

BEUTH HOCHSCHULE
FÜR TECHNIK
BERLIN

University of Applied Sciences

Fachbereich II Mathematik - Physik - Chemie

Bachelorarbeit

von

Daniel Brennecke

Zur Erlangung
des akademischen Grades
Bachelor of Engineering (B.Eng.)

Im Studiengang:
Pharma- und Chemietechnik

Thema:

Einfluss der thermischen und mikrowellenunterstützten Alterung von ko-gefällten
Methanolsynthesekatalysatoren

Betreuerin: Prof. Dr. Karin Trettin
Betreuer extern: Dr. Elias Frei,
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin
Gutachter: Prof. Dr. Rolf Keller

Eingereicht: 2. März 2015

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Berlin, den 02.03.2015 Unterschrift: _____

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Dr. Elias Frei für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, die interessante Themenstellung sowie des Vertrauens in meine Arbeit. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Elias Frei für die hervorragende fachliche Betreuung, die zum wesentlich Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Des Weiteren danke ich Frau Prof. Dr. Karin Trettin für die Betreuung seitens der Beuth Hochschule für Technik in Berlin.

Herrn Prof. Dr. Rolf Keller danke ich für die kurzfristige Übernahme des Gutachters dieser Arbeit.

Dr. Malte Behrens danke ich für die Empfehlung und Vorstellung von Dr. Elias Frei und damit der Grundsteinlegung dieser Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich an dieser Stelle außerdem M.Sc. Leon Zwiener, Dr. Matthias Friedrich, Dipl.-Chem. Patrick Kast, Dr. Julia Schumann, Cindy Hanke und Isabel Hertel für die vielen kleinen Diskussionen und vor allem sprachlichen Hilfestellungen beim Erstellen dieser Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei all den fleißigen Helfern, die mit ihren Messungen meiner vielen Proben einen entscheidenden Anteil an dieser Arbeit haben: Jasmin Allan und Dr. Frank Girgsdies (XRD), Maike Hashagen und Jessica Plagemann (BET), Achim Klein-Hoffmann und Elif Ider (XRF).

Des Weiteren danke ich allen anderen, nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts, für die ausgesprochen angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Zusammenfassung

Der von der Firma ICI eingeführte Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator für die Methanolsynthese wurde seit seiner Entdeckung durch ein ständiges Verbessern durch Versuch und Irrtum weiterentwickelt. Um die Prozesse bei der Herstellung und deren Einfluss auf die Katalyse besser zu verstehen, sind strukturierte Untersuchungen notwendig. Die Präparation des Methanolsynthesekatalysator erfolgte in dieser Arbeit nach industriellem Vorbild und wurde in drei Syntheseschritte unterteilt. Der Katalysator wird erst aus den gelösten Metallsalzen gefällt, gealtert und anschließend kalziniert. Gegenstand dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung der thermischen- und mikrowellenunterstützten Alterungen von ko-gefällten Methanolsynthesekatalysatoren. In einem pH- und temperaturgesteuerten Synthesereaktor wurden hierfür Tieftemperaturfällungen bei 5 °C eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators durchgeführt. Hierfür wurden zwei verschiedene Fällungslösungen mit einem Metallverhältnis von Cu_{67,9}:Zn_{29,1}:Al_{3,0} und Cu_{64,5}:Zn_{30,5}:Al_{3,2} verwendet. Zur Analyse dieser Proben wurden Verfahren wie BET, XRD und XRF eingesetzt. Es zeigte sich, dass eine Alterungstemperatur von unter 65 °C zu verringerten BET-Oberflächen im Vergleich zu industriellen Referenzsystemen führt. Zurückzuführen ist dies auf das Ausbleiben der Zink-Malachit-Phasenbildung während der Alterung. Bei einer Alterungstemperatur von 65 °C oder 75 °C ist eine erhöhte BET-Oberfläche vor und nach der Kalzinierung zu beobachten. Außerdem wurde herausgefunden, dass die Zink-Malachit-Phasenbildung mit der Bildung von Meso- und Makroporen korreliert und somit direkten Einfluss auf die BET-Oberfläche hat. Bei der Tieftemperaturfällung mit einem erhöhten Zn/Cu-Verhältnis der Fällungslösung konnte ein Zinkgehalt von 30.6 mol% für eine Zink-Malachit-Phase bestimmt werden, ohne das weitere Phasen nachgewiesen werden konnten. Diese übersteigt den in der Literatur angegebenen Wert von etwa 27 mol%. Bei Fällungsexperimenten für pH-Werte von 5,5 und 4,5 konnten unvollständige Fällungen und niedrige BET-Oberflächen beobachtet werden. Weiterhin konnten die Titrationsexperimente von Behrens et al.^[11] auch für Tieftemperaturfällungen bei ternäre Proben bestätigt und erweitert werden. Die mikrowellenunterstützten Alterungen bei 65 °C zeigten keine signifikante Änderung der Eigenschaften des Präkusors oder des Präkatalysators. Zusätzlich wurden mikrowellenunterstützte Alterungen mit integrierter Kalzinierung bei 280 °C durchgeführt. Diese Proben wiesen eine sehr geringe BET-Oberfläche von etwa 5 m²/g auf. Dabei konnten hoch kristalline Kupferoxid- und Zinkoxid-Phasen im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden. Für verschiedene Proben wurde die Kupferoberfläche mittels N₂O-RFC und H₂-TA bestimmt. Es konnte ein hoher Anteil von Sauerstoff-Leerstellen im Zinkoxid für alle untersuchten Proben festgestellt werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen Kupferstoffmengenanteil und Kupferoberfläche / oxidierbaren Spezies konnte nicht gefunden werden. Nur strukturelle und morphologische

Eigenschaften des einphasigen Präkatalysators beziehungsweise des Präkusors scheinen Einfluss auf die Kupferoberfläche zu nehmen.

Abstract

The company ICI introduced Cu/ZnO/Al₂O₃-catalyst for methanol synthesis which has been further developed since its discovery by a constant improving through trial and error. To understand the influence of the preparation on the catalytic activity much better, structured investigations are necessary. The preparation of the methanol synthesis catalysts was carried out in this work after an industrial model and was divided in a three synthesis steps. The Catalyst was first precipitated out of the metal solution. After this step the catalyst was aged and afterwards calcined. The aim of this work was the systematic study of the thermal and microwave supported aging of co-precipitated methanol synthesis catalysts. In a pH- and temperature controlled synthesis reactor was a low-temperature precipitations at 5 °C carried out for a Cu/ZnO/Al₂O₃-catalyst. For this purpose were two different metal solutions chosen with a metal ratio of Cu_{67,9}:Zn_{29,1}:Al_{3,0} and Cu_{64,5}:Zn_{30,5}:Al_{3,2}. For the analysis of this sample where techniques like BET, XRD and XRF used. It was shown that an aging temperature under 65 °C leads to lower BET surfaces area in comparison to industrial type referents system. This is caused by a noninitiation of the formation of a zincian malachite phase at the aging. At the aging temperature of 65 °C or 75 °C was an increased BET surface area, before and after the calcination, found. In addition to this was found out that the formation zincian malachite phase has a correlation with the formation of meso and makro pores and therefore a direct impact of the BET surface area. In the low-temperature precipitation with an increased Zn/Cu ratio of the precipitation solution, could be a zinc content of 30,6 mol% obtained, for a zincian malachite phase. No other phase was observed for this sample. This exceeds the reported literature value of about 27 mol %. For precipitation experiments at pH values of 5.5 and 4.5 an incomplete precipitation and low BET surface areas could be observed. Furthermore the titration experiments by Behrens et al. [11] could be confirmed and extended for low temperature precipitation of ternary samples. Microwave supported aging at 65 °C showed no significant change in the properties of precursor or the precatalyst. In addition, microwave support aging were performed with integrated calcination at 280 °C. These samples have a low BET surface area of 5 m²/g. It was high crystalline copper oxide and zinc phases in the x-ray diffraction pattern that were observed. Different samples where with N₂O-RFC und H₂-TA analysed and the copper surface area was calculated. A high proportion of oxygen vacancies in the zinc oxide for all investigated samples are found. A direct link between oxygen vacancies and copper surface area / oxidizable species could not be observed. Only structural and morphological properties of single phase precursors and precatalyst's seem to have influence of the copper surface area.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung.....	II
Danksagung	IV
Zusammenfassung	V
Abstract.....	VI
Symbolverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis.....	IX
Tabellenverzeichnis.....	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Der Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysator	3
2.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)	5
2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF).....	7
2.4. BET-Methode	8
2.5. Reaktive Frontalchromatographie (RFC) mittels Lachgas	11
2.6. Wasserstoffadsorption (H ₂ -TA).....	13
3. Durchführung	15
3.1. Verwendete Chemikalien.....	15
3.2. Ko-Fällung.....	15
3.3. Alterung und Trocknung	16
3.3.1. Alterung im automatisiertem LabMax Synthesereaktor	16
3.3.2. Mikrowellen unterstützte Alterung	16
3.4. Kalzinierung.....	16
3.5. Charakterisierungsmethoden.....	17
4. Ergebnisse und Diskussion	18
4.1. Einfluss der Fällungs- und Alterungstemperatur.....	18
4.2. Veränderung des Cu-Zn Verhältnisses	22
4.3. Einfluss des pH-Wertes	24
4.4. Einfluss der Temperaturrampe	27
4.5. Mikrowellenunterstützte Alterung	29
4.6. Wirkung der Fällungsbedingungen auf die Cu-Oberfläche	33
5. Ausblick.....	34
6. Literaturverzeichnis	35
I. Anhang: Übersetzungsschlüssel Probenname-Interne Probennummer	i
II. Anhang: BET-Isothermen Präkatalysatoren.....	ii

Symbolverzeichnis

Name	Symbol	Einheit
Temperatur	T	°C oder K
Masse	m	g oder mg
Volumen	V	l
Stoffmengenkonzentration	c	mol/l
Zeitdifferenz	Δt	s
Volumenstrom	\dot{V}	ml/min
Stoffmengenstrom	\dot{n}	mol/min
Spezifische Oberfläche	A	m ² /g
Kupferoberfläche	$A_{(Cu)}$	m ² /g
Avogadro-Konstante	N_A	1/mol
Kupferatome pro Fläche	$N_{(Cu)}$	1/m ²
Leitfähigkeit	L	mS

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schritte der Katalysatorherstellung ^[4]	3
Abbildung 2 Phasenübersicht für verschiedene Kupfer und Zinkkonzentrationen	3
Abbildung 3 Einfluss des pH-Wertes und der Temperatur auf die Aktivität ^[5]	4
Abbildung 4 Beugungsgeometrie nach der Bragg-Gleichung	5
Abbildung 5 Beispielaufbau einer Röntgenröhre	5
Abbildung 6 Beispielaufbau einer einfachen Röntgendiffraktometer	6
Abbildung 7 Entstehung von Fluoreszenzstrahlung im Schalenmodell Beispiel	7
Abbildung 8 Beispielaufbau einer Röntgenfluoreszenzapparatur mit Analysatorkristall	7
Abbildung 9 Schaubild der Porengrößenklassen in einem Partikel	8
Abbildung 10 Typen von Physisorptions-Isothermen nach IUPAC Klassifizierung ^[7]	8
Abbildung 11 Beispiel Darstellung von BET Daten ^[11]	10
Abbildung 12 Fließbildschema eines RFC-Reaktors	11
Abbildung 13 Beispielverlauf der Reduktion	11
Abbildung 14 Verlauf der Stickstoffproduktion bei der Oxidation	12
Abbildung 15 Adsorptions-Isothermen der Fällungs- und Alterungsproben mit Zink-Malachit- Phasenbildung	19
Abbildung 16 Adsorptions Isothermen der Fällungs- und Alterungsproben mit Zink-Malachit- Phasenbildung	20
Abbildung 17 Röntgendiffraktogramme der Fällungs- und Alterungsproben mit Zink-Malachit- Phasenbildung	21
Abbildung 18 Adsorptions-Isothermen der Proben und Referenzen für verschiedene Cu/Zn- Verhältnisse	22
Abbildung 19 Röntgendiffraktogramme der der Proben und Referenzen für verschiedene Cu/Zn-Verhältnisse	23
Abbildung 21 Röntgendiffraktogramme der der Proben und Referenz_A für verschiedene pH- Werte	25
Abbildung 20 Adsorptions-Isothermen der Proben verschiedener pH-Werte	25
Abbildung 22 Röntgendiffraktogramme der Proben verschiedene Temperaturrampen	27
Abbildung 23 Adsorptions-Isothermen der Proben verschiedene Temperaturrampen	28
Abbildung 24 Beispiel der Temperatur- und Druckveränderung bei mikrowellenunterstützten Alterung	30
Abbildung 25 Röntgendiffraktogramme der Proben Präk._A_280_M und Präk._B_280_M mit den kalzinierten Proben Präk._A_65_M_C und Präk._B_65_M_C	30
Abbildung 26 Röntgendiffraktogramme der Proben Präk._A_65_M und Präk._B_65_M	31
Abbildung 27 Adsorptions-Isothermen der Proben Präk._A_65_M und Präk._B_65_M	31

