lediglich 500 °C lag. Allerdings ist auch keine Fe-Phase zu beobachten. Die Fe_3O_4 -Partikel sind also durch die Reduktion entweder kleiner geworden oder zu einem amorphen Fe/FeO_x-Gemisch geworden. Außerdem fällt auf, dass durch höheren Fe-Anteil die Intensität der NiO-Reflexe abnimmt und die Intensität der Ni-Reflexe zunimmt. Durch einen höheren Fe-Anteil kann NiO hier leichter reduziert werden, was auch in den TPR-Ergebnissen zu erkennen ist (s. Abbildung 47).

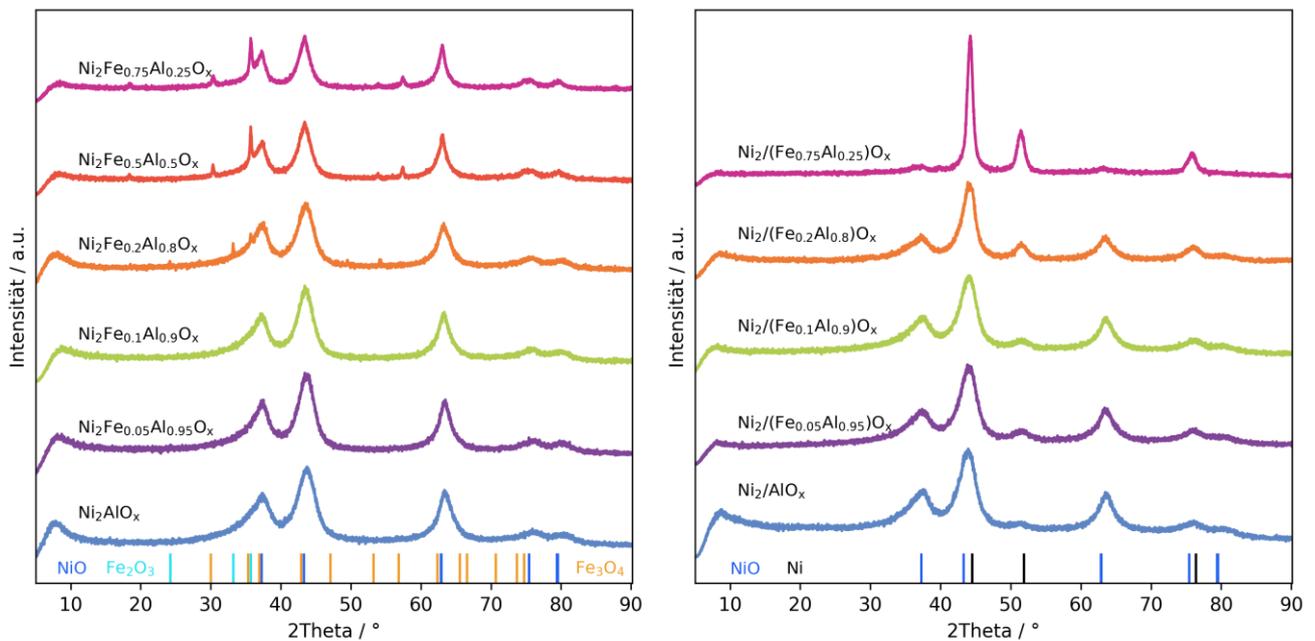


Abbildung 46: Diffraktogramme der kalziierten (links) und reduzierten (rechts) Fe-LDH-Katalysatoren. Unten Referenzreflexe Ni PDF 00-004-0850, NiO PDF 00-044-1159, Fe₃O₄ JCPDS 98-008-2450, Ausschnitt der Reflexe von Fe₂O₃ COD 9009782.

Um die Reduzierbarkeit der Katalysatoren zu untersuchen, wurden TPR-Messungen von allen Katalysatoren durchgeführt. Diese sind in Abbildung 47 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der Mg- und La- Katalysatoren ist kein großer Unterschied zwischen den einzelnen Kurven im Vergleich zum Ni₂/AlO_x-Katalysator zu erkennen. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Art der Ni-Zentren gleich bleibt. Die hier gefundenen Reduktionstemperaturen stimmten gut mit in der Literatur gefundenen Reduktionstemperaturen für Ni_xMg_yAl_z-LDH-basierte Katalysatoren überein.^[123]

Bei den Fe-basierten Katalysatoren (unten) ist eine Verschiebung der Reduktionstemperatur zu beobachten. Das Maximum der Reduktion liegt bei Ni₂/AlO_x noch bei 674 °C und sinkt dann bis auf 515 °C bei Ni₂/(Fe_{0,75},Al_{0,25})O_z. Dabei nimmt zunächst die Breite des Reduktionspeaks zu. Bei dem Katalysator Ni₂/(Fe_{0,2},Al_{0,8})O_z kann der Peak als zwei überlappende Peaks interpretiert werden. Dies könnte bedeuten, dass es hier zum einen NiO vorliegt, welches mehr umgeben von AlO_x ist, was zu einer höheren Reduktionstemperatur führt wie bei Ni₂/AlO_x. Zum anderen liegt aber auch NiO vor, welches von mehr FeO_x umgeben ist, was zu einer geringeren Reduktionstemperatur führt. Die homogene Vermischung der Komponenten ist hier somit nicht mehr gegeben. Dies passt auch gut mit den XRD-Ergebnissen überein, wo ab einem Fe-Anteil von 0,20 noch Fe₂O₃- und Fe₃O₄- Reflexe im kalziierten Katalysator auftreten. Wird der Eisenanteil weiter erhöht, nimmt der Anteil der höher reduzierbaren NiO-Zentren ab und der Anteil der niedriger reduzierbaren NiO-Zentren (ca. 550 °C) nimmt zu. Bei Ni₂/(Fe_{0,75},Al_{0,25})O_z bleibt nur noch der Peak bei ca. 550 C bestehen.

Da bei $\text{Ni}_2/(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_x$ Eisen einen größeren Anteil ausmacht als Aluminium und die Reduktionstemperatur von NiO hier sinkt, könnte eine Erklärung sein, dass die MSI zwischen Eisenoxid und NiO nicht so groß sind wie bei Aluminiumoxid und NiO.

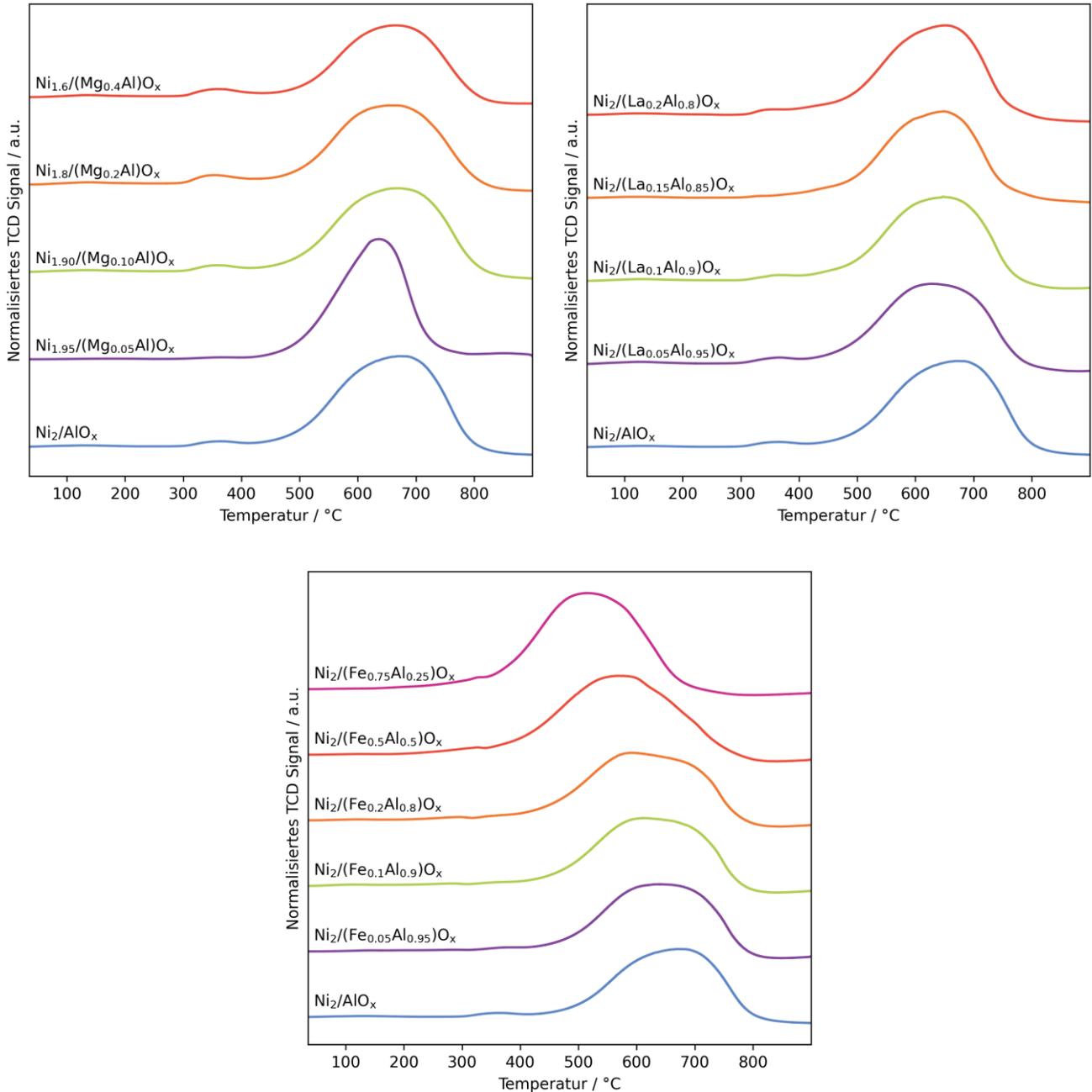


Abbildung 47: TPR Ergebnisse der ausgetauschten Mg-Reihe (oben links), der La-Reihe (oben rechts) und der Fe-Reihe (unten). Alle TPR Kurven sind vertikal verschoben worden, um die Übersichtlichkeit zu verbessern.

Wie in Kapitel 2.4.3 diskutiert, wird in der Literatur berichtet, dass basische Zentren einen positiven Einfluss auf die Ammoniakzersetzung haben können, insbesondere wenn die N_2 -Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dies wird durch einen Elektronentransfer des basischen

Zentrums auf das Ni-Atom erklärt, wodurch die Ni-N-Bindung geschwächt und die N₂-Desorption beschleunigt wird. Dies wird allgemein für Ni-basierte Katalysatoren angenommen. Daher wurden von den Katalysatoren CO₂-TPD Messungen durchgeführt, um den Einfluss der basischen Zentren auf die Aktivität zu untersuchen. Dabei kann grundsätzlich nach schwachen (Bicarbonat), medium (bidentat Carbonat) und starken (Unidentate Carbonate) Zentren unterschieden werden.^{[173] [174] [175]} Schwache und mittelstarke basische Zentren können Oberfläche OH⁻ und Al³⁺-O²⁻ Lewis säure-base Zentren zugeordnet werden und starke Zentren entstehen durch niedrig koordinierte Oberflächen-O²⁻-Ionen.^[176]

Abbildung 48 zeigt die CO₂-TPDs der verschiedenen Katalysatoren sowie die Anzahl der basischen Zentren in Abhängigkeit vom Anteil an Fremdkationen (unten rechts). Beim Betrachten der Mg-Reihe (oben links) sind zwei überlappende Peaks bei ca. 160 °C und 210 °C zu sehen, sowie ein breiter Peak von ca. 600 °C bis 750 °C. Die Peaks bei 600-750 °C sind nur bedingt interpretierbar, da die Proben vor der Messung nur bis 500 °C ausgeheizt wurden. Es kann also ausgeschlossen werden, dass das detektierte CO₂ nicht noch im Katalysator enthalten war. Dafür spricht auch, dass die höchsten CO₂-Desorptionstemperaturen in der Literatur im Bereich von 350 °C-400 °C liegen.^{[176] [177] [178]} Der Peak bei 160 °C kann damit den schwachen basischen Zentren und der Peak bei 210 °C kann den mittelstarken basischen Zentren zugeordnet werden.

Mit steigendem Mg-Anteil nimmt der Anteil des Peaks bei 210 °C ab und der Peak bei 160 °C zu. Steigt der Mg-Anteil über 0,10, entsteht eine Schulter bei ca. 350 °C, die auf starke basische Zentren zurückgeführt werden kann. Damit ergeben sich zunächst schwächere basische Zentren und bei höheren Mg-Anteilen entstehen zusätzlich neue stärkere basische Zentren. Die Summe der basischen Zentren (s. unten rechts in blau) bleibt vergleichbar mit dem Ni₂/AlO_x-Katalysator bei 169 μmol g⁻¹ und steigt bei einem Mg-Anteil von 0,20 leicht an auf 196 μmol g⁻¹. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen von Sato *et al.*^[124] überein, die auch Ni_xMg_yAl_zO (LDH-basiert) testeten.

Um den Verlauf der unterschiedlich starken basischen Zentren besser beurteilen zu können, wurden die basischen Zentren aufgeteilt in die hier beobachteten Bereiche 80-180 °C, 180 -250 °C, 250-500 °C und >500 °C (Abbildung 49). Daran ist zu erkennen, dass die Anzahl der schwachen Zentren (bis 180 °C) und der starken Zentren (250-500 °C) mit steigendem Mg-Anteil zunimmt. Coleman *et al.*^[176] zeigten, dass bei 10 wt% Ni/Mg-Al-Mischoxiden starke basische Zentren bei Katalysatoren ohne Aluminium auftreten. Durch das Einbringen von Al³⁺ in das Mischoxid, ergaben sich mehr Bindungen von Al³⁺-Kationen an O²⁻-Anionen, was zu schwächeren basischen Zentren führte. Da hier mit einem Katalysator ohne Mg²⁺ begonnen wird, ist davon auszugehen, dass die Anzahl starker basischer Zentren mit steigendem Mg-Anteil zunimmt, was hier auch beobachtet wurde. Der Trend bei den schwachen Zentren ist jedoch entgegengesetzt zu dem von Coleman *et al.*^[176]

Bei den La-Katalysatoren (s. Abbildung 48 oben rechts) sind auch die schwachen und mittelstarken Peaks bei 160 °C und 210 °C zu sehen. Für diese Peaks lässt sich kein direkter Trend mit steigendem La-Anteil feststellen. Die großen Peaks im Bereich von 600 °C bis 750 °C können vermutlich auf die Zersetzung von noch vorhandenem $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im Katalysator zurückgeführt werden. Dies passt zu der beobachteten Zunahme des Peaks mit steigendem La-Anteil, was auf eine höhere Menge an $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hindeutet, wie in den XRD-Messungen (s. Abbildung 45) gezeigt wurde. Zudem stimmt dies mit der bekannten Zersetzungstemperatur von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ bei 720 °C^[179] überein.

Mit zunehmendem La-Anteil nimmt jedoch auch die Schulter bei 350°C-400°C zu. Dies deutet auf die zusätzliche Bildung starker basischer Zentren hin. Die Zunahme starker basischer Zentren durch den Einbau von La ist ein in der Literatur beobachteter Effekt.^[180] Auch hier wurden die unterschiedlich starken basischen Zentren quantifiziert (Abbildung 50). Dabei fällt auf, dass ohne die basischen Zentren bei Temperaturen von >500 °C die Anzahl der basischen Zentren relativ konstant bleibt. Werden die anderen Zentren genauer betrachtet (Abbildung 50 rechts) ist zu erkennen, dass die schwachen und mittelstarken basischen Zentren relativ konstant bleiben und auf einem ähnlichen Niveau liegen wie beim Ni_2/AlO_x -Katalysator. Die starken Zentren hingegen steigen bis zu einem La-Anteil von 0,15 stetig auf ca. $70 \mu\text{mol g}^{-1}$ an und fallen danach wieder ab.

Bei den Fe-Katalysatoren (s. Abbildung 48 unten links und Abbildung 51) ist die Tendenz zu erkennen, dass mit steigendem Fe-Anteil die Anzahl der basischen Zentren abnimmt. Außerdem fällt hier auf, dass die Anzahl der mittelstarken Zentren abnimmt, bis bei dem Fe-Anteil von 0,75 fast nur noch die schwachen basischen Zentren übrig sind. Hier ist anzumerken, dass der Fe-Anteil hier bis 0,75 variiert wurde, was im Vergleich zu den anderen Variationen mit 0,20 wesentlich höher ist. Trotzdem lässt sich sagen, dass durch einen höheren Fe-Anteil die Anzahl sowie die Stärke der basischen Zentren abnimmt. Die einzige Ausnahme stellt $\text{Ni}_2/(\text{Fe}_{0,1},\text{Al}_{0,9})\text{O}_z$ dar, welches eine insgesamt höhere Anzahl an basischen Zentren aufweist und auch eine ausgeprägtere Schulter im Bereich der starken basischen Zentren (350 °C) zeigt.