Abbildung 28 Adsorptions-Isotherme Präk._A_30_C	ii
Abbildung 29 Adsorptions-Isotherme Präk._A_50_C	ii
Abbildung 30 Adsorptions-Isotherme Präk._A_65_C	iii
Abbildung 31 Adsorptions-Isotherme Präk._A_75_C	iii
Abbildung 32 Adsorptions-Isotherme Präk._A_50_240_C.....	iv
Abbildung 33 Adsorptions-Isotherme Referenz_B_C	iv
Abbildung 34 Adsorptions-Isotherme Präk._B_65_C	v
Abbildung 35 Adsorptions-Isotherme Präk._A_65_5,5_C.....	v

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Verwendete Chemikalien	15
Tabelle 2 Konzentrationsverhältnisse der Lösungen	15
Tabelle 3 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für die Veränderung der Alterungstemperaturen	18
Tabelle 4 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse der Referenzen sowie der Alterungsproben.....	18
Tabelle 5 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für die Veränderung des Cu/Zn-Verhältnisses.....	22
Tabelle 6 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse der Referenzen sowie Proben verschiedener Cu/Zn-Verhältnisse	22
Tabelle 7 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für die Veränderung des pH-Wertes	24
Tabelle 8 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse für die Veränderung des pH-Wertes	24
Tabelle 9 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für verschiedene Temperaturrampen.....	27
Tabelle 10 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse für verschiedene Temperaturrampen.....	27
Tabelle 11 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für verschiedene Temperaturrampen.....	29
Tabelle 12 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse für verschiedene Temperaturrampen.....	29
Tabelle 13 Übersicht der Kupferoberfläche nach N ₂ O- RFC und H ₂ TA sowie der BET-Oberfläche für verschiedene Präkatalysatoren.....	33
Tabelle 14 Probenamen mit den jeweiligen internen Probennummern des Fritz-Haber-Institutes.....	i

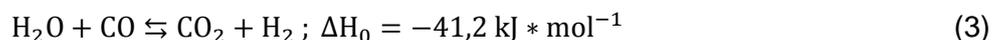
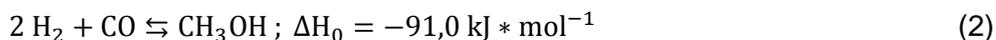
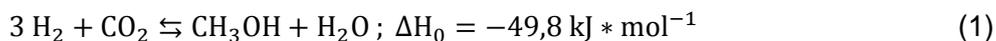
Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ICI	Imperial Chemical Industries
BASF AG	Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktien Gesellschaft
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse
BET	Brunauer-, Emmett-, Teller-Methode zur Oberflächenbestimmung
N ₂ O-RFC	Reaktive Frontalchromatographie mittels Lachgas
H ₂ -TA	Wasserstoff Transient Adsorption

1. Einleitung

Die Katalyse spielt in der Chemie eine zentrale Rolle. Für die chemische, pharmazeutische und petrochemische Industrie, sowie viele weitere kleinere Industriezweige, ist der Gebrauch von Katalysatoren unverzichtbar geworden. Viele anorganische und organische Herstellungsprozesse werden durch sie ermöglicht. Dabei wird nur die Kinetik des Prozesses verändert, nicht aber die Thermodynamik des Systems. Durch die Verringerung der Aktivierungsenergie können Reaktionswege ermöglicht werden, die andernfalls technisch nicht umsetzbar oder nicht rentabel wären.

Einer der bedeutendsten katalytischen Prozesse, neben der Ammoniak-Synthese und der Schwefelsäure-Herstellung, ist die Methanol-Produktion^[1]. Die weltweite Erzeugung von Methanol lag im Jahr 2009 bei etwa 40 Millionen Tonnen^[2]. Methanol wird zum größten Anteil als Ausgangssubstanz für weitere Chemikalien, wie verschieden Polymere, Acrylsäure oder Methylmethacrylat (MMA) genutzt^[1]. Nur ein geringer Anteil der Methanol-Produktion wird als Brennstoff verwendet. Im Jahr 2013 lag der Verbrauch von Methanol weltweit geschätzt bei etwa 65 Millionen Tonnen^[3]. Für die folgenden Jahre ist eine noch höhere Nachfrage an Methanol zu erwarten. Die kommerzielle Methanol-Produktion wurde im Jahre 1923 von der Firma BASF AG eingeführt. Hier wurde erstmals ein heterogener Katalysator für die Produktion von Methanol verwendet. Dieser Katalysator bestand aus $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ und wurde bei einer Temperatur von 300-350 °C und einem Druck von 150-250 bar eingesetzt. Zuvor wurde Methanol nur durch die trockene Destillation von Holz gewonnen. Die katalytische Produktion von Methanol wird mit Hilfe eines Synthesegasgemisches (kurz: Syngas) durchgeführt. Das Syngas besteht aus einem Gemisch von Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid sowie Wasserstoff und reagiert nach den Reaktionsgleichungen (1) und (2):



Die Wassergas-Konvertierungsreaktion, dargestellt in Reaktionsgleichung (3), ist zusätzlich zu beachten, da sie das Gleichgewicht bei der Methanol-Synthese stark beeinflusst. Diese drei Reaktionen sind leicht exotherm und unterliegen volumetrischen Änderungen. Nach Le Chatelier's Prinzip des kleinsten Zwanges, sind für diese Reaktion hohe Drücke und niedrige Temperaturen von Vorteil. In den 1960iger Jahren wurde ein neuer Katalysator von der Firma ICI auf den Markt gebracht. Dieser Katalysator bestand aus $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ und konnte aufgrund von neuen Synthesegasquellen eingesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen konnte so auf 240-260 °C und 50-100 bar gesenkt werden. Die katalytische Aktivität geht hier

1. Einleitung

fast ausschließlich vom Cu/ZnO aus. Aluminiumoxid dient hier als struktureller Promotor. Die Hauptkohlenstoffquelle bei diesem Prozess ist Kohlenstoffdioxid. Außerdem kann der Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator auch bei Wassergas-Konvertierungsreaktionen eingesetzt werden, um den Kohlenstoffmonoxidgehalt in einem Gas zu reduzieren. Die Präparation dieses Katalysators wird in drei Teilschritten vollzogen. Der Katalysator wird erst aus den gelösten Metallsalzen gefällt, sowie gealtert und anschließend kalziniert. Nach der Kalzinierung erfolgt eine Aktivierung, die meist erst im Festbett des Reaktors geschieht^[1].

Diese Arbeit befasst sich mit dem Schritt der Fällung und Alterung des ternären Methanol-Synthesekatalysators. Hierzu wurden spezielle Fällungs- und Alterungsparameter gewählt, um gezielt auf die Phasenentstehung einzuwirken. Um diese Entstehung zu beobachten und den Einfluss zu untersuchen, wurden verschiedene Analyseverfahren wie BET, XRD und XRF eingesetzt. Diese Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Arbeitsgruppe Nanostructures unter der Leitung von Dr. Elias Frei durchgeführt.

2. Grundlagen

2.1. Der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator

Die Herstellung des Katalysators ist in drei Schritte unterteilt. Abbildung 1 fasst diese Schritte zusammen.

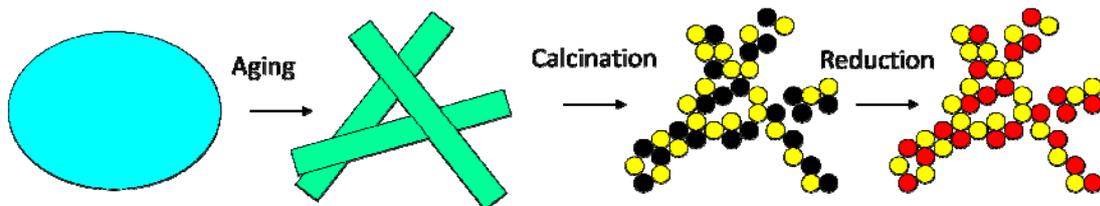


Abbildung 1 Schritte der Katalysatorherstellung^[4]

Der erste Schritt befasst sich mit der Fällung und Alterung. Gefolgt vom zweiten Schritt, der Kalzinierung. Der dritte Schritt befasst sich mit der Aktivierung des Katalysators durch Reduktion.

1. Fällung und Alterung:

Bei der Fällung werden die Metallsalze mit einer Base gefällt. Als Base wird meist Natriumcarbonat- oder Natriumhydroxidlösung verwendet. Dabei wird hier eine Ko-Fällung der Metalle angestrebt. Um dies zu erreichen wird der pH-Wert konstant gehalten, sodass eine gleichzeitige Fällung aller Metalle auftritt. Der Begriff Ko-Fällung trifft hier nur bedingt zu, da er eine direkte Bildung von binären oder ternären Phasen bei der Fällung beschreibt. Bei diesem System liegen die gefällten Metalle erst einzeln vor und bilden dann bei der Alterung Phasen, die dieser Definition entsprechen. So kann hier indirekt von einer Ko-Fällung gesprochen werden. Dabei bestimmt unter anderen das Verhältnis von Kupfer, Zink und Aluminium welche Phasen sich bei der Alterung bilden. In Abbildung 2 können die verschiedenen Phasen in Abhängigkeit des Kupfer-Zink-Verhältnisses betrachtet werden.

Name	Formel	Zink	Kupfer
Malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	▲	▼
Zink-Malachit (Rosasit)	$(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	▲	▼
Aurichalcit	$(\text{Zn,Cu})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	▲	▼
Hydrozincit	$\text{Zn}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	▲	▼

Abbildung 2 Phasenübersicht für verschiedene Kupfer und Zinkkonzentrationen

2. Grundlagen

In der Industrie werden meist Katalysatoren mit einem Zink zu Kupfer Verhältnis von Zink-Malachit eingesetzt. Da schon bei der Fällung und Alterung grundlegende Eigenschaften des Katalysators festgelegt werden können, ist dieser Schritt von besonderer Bedeutung. Wie in Abbildung 3 zu entnehmen ist, sind die Parameter „Temperatur“ und „pH-Wert“ sehr einflussreich auf die Aktivität des Katalysators. Da schon bei der Festlegung der Fällungsparameter die späteren Eigenschaften des Katalysators beeinflusst werden können, spricht man hier auch von einem „chemischen Gedächtnis“^[1].

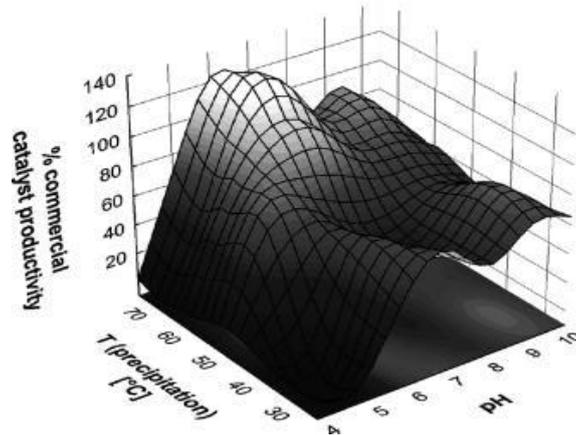


Abbildung 3 Einfluss des pH-Wertes und der Temperatur auf die Aktivität^[5]

Nach der Fällung wird der Niederschlag einer Filtration unterzogen und gewaschen. Das Produkt wird nach der Trocknung Präkursor genannt.

2. Kalzinierung:

Die Kalzinierung dient dazu die gefällten Metallhydroxide und -carbonate in die oxidische Form zu überführen. Die dabei auftretende Produktion von Wasser und Kohlenstoffdioxid ist hier zu beachten. Bei einer typischen Kalzinierungstemperatur von etwa 300 °C können diese als Gase abgeführt werden. Die entstandene oxidische Form wird Präkatalysator genannt.

3. Aktivierung:

Die Oxide werden anschließend, meist bereits im Festbett des Reaktors, unter einer Wasserstoffatmosphäre reduziert, um den Kupferoxidanteil zu metallischem Kupfer zu reduzieren. Dies ist nötig da wahrscheinlich nur Kupfer katalytisch aktiv ist^[1].

2.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Vor etwa 90 Jahren entdeckten Kipp, Fridrich und von Laue die Röntgenbeugung am Kristallgitter. Seit dieser Zeit hat sich die Röntgendiffraktometrie zu einer Standardmethode entwickelt, um zerstörungsfrei Kristallstrukturen zu identifizieren. W. L. Bragg beschrieb als erstes den mathematischen Zusammenhang zwischen Beugung von Röntgenstrahlen und der Gitterstruktur eines Feststoffes. Er postulierte die Bragg-Gleichung (4).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (4)$$

Dabei handelt es sich bei λ um die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung. Diese ist konstant, da nur mit einer bestimmten Wellenlänge gemessen wird. Bei d handelt es sich um den Abstand zwischen den parallelen Gitterebenen. Der Braggwinkel θ ist der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene. Die Abbildung (4) zeigt schematisch die bei der Beugung auftretenden geometrischen Zusammenhänge.

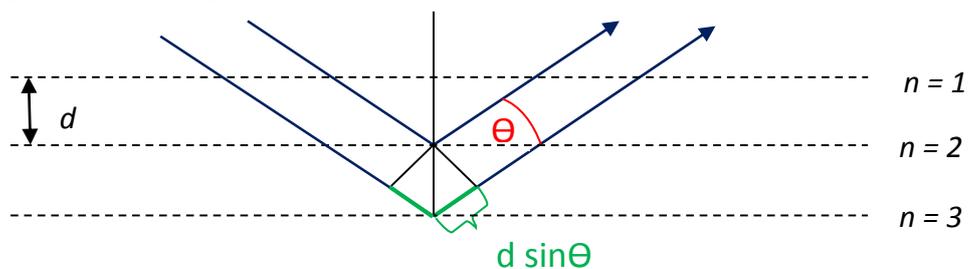


Abbildung 4 Beugungsgeometrie nach der Bragg-Gleichung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Röntgenstrahlung zu Erzeugen. Eine der häufig angewandten Quellen ist die Röntgenröhre. In Abbildung 5 ist der vereinfachte Aufbau einer Röntgenröhre zu sehen.

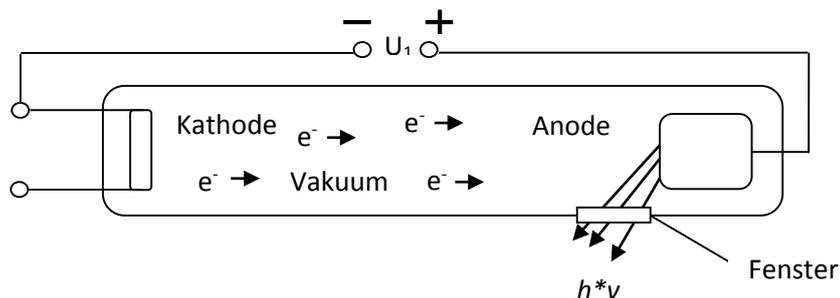


Abbildung 5 Beispielaufbau einer Röntgenröhre

Diese Röhre besteht meist aus Glas oder Metall und ist evakuiert. Darin befindet sich häufig ein Wolframdraht, der als Kathode auf 1200 °C bis 1800 °C erhitzt wird. Als Anode können verschiedene reine Metalle wie Kupfer, Chrom, Eisen oder Silber eingesetzt werden. Es wird eine Hochspannung von 20 kV bis 60 kV angelegt, um die aus der Kathode austretenden Elektronen stark zu beschleunigen. Der Elektronenstrom von 20 mA bis 40 mA kann durch die

2. Grundlagen

Temperatur der Kathode gesteuert werden, da bei geringeren Temperaturen eine höhere Austrittsarbeit der Elektronen geleistet werden muss. Es wird dabei die Bremsstrahlung und die charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Der Röntgenstrahl verlässt die Röhre durch ein Fenster, das meist aus Beryllium besteht. Um eine bestimmte Wellenlänge zu erzeugen, werden Filter und Monochromatoren eingesetzt. Eine einfache Methode um dies zu erreichen, ist der Einsatz von einer dünnen Metall-Folie, die meist kurz nach dem Fenster der Röntgenröhre eingebaut wird. Diese Metall-Folien dienen dazu den K_{β} -Anteil der charakteristischen Strahlung auf bis zu 1% der ursprünglichen Intensität zu reduzieren. Dies geschieht, in dem die für den Filter ausgewählten Metalle nur von einer spezifischen Wellenlänge der Röntgenstrahlung angeregt werden und diese absorbieren. Der K_{α} -Anteil der Strahlung wird durch den Filter nicht absorbiert. Eine Alternative sind zum Beispiel Einkristallmonochromatoren, die nach der Bragg'schen Gleichung (4) nur Strahlung einer Wellenlänge in einem bestimmten Winkel durchlassen. Leider wird so nur eine geringe Intensität der Strahlung hindurch gelassen. Dies kann zum Beispiel mit gebeugten Monochromatoren umgangen werden. Diese wirken wie ein Hohlspiegel und fokussieren den Röntgenstrahl. Eine Weiterentwicklung des gebeugten Kristallmonochromators ist der Göbel-Spiegel. Dieser hat eine höhere Ausbeute der Strahlungsintensität. Es können auch Diskriminatoren eingesetzt werden, wenn die Röntgenstrahlen fotoelektrisch erfasst werden. Dabei werden nur Röntgenquanten in einem bestimmten Energiebereich erfasst. Da nicht exakt eine Wellenlänge erfasst werden kann, führt dies zu einer höheren Ungenauigkeit bei der Messung. Es können unterschiedliche Detektoren, wie ein Zählrohr oder ein Film, eingesetzt werden. In Abbildung (6) ist der Aufbau einer einfachen Röntgendiffraktometer-analyse abgebildet.

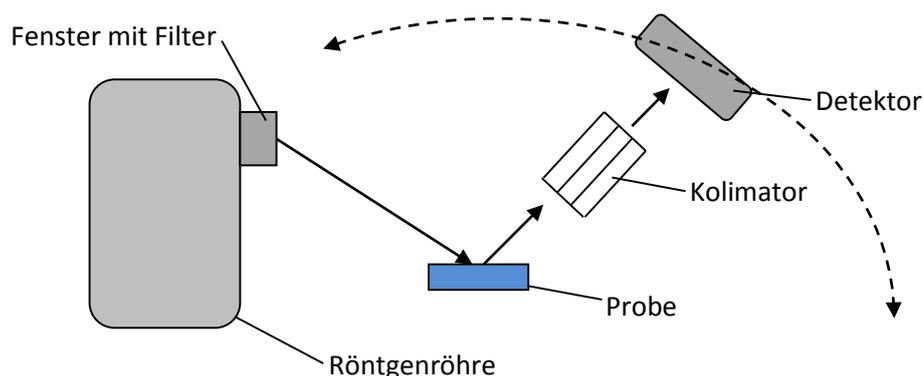


Abbildung 6 Beispielaufbau einer einfachen Röntgendiffraktometer

Der Kristall beziehungsweise die Elementarzelle kann durch verschiedene Gitterparameter und Konstanten beschrieben werden. Nimmt man die Gitterparameter a , b und c als Achsen in einem Koordinatensystem, so können die Miller Indizes h , k , l dazu genutzt werden, um die jeweilige Netzebenenschar zu beschreiben^[6].

2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse kurz RFA (englisch: X-Ray fluorescence spectroscopy, XRF) ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Proben. Dabei wird die charakteristische Strahlung, die von der Probe erzeugt wird, gemessen. Diese entsteht, wenn ein Röntgenquant ein Elektron einer inneren Schale herausschlägt und ein Elektron aus einer höheren Schale diesen leeren Platz einnimmt. Die Energiedifferenz, die zwischen diesen beiden Schalen liegt, wird als Strahlung abgegeben. Diese Strahlung liegt im Röntgenbereich und wird auch als charakteristische Strahlung oder Fluoreszenzstrahlung bezeichnet. Die Abbildung 7 zeigt den Ablauf dieses Prozesses.

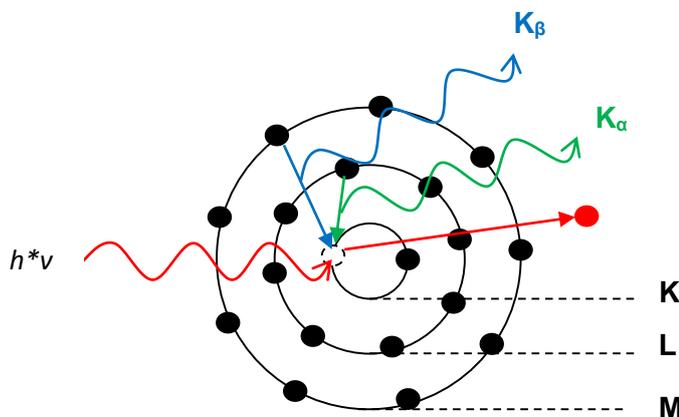


Abbildung 7 Entstehung von Fluoreszenzstrahlung im Schalenmodell Beispiel

Die entstehende Strahlung wird nach ihrem Übergang bezeichnet. Der lateinische Buchstabe gibt an, aus welcher Schale das Elektron entfernt wurde. Der griechische Buchstabe gibt an, wie viel Schalen höher sich das Elektron, das in die niedrigere Schale fällt, befindet. Da jedes Element eine spezifische charakteristische Strahlung besitzt, können dadurch auch einzelne Elemente in einer Probenmatrix qualitativ bestimmt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass außerdem die Intensität der charakteristischen Strahlung sich proportional zur Konzentration des zu untersuchenden Elementes verhält. Dies ermöglicht eine quantitative Untersuchung der Probe auf spezifische Elemente. Der typische Aufbau eines Röntgenfluoreszenzanalysegerätes mit Analysatorkristall ist in Abbildung 8 aufgeführt.