Da bei allen Katalysatoren der größte Unterschied zum Ni_2/AlO_x -Katalysator der basischen Zentren bei den starken basischen Zentren liegt (250-500 °C), werden diese im weiteren Verlauf zur Erstellung von Struktur-Aktivitäts-Korrelationen herangezogen.

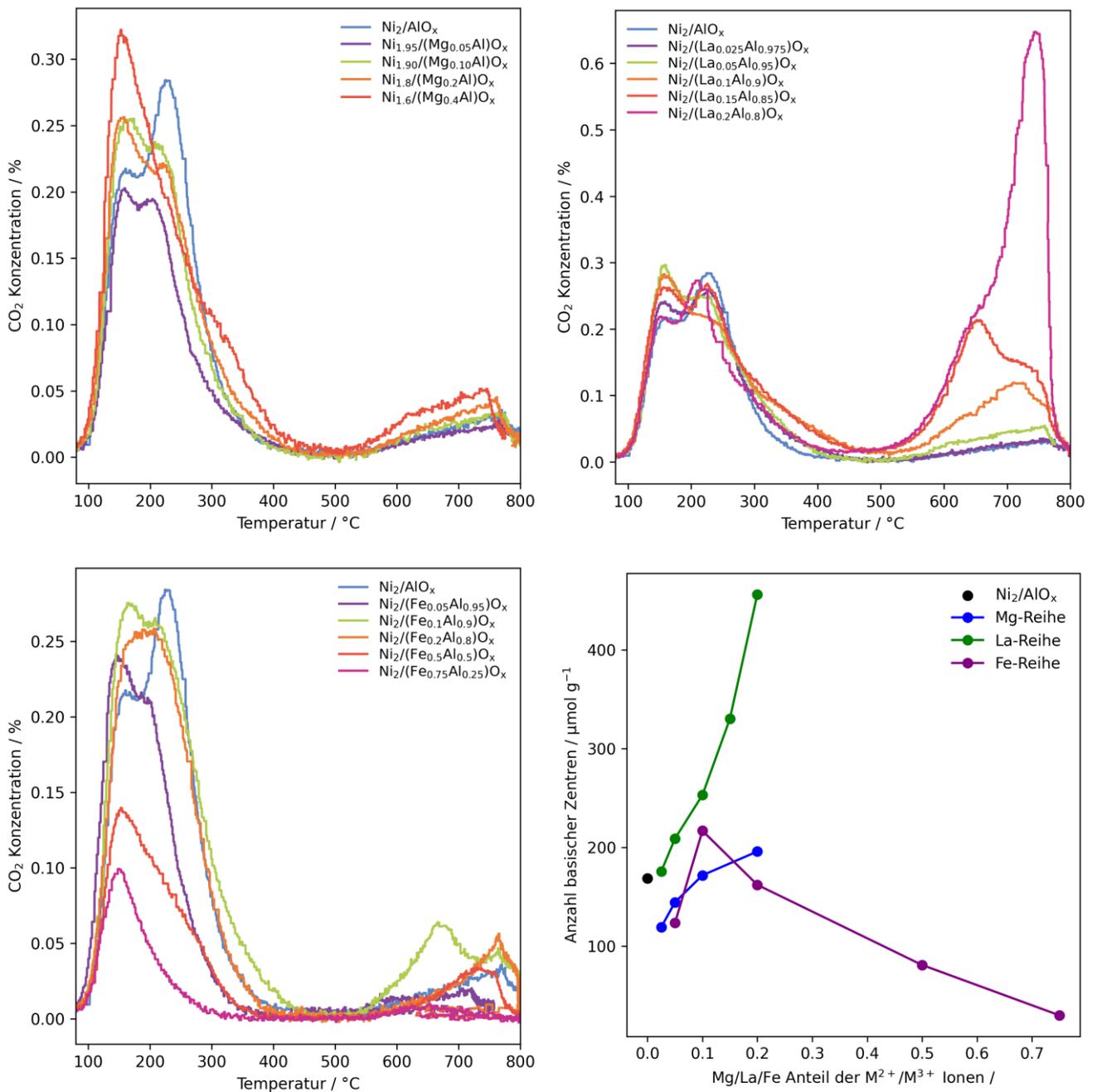


Abbildung 48: CO₂-TPDs der Mg-Reihe (oben links), der La-Reihe (oben rechts) und der Fe-Reihe (unten links). Unten rechts: Anzahl basischer Zentren für die verschiedenen Reihen. Der undotierte Ni₂Al-Katalysator ist als schwarzer Punkt zur Referenz eingezeichnet.

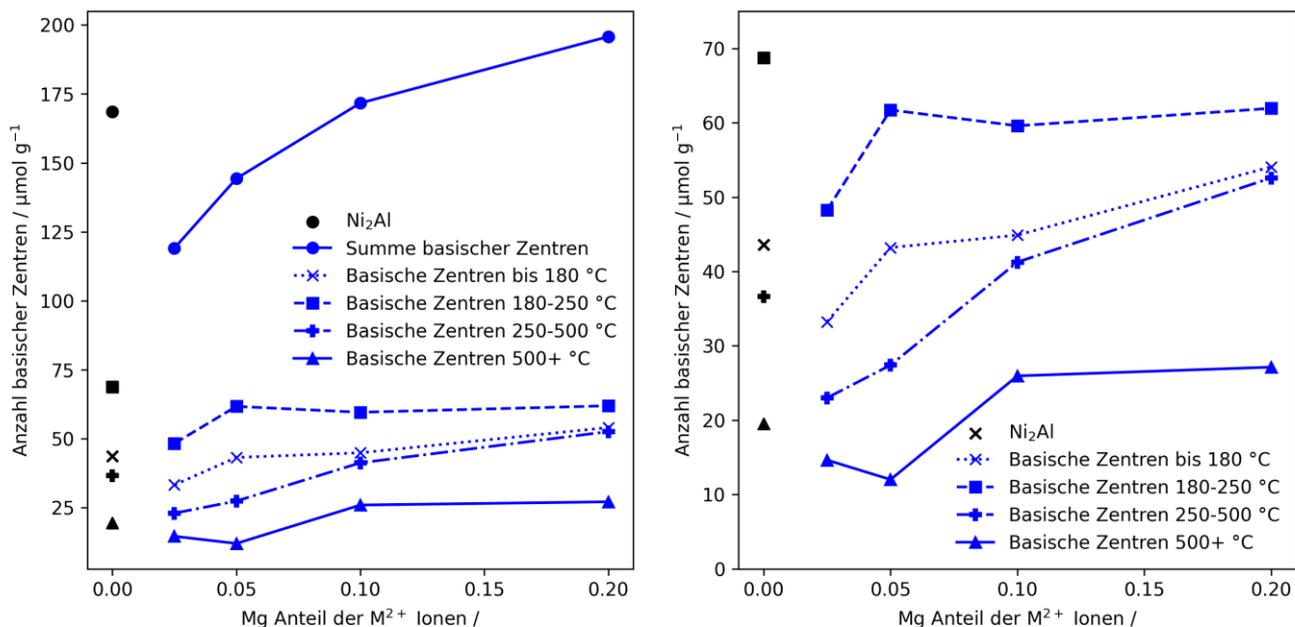


Abbildung 49: Untergliederung der basischen Zentren der $\text{Ni}_{2-x}/(\text{Mg}_x, \text{Al})\text{O}_2$ -Katalysatoren nach verschiedenen Temperaturbereichen (80-180 °C, 180-250 °C, 250-500 °C und > 500 °C). Als Vergleich in schwarz die Werte des Ni_2/AlO_x -Katalysators. Links: Zusätzlich Summe aller basischer Zentren gezeigt. Rechts: Plot ohne Summe der basischen Zentren, um einen besseren Überblick der anderen Werte zu bekommen.

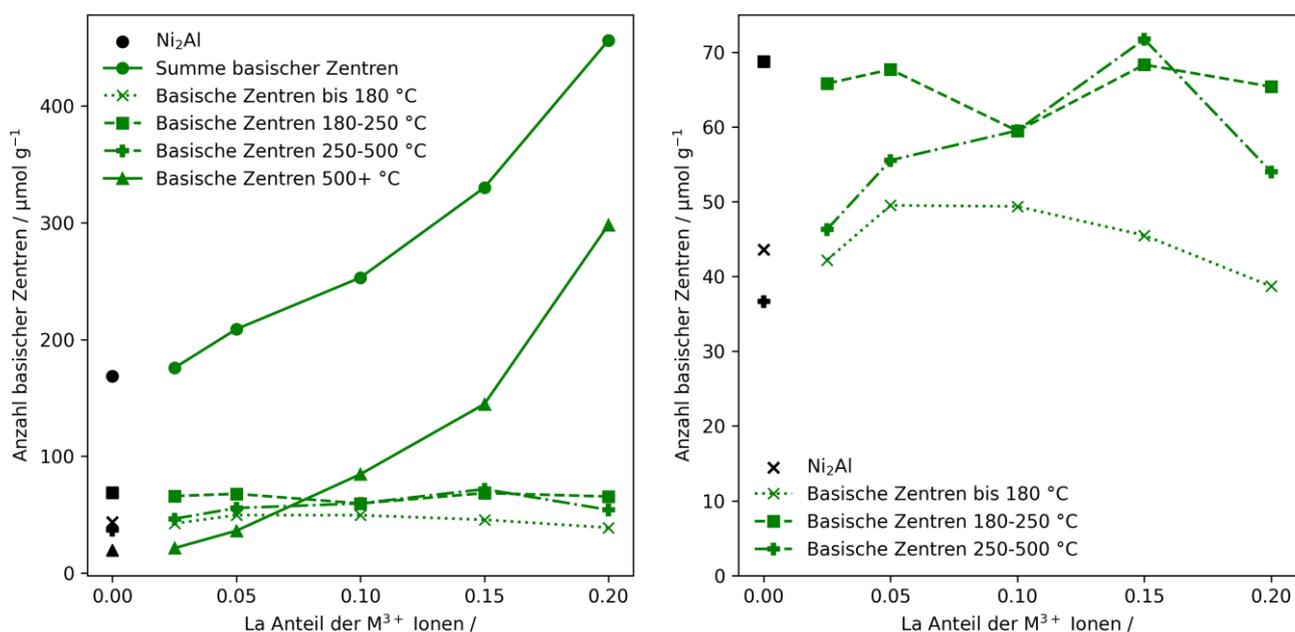


Abbildung 50: Untergliederung der basischen Zentren der $\text{Ni}_2-x/(\text{La}_x, \text{Al}_{1-x})\text{O}_2$ -Katalysatoren nach verschiedenen Temperaturbereichen (80-180 °C, 180-250 °C, 250-500 °C und > 500 °C). Als Vergleich in schwarz die Werte des Ni_2/AlO_x -Katalysators. Rechts: Plot ohne Summe der basischen Zentren und basischer Zentren > 500 °C, um einen besseren Überblick der anderen Werte zu bekommen.

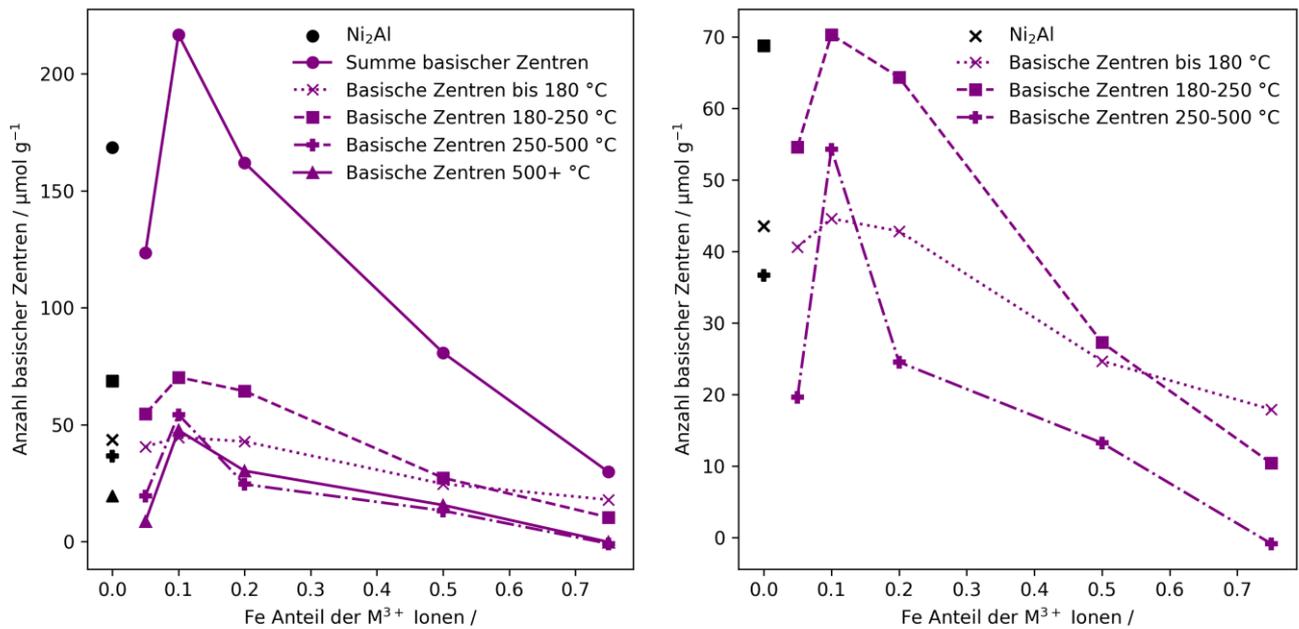


Abbildung 51: Untergliederung der basischen Zentren der $\text{Ni}_2/(\text{De}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_2$ -Katalysatoren nach verschiedenen Temperaturbereichen (80-180 °C, 180-250 °C, 250-500 °C und > 500 °C). Als Vergleich in schwarz die Werte des Ni_2/AlO_x -Katalysators. Rechts: Plot ohne Summe der basischen Zentren und basischer Zentren > 500 °C, um einen besseren Überblick der anderen Werte zu bekommen.

4.5 Ergebnisse NH₃-Zersetzung

In diesem Abschnitt werden die Versuchsergebnisse zur NH₃-Zersetzung diskutiert. Zunächst wird der Ni₂Al-LDH Katalysator mit anderen gängigen Ni-Katalysatoren verglichen. Anschließend werden die Mg-, La- und Fe-Variationen des Ni₂Al-LDHs diskutiert.

4.5.1 Ergebnisse der verschiedenen Synthesemethoden

Hier wird der Ni₂Al-Katalysator oder auch 65 % Ni/AlO_x(LDH) gegen anderen gängigen Katalysatorsynthesemethoden verglichen. Dazu gehört die Kapillarimprägnierung (engl. Incipient-wetness-impregnation) (IWI) mit Ni-Beladungen von 10 wt%, 15 wt% und 20 wt%, die Nassimprägnierung (engl. Wetness impregnation) (WI) und die precipitation-deposition (PD). Zusätzlich werden ein kommerzieller Ni-Katalysator (66 % Ni/Al₂O₃ SiO₂(COM)) und ein kommerzieller Ru-Katalysator (5% Ru/Al₂O₃(COM)) zum Vergleich getestet.

Da der Versuchsaufbau für die NH₃-Zersetzung nur NH₃-Konzentrationen von maximal 2 vol% zulässt, ermöglicht dieser Vergleich eine bessere Bewertung des LDH-Katalysators im Kontext anderer Methoden. Ein Vergleich mit der Literatur kann schwierig sein, da dort häufig mit NH₃-Konzentrationen von >60 vol% gearbeitet wird.

Abbildung 52 zeigt links die Umsätze der hier getesteten Katalysatoren bei den verschiedenen Temperaturen. Jeder Punkt stellt den Mittelwert über 30 min des Umsatzes nach Erreichen der Reaktionstemperatur dar.

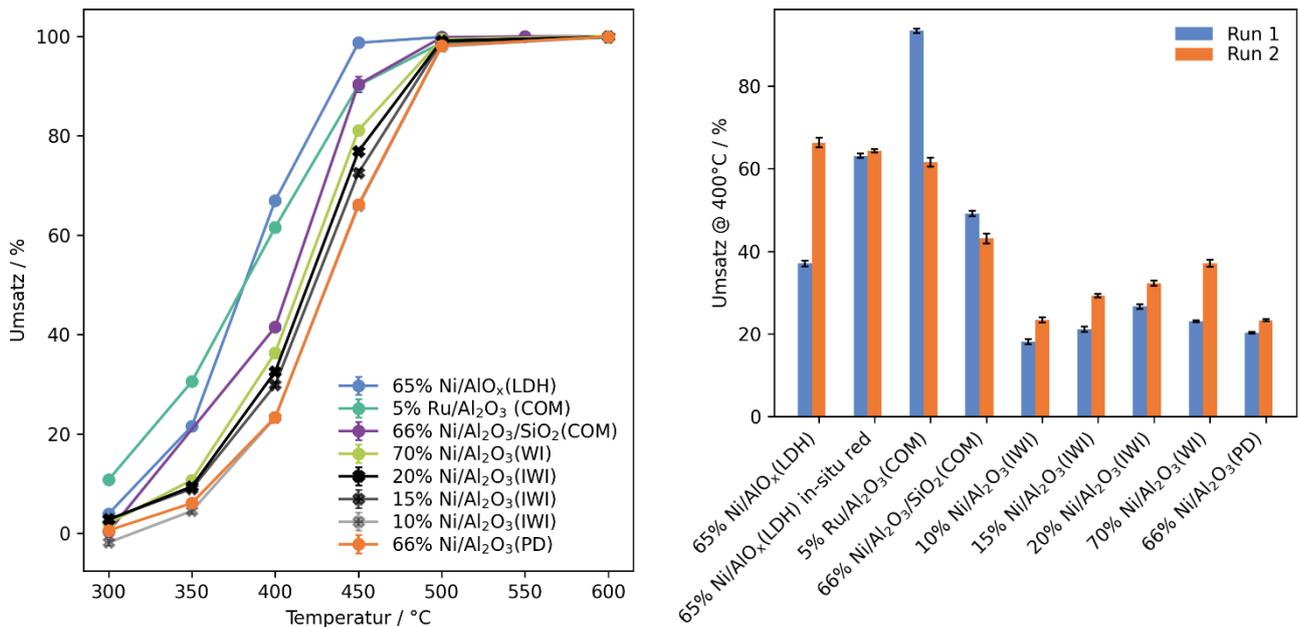


Abbildung 52: Links: Aktivitätsvergleich von Ni/AlO_x (LDH), Katalysatoren, die durch incipient wetness impregnation (IWI), durch Fällungsabscheidung (PD) und durch Nassimpregnierung (WI) hergestellt wurden. Zusätzlich wurde ein kommerziell erhältlicher Ni/Al₂O₃/SiO₂ (COM) und 5%Ru/Al₂O₃ getestet. WHSV = 0,16 h⁻¹. Rechts: Aktivitätsvergleich der verschiedenen Präparationsmethoden bei 400 °C, WHSV = 0,16 h⁻¹. Lauf 1 stellt den ersten Lauf mit dem jeweiligen Katalysator dar. Der Katalysator wurde abgekühlt und das Temperaturprogramm wurde erneut durchgeführt, was Lauf 2 darstellt.

Dabei zeigt der Katalysator 5% Ru/Al₂O₃ (COM) die höchsten Aktivitäten bei Temperaturen unter 400 °C. Darüber ist 65 % Ni/AlO_x (LDH) der aktivste Katalysator mit 67 % Umsatz bei 400 °C. Der Ru-Katalysator zeigt mit 60 % Umsatz bei 400 °C noch eine ähnliche Aktivität. Alle anderen Ni-Katalysatoren bei allen Temperaturen geringere Aktivitäten. Der nächstbeste Ni-Katalysator mit einem Umsatz von ca. 40 % ist 66 % Ni/Al₂O₃/SiO₂(COM). Die geringste Aktivität zeigten 10% Ni/Al₂O₃ (IWI) und 66 % Ni/Al₂O₃ (PD) mit einem Umsatz von 20 % bei 400 °C. Dies zeigt deutlich auf, dass die Ni-Beladung selbst nicht ausschlaggebend ist für eine hohe Aktivität und dass die Katalysatorsynthese einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität hat.

Bei den IWI-Katalysatoren (schwarz) steigt die Aktivität mit zunehmender Ni-Beladung. Jedoch ist der Unterschied zwischen 15% Ni/Al₂O₃ (IWI) und 20% Ni/Al₂O₃ (IWI) marginal. Die geringe Aktivitätszunahme mit steigendem Ni-Anteil bei der IWI-Methode bzw. PD-Methode ist vermutlich auf die Bildung von großen Bulk-Ni-Partikeln wie durch XRD, CO-Pulschemisorption und TPR-Messungen gezeigt werden konnte (s. Kapitel 4.4.1) und der damit verbundenen geringeren Ni-Oberfläche.

Die hohe Aktivität von 65 % Ni/AlO_x(LDH) kann wiederum vermutlich auf die hohe Dispersion und hohe Ni-Oberfläche zurückgeführt werden. Zhang *et al.*^[111] zeigten, dass die Aktivität von Ni-Katalysatoren bei einer Partikelgröße von 2,5 nm am höchsten ist und bei größeren Partikeln abnimmt (s. Abbildung 10). Allerdings liegt die ermittelte Partikelgröße für 65 % Ni/AlO_x (LDH) mit 41,7 nm noch über der von 66 % Ni/Al₂O₃/SiO₂ (COM) mit 34,3 nm. Da 65 % Ni/AlO_x (LDH) trotz größerer Partikel eine höhere

Aktivität aufweist als 66 % Ni/Al₂O₃/SiO₂ (COM), kann dies nicht der allein entscheidende Faktor für die Aktivität sein. Da es sich jedoch um die beiden aktivsten Ni-Katalysatoren handelt, scheint die Partikelgröße ein wichtiger Faktor für die Aktivität zu sein.

In der Literatur wird von verschiedenen Autoren^[118,119] berichtet, dass basische Zentren bei Ni-Katalysatoren zu einer höheren Aktivität führen. Daher wurde die Anzahl basischer Zentren für 66 % Ni/Al₂O₃/SiO₂(COM) bestimmt. Diese liegen für 66 % Ni/Al₂O₃/SiO₂ (COM) bei 28 μmol g⁻¹ und für 65 % Ni/AlO_x (LDH) bei 169 μmol g⁻¹. Dieser signifikante Unterschied könnte ein Hinweis darauf sein, dass die höhere Basizität des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität hat. Wie in Kapitel 2.4.3 diskutiert, beschleunigen basische Zentren die N₂-Desorption durch einen Elektronentransfer auf das Ni-Atom, was bei Ni-Katalysatoren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt.

Ein weiterer Grund für die hohe Aktivität von 65 % Ni/AlO_x (LDH) können starke Metall-Träger-Wechselwirkungen zwischen Ni und dem Träger sein, wie in Kapitel 4.4.1 diskutiert wurden. Denn Okura *et al.*^[120] zeigte, dass durch eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung bei Nickel zu einer Reduktion der H₂-Chemisorptionsfähigkeit führt und damit die Wasserstoffinhibierung abschwächt.

Abbildung 52 rechts zeigt den Vergleich der Umsätze bei 400 °C, zusammen mit den Umsätzen nach dem ersten Durchlauf (blau) und dem zweiten Durchlauf (orange). 65 % Ni/AlO_x(LDH) zeigt einen signifikanten Anstieg des Umsatzes von 37 % im ersten Durchlauf auf 67 % im zweiten Durchgang. Wird vor dem ersten Durchlauf eine *in-situ*-Reduktion durchgeführt, erreicht der Katalysator im ersten Durchlauf den gleichen Umsatz wie im zweiten Durchlauf. Dies zeigt, dass die Aktivierung zwischen den zwei Durchläufen durch eine Reduktion während des ersten Durchlaufs erfolgt.

Alle anderen Katalysatoren zeigen eine Aktivierung nach dem ersten Durchlauf, mit Ausnahme der beiden kommerziellen Katalysatoren. Bei 5% Ru/Al₂O₃ (COM) sinkt der Umsatz von 92 % auf 60 %. Bei 66 % Ni/Al₂O₃/SiO₂ (COM) nimmt der Umsatz von 49 % auf 44 % ab. Dies zeigt, dass der LDH-basierte Katalysator den kommerziellen Katalysatoren überlegen ist, da er eine höhere Aktivität und eine höhere Stabilität aufweist, was später noch genauer erläutert wird.

In Tabelle 14 sind die H₂-Bildungsproduktivitäten der getesteten Katalysatoren zusammengefasst. Die Katalysatoren die bei einer WHSV von 0,16 h⁻¹ getestet wurden, zeigt 65 % Ni/AlO_x(LDH) die höchste H₂-Bildungsproduktivität mit 0,17 mmol g_{cat}⁻¹ min⁻¹. Damit zeigt er eine um 70 % höhere H₂-Bildungsproduktivität als der nächstbeste Ni-Katalysator 66 % Ni/Al₂O₃/SiO₂(COM) mit 0,10 mmol g_{cat}⁻¹ min⁻¹. Auch 5% Ru/Al₂O₃(COM) liegt mit 0,15 mmol g_{cat}⁻¹ min⁻¹ leicht unter dem Wert für 65 % Ni/AlO_x (LDH).

Tabelle 14: H₂-Bildungsproduktivität der getesteten Katalysatoren bei 400 °C. Berechnet aus den Ergebnissen des zweiten Runs.

Katalysator	H ₂ -Bildungsproduktivität / mmol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹	WHSV / h ⁻¹
65 % Ni/AlO _x (LDH)	0,17	0,16
65 % Ni/Al ₂ O ₃ (LDH)	1,13	3,29
10 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	0,06	0,16
15 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	0,07	0,16
20 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	0,08	0,16
66 % Ni/Al ₂ O ₃ (PD)	0,06	0,16
70 % Ni/Al ₂ O ₃ (WI)	0,09	0,16
66 % Ni/Al ₂ O ₃ SiO ₂ (COM)	0,10	0,16
5 % Ru/Al ₂ O ₃ (COM)	0,15	0,16

Zusätzliche Versuche wurden mit reduzierten Katalysatormengen durchgeführt, um die Aktivität bei unterschiedlichen WHSV-Werten zu untersuchen (s. Abbildung 53). Bei einer WHSV von 3,29 h⁻¹ (5 mg Katalysator), ergibt sich eine H₂-Bildungsproduktivitäten von 1,13 mmol g_{cat}⁻¹ min⁻¹, die damit fast zehnmal so hoch ist wie bei der WHSV von 0,16 h⁻¹. Zusätzlich sind die Fits des kinetischen Modells für eine WHSV von 0,16 h⁻¹ und 3,29 h⁻¹ dargestellt. Daran ist zu sehen, dass mit einem idealen PFR-Modell mit einer Reaktion 1.Ordnung die experimentellen Ergebnisse gut beschrieben werden können (genaue Beschreibung des kinetischen Modells ist in Kapitel 3.4.3 zu finden).

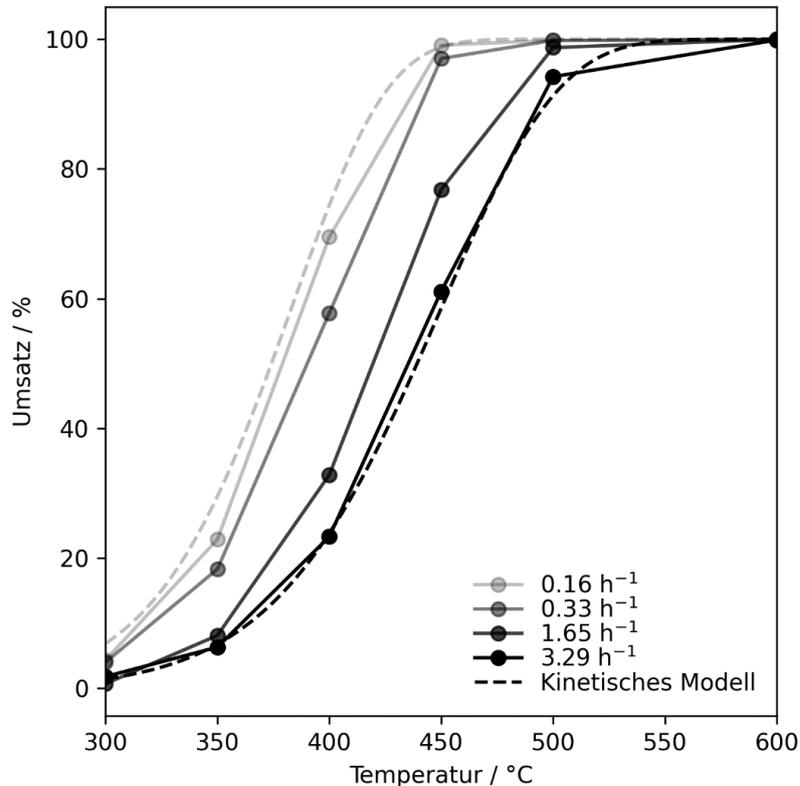


Abbildung 53: NH₃-Umsätze bei verschiedenen WHSV durch Katalysatorvariation (100 mg, 50 mg, 10 mg und 5 mg). Zusätzlich für die Versuche mit einer WHSV von 0,16 h⁻¹ und 3,29 h⁻¹ der Fit des kinetischen Modells gezeigt. Verwendete kinetische Daten: E_a = 94,8 kJ mol⁻¹, A₀ = 1,35 · 10⁷ s⁻¹ (aus Tabelle 15).

Die Aktivierungsenergien der getesteten Katalysatoren sind in Tabelle 15 zusammengefasst. 15 % Ni/Al₂O₃ (IWI), 20 % Ni/Al₂O₃ (IWI) und 65 % Ni/AlO_x (LDH) zeigen die geringsten Aktivierungsenergien mit ca. 94 kJ mol⁻¹. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da 65 % Ni/AlO_x (LDH) fast doppelt so hohe Umsätze erreicht wie die IWI-Katalysatoren. Dies kann wahrscheinlich durch die höhere Dispersion des 65 % Ni/AlO_x (LDH) (2,4 % Dispersion) im Vergleich zu den IWI-Katalysatoren mit 0,8 % und 0,1 % (s. Tabelle 12). Dies bedeutet, dass 65 % Ni/AlO_x (LDH) mehr aktive Zentren aufweist als die IWI-Katalysatoren, was trotz gleicher Aktivierungsenergie zu höheren Aktivitäten führt. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Präexponentiellen Faktoren (A₀) wider. Dieser liegt bei 65 % Ni/AlO_x (LDH) um eine Größenordnung über den beiden IWI-Katalysatoren.

Alle anderen Katalysatoren weisen Aktivierungsenergien von mehr als 100 kJ mol⁻¹ auf. Damit liegen alle Katalysatoren im Bereich der in der Literatur berichteten Daten für Ni-Katalysatoren (85-115 kJ mol⁻¹).^[115,14] Damit lässt sich sagen, dass die Aktivierungsenergie nur bedingt durch die Synthesemethode beeinflusst werden kann, aber die Anzahl der aktiven Zentren und die Stabilität dieser Zentren stark durch die Präparationsmethode des Katalysators beeinflusst werden kann. Dies wird auch an 5 % Ru/Al₂O₃ (COM) deutlich, das mit Ruthenium als aktives Zentrum eine Aktivierungsenergie von lediglich 68,5 kJ mol⁻¹ aufweist.

Bei 10 % Ni/Al₂O₃ (IWI) ist die Aktivierungsenergie ungewöhnlich hoch. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Umsatz bei 300 °C praktisch bei 0 liegt. Daher ist dort keine direkte Auswertung nach Arrhenius möglich und dieser Punkt musste übersprungen werden.