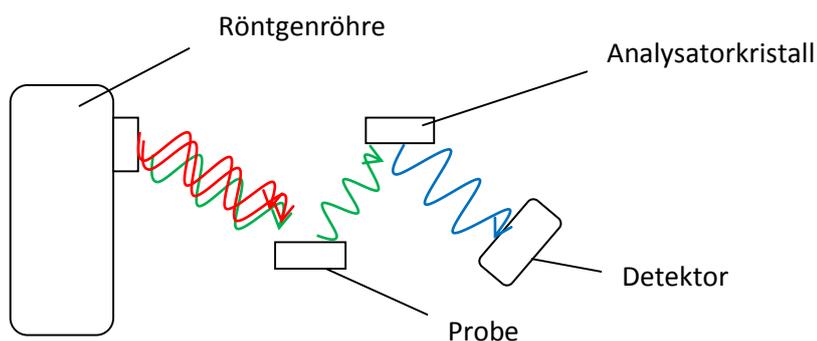


Abbildung 8 Beispielaufbau einer Röntgenfluoreszenzapparatur mit Analysatorkristall

2.4. BET-Methode

Der Name der Methode ist zurückzuführen auf die Erfinder: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller. In idealisierten mathematischen Systemen kann die Oberfläche eines Körpers durch einfache Formeln bestimmt werden. In der Realität sind diese Formeln für die Oberflächenbestimmung nicht geeignet, da bei näherer Betrachtung alle Oberflächen tiefere Ebenen der Geometrie aufweisen. Bei einem Blick auf die Oberfläche würden Poren, Stufen und Leerräume erkannt werden. Die BET-Methode ist eine von vielen experimentellen Methoden, um die reale Oberfläche eines Feststoffes zu bestimmen. Bei dieser Methode wird ein Gas auf einer Oberfläche adsorbiert. Der Vorteil der Analyse mittels Gasadsorption ist die Möglichkeit zusätzlich die Porengrößenverteilung in einem weiten Bereich zu bestimmen. Es können Mikro-, Meso- und Makroporen bestimmt werden. Diese Porenarten sind in Abbildung 9 dargestellt.

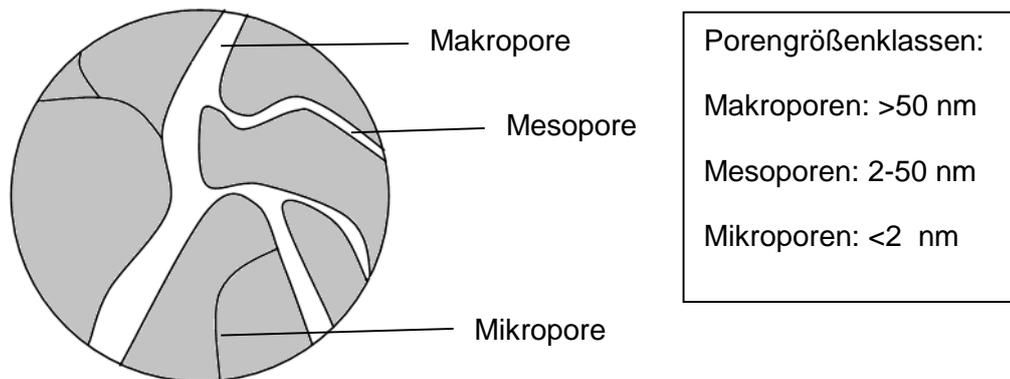


Abbildung 9 Schaubild der Porengrößenklassen in einem Partikel

Bei der Adsorption ist die Menge des adsorbierten Gases im Gleichgewicht eine Funktion von Druck, Temperatur und Interaktionspotential. In den meisten Fällen wird bei isothermen Bedingungen gearbeitet. Beispiele für das Aussehen von diesen Isothermen für Adsorption und Desorption sind in Abbildung 10 dargestellt.

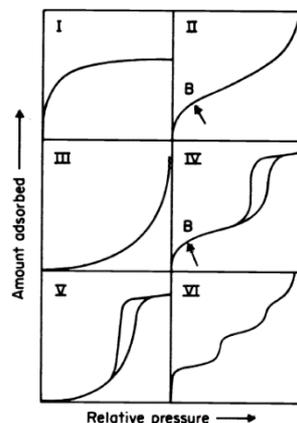


Abbildung 10 Typen von Physisorptions-Isothermen nach IUPAC Klassifizierung [7]

2. Grundlagen

- Typ I Isothermen sind charakteristisch für Feststoffe mit einer Mikroporenstruktur. Die Poren werden schnell bei relativ geringen Druck gefüllt. Die restliche Oberfläche nimmt danach nur noch einen geringen Anteil an Gas auf.
- Bei Typ II Isothermen handelt es sich meist um nicht poröse oder makroporöse Stoffe. Dabei beschreibt Punkt B den Punkt an dem die Monolage überschritten wird und es zur mehrlagigen Bedeckung kommt.
- Die eher selten auftretenden Isothermen von Typ III sind meist hervorgerufen durch schwache Wechselwirkungen von Adsorbate-Adsorbent und starken Wechselwirkungen von Adsorbat und Adsorbat.
- Typ IV Isothermen sind kennzeichnend für mesoporöse Stoffe. Das charakteristische Merkmal ist dabei die Hystereseschleife. Diese ist verbunden mit einem Auftreten von Porenkondensation.
- Typ V Isothermen zeigen auch Porenkondensation und damit einhergehend eine Hysterese, aber sind bei niedrigen Drücken eher vergleichbar mit Typ II Isothermen.
- Im letzten Beispiel wird ein eher seltener Fall aufgeführt, in der eine Schrittweise mehrlagige Adsorption stattfindet. Dies tritt bei einheitlichen Ebenen nicht poröser Oberflächen auf.

Die Adsorption bei kleinem relativem Druck führt erst in mehrlagigen Adsorptionsschichten der Gasmoleküle zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche. Eine komplette Bedeckung der Oberfläche durch eine einzige physisorbierte Gasmolekülschicht kommt in der Realität nicht vor. Mit Brunauer, Emmet und Teller's BET-Theorie kann eine einfache Schichtbedeckung der Oberfläche berechnen werden, obwohl diese nicht direkt vorliegt. Sie benutzt nur die Anzahl der Moleküle die theoretisch gebraucht werden müssten, um diese zu bilden. Damit schufen Brunauer, Emmet und Teller eine effektive Methode, die die kinetische mehrschichtige Adsorption von Langmuir erweitert. Es wird angenommen, dass die oberste Schicht des adsorbierten Gases sich in einem Gleichgewicht mit dem Dampfdruck über der Schicht befindet. Da das Gleichgewicht dynamisch ist, kann sich zwar die Position der Oberflächen aktiven Zentren ändern, nicht aber die Anzahl der Moleküle, die sich in einer Schicht befinden. Aus diesen Gesetzmäßigkeiten ergibt sich die BET-Gleichung (5).

$$\frac{1}{W\left[\frac{P}{P_0}-1\right]} = \frac{1}{W_m * C} + \frac{C-1}{W_m * C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (5)$$

Dabei ist P der Gleichgewichtsdruck und W die Masse der adsorbierten Moleküle. W_m beschreibt die Masse einer adsorbierten Schicht. Wenn $1/W[P/P_0-1]$ gegen P/P_0 in einem geringen P/P_0 Verhältnis von 0,05 bis 0,35 aufgetragen wird, ergibt sich daraus eine Gerade, die in Abbildung (11) zu sehen ist.

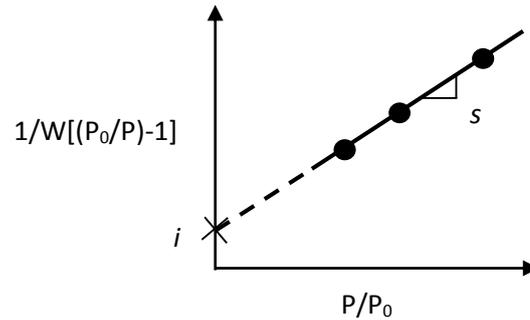


Abbildung 11 Beispiel Darstellung von BET Daten^[11]

Der Schnittpunkt i und die Steigung s ergeben sich aus den Formeln (6) und (7).

$$s = \frac{C-1}{W_m * C} \quad (6)$$

$$i = \frac{1}{W_m * C} \quad (7)$$

Aus der Steigung und dem Schnittpunkt kann die BET-Konstante C berechnet werden.

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (8)$$

Die Masse einer adsorbierten Schicht kann aus der Gleichung (9) berechnet werden.

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (9)$$

Aus diesen Werten kann die spezifische Oberfläche S_{BET} bestimmt werden. Hierfür muss die Avogadro-Konstante N_A und die molare Masse des Adsorbates M_A , sowie die durchschnittliche Oberfläche A_{ads} , die das Adsorbat einnimmt, hinzugezogen werden^[8].

$$S_{BET} = \frac{W_m * N_A * A_{ads}}{M_A} \quad (10)$$

2.5. Reaktive Frontalchromatographie (RFC) mittels Lachgas

Da die aktive Kupferoberfläche des Katalysators einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften haben kann, ist es nötig diese zu bestimmen. Die reaktive Frontalchromatographie ist ein Weg um diese zu ermitteln. Dabei wird die Kupferoberfläche mit Lachgas (N_2O) oxidiert. Der Verbrauch des Lachgases ist hier proportional zur Kupferoberfläche. Ein Fließbildschema für den benutzten Reaktor ist der Abbildung 12 zu entnehmen.

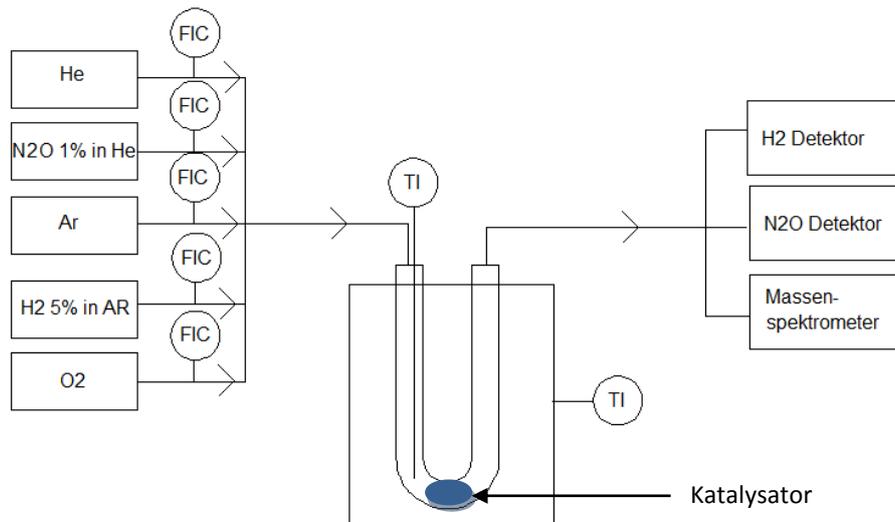


Abbildung 12 Fließbildschema eines RFC-Reaktors

Für die Durchführung wird eine definierte Menge einer Siebfraktion zwischen $100\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$ des Präkatalysators eingewogen und in das Reaktorrohrchen gefüllt. Anschließend wird ein Volumenstrom von $80\ \text{ml/min}$ Wasserstoff (5%) in Argon über den Präkatalysator geleitet. Zur Reduktion von CuO wird die Probe dem folgenden Temperaturprogramm unterworfen: $2\ \text{K/min}$ auf $250\ ^\circ\text{C}$; 30 Minuten halten; Abkühlen auf Raumtemperatur. Das Kupferoxid wird hier zu Kupfer reduziert. Der Verlauf der Reduktion kann in Abbildung 13 verfolgt werden.

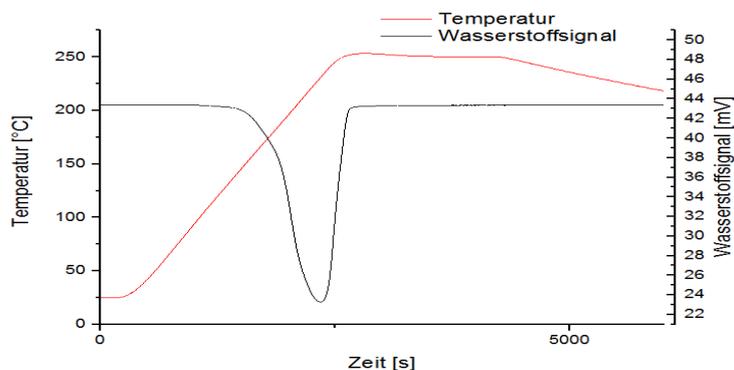
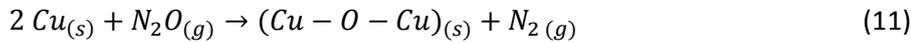


Abbildung 13 Beispielverlauf der Reduktion

2. Grundlagen

Nach der Reduktion wird ein Volumenstrom von 20 ml/min Helium für 20 Minuten zum Spülen durch das System geleitet. Danach kann mit Lachgas das Kupfer an der Oberfläche zu Kupfer-I-oxid oxidiert werden. Wie in Reaktionsgleichung (11) zu erkennen ist, wird Stickstoff bei dieser Reaktion gebildet. Ein Beispiel für den Reaktionsverlauf ist in Beispielabbildung 8 zu erkennen.



Durch Differenzieren des Stickstoff-Zeit-Verlaufes können die Wendepunkte berechnet werden. Diese ergeben den Start- und Endpunkt der Oxidation. Die Zeitdifferenz Δt ist durch die Gleichung (12) zu errechnen.

$$t_{(\text{Start})} - t_{(\text{Ende})} = \Delta t \quad (12)$$

Das Ende der Oxidation ist außerdem an dem schnellen Anstieg der Lachgaskonzentration zu erkennen.

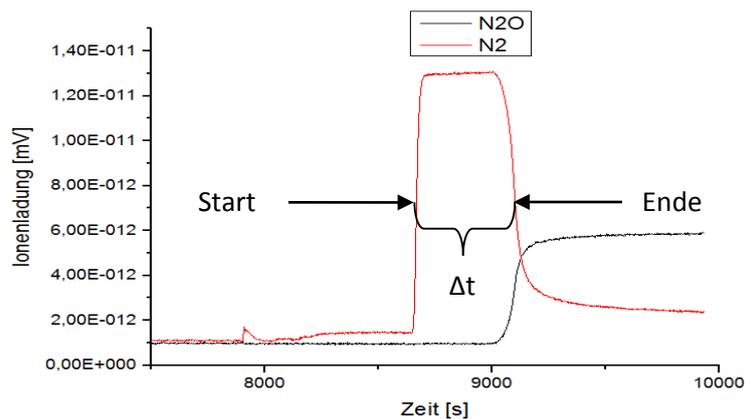


Abbildung 14 Verlauf der Stickstoffproduktion bei der Oxidation

Die Kupferoberfläche kann nun mit der Formel (13) berechnet werden. Dafür muss die Fläche bekannt sein, die ein Kupferatom auf der Oberfläche einnimmt. Diese Konstante wird mit dem Formelzeichen $N_{(\text{Cu})}$ gekennzeichnet^[9].

$$A_{(\text{Cu})} = \frac{\Delta t \cdot \dot{n} \cdot N_A}{N_{(\text{Cu})} \cdot m_{(\text{Kat})}} \quad (13)$$

Die Kupferoberfläche $A_{(\text{Cu})}$ für diese Methode liegt bei vielen Katalysatoren, die aus Cu/Zn/Al bestehen, bei etwa 20 m²/g bis 30 m²/g.

2.6. Wasserstoffadsorption (H₂-TA)

Ähnlich wie bei der reaktiven Frontalchromatographie, kann bei der Methode mittels Wasserstoffadsorption ebenfalls die Kupferoberfläche $A_{(Cu)}$ bestimmt werden. Die Abkürzung H₂-TA steht für "H₂ Transient Adsorption" und bedeutet, dass Wasserstoff nur vorübergehend an der Oberfläche adsorbiert wird. Ein bedeutender Vorteil dieser Methode gegenüber der reaktiven Frontalchromatographie ist, dass bei dieser auch Proben gemessen werden können, die Zinkoxid enthalten. Zinkoxid besitzt Sauerstoff-Leerstellen, die bei der Oxidation mittels Lachgas wieder aufgefüllt werden können. Daraus folgt eine höhere Produktion von Stickstoff. Diese Überproduktion kann bei der reaktiven Frontalchromatographie zu leichten Fehlern in der Bestimmung von zinkoxidhaltigen Proben führen. Um diesen Fehler zu umgehen, kann die Wasserstoffadsorption angewandt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die reaktive Frontalchromatographie in Teilschritten dieser Methode vorkommt und parallel zur H₂-TA ausgewertet werden kann. Bei der H₂-TA werden die unterschiedlichen Oxidationsstufen mit Wasserstoffgas umspült, bis eine Sättigung der Oberfläche eintritt. Über die verschiedenen Adsorptionskurven kann anschließend die Kupferoberfläche bestimmt werden. Dieser Prozess ist in fünf Schritte unterteilt. Die verwendete Apparatur ist Baugleich mit der bereits vorgestellten Apparatur in Abbildung 6. Auch hier wird eine bestimmte Menge Präkatalysator einer Siebfraktion zwischen 100 µm und 200 µm eingewogen.

1. Schritt: Wasserstoffadsorption auf Kupfer-II-oxid

Nachdem die Probe mit Argongas gespült wurde, um eventuelle andere Gase von der Oberfläche zu entfernen, wird ein Mix aus Wasserstoff (5%) in Argon mit einem Volumenstrom von 80 ml/min eingestellt. Das Gas wird mindestens eine Stunde über den Präkatalysator geleitet. Dabei wird davon ausgegangen, dass nur eine sehr geringe bis keine Adsorption von Wasserstoff auftritt.

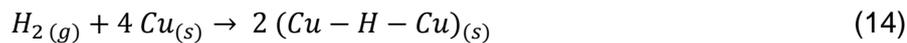
2. Schritt: Reduktion

Die Reduktion erfolgt entsprechend den Ausführungen, wie sie in Abschnitt 4.5 der reaktiven Frontalchromatographie beschrieben wurden. Das Wasserstoffgas wird mit dem gleichen Volumenstrom, wie bereits in Schritt 1 erwähnt, weiterhin über die Probe geleitet. Anschließend wird mit 2 K/min auf 250 °C geheizt und 30 Minuten gehalten. Nach der Reduktion wird die Probe auf Raumtemperatur gekühlt.

2. Grundlagen

3. Schritt: Wasserstoffadsorption auf Kupfer

Die Probe wird erneut mit Argongas gespült, um die Oberfläche von Wasserstoff zu reinigen. Anschließend wird ein Mix aus Wasserstoff (5%) in Argon mit einem Volumenstrom von 80 ml/min eingestellt. Bei dieser Adsorption wird davon ausgegangen, dass jeweils ein Wasserstoffatom zwei Kupferatome auf der Oberfläche blockiert. Dies wird in der Reaktionsgleichung (14) dargestellt.



Bei der Sättigung der Oberfläche nach mindestens einer Stunde wird auch hier der Volumenstrom unterbrochen.

4. Schritt: Oxidation zu Kuper-I-oxid

Die Oxidation erfolgt bei Raumtemperatur mit Hilfe von Lachgas. Diese Oxidation gleicht exakt dem Versuch, der reaktiven Frontalchromatographie. Erst wird die Probe mit Helium bei einem Volumenstrom von 20 ml/min vorgespült. Anschließend wird auch hier Lachgas (1%) in Helium über die Probe geleitet. Es entsteht wie schon in Reaktionsgleichung (11) beschrieben Kupfer-I-oxid.

5. Schritt: Wasserstoffadsorption auf Kuper-I-oxid

Nach erneutem Spülen der Probe mit Argongas kann nun wieder das Wasserstoffgemisch (Wasserstoff 5% in Argon) über die Probe geleitet werden. Nach mindestens einer Stunde wird von einer Sättigung der Probe ausgegangen. Durch eine autokatalytische Reaktion bei Raumtemperatur wird Kupfer-I-oxid zu Kupfer reduziert und Wasser erzeugt. Die Reduktion kann mit der Reaktionsgleichung (15) beschrieben werden. Anschließend wird Wasserstoff auf reinem Kupfer adsorbiert.



Die Flächen der drei Adsorptionskurven werden integriert. Die Flächen sind proportional zur adsorbierten Stoffmenge von Wasserstoff. So kann die Kupferoberfläche aus diesen Gesetzmäßigkeiten berechnet werden^[9]. Bei dieser Methode liegt die Kupferoberfläche $A_{(Cu)}$ bei vielen Katalysatoren, die aus Cu/Zn/Al bestehen, bei etwa 10 bis 20 m²/g.

3. Durchführung

3. Durchführung

3.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 1 Verwendete Chemikalien

Name	Formel	Reinheit	Firma
Kupfernitratrihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	99%	Roth
Zinknitrathexahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	98%	Acros
Aluminiumnitratnonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	99%	Roth
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	99%	Roth
Salpetersäure	HNO_3	65% p.a.	Roth

3.2. Ko-Fällung

Für die Ko-Fällung wurden zwei Metallsalzlösungen mit unterschiedlichen Metallverhältnissen verwendet. Die Stoffmengenkonzentrationen der Lösungen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2 Konzentrationsverhältnisse der Lösungen

Name	c(Cu)	c(Zn)	c(Al)	c(Cu,Zn,Al)
	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l
Lösung A	0,679	0,291	0,030	1,000
Lösung B	0,645	0,305	0,032	0,982

Lösung A hat ein Metallverhältnis nach industriellen Vorbild für die Herstellung von Zink-Malachit-Präkusoren. Für Lösung B wurde der Kupfergehalt um 5% reduziert und der Zinkgehalt um 5% erhöht. Das Zink zu Aluminium Verhältnis blieb unverändert. Die Lösungen wurden jeweils mit den entsprechenden Einwaagen der Nitrate der Metalle hergestellt und mit 10 ml pro 1 l Lösung mit 65% Salpetersäure angesäuert. Die Ko-Fällung wurde in einen automatisierten LabMax Synthesereaktor der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur, der pH-Wert und die Masse der zugegebenen Lösungen aufgezeichnet. Es wurden 400 ml entionisiertes Wasser in den Reaktor vorgelegt und unter Rühren auf die jeweilige Starttemperatur erhitzt oder gekühlt. Nach dem Erreichen der Starttemperatur wurde 600 g der entsprechenden Metallsalzlösung, bei stetigem Rühren, über 30 Minuten hinzugegeben. Um den jeweiligen ausgewählten Fällungs-pH-Wert konstant zu halten, wurde mit Hilfe einer Pumpenregelung eine 1,6 mol/l Natriumcarbonatlösung hinzugegeben. Bei der Zugabe beider Lösungen wurde weiterhin eine Temperaturregulierung eingehalten. Dieses Verfahren der Fällung wurde für alle hergestellten Proben verwendet.

3.3. Alterung und Trocknung

3.3.1. Alterung im automatisiertem LabMax Synthesereaktor

Nach dem Ende der Fällung wurde mit einer Temperaturrampe auf die jeweilige Alterungstemperatur erhitzt. Nach Erreichen der Alterungstemperatur wurde diese für 75 Minuten konstant gehalten. Danach wurde die Suspension aus dem Reaktor entnommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde anschließend mit 600 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Nach erneutem Filtrieren wurde dieser Schritt wiederholt, bis eine Leitfähigkeit des Filtrates kleiner als 0,5 mS erreicht wurde. Der Filterkuchen wurde nun in 800 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Die entstandene Suspension wurde mit einem Niro Minor Mobile Spühtrockner der Firma GEA Niro sprühgetrocknet.

3.3.2. Mikrowellen unterstützte Alterung

Nach Beendigung der Fällung wurde jeweils vier mal 50 ml Fällungssuspension aus dem LabMax Reaktor entnommen und in Quarzglasdruckgefäße gegeben. Die Fällungssuspension in den Quarzglasdruckgefäßen wurde anschließend in eine industrielle Mikrowelle (Anton Paar Multiwave) eingebaut und auf die jeweilige Alterungstemperatur unter Rühren erhitzt. Die Temperaturrampe betrug 5 K/min. Nach dem Erreichen der Alterungstemperatur wurde diese konstant gehalten. Nach 75 Minuten wurde die Alterung beendet und die Kühlung der Quarzglasgefäße eingeleitet. Bei der Alterung wurde die Temperatur und Innendruck der Quarzglasgefäße erfasst. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension vereinigt und filtriert. Der Filterkuchen wurde anschließend mit 200 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Nach erneutem Filtrieren wurde dieser Schritt wiederholt, bis eine Leitfähigkeit kleiner als 0,5 mS des Filtrates erreicht wurde. Der Filterkuchen wurde nun mit 400 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Die Probe wurde im Anschluss mittels Sprühtrocknung (Mini Büchi B-191) getrocknet.