Tabelle 15: Berechnete Aktivierungsenergien (E_A) und präexponentieller Faktor (A₀) für die NH₃-Zersetzung der verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	E _A / kJ mol ⁻¹	A ₀ / s ⁻¹
65 % Ni/AlO _x (LDH)	94,8	1,3 · 10 ⁷
10 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	119,1	1,9 · 10 ⁸
15 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	93,6	3,0 · 10 ⁶
20 % Ni/Al ₂ O ₃ (IWI)	93,3	3,1 · 10 ⁶
66 % Ni/Al ₂ O ₃ (PD)	114,1	8,6 · 10 ⁷
70 % Ni/Al ₂ O ₃ (WI)	103,4	2,1 · 10 ⁷
66 % Ni/Al ₂ O ₃ SiO ₂ (COM)	114,7	1,7 · 10 ⁸
5% Ru/Al ₂ O ₃ (COM)	68,9	9,4 · 10 ⁴

Um die Langzeitstabilität von 65 % Ni/Al₂O₃ (LDH) zu testen, wurde ein Versuch über einen Zeitraum von 70 h durchgeführt (s. Abbildung 54). Daran wird deutlich, dass 65 % Ni/Al₂O₃ (LDH) über einen Zeitraum von 70 h eine konstante Aktivität aufweist. Hier ist noch anzumerken, dass der Versuch mit nur 26,3 mg Katalysator durchgeführt wurde, verglichen zu 100 mg wie in den anderen Versuchen. Daher ist der Umsatz hier geringer als in Abbildung 52. Dies wurde gemacht, um hier noch die gleiche Katalysatorcharge testen zu können. Nach dem Stabilitätstest wurde der Katalysator mittels TEM und XRD auf Veränderungen der Morphologie, der Partikelgröße und der Kristallstruktur untersucht.

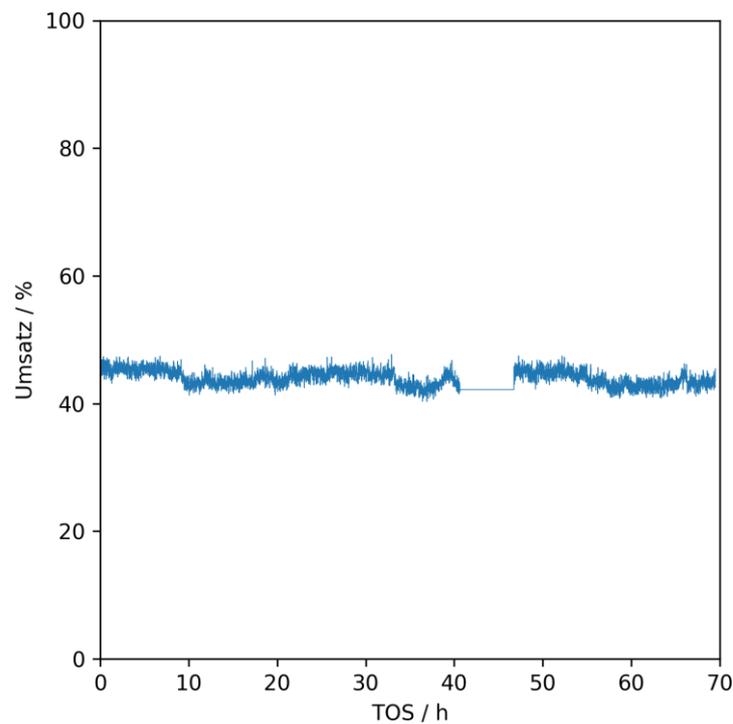


Abbildung 54: Langzeitstabilitätsversuch mit Katalysator Ni/AlO_x (LDH), 400 °C, WHSV 0,62 h⁻¹. Bei etwa 40 h TOS kam es zu einer Fehlfunktion des Gas-FTIR, so dass in diesem Zeitraum keine Daten erfasst wurden. Der Rest des Experiments lief jedoch während dieser Zeit normal weiter. Hier wurden nur 26 mg Katalysator verwendet, um das Experiment mit der gleichen Charge wie beim Katalysatorvergleich durchführen zu können.

Abbildung 55 zeigt die Diffraktogramme von frischem 65 % Ni/AlO_x (LDH), 65 % Ni/AlO_x (LDH) nach 12 h TOS und nach 70 h TOS. Daran ist zu erkennen, dass der NiO-Reflex mit steigender TOS abnimmt, während die Ni-Reflexe stetig zunehmen. Dies stellt die kontinuierliche Reduktion des Katalysators während der Reaktion dar. Diese Änderung der Kristallstruktur und der Ni-Phase hat allerdings keinen Einfluss auf die Aktivität, wie die konstante Aktivität im Langzeitversuch zeigt. Außerdem zeigen die Reflexe des Katalysators nach 70 h TOS immer noch eine geringe Intensität, was auf die immer noch geringe Kristallinität des Katalysators hinweist.

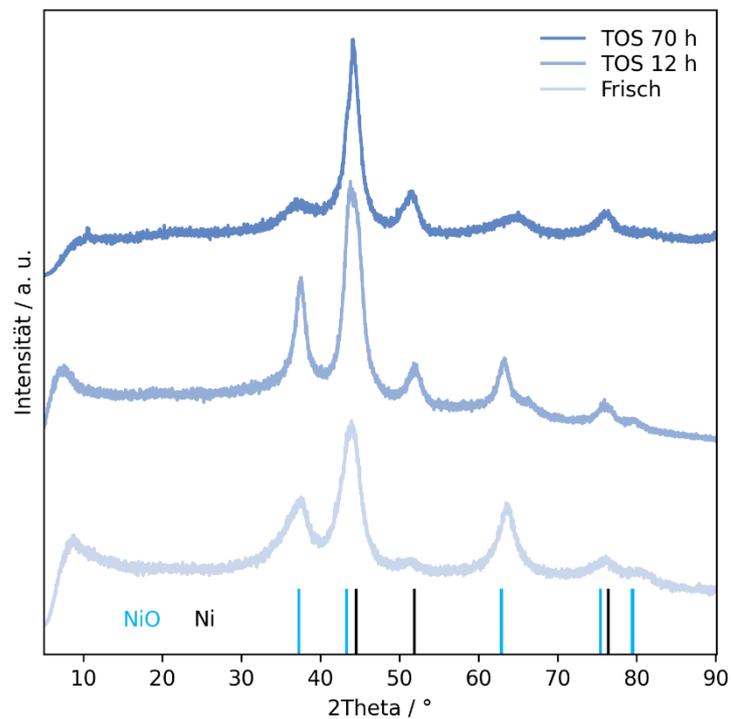


Abbildung 55: XRD des frischen Ni/AlO_x, nach 12 h TOS (nach einem normalen Versuch) und nach 70 h TOS. Ni (PDF: 00-004-0850) NiO (PDF: 00-044-1159).

Die TEM-Aufnahmen zeigen frischen 65 % Ni/AlO_x (LDH) (Abbildung 56 oben) und 65 % Ni/AlO_x (LDH) nach 70 h TOS (Abbildung 56 unten).

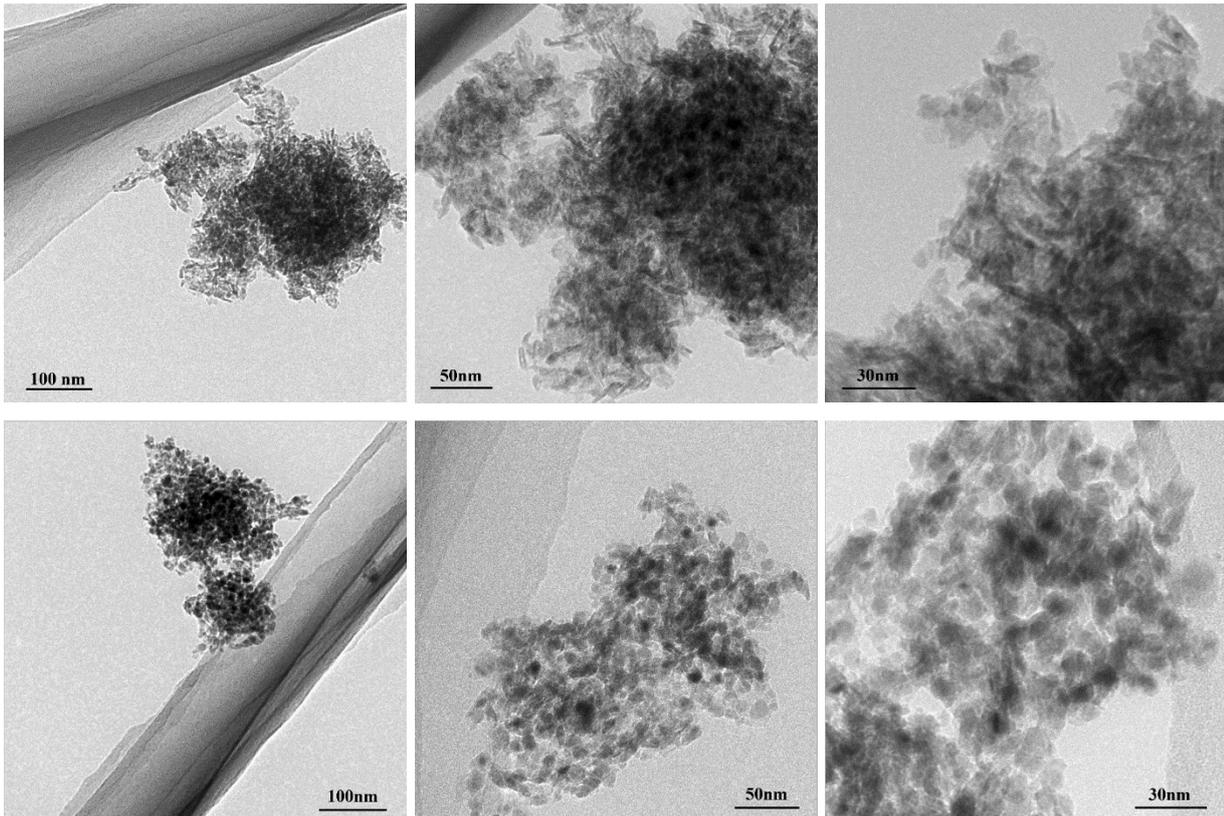


Abbildung 56: TEM-Hellfeld-Aufnahmen des frischen (oben) und nach 70 h TOS (unten) Ni/AlO_x (LDH) Katalysators.

Eine direkte Bestimmung der Partikelgrößen wurde hier nicht durchgeführt, da die Partikel teilweise übereinander liegen und somit keine direkte Größenbestimmung möglich ist. Dies erschwert generell die Auswertung der Aufnahmen. Allgemein lässt sich sagen, dass der frische Katalysator stark aggregierte kleine Partikel aufweist. Der Katalysator nach 70 h TOS zeigt größere separierte Kristallite. Bei der größten Vergrößerung (Abbildung 56 unten rechts) sind dunklere Partikel zu erkennen, die von feinen helleren Linien umgeben sind. Da hier TEM-Hellfeld-Aufnahmen vorliegen und somit kristallinere Bereiche und Bereiche mit schwereren Atomkernen dunkler dargestellt werden, könnten die dunkleren Partikel als NiO oder Ni interpretiert werden und die hellen Linien um sie herum könnten die amorphe Aluminiumoxidphase darstellen. Dies könnte gut erklären, warum die NiO/Ni-Partikel so lange stabil bleiben und während der Reaktion nicht signifikant wachsen, da sie durch eine Schicht der Aluminiumoxidphase am Sintern gehindert werden. Die Aluminiumoxidphase kann daher auch nicht zu größeren Partikeln agglomerieren und ist deshalb auch nicht im XRD nachzuweisen. Dieses Phänomen, bei dem eine Oxidspezies eine andere Spezies umgibt und dadurch stabilisiert, wurde auch bei LDH-Katalysatoren von Chen *et al.*^[127] beobachtet. In deren Fall handelte es sich um einen MgFe-LDH, bei dem MgO nach Kalzinierung und Reduktion Eisenpartikel umgab und somit einen stabilen Katalysator formte.

4.5.2 Ergebnisse der LDH-basierten Katalysatoren

Der oben diskutierte Katalysator Ni₂Al-LDH wurde zusätzlich mit Mg, La und Fe modifiziert nach folgender Zusammensetzung Ni_{2-x}Mg_xAl-LDH, Ni₂Al_{1-y}La_y-LDH und Ni₂Al_{1-z}Fe_z-LDH. Mg und La wurden ausgewählt, da sie basische Oxide bilden^[181,119,152,153], was im Zusammenhang mit der Zersetzung von Ammoniak zu höheren Aktivitäten führen kann (s. Kapitel 2.4.2). Fe wurde ausgewählt, da es von allen Metallelementen den geringsten CO₂-Fußabdruck aufweist (s. Abbildung 9) und damit zu einem umweltfreundlicheren Katalysator führen kann. Zunächst werden die Mg-Katalysatoren, dann die La-Katalysatoren und schließlich die Fe-Katalysatoren diskutiert.

Ni_{2-x}/(Mg_x,Al)O_z-Katalysatoren

In Abbildung 58 sind die Ergebnisse der Ammoniakzersetzung der Ni_{2-x}/(Mg_x,Al)O_z-Katalysatoren zusammengefasst. Auf der linken Seite sind die Verläufe der Umsätze gegen die Temperatur dargestellt. Da der größte Unterschied der Aktivitäten bei 400 °C auftritt, sind diese Umsätze rechts direkt miteinander verglichen. Dort sind zusätzlich die starken basischen Zentren und die BET-Oberflächen der verschiedenen Katalysatoren eingezeichnet. Die BET-Oberflächen bleiben bei allen Katalysatoren relativ konstant. Somit kann hier kein direkter Einfluss auf die Aktivität beobachtet werden.

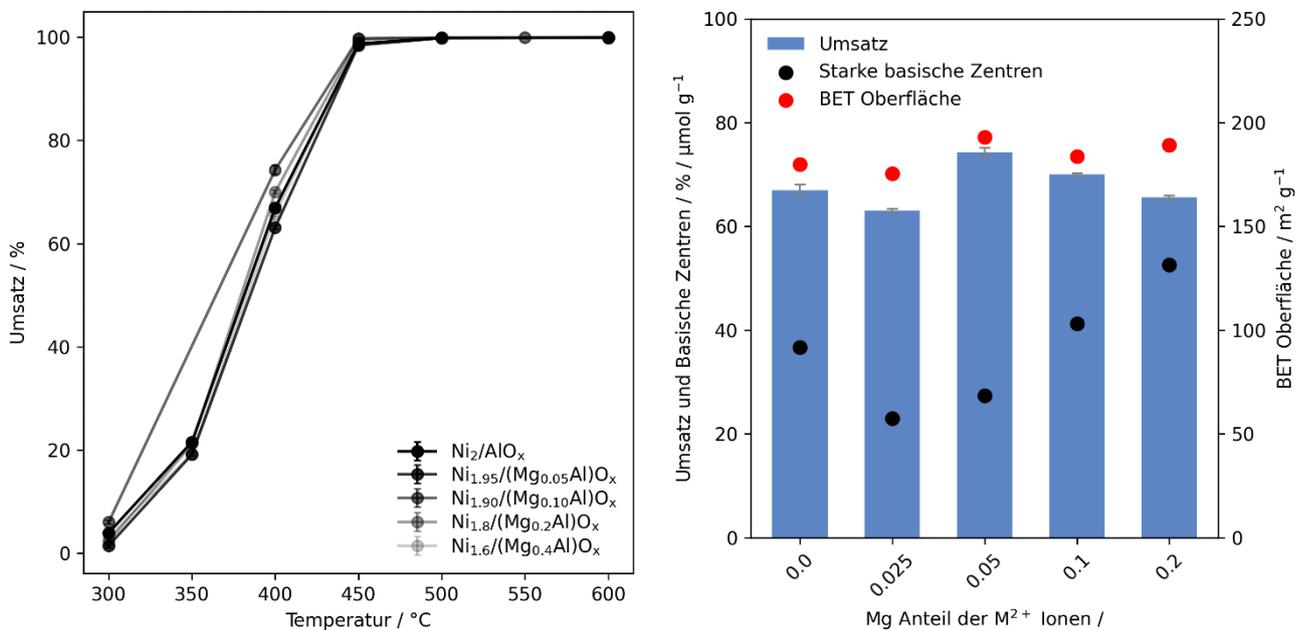


Abbildung 57: Links: Umsätze der NH₃-Zersetzung gegen die Temperatur für die Katalysatorreihe Ni_{2-x}/(Mg_x,Al)O_z. Rechts: Umsätze bei 400 °C für die Katalysatorreihe Ni_{2-x}/(Mg_x,Al)O_z. Schwarze Punkte: Stark basische Zentren, rote Punkte: BET-Oberfläche.