3.4. Kalzinierung

Die Kalzinierung wurde in einem Drehrohrofen durchgeführt. Hierfür wurde etwa 5 g des Präkusors in eine Quarzglasröhre gefüllt. Die Quarzglasröhre wurde mit 100 ml/min synthetischer Luft durchströmt und in Halbrodation gebracht. Anschließend wurde die Probe mit einer Temperaturrampe von 2 K/min auf 330°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 3 Stunden gehalten.

3.5. Charakterisierungsmethoden

Für die entstanden Pulverdiffraktogramme wurde alle Proben in Transmission mit einem STOE Stadi-P mit Autosampler, im Bereich von 5° bis $100^\circ 2\theta$, gemessen. Für die Bestimmung der Zinkkonzentration im Malachit wurden XRD-Daten mit Hilfe eines Bruker AXS D8 Advance Theta-theta-Diffraktometer in Bragg-Brentano Geometrie, ausgerüstet mit einer Kupferanode, incident beam Germanium Monochromator (Cu $K\alpha$ Strahlung) und scintillationzählers erhoben. Die Messung wurde zwischen 5° und $100^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von 0.5° sowie einer Zählzeit von 30 s/Schritt durchgeführt. Die Diffraktogramme wurde mit Hilfe der Rietveld Verfeinerung untersucht. Hierfür wurde die Topas Software package von Bruker AXS verwendet. Die BET-Oberfläche wurde mit Hilfe einer Stickstoffadsorptionisotherme bei 77 K berechnet. Hierfür wurde die Probe vorher 2 Stunden bei 200°C ausgeheizt. Diese wurden mit einem 6-Port System der Firma Quantachrome gemessen. Die Kuperoberfläche nach der N_2O -RFC und H_2 -TA bestimmt. Hierfür wurde eine selbstgebaute Reaktoranlage nach Abbildung 13 genutzt. Die Stoffmengen-Verhältnisse wurden mit Hilfe eines Pioneer S4 Spectrometer mit Analysatorkristall von Bruker durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Einfluss der Fällungs- und Alterungstemperatur

Um den Einfluss der Fällungs- und Alterungstemperatur auf die Phasenbildung zu untersuchen, wurden bei 5 °C Tieftemperaturfällungen für verschiedenen Alterungstemperaturen durchgeführt. Die Fällung und Alterung wurde bei einem pH-Wert von 6,5 und einer Temperaturrampe von 1 K/min im automatisiertem LabMax Synthesereaktor durchgeführt. Es wurde die Lösung A mit einem typischen industriellen Verhältnis der Metalle (Cu:67,9 Zn:29,1 Al:3,0) verwendet. Zusätzlich wurden die entstandenen Präkusoren kalziniert und analysiert. Als Vergleichsprobe diente *Referenz_A*. Im Gegensatz zu den Proben in dieser Arbeit, wurde eine Fällungs- und Alterungstemperatur von 65 °C gewählt. Die weitere Herstellung erfolgte entsprechend dem in Abschnitt 5 dargelegten Verfahren im LabMax Reaktor. Einen Überblick über die variierten Parameter der Fällungsexperimente samt den dazugehörigen kalzinierten Proben gibt Tabelle 3.

Tabelle 3 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für die Veränderung der Alterungstemperaturen

Präkusor	T(Fällung)	T(Alterung)	Rampe	t(Alterung)	Präkatalysator
Präk._A_30	5°C	30°C	1 K/min	75 min	Präk._A_30_C
Präk._A_50	5°C	50°C	1 K/min	75 min	Präk._A_50_C
Präk._A_65	5°C	65°C	1 K/min	75 min	Präk._A_65_C
Präk._A_75	5°C	75°C	1 K/min	75 min	Präk._A_75_C
Präk._A_50_240	5°C	50°C	1 K/min	240 min	Präk._A_50_240_C
Referenz_A	65°C	65°C	-	75 min	Referenz_A_C

Die dazugehörigen BET- und XRF-Analysenergebnisse samt der *Referenz_A* sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse der Referenzen sowie der Alterungsproben

Präkusor	Oberfläche	X(Cu)	X(Zn)	X(Al)	Präkatalysator	Oberfläche
Präk._A_30	47,32 m ² /g	67,3	29,4	3,3	Präk._A_30_C	43,32 m ² /g
Präk._A_50	52,94 m ² /g	67,0	30,3	2,7	Präk._A_50_C	51,49 m ² /g
Präk._A_65	137,03 m ² /g	63,9	31,8	4,3	Präk._A_65_C	149,87 m ² /g
Präk._A_75	132,03 m ² /g	63,5	31,9	4,4	Präk._A_75_C	149,09 m ² /g
Präk._A_50_240	148,85 m ² /g	68,9	28,8	2,3	Präk._A_50_240_C	105,27 m ² /g
Referenz_A	127,76 m ² /g	68,0	30,4	1,6	Referenz_A_C	133,32 m ² /g

Die Ausbildung der Zink-Malachit-Phase kann bei der Alterung durch Veränderung der Suspensionsfärbung, von tiefem Blau zu einem Türkis-Grün, beziehungsweise durch einen kurzzeitigen Abfall des pH-Wertes beobachtet werden. Diese wird meist 20 Minuten nach Beginn der Alterung beobachtet. Im Falle der beiden Präkusoren *Präk._A_30* und *Präk._A_50* konnte die Änderung der Färbung beziehungsweise des pH-Wertes nicht beobachtet werden. Die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie offenbart die Bildung amorpher Proben.

4. Ergebnisse und Diskussion

Beide Proben besitzen außerdem eine stark verringerte BET-Oberfläche, die auch nach der Kalzinierung keine höheren Werte annimmt. Die Adsorptions-Isothermen dieser beiden Präkusoren zeigen keine Hysterese (Abbildung 15). Somit kann davon ausgegangen werden, dass keine oder wenige Meso- oder Makro-Poren für diese Proben vorliegen.

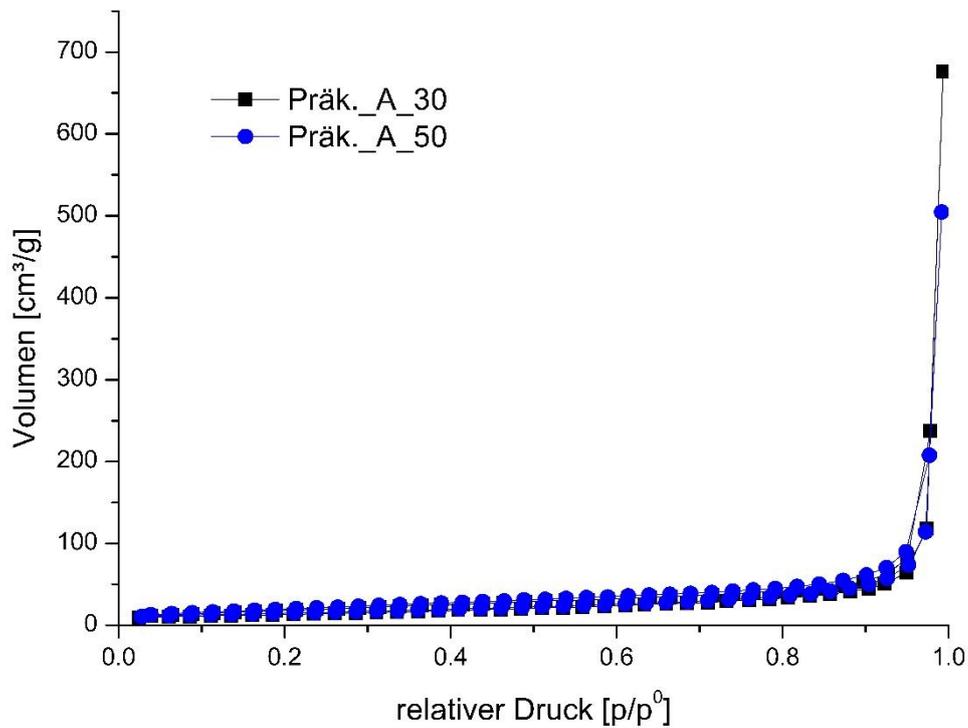


Abbildung 15 Adsorptions-Isothermen der Fällungs- und Alterungsproben mit Zink-Malachit-Phasenbildung

Bei den Röntgendiffraktogrammen aller anderen Proben konnte eine Zink-Malachit-Phase nachgewiesen werden. Demnach führt eine erhöhte Alterungszeit, wie im Falle von *Präk._A_50_240* beobachtet, zur Ausbildung einer kristallinen Zink-Malachit-Phase. Diese Beobachtung wird zusätzlich durch den typischen Farbumschlag / pH-Wert-Abfall nach 180 Minuten Alterung unterstützt.

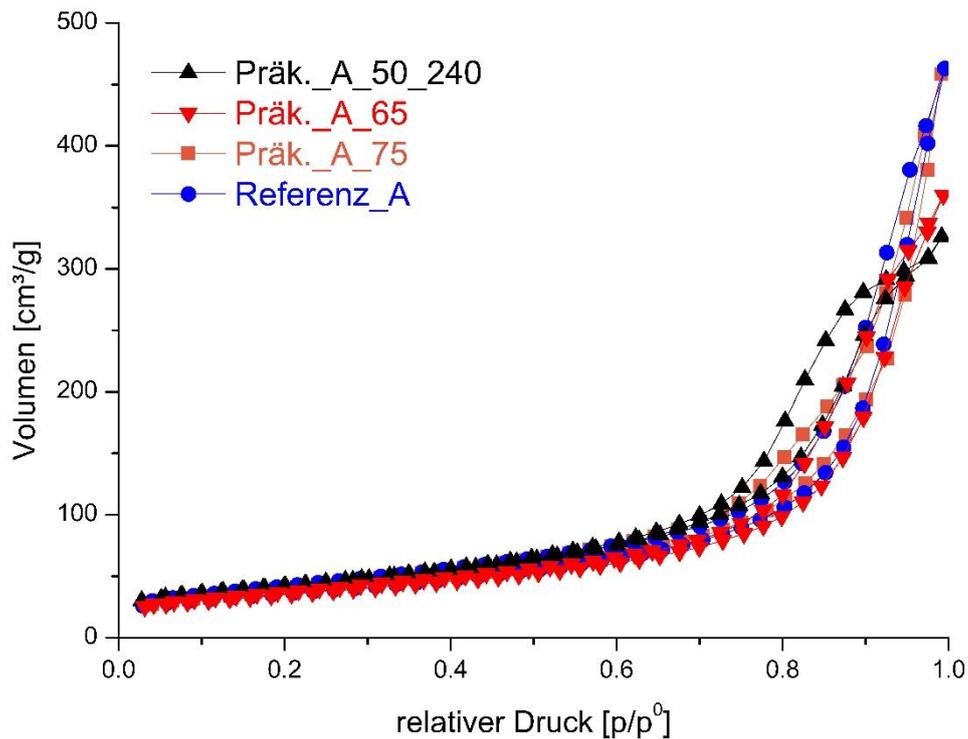


Abbildung 16 Adsorptions Isothermen der Fällungs- und Alterungsproben mit Zink-Malachit-Phasenbildung

Die Hystereseschleife der Adsorptions-Isotherme der Probe *Präk._A_50_240* hat eine ähnliche Form wie die der *Referenz_A*. Diese entsprechen Typ V Isothermen und lassen die Anwesenheit von Meso- oder Makroporen vermuten. Nach der Kalzinierung der Probe *Präk._A_50_240* ist eine deutliche Verringerung der BET-Oberfläche zu beobachten. Demnach führt eine Alterungstemperatur <65 °C zu einer verzögerten Phasenausbildung. Entgegen der Erwartungen trat, trotz einer Zink-Malachit-Phasenbildung eine verringerte BET-Oberfläche nach der Kalzinierung, auf. Die Proben *Präk._A_65* und *Präk._A_75* besitzen erhöhte BET-Oberflächen, im Vergleich zur *Referenz_A*. Diese Differenz ist nach der Kalzinierung noch ausgeprägter. Weiterhin ist zu beobachten, dass das Stoffmengenverhältnis der Metalle sich stark von allen anderen Proben, sowie von *Referenz_A*, unterscheidet (Tabelle 4). Der Stoffmengenanteil von Kupfer ist signifikant kleiner als der Anteil der *Referenz_A*. Dagegen sind der Zink- und Aluminiumanteil erhöht. Dies kann auf einen erhöhten Zinkeinbau in der Zink-Malachit-Phase hinweisen.