Bei den stark basischen Zentren fällt auf, dass diese zunächst abnehmen und dann mit steigendem Mg-Anteil zunehmen. Ein direkter Zusammenhang zwischen den stark basischen Zentren und der Aktivität kann jedoch nicht beobachtet werden. Hier kann noch berücksichtigt werden, dass bei den $\text{Ni}_{2-x}/(\text{Mg}_x\text{Al})\text{O}_z$ -Katalysatoren ein Teil des aktiven Nickels gegen inaktives Magnesium ausgetauscht wird. Somit nimmt der Anteil der aktiven Komponente mit steigendem Mg-Anteil ab. Das bedeutet, dass bei $\text{Ni}_{1,6}/(\text{Mg}_{0,4}\text{Al})\text{O}_z$ sind 20 % weniger Nickel im Katalysator enthalten ist als bei Ni_2/AlO_x , die Aktivität aber annähernd gleich bleibt. Im Vergleich der beiden Katalysatoren steigt bei $\text{Ni}_{1,6}/(\text{Mg}_{0,4}\text{Al})\text{O}_z$ die Anzahl der stark basischen Zentren von $37 \mu\text{mol g}^{-1}$ auf $53 \mu\text{mol g}^{-1}$. Dies könnte ein Faktor sein, weshalb trotz geringerem Ni-Anteil die gleiche Aktivität erreicht werden kann.

$\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_z$ -Katalysatoren

Abbildung 58 zeigt die Ergebnisse der Ammoniakersetzung für die $\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_z$ -Katalysatoren. Links sind die Verläufe der Umsätze gegen die Temperatur dargestellt. Da auch hier der größte Unterschied zwischen den Katalysatoren bei 400°C auftritt, sind diese Umsätze rechts noch einmal detaillierter dargestellt. Dort sind neben den Umsätzen auch die starken basischen Zentren sowie die BET-Oberflächen eingezeichnet.

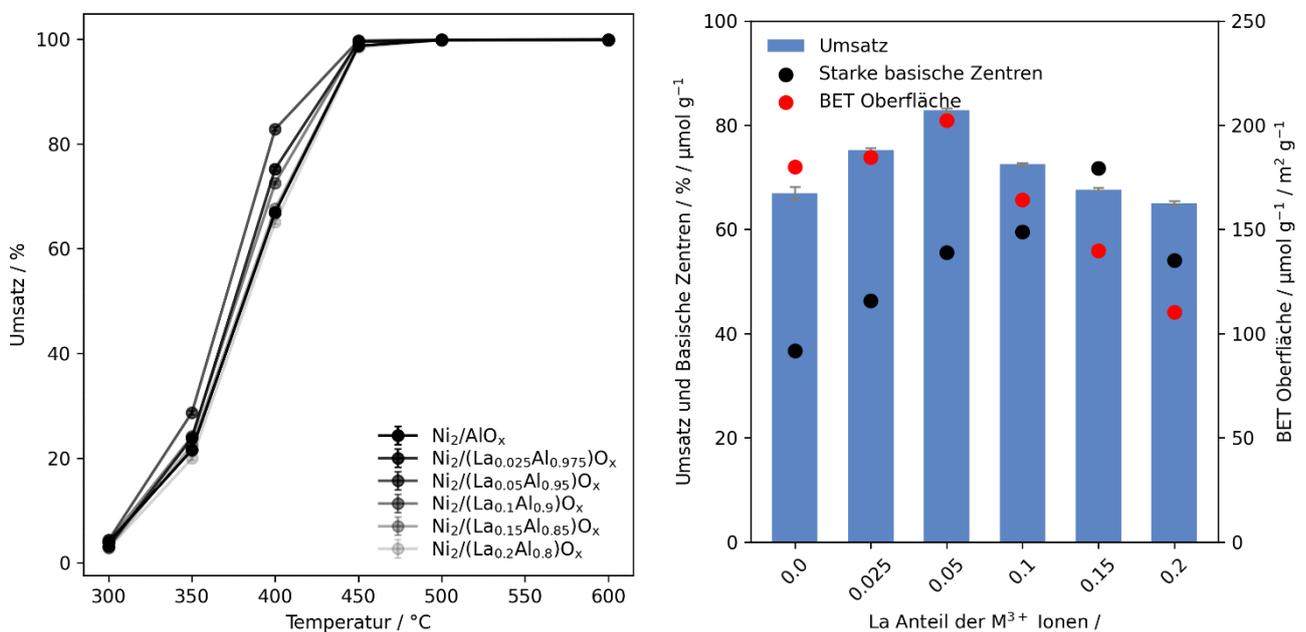


Abbildung 58: Links: Umsätze der NH_3 -Zersetzung gegen die Temperatur für die Katalysatorreihe $\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_z$. Rechts: Umsätze bei 400°C für die Katalysatorreihe $\text{Ni}_2/(\text{La}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_z$. Schwarze Punkte: Starke basische Zentren, rote Punkte: BET-Oberfläche.

Der Umsatz steigt bis zu einem La-Anteil von 0,05 auf bis zu 82,8 % an und fällt anschließend ab. Bei einem La-Anteil von 0,20 liegt der Umsatz bei 65,0 % und damit fast auf dem Niveau des

Ni₂Al-Katalysators mit 66,9 %. Dabei scheint ein direkter Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und dem Umsatz zu bestehen. Diese steigen bis zu einem La-Anteil von 0,05 auf 202 m² g⁻¹ an und fallen anschließend auf 110 m² g⁻¹. Die Anzahl starker basischer Zentren steigt kontinuierlich bis zu einem La-Anteil von 0,15 an (71,7 μmol g⁻¹) und fällt dann wieder ab. Somit scheint hier kein direkter Zusammenhang zwischen Aktivität und starken basischen Zentren vorzuliegen.

Wird jedoch zusätzlich berücksichtigt, dass bei Ni₂/(La_{0,025},Al_{0,975})O_z die Differenz zwischen den BET-Oberflächen bei lediglich 4,7 m² g⁻¹ bzw. 2,6 % liegt und die Differenz der Umsätze bei 8,3 % bzw. eine relative Differenz von 12,4 % beträgt, so scheint die BET-Oberfläche nicht der einzig entscheidende Faktor zu sein. Die starken basischen Zentren nehmen jedoch von 36,7 μmol g⁻¹ auf 46,3 μmol g⁻¹ zu, was einer relativen Zunahme von 26,3 % entspricht. Dies lässt vermuten, dass die starken basischen Zentren auch einen positiven Effekt auf die Aktivität haben. Dafür spricht auch, dass bei Ni₂/(La_{0,2},Al_{0,8})O_z die BET-Oberfläche mit 110 m² g⁻¹ deutlich unter der von Ni₂Al liegt, aber trotzdem den gleichen Umsatz zeigt. Allerdings ist hier die Anzahl der stark basischen Zentren mit 54,0 μmol g⁻¹ weitaus höher als bei Ni₂/AlO_x. Somit könnten die starken basischen Zentren die geringere BET-Oberfläche kompensieren und dadurch zu einer gleichen Aktivität führen. Damit hätten beide Größen einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Ammoniakzersetzung.

Ni₂/(Fe_xAl_{1-x})O_z-Katalysatoren

Der NH₃-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der NH₃-Umsatz bei 400 °C für die Ni₂/(Fe_xAl_{1-x})O_z-Katalysatoren sind in Abbildung 59 dargestellt. Zusätzlich zu den Umsätzen bei 400 °C sind die BET-Oberflächen sowie die Anzahl starker basischer Zentren der jeweiligen Katalysatoren gezeigt. Im Gegensatz zu den La-Katalysatoren ist hier kein direkter Zusammenhang zwischen der Aktivität und der BET-Oberfläche zu erkennen. Letztere nimmt stetig mit steigendem Fe-Anteil ab. Der Umsatz steigt jedoch bis zu einem Fe-Anteil von 0,10 bis auf 75,2 % an. Danach fällt er auf 62,2 % ab. Ein Zusammenhang zwischen den starken basischen Zentren und dem Umsatz ist möglicherweise vorhanden. Die meisten starken basischen Zentren sowie der höchste Umsatz sind bei einem Fe-Anteil von 0,10 zu beobachten. Danach nehmen sie jedoch schnell ab, und bei Ni₂/(Fe_{0,75}Al_{0,25})O_z sind keine starken basischen Zentren mehr vorhanden (0 μmol g⁻¹), während der Umsatz dennoch ähnlich wie bei Ni₂/AlO_x bleibt

Dies deutet darauf hin, dass die Anzahl starker basischer Zentren einen positiven Einfluss auf die Aktivität hat, aber eine Grundaktivität auch ohne sie erhalten bleibt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Reaktion grundsätzlich auf Ni-Zentren abläuft und der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt die N₂-Desorption ist (s. Kapitel 2.4.3). Basische Zentren können diesen Schritt beschleunigen, weshalb die Aktivität mit ihrer Anzahl steigt. Da die Reaktion jedoch auch ohne basische Zentren stattfinden kann, bleibt eine Grundaktivität erhalten.

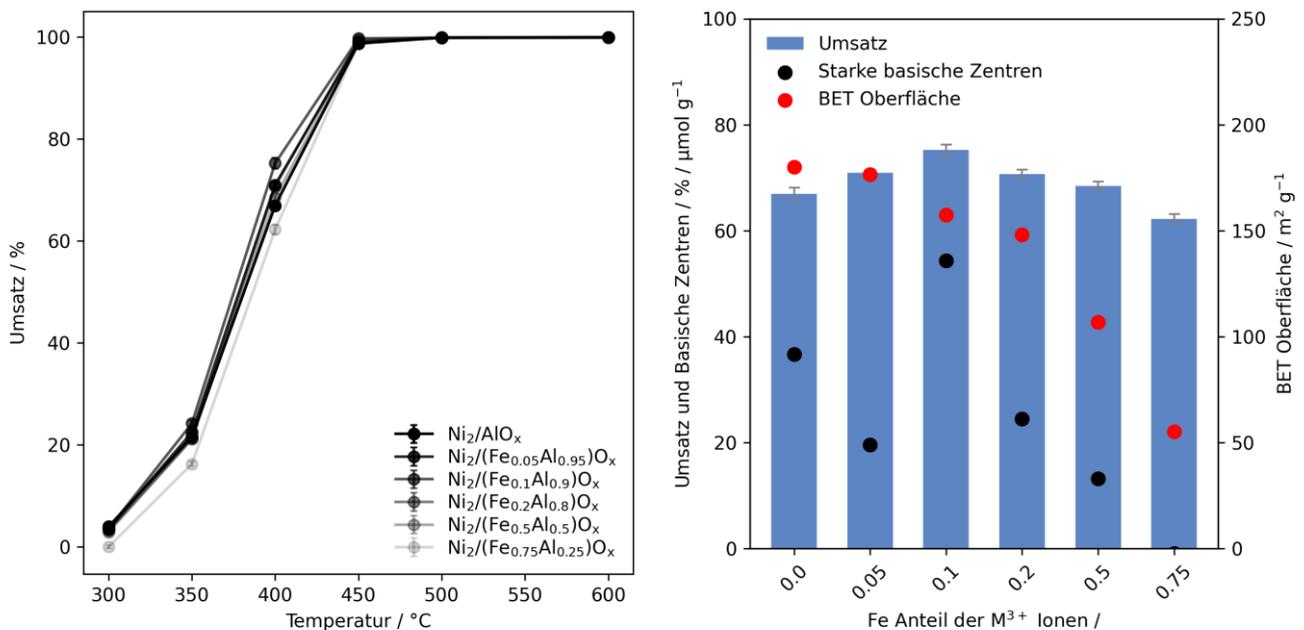


Abbildung 59: Links: Umsätze der NH₃-Zersetzung gegen die Temperatur für die Katalysatorreihe Ni₂/(Fe_xAl_{1-x})O_z. Rechts: Umsätze bei 400 °C für die Katalysatorreihe Ni₂/(Fe_xAl_{1-x})O_z. Schwarze Punkte: Starke basische Zentren, rote Punkte: BET-Oberfläche.

Um die Mg-, La- und Fe-Katalysatoren zu vergleichen, wurden die jeweils aktivsten Katalysatoren in Abbildung 60 zusammengefasst. Die dabei beobachteten Trends lassen sich wie folgt zusammenfassen. Zum einen wirkt sich die BET-Oberfläche positiv auf die Aktivität aus, wie an dem Mg- und La-Katalysatoren zu erkennen ist. Zum anderen fördert die Anzahl starker basischer Zentren eine hohe Aktivität. Dies zeigt sich insbesondere beim Fe-Katalysator, der trotz der geringsten BET-Oberfläche den zweithöchsten Umsatz aufweist und zusammen mit dem La-Katalysator die meisten starken basischen Zentren besitzt. Der Vergleich zwischen dem La- und dem Fe-Katalysator unterstreicht den positiven Einfluss der BET-Oberfläche auf die Aktivität. Obwohl beide Katalysatoren die gleiche Anzahl starker basischer Zentren aufweisen, zeigt der La-Katalysator einen höheren Umsatz, was auf seine größere BET-Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Hier ist auch zu erwähnen, dass es weitere Eigenschaften der Katalysatoren gibt, die einen Einfluss auf die Aktivität haben können und in dieser Arbeit nicht untersucht wurden. Ein entscheidender Faktor kann die Nickeloberfläche oder die Größe der Ni-Partikel sein, wie bereits in der Literatur^[111,101] und auch hier in Kapitel 4.5.1 gezeigt wurde. Auch die Art der basischen Zentren, ob es sich um Lewis- oder Brønsted-Zentren handelt, kann die Aktivität beeinflussen. Zudem kann die Verteilung der Komponenten einen Einfluss auf die Aktivität haben

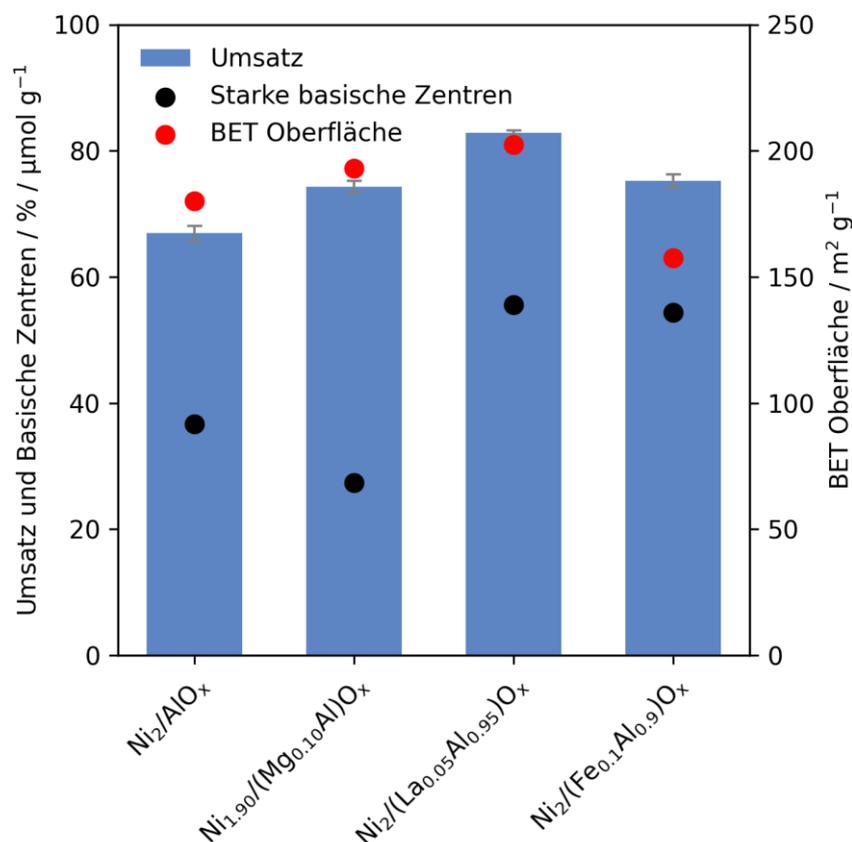


Abbildung 60: NH₃-Umsatz, starke basische Zentren (250-500 °C) und BET-Oberfläche für die jeweils aktivsten Katalysatoren aus der jeweiligen Dotierung mit Mg, La und Fe. Alle Umsätze sind aus dem 2. Run bei 400 °C ermittelt.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Ni₂Al-LDH synthetisiert und seine Anwendung in verschiedenen Bereichen untersucht. Layered Double Hydroxides (LDHs) sind schichtartige Hydroxide mit der allgemeinen Summenformel $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$. Sie können direkt als basische Katalysatoren oder als Katalysatorvorstufen eingesetzt werden. Hier wurden Ni₂Al-LDHs als Katalysatorvorstufen für die Hydrogenolyse von Glucose zu Glycolen, in der NH₃-Zersetzung und für die Herstellung der intermetallischen Verbindung Ni₄W verwendet.

Für die Anwendung in der Hydrogenolyse von Glucose wurde eine neue und einfachere Methode zum Integration von Wolfram in die LDH-Struktur entwickelt und angewendet. Dazu wurde der hergestellte LDH, der CO₃²⁻ und NO₃⁻ Anionen enthält, in einer Ammoniummetawolframat-Lösung bei sauren pH-Werten behandelt, um die CO₃²⁻ und NO₃⁻ Anionen gegen Wolframat-Anionen auszutauschen. Dabei wurde der pH-Wert während des Anionenaustauschs variiert und beobachtet, dass mit sinkendem pH-Wert der WO_x-Gehalt steigt und somit im Bereich von 34 wt%-75 wt% gesteuert werden kann. Die daraus resultierenden Ni₂/(Al,W)O_x-Katalysatoren wurden in der Hydrogenolyse von Glucose getestet. Dabei konnte ein Maximum der Glycolausbeute von 30 % (Ethylenglycol + Propylenglycol) bei einem pH-Wert von 4,5 während des Anionenaustauschs erreicht werden, mit einem WO_x-Gehalt von 46 wt%. Zusätzlich wurde der Ni₂Al-LDH für diese Reaktion mit Mg²⁺- und La³⁺-Kationen modifiziert, entsprechend den Formeln Ni_{2-x}Mg_xAl-LDH und Ni₂Al_xLa_{1-x}-LDH. Damit konnte gezeigt werden, dass durch den Einbau von Mg²⁺ die Hydrieraktivität gesteuert werden kann, um die unerwünschte Bildung von Sorbitol zu minimieren. So konnte die Sorbitolausbeute von 18 % bei Ni₂/(Al,W)O_x auf 9 % bei Ni_{1,9}/(Mg_{0,1},Al,W)O_x reduziert werden. Durch den Einbau von La³⁺ konnte das Produktspektrum auf die Seite des Propylenglycols verschoben werden. Die Summe aus Propylenglycol und Hydroxyaceton lag bei Ni₂/(Al,W)O_x bei 12 % und bei Ni₂/(La_{0,15},Al_{0,85},W)O_x bei 18 %. Damit konnte gezeigt werden, dass Ni₂Al-LDH-Katalysatoren vielversprechende Katalysatoren für die Hydrogenolyse von Glucose sind, die sich zusätzlich durch ihre Modifizierbarkeit für diese Reaktion auszeichnen.

Die Tatsache, dass der WO_x-Gehalt über den pH-Wert während des Anionenaustauschs kontrolliert werden kann, wurde für die Herstellung der intermetallischen Verbindung Ni₄W genutzt. Hier wurde erstmals die Synthese von Ni₄W über einen LDH demonstriert. Es wurde gezeigt, dass durch einen linearen Zusammenhang des Ni/W-Verhältnis (at% at%⁻¹) und dem pH-Wert während des Anionenaustauschs der benötigte pH-Wert berechnet werden kann, um das Ni/W-Verhältnis (at% at%⁻¹) von 4 zu erreichen. In der Anwendung des Ni₄W-Katalysators in der Hydrogenolyse von Glucose erzielte dieser eine Sorbitolausbeute von 70 % und zeigte somit eine weitaus höhere Hydrieraktivität als Ni₂/(Al,W)O_x-Katalysatoren.

Des Weiteren wurde der Ni₂Al-LDH als Precursor in der NH₃-Zersetzung eingesetzt. Dieser wurde mit kommerziellen Nickel- und Ruthenium-Katalysatoren sowie anderen Ni-Katalysatoren verglichen, die über incipient-wetness-impregnation (IWI), precipitation-deposition (PD) und wetness-impregnation (WI) hergestellt wurden. Dabei erwies sich der LDH-basierte Katalysator als der aktivste und stabilste Katalysator, mit einem Umsatz von 67 % bei 400 °C und einer WHSV von 0,16 h⁻¹ sowie einer konstanten Aktivität über 70 h. Die höhere Aktivität und Stabilität wurde auf starke Metall-Träger-Wechselwirkungen und hohe Dispersion zurückgeführt, was durch TPR-Messungen und CO-Pulschemisorption-Messungen belegt wurde. Zusätzlich wurde mithilfe eines PFR-Modells mit einer Reaktion 1. Ordnung ein Fit der experimentellen Daten durchgeführt. Dabei zeigte der LDH-basierte Katalysator eine Aktivierungsenergie von 94,8 kJ mol⁻¹, die zusammen mit den IWI-Katalysatoren die geringste unter den hier getesteten Ni-Katalysatoren war, was auch mit Werten aus der Literatur^[115,14] übereinstimmt. Der präexponentielle Faktor betrug 1,3 · 10⁷ s⁻¹ und war damit eine Größenordnung größer als die der IWI-Katalysatoren.

Für die NH₃-Zersetzung wurde der Ni₂Al-LDH zusätzlich mit Mg, La, und Fe modifiziert, entsprechend den Zusammensetzungen Ni_{2-x}Mg_xAl-LDH, Ni₂Al_{1-y}La_y-LDH und Ni₂Al_{1-z}Fe_z-LDH. Dadurch konnte der Umsatz bei Ni_{1.9}/(Mg_{0.1},Al)O_x auf 74 % erhöht werden, bei Ni₂/(Fe_{0.1},Al_{0.9})O_x auf 75 % und bei Ni₂/(La_{0.05},Al_{0.95})O_x sogar auf 83 %. Dabei stellte sich heraus, dass die BET-Oberfläche und die Anzahl starker basischer Zentren einen positiven Effekt auf die Aktivität haben. Dies wurde insbesondere bei Ni₂/(La_{0.05},Al_{0.95})O_x deutlich, der eine BET-Oberfläche von 202 m² g⁻¹ und 56 μmol g⁻¹ starke basische Zentren aufwies, verglichen mit 180 m² g⁻¹ und 37 μmol g⁻¹ bei Ni₂/AlO_x.

Der in dieser Arbeit getestete Ni₂Al-LDH zeigt großes Potential als Katalysatorprecursor. In der Hydrogenolyse von Glucose konnte die Modifizierbarkeit der LDHs erfolgreich demonstriert werden. Durch ein weiteres Screening von verschiedenen Dotierungen können die Selektivitäten gezielter beeinflusst werden, sodass noch höhere Glykolausbeuten erzielt werden können. Diese Modifizierbarkeit ermöglichte auch die Herstellung der intermetallischen Verbindung Ni₄W.

Bei der Ammoniakzersetzung zeigte der LDH-basierte Katalysator vielversprechende Aktivitäten und übertraf dabei kommerzielle Ni- und Ru-Katalysatoren. Somit ist die weitere Erforschung der Ni₂Al-LDHs für die Ammoniakzersetzung äußerst vielversprechend. Hier kann durch weitere Dotierversuche könnten noch höhere Aktivitäten erzielt werden. Außerdem kann die genaue Natur der basischen Zentren, die vorteilhaft für die Ammoniakzersetzung sind, genauer untersucht werden. Dafür muss auch die Frage geklärt werden, wie die Aluminiumoxidphase oder die Mischoxidphase bei Vorhandensein von Dotierungen aussieht, um ein besseres Katalysatordesign zu ermöglichen.

I Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AA	Anionenaustausch
AC	Activated Carbon
AMT	Ammoniummetawolframat
ButDiol	1,2-Butandiol
CNT	Carbo-nano-tube
COM	kommerziell
EG	Ethylenglycol
Glyc	Glycerin
HexDiol	1,2-Hexandiol
HyAc	Hydroxyaceton
HyBUt	1,2-Hydroxybutanon
ISTD	interner Standard
IWI	Incipient wetness impregnation
LDH	Layered-double-hydroxides
LDO	Layered-double-oxides
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carriers
MMO	Mixed Metal Oxides oder Mischmetalloxide
MSI	Metal-Support-Interactions
PD	Precipitation Deposition
PG	1,2-Propylenglycol
POM	Heteropolyoxometallate
PZC	Point of Zero Charge
REM	Raster-Elektronenmikroskop
Sorb	Sorbitol
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TPD	Temperatur-programmierte-Desorption
TPR	Temperatur-programmierte-Reduktion
WI	Wet impregnation
XPS	Photoemissionsspektroskopie
XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie

Physikalische Größen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
A_{Analyt}	GC-Fläche des Analyten	-
a_{Analyt}	Kalibrierfaktor für den Analyt	-
A_{ISTD}	GC-Fläche des internen Standards	-
A_0	Präexponentieller Faktor	s^{-1}
c_{NH_3}	Konzentration NH_3	ppm
d_{Bett}	Dicke des Katalysatorbetts	mm
D_{eff}	effektiver Gasdiffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
E_a	Aktivierungsenergie	$kJ mol^{-1}$
I_{CO_2}	Integral von CO_2 für die CO_2 -TPD	% min
I_{NH_3}	Integral von NH_3 für die NH_3 -TPD	ppm min
k	Reaktionskonstante	s^{-1}
k_0	Präexponentieller Faktor	s^{-1}
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante	-
m_X	Masse von X	g
N_{WP}	Weiszprater Modul	-
n_X	Stoffmenge X	mol
p_X	Partialdruck von X	Bar
R_{Dehyd}	Deydratisierung	$mol L^{-1} s^{-1}$
R_{Hyd}	Hydrierung	$mol L^{-1} s^{-1}$
R_{Iso}	Isomerisierung	$mol L^{-1} s^{-1}$
R_{RA}	Retro-Aldol-Reaktion	$mol L^{-1} s^{-1}$
r_{NH_3}	Reaktionsrate zu NH_3	$mol L^{-1} s^{-1}$
R_p	Katalysatorpartikelradius	m
ρ_{Kat}	Dichte Katalysator	$kg m^{-3}$
τ	Verweilzeit	s
TOF	Turn over Frequency	s^{-1}
TOS	Time on Stream	H
v_{linear}	lineare Fließgeschwindigkeit im Reaktor	$m s^{-1}$

V_m	molares Volumen bei SATP Bedingungen	24,8 L mol ⁻¹
\dot{V}_X	Volumenstrom von X	m ³ h ⁻¹
<i>WHSV</i>	Weight-hourly-space-velocity	h
c_X	Konzentration X	mol L ⁻¹
X	Umsatz	%

II Literaturverzeichnis

- [1] K. Yan, Y. Liu, Y. Lu, J. Chai, L. Sun, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1622.
- [2] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7040.
- [3] M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1939.
- [4] zu finden unter https://www.bmbf.de/bmbf/de/forschung/energiewende-und-nachhaltiges-wirtschaften/nationale-wasserstoffstrategie/nationale-wasserstoffstrategie_node.html, **27.09.24**.
- [5] A. W. C. van den Berg, C. O. Areán, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2008**, 668.
- [6] D. G. Evans, X. Duan, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2006**, 485.
- [7] Z.-H. Xie, H.-Y. Zhou, C.-S. He, Z.-C. Pan, G. Yao, B. Lai, *Chem. Eng.* **2021**, *414*, 128713.
- [8] F. Li, X. Duan in *Structure and Bonding* (Hrsg.: X. Duan, D. G. Evans), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 193–223.
- [9] W. Deng, Y. Feng, J. Fu, H. Guo, Y. Guo, B. Han, Z. Jiang, L. Kong, C. Li, H. Liu et al., *Green Energy Environ.* **2023**, *8*, 10.
- [10] V. Ashokkumar, R. Venkatkarthick, S. Jayashree, S. Chuetor, S. Dharmaraj, G. Kumar, W.-H. Chen, C. Ngamcharussrivichai, *Bioresour. Technol.* **2022**, *344*, 126195.
- [11] H. Baniamerian, M. Høj, M. J. Beier, A. D. Jensen, *Appl. Catal., B* **2023**, *330*, 122650.
- [12] zu finden unter <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Wasserstoff/Dossiers/wasserstoffstrategie.html>, **27.09.24**.
- [13] I. M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross, K. E. Nygren, *Metall Mater Trans A* **2015**, *46*, 2323.
- [14] C. Zheng, B. Guan, J. Guo, T. Su, J. Zhou, J. Chen, Y. Zhang, Y. Yuan, W. Xie, N. Zhou et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 11305.
- [15] J. Andersson, S. Grönkvist, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 11901.
- [16] D. Liang, C. Feng, L. Xu, Da Wang, Y. Liu, X. Li, Z. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2023**.
- [17] S. Wu, Y.-K. Peng, T.-Y. Chen, J. Mo, A. Large, I. McPherson, H.-L. Chou, I. Wilkinson, F. Venturini, D. Grinter et al., *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5614.
- [18] J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, R. I. Masel, *Catal Lett* **2004**, *96*, 117.
- [19] S. P. Andrew, *Chem. Tech.* **1979**, *9*, 180.
- [20] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today* **2003**, *77*, 299.
- [21] B. Delmon, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 49.
- [22] J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudart in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley, **2008**.

-
- [23] E. F. Gallei, M. Hesse, E. Schwab in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley, **2008**, S. 57–66.
- [24] F. Schüth, M. Hesse, K. K. Unger in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley, **2008**, S. 100–119.
- [25] C. WRIGHT, *J. Catal.* **1982**, *78*, 257.
- [26] B. A. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, J. R. Regalbuto in *Adv. Catal.*, Elsevier, **2017**, S. 1–35.
- [27] E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, C. Marcilly in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley, **2008**, S. 467–484.
- [28] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *J. Power Sources*, **2006**, *155*, 95.
- [29] C. J. Zhong, J. R. Regalbuto in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, **2013**, S. 75–102.
- [30] B. Yang, Q. Lu, Y. Wang, L. Zhuang, J. Lu, P. Liu, J. Wang, R. Wang, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3552.
- [31] G. Li, L. Hu, J. M. Hill, *Appl. Catal., A*, **2006**, *301*, 16.
- [32] *CATALYST PREPARATION. Science and engineering*, CRC PRESS, [S.l.], **2020**.
- [33] G. J. Hutchings, J. C. Védrine in *Springer Ser. Chem. Phys.* (Hrsg.: A. W. Castleman, F. P. Schäfer, J. P. Toennies, W. Zinth, M. Baerns), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, S. 215–258.
- [34] G. Poncelet, P. A. Jacobs, B. Delmon, *Preparation of Catalysts I. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Elsevier Science, Burlington, **2011**.
- [35] D. G. Evans, R. C. T. Slade in *Struct. Bond.* (Hrsg.: X. Duan, D. G. Evans), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 1–87.
- [36] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese, *Phys Chem Minerals* **1995**, *22*.
- [37] T. Nagai, T. Hattori, T. Yamanaka, *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 760.
- [38] zu finden unter <https://confit.atlas.jp/guide/event-img/jpgu2019/SCG54-P01/public/pdf?type=in&lang=ja>, **12.06.24**.
- [39] A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 35.
- [40] A. V. Besserguenev, A. M. Fogg, R. J. Francis, S. J. Price, D. O'Hare, V. P. Isupov, B. P. Tolochko, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 241.
- [41] D. Iruretagoyena Ferrer, *Supported Layered Double Hydroxides as CO2 Adsorbents for Sorption-enhanced H2 Production*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.
- [42] R. k. Allada, *Am. Mineral.* **2005**, *90*, 329.
- [43] R. k. Allada, A. Navrotsky, H. T. Berbeco, W. H. Casey, *Science (New York, N.Y.)* **2002**, *296*, 721.
- [44] R. Patel, J. T. Park, M. Patel, J. K. Dash, E. B. Gowd, R. Karpoornath, A. Mishra, J. Kwak, J. H. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 12.
-

-
- [45] M. Vucelic, *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 803.
- [46] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527.
- [47] A. Trave, A. Selloni, A. Goursot, D. Tichit, J. Weber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12291.
- [48] H. Yi, S. Liu, C. Lai, G. Zeng, M. Li, X. Liu, B. Li, X. Huo, L. Qin, L. Li et al., *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*.
- [49] S. P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 105.
- [50] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201.
- [51] K. Lang, P. Bezdička, J. L. Bourdelande, J. Hernando, I. Jirka, E. Káfuňková, F. Kovanda, P. Kubát, J. Mosinger, D. M. Wagnerová, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3822.
- [52] I. CRESPO, *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 729.
- [53] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, P. Maillard, M. Momenteau, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1962.
- [54] A. Davantès, G. Lefèvre, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 12922.
- [55] D. Carriazo, S. Lima, C. Martín, M. Pillinger, A. A. Valente, V. Rives, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, *68*, 1872.
- [56] *Handbook of layered materials*, Marcel Dekker Inc, New York, Basel, **2004**.
- [57] F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. de Roy, J. P. Besse, *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 92.
- [58] S. Omwoma, W. Chen, R. Tsunashima, Y.-F. Song, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *258-259*, 58.
- [59] A. V. Karim, A. Hassani, P. Eghbali, P. V. Nidheesh, *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.* **2022**, *26*, 100965.
- [60] N. D. Hutson, S. A. Speakman, E. A. Payzant, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4135.
- [61] L. Zou, X. Xiang, J. Fan, F. Li, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6518.
- [62] S. Li, D. Wang, X. Wu, Y. Chen, *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 550.
- [63] X. Zhao, F. Zhang, S. Xu, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3933.
- [64] J. Wang, X. Xiao, J. Li, X. Gao, J. Zheng, W. Chu, *Fuel* **2022**, *324*, 124491.
- [65] J. Ni, B. Jing, J. Lin, B. Lin, Z. Zhao, L. Jiang, *J. Rare Earths* **2018**, *36*, 135.
- [66] Q. Yan, X. Hou, G. Liu, Y. Li, T. Zhu, Y. Xin, Q. Wang, *J. Hazard. Mater.* **2020**, *400*, 123260.
- [67] K. Parida, L. Mohapatra, *Dalton trans. (Cambridge, England : 2003)* **2012**, *41*, 1173.
- [68] J. J. Yu, X. P. Wang, L. D. Li, Z. P. Hao, Z. P. Xu, G. Q. Lu, *Adv Funct Materials* **2007**, *17*, 3598.
- [69] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, M. Rutkowska, M. Wojciechowska, B. Dudek, S. Witkowski, M. Michalik, *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 118.
- [70] IEA (2018), The Future of Petrochemicals, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals>, Licence: CC BY 4.0.
- [71] V. G. Yadav, G. D. Yadav, S. C. Patankar, *Clean Technol. Environ. Policy*, **2020**, *22*, 1757.
- [72] J. Pang, M. Zheng, R. Sun, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *Green Chem.* **2016**, *18*, 342.