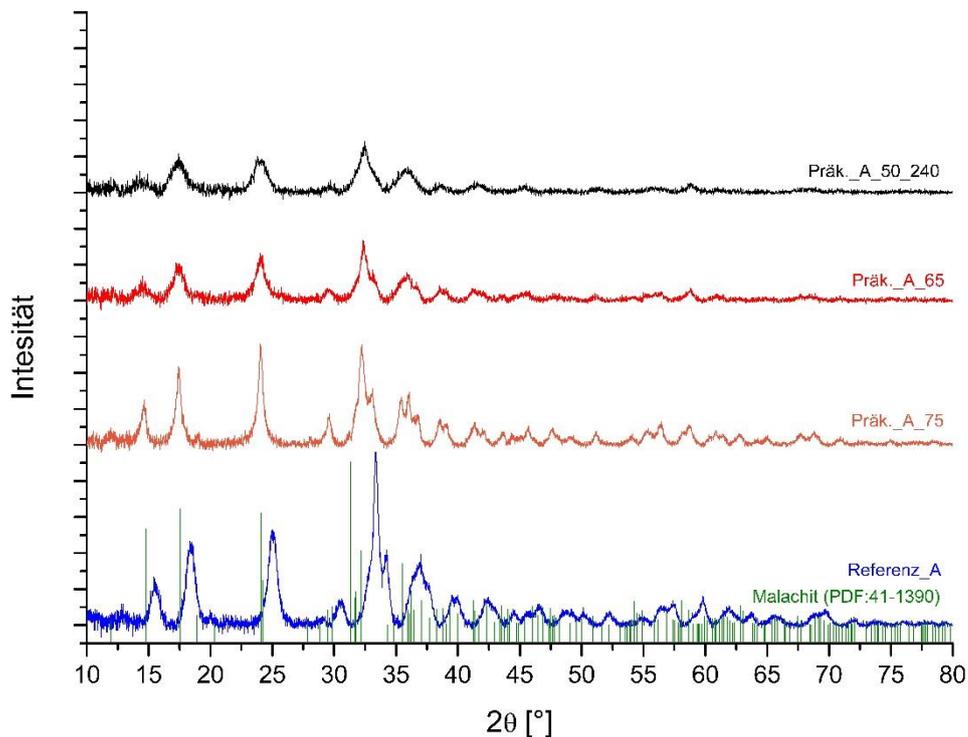


Abbildung 17 Röntgendiffaktogramme der Fällungs- und Alterungsproben mit Zink-Malachit-Phasenbildung

Die Porenstruktur des Präkusors ist auch nach der Kalzinierung weiterhin vorhanden. Ein Vergleich der Präkatalysator-Adsorptions-Isothermen zeigt, dass auch nach der Kalzinierung Meso- und Makroporen erhalten bleiben. Falls vor der Kalzinierung keine Porenstruktur zu beobachten war, kann diese auch bei der Kalzinierung nicht neu gebildet werden.

So kann abschließend gesagt werden, dass eine Alterungstemperatur unter 65 °C bei der Tieftemperaturfällung zu verringerten BET-Oberflächen, im Vergleich zur industriellen Referenz, führt. Zurückzuführen ist dies, auf das Ausbleiben der Zink-Malachit-Phasenbildung bei der Alterung. Dieser Effekt kann zwar durch eine verlängerte Alterungszeit gemildert werden, ist jedoch auch nach der Kalzinierung immer noch signifikant. So scheint auch die Alterungsdauer einen Einfluss auf die BET-Oberfläche haben. Zusätzlich korreliert die Zink-Malachit-Phasenbildung mit der Bildung von Meso- sowie Makroporen und hat somit direkten Einfluss auf die BET-Oberfläche. Bei einer Alterungstemperatur von 65 °C oder 75 °C ist eine erhöhte BET-Oberfläche vor und nach der Kalzinierung zu beobachten. Diese entsprechen dem industriellen Standard. Zusätzlich wird eine Erhöhung des Zink-Stoffmengenanteils und eine gleichzeitige Verringerung des Kupfer-Stoffmengenanteils beobachtet.

4.2. Veränderung des Cu-Zn Verhältnisses

Um den Einfluss eines veränderten Kupfer zu Zink Verhältnisses zu beobachten, wurde eine Referenzprobe_B nach Standardparametern der industriellen Herstellung mit der Lösung B hergestellt. Zusätzlich wurde eine Tieftemperaturfällung mit der Lösung B durchgeführt.

Tabelle 5 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für die Veränderung des Cu/Zn-Verhältnisses

Präkusor	$T_{(Fällung)}$	$T_{(Alterung)}$	Rampe	$t_{(Alterung)}$	pH-Wert	Präkatalysator
Referenz_B	65 °C	65 °C	-	75 min	6,5	Referenz_B_C
Präk._B_65	5 °C	65 °C	1 K/min	75 min	6,5	Präk._B_65_C

Diese Proben wurden mit der *Referenz_A* und mit der Probe *Präk._B_65* verglichen.

Tabelle 6 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse der Referenzen sowie Proben verschiedener Cu/Zn-Verhältnisse

Präkusor	Oberfläche	$X_{(Cu)}$	$X_{(Zn)}$	$X_{(Al)}$	Präkatalysator	Oberfläche
Referenz_B	109,2 m ² /g	66,2	30,5	3,3	Referenz_B_C	121,66 m ² /g
Präk._B_65	158,4 m ² /g	65,3	32,1	2,6	Präk._B_65_C	142,60 m ² /g
Referenz_A	127,76 m ² /g	68,0	30,4	1,6	Referenz_A_C	133,32 m ² /g
Präk._A_65	137,03 m ² /g	63,9	31,8	4,3	Präk._A_65_C	149,87 m ² /g

Die Proben *Referenz_B* und *Präk._B_65* wiesen eine ausgeprägte Zink-Malachit-Phasenbildung, wie in Abschnitt 6.1 bereits beschrieben, auf. Auch im Röntgendiffraktogramm konnte eine Zink-Malachit Phase nachgewiesen werden.

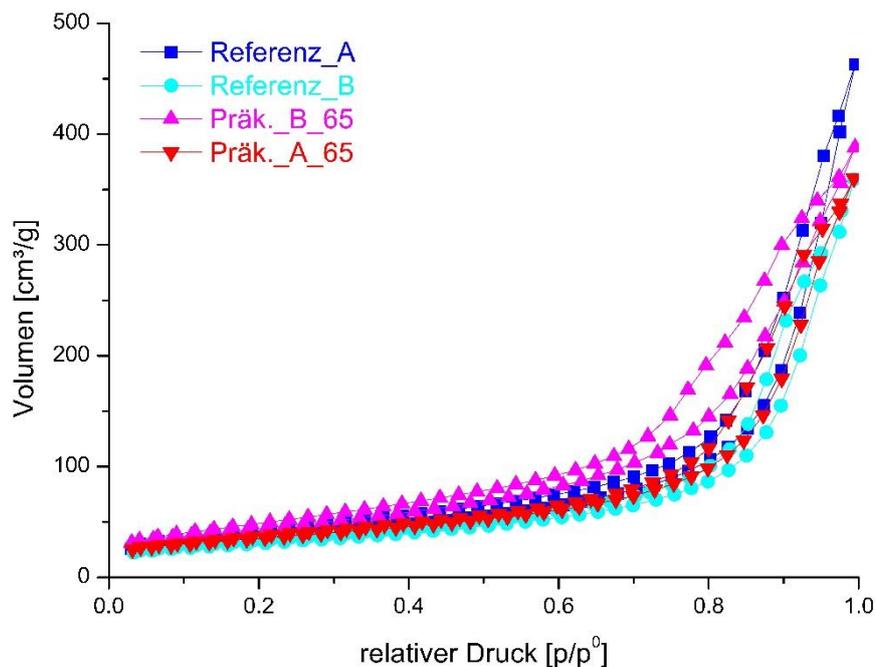


Abbildung 18 Adsorptions-Isothermen der Proben und Referenzen für verschiedene Cu/Zn-Verhältnisse

4. Ergebnisse und Diskussion

Die BET-Oberflächen nehmen vergleichbare Werte wie die der *Referenz_A* und der Probe *Präk._A_65* an. Für Probe *Präk._A_65* ist eine ausgeprägte Hystereseschleife in der Adsorptions-Isotherme (Abbildung 18) zu beobachten. Diese entspricht der Form einer Typ V Isotherme.

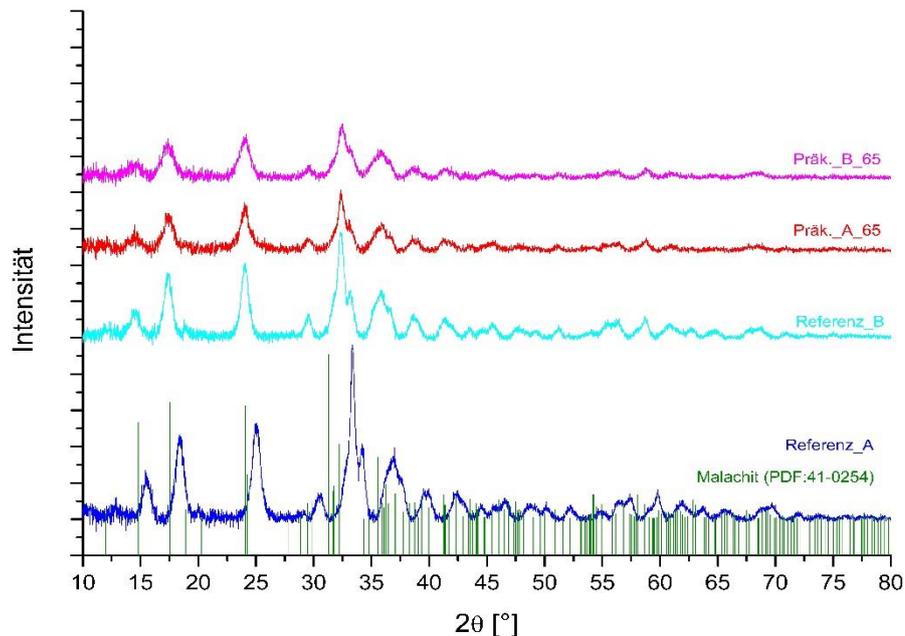


Abbildung 19 Röntgendiffraktogramme der der Proben und Referenzen für verschiedene Cu/Zn-Verhältnisse

Für den Präkusor *Präk._B_65* ist ein erhöhtes Zink-Stoffmengenverhältnis zu beobachten. Für die Proben *Referenz_B* und *Präk._B_65* wurde der Zinkgehalt zusätzlich über die Verschiebung des $20\bar{1}$ -Reflexes zu höheren Winkeln bestimmt. Diese Verschiebung kann durch den Einbau von Zink in die Malachitstruktur erklärt werden, da Zn^{2+} als d10 Kation keine Jahn Teller Verzerrung zulässt. Hierzu wurden die Gitterparameter aus dem Röntgendiffraktogramm mittels Rietfeld-Verfeinerung berechnet. Behrens und Girgsdies^[11] beschrieben bereits diesen strukturellen Effekt und nutzten ihn für die Bestimmung des maximal möglichen Zinkgehaltes von etwa 27 mol% in Zink-Malachit, ohne das Fremdphasen wie Aurichalcit oder Hydrozincit nachgewiesen werden konnten. Zu Bestimmung des Zinkgehaltes wurde eine Kalibrierung (Vegards Gesetz) nach Behrens und Girgsdies 2010^[11] verwendet. Es konnte für die Probe *Präk._B_65* ein Zinkgehalt von 30.6 mol% bestimmt werden. Zusätzlich konnte nur eine Zink-Malachit-Phase aus den Rietfeld-Verfeinerungsberechnungen bestimmt werden. Für die Probe *Referenz_B* konnte ein Zinkgehalt von 27.4 mol% berechnet werden. Es wurden außerdem Fremdreflexe, die Aurichalcit- und Hydrozincit -Phasen zugeordnet werden können, identifiziert. Demnach können mit Hilfe der Tieftemperaturfällung einphasige Zink-Malachit-Präkusoren mit einem Zinkgehalt von über 27 mol% erhalten werden.