-
- [73] H. Mitta, P. K. Seelam, S. Ojala, R. L. Keiski, P. Balla, *Appl. Catal., A*, **2018**, 550, 308.
- [74] D. K. Sohounloue, C. Montassier, J. Barbier, *React Kinet Catal Lett* **1983**, 22, 391.
- [75] Z. Xu, Y. Yang, P. Yan, Z. Xia, X. Liu, Z. C. Zhang, *RSC Adv* **2020**, 10, 34732.
- [76] C. Liu, Y. Shang, H. Qi, X. Wang, J. Gui, C. Zhang, Y. Zhu, Y. Li, *Catal. Commun.* **2019**, 128, 105688.
- [77] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J. G. Chen, *Angew. Chem. (International ed. in English)* **2008**, 47, 8510.
- [78] Y. Li, Y. Zhang, Z. Li, H. Zhang, P. Fu, *Chin. J. Chem. Eng.* **2024**, 66, 310.
- [79] Y. Cao, J. Wang, M. Kang, Y. Zhu, *RSC Adv.* **2015**, 5, 90904.
- [80] Y. Liu, Y. Liu, Y. Zhang, *Appl. Catal., B* **2019**, 242, 100.
- [81] N. Li, Y. Zheng, L. Wei, H. Teng, J. Zhou, *Green Chem.* **2017**, 19, 682.
- [82] P. Yazdani, B. Wang, Y. Du, S. Kawi, A. Borgna, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 4680.
- [83] Z. Xiao, S. Jin, M. Pang, C. Liang, *Green Chem.* **2013**, 15, 891.
- [84] P. Yazdani, B. Wang, F. Gao, S. Kawi, A. Borgna, *ChemCatChem* **2018**, 10, 3845.
- [85] J. Liu, H. Qi, H. Ren, I. Prakash, Y. Shi, MY178277 (A), **2015**.
- [86] C. W. van der Jan, NL2014120 (A), **2015**.
- [87] A. A. Kirali, S. Sreekantan, B. Marimuthu, *New J. Chem.* **2020**, 44, 15958.
- [88] S. Sreekantan, A. A. Balachandran Kirali, B. Marimuthu, *Sustainable Energy Fuels* **2022**, 6, 3681.
- [89] Z. Xiao, P. Ma, S. Jin, C. Liang, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 2243.
- [90] W.-C. Du, L.-P. Zheng, J.-J. Shi, S.-X. Xia, Z.-Y. Hou, *Fuel Process. Technol.* **2015**, 139, 86.
- [91] J. Feng, Y. He, Y. Liu, Y. Du, D. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5291.
- [92] Y. Yang, Z. Ren, S. Zhou, M. Wei, *ACS Catal.* **2021**, 11, 6440.
- [93] L. LI, J. HURLEY, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 6.
- [94] M. Comotti, S. Frigo, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 10673.
- [95] T. E. Bell, L. Torrente-Murciano, *Top Catal.* **2016**, 59, 1438.
- [96] E. Spatolisano, L. A. Pellegrini, A. R. de Angelis, S. Cattaneo, E. Roccaro, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, 62, 10813.
- [97] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.) *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2501-2575, Wiley, Weinheim, **1997**.
- [98] S. Peters, A. M. Abdel-Mageed, S. Wohlrab, *ChemCatChem* **2023**, 15.
- [99] a) Z. Zhang, S. Liguori, T. F. Fuerst, J. D. Way, C. A. Wolden, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 5975; b) S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. Neomagus, P. van der Gryp, D. G. Bessarabov, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 14968.
- [100] X. Duan, J. Ji, G. Qian, C. Fan, Y. Zhu, X. Zhou, de Chen, W. Yuan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 357, 81.

-
- [101] T. Su, B. Guan, J. Zhou, C. Zheng, J. Guo, J. Chen, Y. Zhang, Y. Yuan, W. Xie, N. Zhou et al., *Energy Fuels* **2023**, *37*, 8099.
- [102] Y. Yi, L. Wang, Y. Guo, S. Sun, H. Guo, *AIChE J.* **2019**, *65*, 691.
- [103] C. Chen, K. Wu, H. Ren, C. Zhou, Y. Luo, L. Lin, C. Au, L. Jiang, *Energy Fuels* **2021**, *35*, 11693.
- [104] S. Sun, Q. Jiang, D. Zhao, T. Cao, H. Sha, C. Zhang, H. Song, Z. Da, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2022**, *169*, 112918.
- [105] C. Egawa, T. Nishida, S. Naito, K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 1595.
- [106] M. C. Bradford, P. E. Fanning, M. Vannice, *J. Catal.* **1997**, *172*, 479.
- [107] I. Lucentini, G. García Colli, C. D. Luzi, I. Serrano, O. M. Martínez, J. Llorca, *Appl. Catal., B* **2021**, *286*, 119896.
- [108] A. Takahashi, T. Fujitani, *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* **2016**, *49*, 22.
- [109] V. Prasad, A. M. Karim, A. Arya, D. G. Vlachos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5255.
- [110] K. Tamaru, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 88.
- [111] J. Zhang, H. Xu, W. Li, *Appl. Catal., A* **2005**, *296*, 257.
- [112] M. Boudart, K. Tamaru, *Catal Lett.* **1991**, *9*, 15.
- [113] A. BOISEN, S. DAHL, J. NORSKOV, C. CHRISTENSEN, *J. Catal.* **2005**, *230*, 309.
- [114] E. Spatolisano, L. A. Pellegrini, *Chem. Eng. Res. Des.* **2023**, *195*, 651.
- [115] I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, J. Llorca, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 18560.
- [116] N. Shimoda, R. Yoshimura, T. Nukui, S. Satokawa, *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* **2019**, *52*, 413.
- [117] H. Muroyama, C. Saburi, T. Matsui, K. Eguchi, *Appl. Catal., A* **2012**, *443-444*, 119.
- [118] Y. Yu, Y.-M. Gan, C. Huang, Z.-H. Lu, X. Wang, R. Zhang, G. Feng, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 16528.
- [119] Y. Im, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 26979.
- [120] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2988.
- [121] H. Zhang, Y. A. Alhamed, Y. Kojima, A. A. Al-Zahrani, H. Miyaoka, L. A. Petrov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 277.
- [122] K. Ogasawara, T. Nakao, K. Kishida, T.-N. Ye, Y. Lu, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, M. Kitano, H. Hosono, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11005.
- [123] Q. Su, L. Gu, Y. Yao, J. Zhao, W. Ji, W. Ding, C.-T. Au, *Appl. Catal., B*, **2017**, *201*, 451.
- [124] K. Sato, N. Abe, T. Kawagoe, S. Miyahara, K. Honda, K. Nagaoka, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 6610.
- [125] D. Rein, K. Friedel Ortega, C. Weidenthaler, E. Bill, M. Behrens, *Appl. Catal., A*, **2017**, *548*, 52.
- [126] K. F. Ortega, D. Rein, C. Lüttmann, J. Heese, F. Özcan, M. Heidelmann, J. Folke, K. Kähler, R. Schlögl, M. Behrens, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 659.

-
- [127] S. Chen, J. Jelic, D. Rein, S. Najafshirvari, F.-P. Schmidt, F. Girgsdies, L. Kang, A. Wandzilak, A. Rabe, D. E. Doronkin et al., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 871.
- [128] C. Li, Y. Chen, S. Zhang, S. Xu, J. Zhou, F. Wang, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3888.
- [129] T. an Le, J. K. Kang, S. H. Lee, E. D. Park, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 3252.
- [130] I. Delidovich, R. Palkovits, *J. Catal.* **2015**, *327*, 1.
- [131] J. Ren, Y.-L. Liu, *Fuel* **2022**, *307*, 121779.
- [132] K. T. Ehlissen, A. Delahaye-Vidal, P. Genin, M. Figlarz, P. Willmann, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 883.
- [133] A. Kuczumow, Z. Rzaçzyńska, M. Szewczak, *X-Ray Spectrom.* **1982**, *11*, 135.
- [134] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [135] F. B. D. Saiah, B.-L. Su, N. Bettahar, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 206.
- [136] J. Ma, M. Yang, Q. Chen, S. Zhang, H. Cheng, S. Wang, L. Liu, C. Zhang, Z. Tong, Z. Chen, *Appl. Clay Sci.* **2017**, *150*, 210.
- [137] J. Ren, F.-L. Yang, Y.-L. Liu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 8315.
- [138] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2926.
- [139] Y. Chen, D. Yan, Y.-F. Song, *Dalton trans. (Cambridge, England : 2003)* **2014**, *43*, 14570.
- [140] J. J. Cruywagen in *Adv. Inorg. Chem.* Elsevier, **1999**, S. 127–182.
- [141] A. Davantès, D. Costa, G. Lefèvre, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12356.
- [142] E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2393.
- [143] K. de Buysser, I. van Driessche, P. Vermeir, T. T. Thuy, J. Schaubroeck, S. Hoste, *Phys. Status Solidi B*, **2008**, *245*, 2483.
- [144] P. J. Boruah, R. R. Khanikar, H. Bailung, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2020**, *40*, 1019.
- [145] R. Wang, Y. Li, R. Shi, M. Yang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *344*, 122.
- [146] R. Kumar, K. Kumar, N. V. Choudary, K. K. Pant, *Fuel Process. Technol.* **2019**, *186*, 40.
- [147] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, *181*, 57.
- [148] D. VERMAIRE, *J. Catal.* **1989**, *116*, 309.
- [149] C. Liu, C. Zhang, S. Sun, K. Liu, S. Hao, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4612.
- [150] R. Ooms, M. Dusselier, J. A. Geboers, B. op de Beeck, R. Verhaeven, E. Gobechiya, J. A. Martens, A. Redl, B. F. Sels, *Green Chem.* **2014**, *16*, 695.
- [151] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- [152] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, Z. Liu, *Catal. Today* **2008**, *131*, 444.
- [153] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 85142.
- [154] A. Kapil, K. Wilson, A. F. Lee, J. Sadhukhan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 4818.

-
- [155] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3009.
- [156] A. E. Abasaeed, M. S. Lanre, S. O. Kasim, A. A. Ibrahim, A. I. Osman, A. H. Fakeeha, A. Alkhalifa, R. Arasheed, F. Albaqi, N. S. Kumar et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 26492.
- [157] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal., A* **2009**, *356*, 57.
- [158] J. Zhang, D. He, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *419*, 31.
- [159] E. Epremian, D. Harker, *JOM* **1949**, *1*, 267.
- [160] a) Y. Yang, W. Zhang, F. Yang, D. E. Brown, Y. Ren, S. Lee, D. Zeng, Q. Gao, X. Zhang, *Green Chem.* **2016**, *18*, 3949; b) Z. Xiao, Q. Zhang, T. Chen, X. Wang, Y. Fan, Q. Ge, R. Zhai, R. Sun, J. Ji, J. Mao, *Fuel* **2018**, *230*, 332; c) N. Ji, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, J. G. Chen, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 939.
- [161] D. Chu, C. Zhao, *Catal. Today* **2020**, *351*, 125.
- [162] F. Arena, A. Licciardello, A. Parmaliana, *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 139.
- [163] Zhitao Wang, Xun Hu, Dehua Dong, Gordon Parkinson, Chun-Zhu Li, *Fuel Process. Technol.* **2017**, *155*, 246.
- [164] J.-M. Jehng, C.-M. Chen, *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 147.
- [165] M. A. Laguna-Bercero, M. L. Sanjuán, R. I. Merino, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2007**, *19*, 186217.
- [166] Ahmed S. Jbara, Zulkafli Othaman, Ali A. Ati, M.A. Saeed.
- [167] S. Vural, Ö. Sari, *Colloid. Polym. Sci.* **2019**, *297*, 107.
- [168] B. V. Crist, *Semiconductors*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [169] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, A. Raghdi, *Acta Phys. Pol. A* **2017**, *131*, 562.
- [170] C. C. Yong, J. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1225.
- [171] D. R. Lide (Hrsg.) *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC PRESS, Boca Raton, **2004**.
- [172] L. Geng, B. Zheng, X. Wang, W. Zhang, S. Wu, M. Jia, W. Yan, G. Liu, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 805.
- [173] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* **1998**, *178*, 499.
- [174] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.* **2000**, *190*, 261.
- [175] H. PRESCOTT, Z. LI, E. KEMNITZ, A. TRUNSCHKE, J. DEUTSCH, H. LIESKE, A. Auroux, *J. Catal.* **2005**, *234*, 119.
- [176] L. Coleman, W. Epling, R. R. Hudgins, E. Croiset, *Appl. Catal., A*, **2009**, *363*, 52.
- [177] M. Smyrnioti, C. Tampaxis, T. Steriotis, T. Ioannides, *Catal. Today* **2020**, *357*, 495.
- [178] D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Gálvez, P. Da Costa, *Catal. Commun.* **2016**, *83*, 5.
- [179] A. Shirsat, M. Ali, K. Kaimal, S. Bharadwaj, D. Das, *Thermochim. Acta*, **2003**, *399*, 167.

[180]M. Chen, D. Liang, Y. Wang, C. Wang, Z. Tang, C. Li, J. Hu, W. Cheng, Z. Yang, H. Zhang et al.,
Int. J. Hydrogen Energy, **2021**, 46, 21796.

[181]E. H. Cho, N. Jeon, B. S. Yoon, S. Kim, Y. Yun, C. H. Ko, *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 608, 155244.

III Anhang

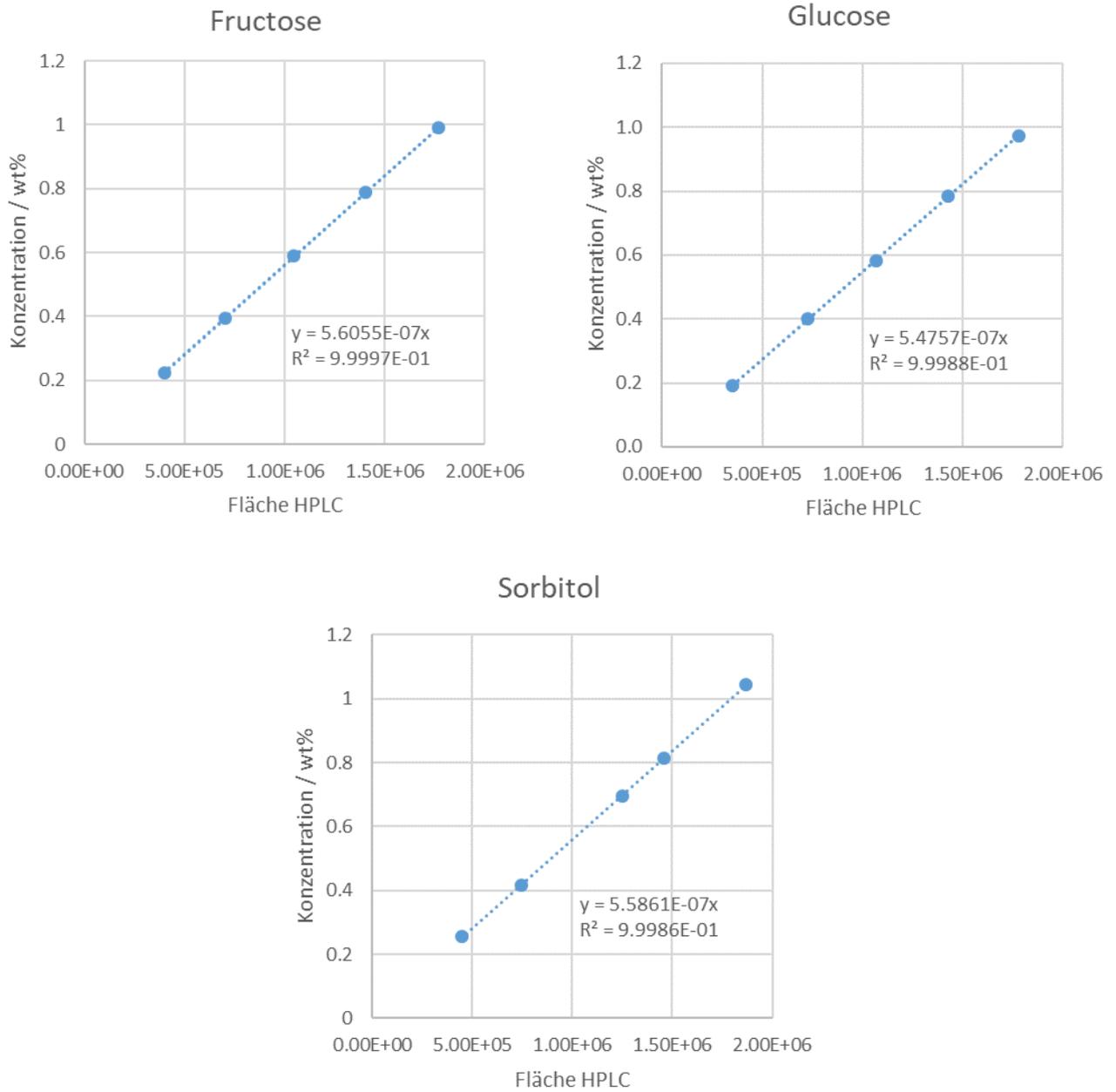


Abbildung 61: HPLC-Kalibriergraden für Fructose, Glucose und Sorbitol.

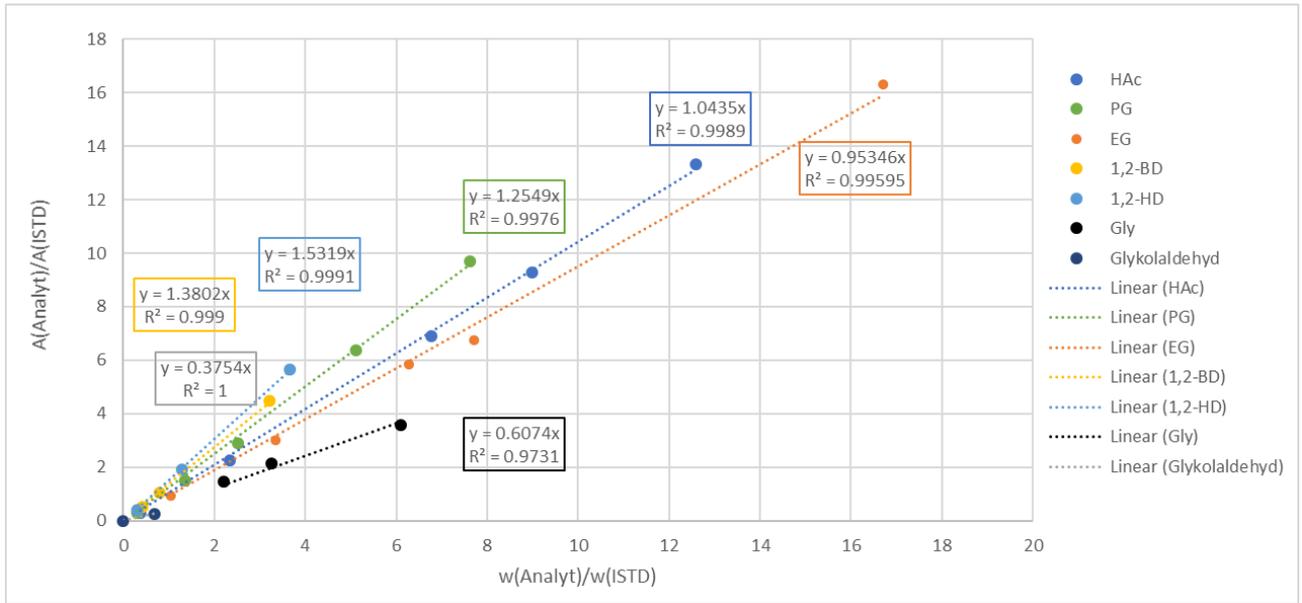


Abbildung 62: Kalibriergraden für die Auswertung der GC-Flächen für die Versuche der Hydrogenolyse von Glucose. Übernommen von Messungen von Aileen Hübner.

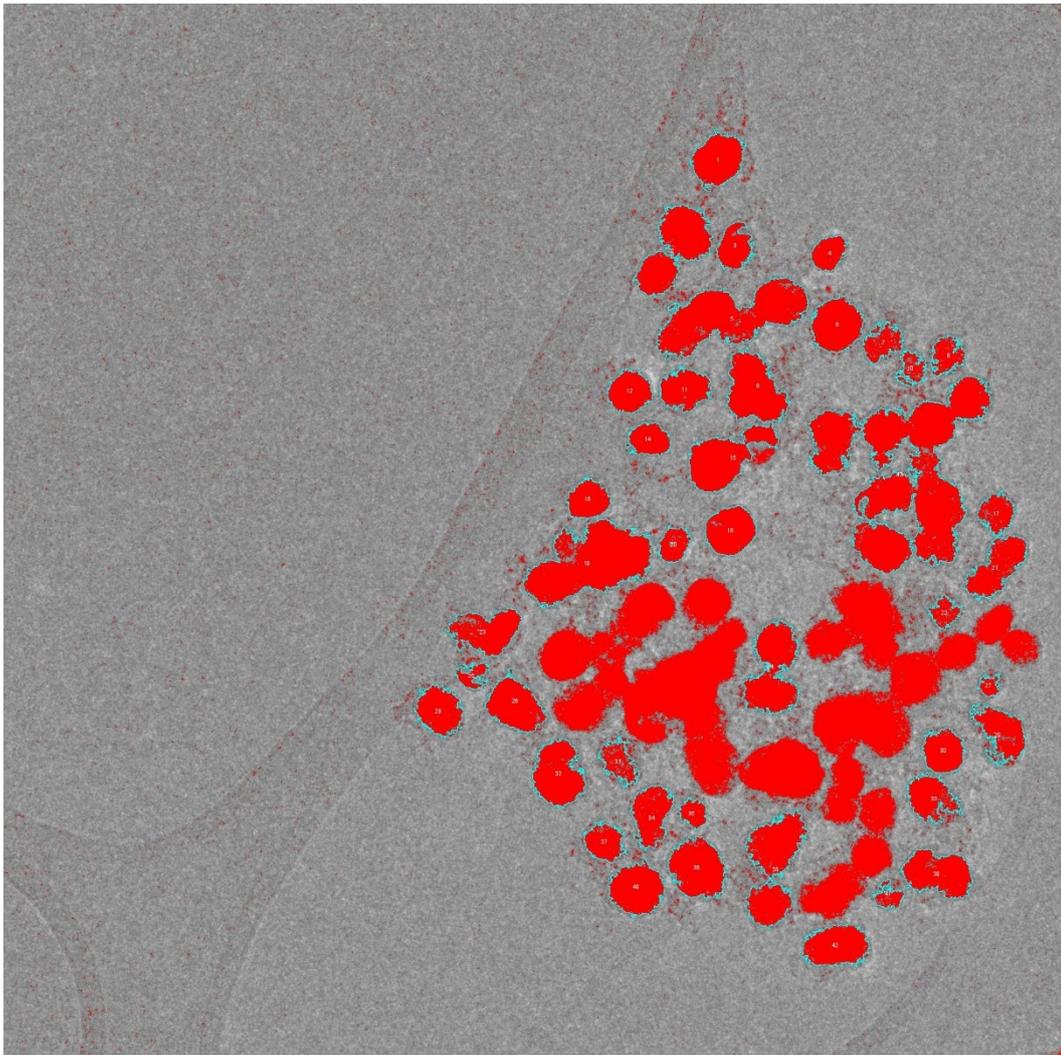


Abbildung 63: Analytierte Partikel für die Bestimmung der Größenverteilung für den Ni₄W-Katalysator. Hellblau umrandete Partikel wurden für Größenverteilung berücksichtigt.

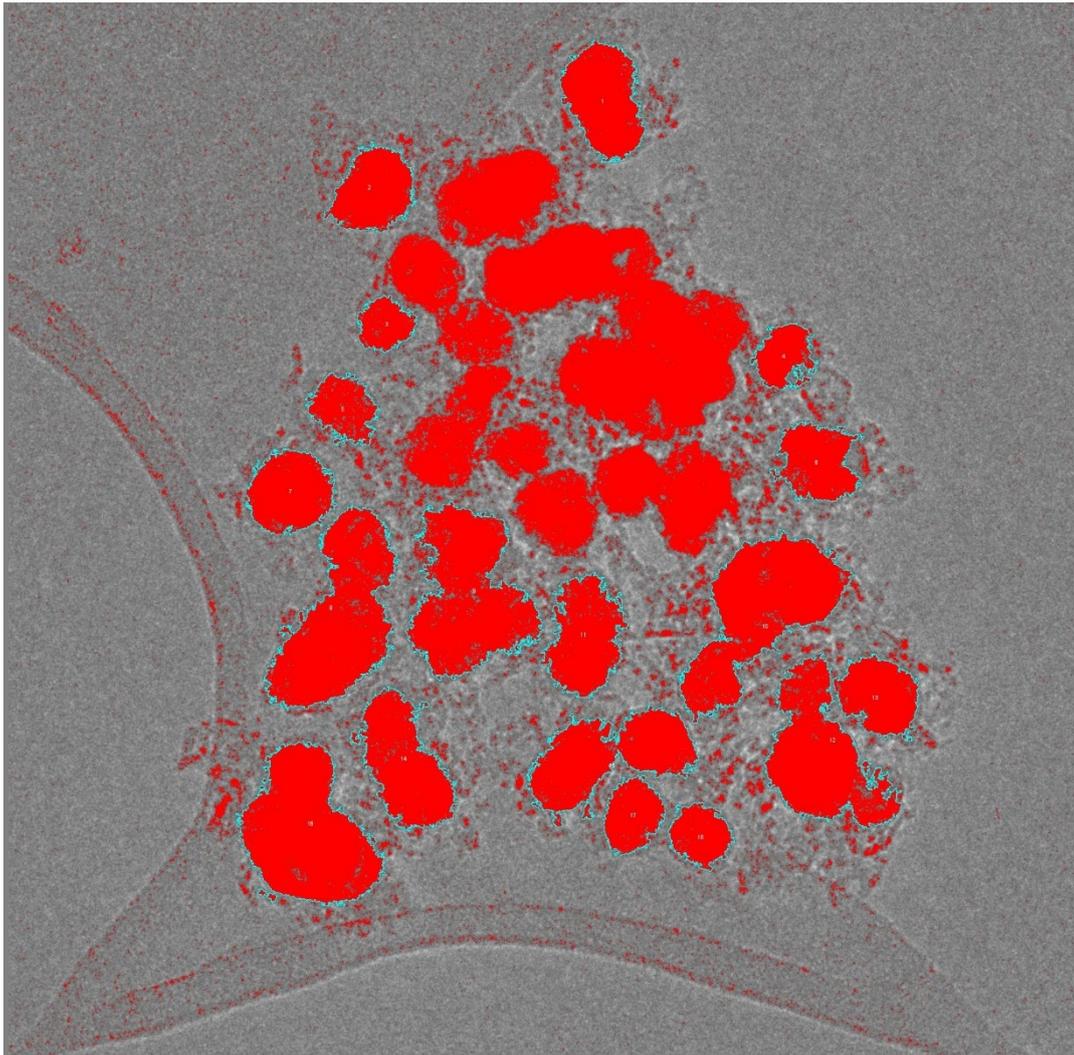


Abbildung 64: Analyierte Partikel für die Bestimmung der Größenverteilung für den Ni₄W-Katalysator. Hellblau umrandete Partikel wurden für Größenverteilung berücksichtigt.

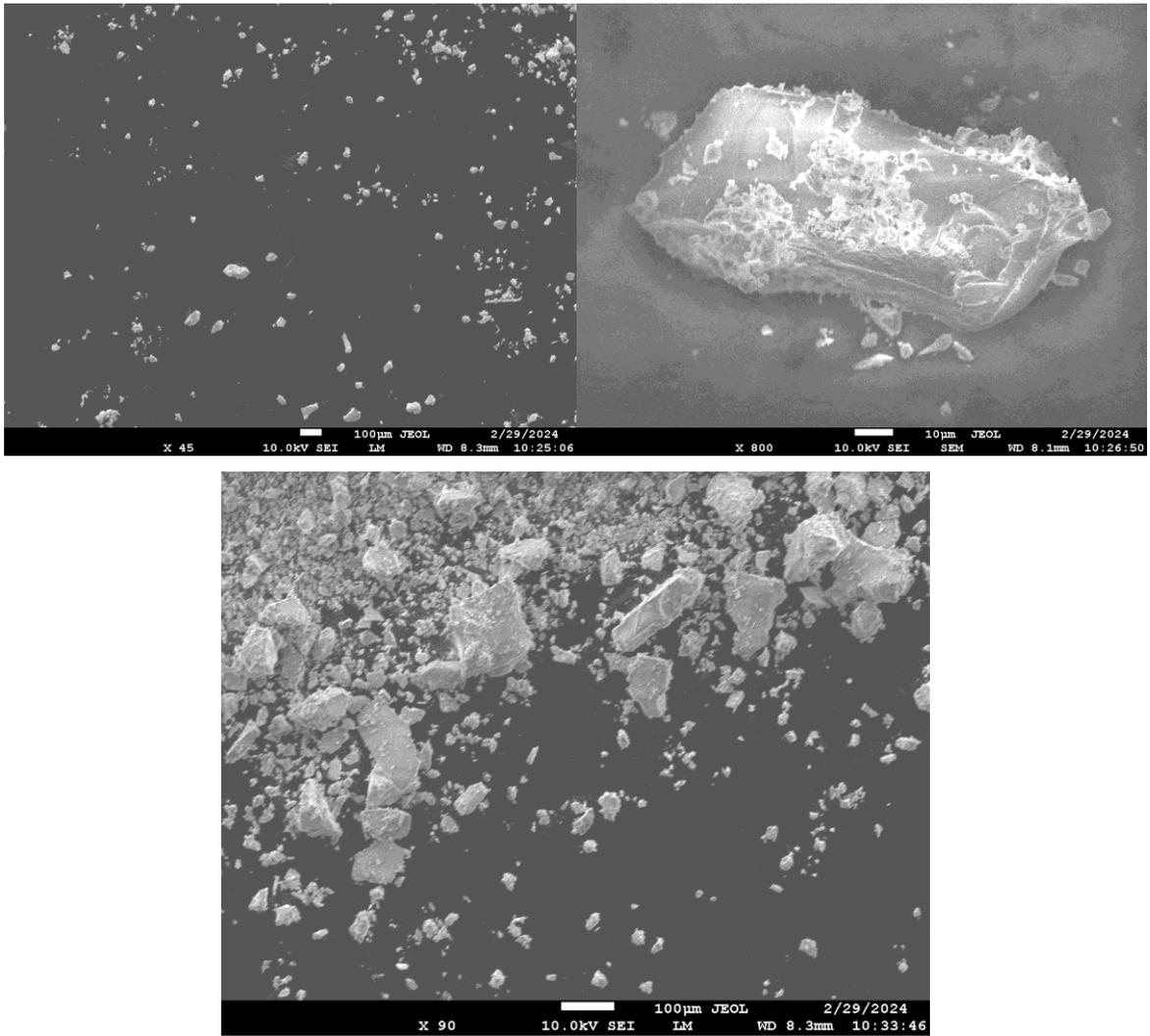


Abbildung 65: SEM-Aufnahmen des 65 % Ni/AlO_x (LDH) Katalysators.