4.3. Einfluss des pH-Wertes

Die Proben *Präk._A_65_pH5,5* und *Präk._A_65_pH4,5* wurden hergestellt, um die Einfluss des pH-Wertes bei einer Tieftemperaturfällung zu beobachten. Nach Behrens et al. ^[11] ist eine Ko-Fällung des binären Cu-Zn-Systems für verschiedene Temperaturen nur in bestimmten pH-Wert-Bereichen möglich. So wurde durch Fällungsexperimente gezeigt, dass eine vollständige Fällung von Zink, in einem Temperatur Bereich von 30 °C bis 50 °C, nur bei einen pH-Wert von über 5,5 möglich ist. Um dieses Fällungsverhalten auch für das ternäre System bei Tieftemperaturfällung zu untersuchen, wurden zwei Versuche bei einem pH-Wert von 5,5 und 4,5 durchgeführt.

Tabelle 7 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für die Veränderung des pH-Wertes

Präkusor	T _(Fällung)	T _(Alterung)	Rampe	t _(Alterung)	pH-Wert	Präkatalysator
Präk._A_65_pH5,5	5 °C	65 °C	1 K/min	90 min	5,5	Präk._A_50_pH5,5_C
Präk._A_65_pH4,5	5 °C	65 °C	1 K/min	75 min	4,5	Präk._A_65_pH4,5_C

Zur Vergleichbarkeit der Proben diene Präk._A_65.

Tabelle 8 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse für die Veränderung des pH-Wertes

Präkusor	Oberfläche	X _(Cu)	X _(Zn)	X _(Al)	Präkatalysator	Oberfläche
Präk._A_65	137,03 m ² /g	63,9	31,8	4,3	Präk._A_65_C	149,87 m ² /g
Präk._A_65_5,5	151,43 m ² /g	73,0	25,1	1,9	Präk._A_50_pH5,5_C	80,63 m ² /g
Präk._A_65_4,5	-	88,9	0,5	10,6	Präk._A_65_pH4,5_C	-

Probe *Präk._A_65_5,5* zeigte bei der Filtration eine blaue Färbung des Filtrates. Das lässt darauf schließen, dass keine vollständige Fällung vorliegt. Trotz dessen konnte eine Zink-Malachite-Phasenbildung beobachtet werden. Die Zink-Malachit-Phase konnte im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 19) bestätigt werden. Weitere Phasen wurden nicht gefunden. Da aber ein deutlich geringerer Stoffmengenanteil von Zink im Präkusor zu finden war, ist davon auszugehen, dass bei diesem pH-Wert zum überwiegenden Teil Zink nicht ausgefallen ist. Die BET-Oberfläche liegt im Bereich der Proben *Referenz_A* und *Referenz_B*. Dahingegen ist die BET-Oberfläche des Präkatalysator *Präk._A_50_pH5,5_C* nahezu halbiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

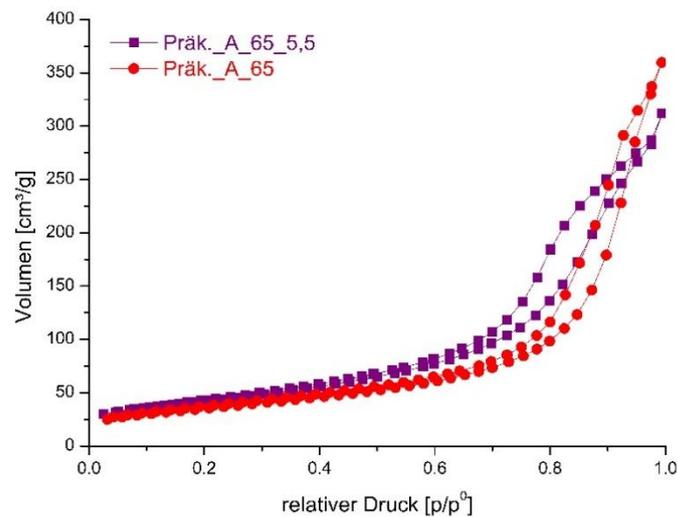


Abbildung 21 Adsorptions-Isothermen der Proben verschiedener pH-Werte

Die Probe *Präk._A_65_4,5* konnte nur unvollständig gefällt werden. Bei der Fällung wurde nur eine schwache Trübung und keine Zink-Malachit-Phasenbildung beobachtet. Nach der Filtration wies das Filtrat eine starke Blaufärbung auf. Es war auch ein deutlicher Masseverlust von etwa 95% des Filterkuchens zu beobachten. Die Untersuchung der Metallverhältnisse der Probe *Präk._A_65_4,5* zeigt, dass diese Probe nur noch Spuren von Zink enthält. So kann davon ausgegangen werden, dass Zink bei einem pH-Wert von 4,5 nur zu einem sehr geringen Anteil gefällt wurde. Das Röntgendiffraktogramm der Probe *Präk._A_65_4,5* zeigte keine Reflexe, die typisch für eine Zink-Malachit-Phase wären. Hingegen konnte eine Kupfer-Oxid-Phase nachgewiesen werden. Kupfer kann bei diesem pH-Wert nur noch bedingt gefällt werden und tendiert zur Bildung von Oxiden.

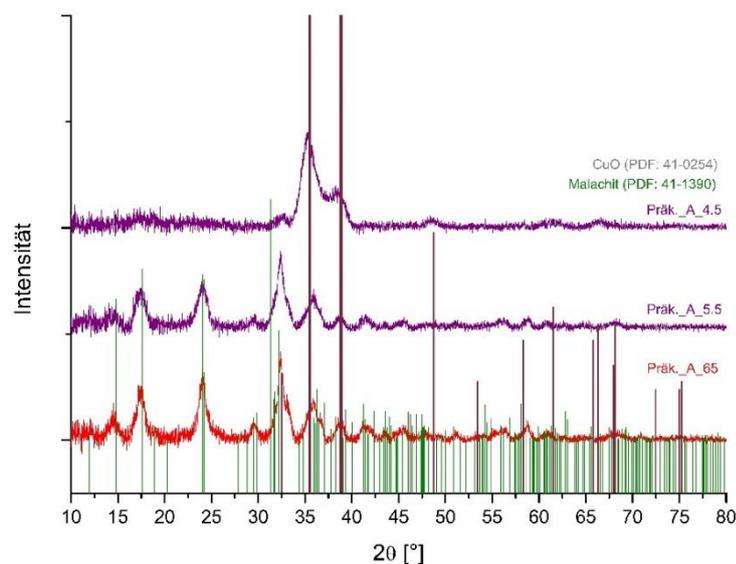


Abbildung 20 Röntgendiffraktogramme der der Proben und Referenz_A für verschiedene pH-Werte

4. Ergebnisse und Diskussion

Dagegen wird bei diesem pH-Wert Aluminium vollständig gefällt, was an dem hohen Stoffmengenanteil von 10,6% zu erkennen ist. So sollte von einer Fällung bei einem pH-Wert von unter 6,5 bei einer Fällungstemperatur von 5 °C abgesehen werden, um eine unvollständige Fällung der Metalle zu vermeiden. Es konnten die Titrationsexperimente von Behrens et al.^[11] auch für Tieftemperaturfällungen bei 5°C für das ternäre System bestätigt und erweitert werden.

4.4. Einfluss der Temperaturrampe

Um den Einfluss der Temperaturrampe zu untersuchen, wurden zwei Proben mit jeweils einer hohen und einer niedrigen Temperaturrampe erstellt. Der Präkusor *Präk._A_65_0,5* wurde mit einer geringen Heizgeschwindigkeit von 0,5 K/min auf eine Alterungstemperatur von 65 °C erhitzt. Für die Probe *Präk._A_65_4* wurde eine Heizgeschwindigkeit von 4 K/min verwendet. Dabei konnte, durch eine Begrenzung der Heizleistung der Mantelheizung, nur eine reale Heizgeschwindigkeit von 3,5 K/min für den LabMax Synthesereaktor erreicht werden.

Tabelle 9 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für verschiedene Temperaturrampen

Präkusor	T _(Fällung)	T _(Alterung)	Rampe	t _(Alterung)	pH-Wert	Präkatalysator
Präk._A_65_0,5	5 °C	65 °C	0,5 K/min	75 min	6,5	Präk._A_65_0,5_C
Präk._A_65_4	5 °C	65 °C	4 K/min	75 min	6,5	Präk._A_65_4_C

Für einen Vergleich von *Präk._A_65_0,5* und Probe *Präk._A_65_4* wurde die Probe *Präk._A_65* gewählt.

Tabelle 10 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse für verschiedene Temperaturrampen

Präkusor	Oberfläche	X _(Cu)	X _(Zn)	X _(Al)	Präkatalysator	Oberfläche
Präk._A_65	137,03 m ² /g	63,9	31,8	4,3	Präk._A_65_C	149,87 m ² /g
Präk._A_65_0,5	138,33 m ² /g	66,6	32,7	0,7	Präk._A_65_0,5_C	130,18 m ² /g
Präk._A_65_4	145,05 m ² /g	68,6	29,1	2,3	Präk._A_65_4_C	138,42 m ² /g

Bei den Proben *Präk._A_65_0,5* und Probe *Präk._A_65_4* trat ebenfalls eine ausgeprägte Zink-Malachit-Phasenbildung, wie in Abschnitt 6.1 bereits beschrieben, auf. Die Zink-Malachit-Phase konnte im Röntgendiffraktogramm bestätigt werden.

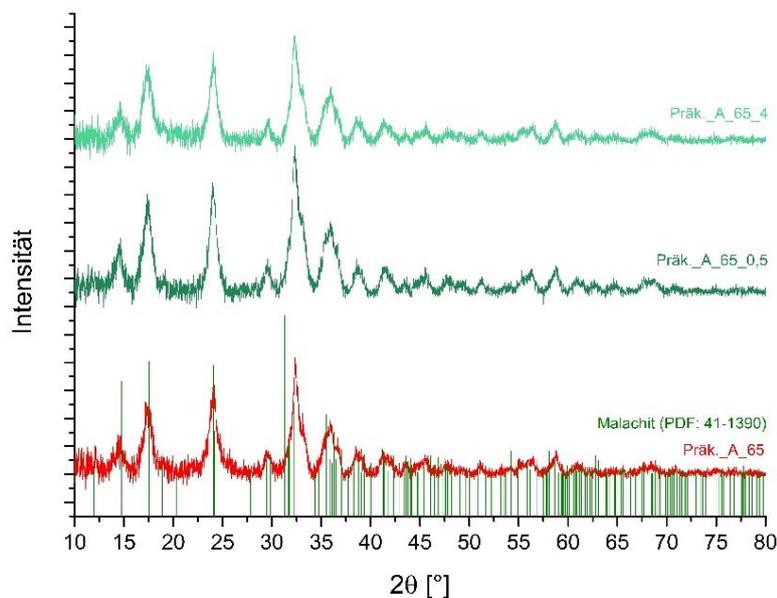


Abbildung 22 Röntgendiffraktogramme der Proben verschiedene Temperaturrampen

4. Ergebnisse und Diskussion

BET-Oberfläche und Metallverhältnis aller Proben nehmen vergleichbare Werte an. Die Schwankung bei diesen Proben ist nur minimal und lässt keinen Trend erkennen. Die Adsorptions-Isothermen weisen eine Typ V Hystereseschleife auf. Dies deutet auf ein Vorhandensein von Meso- und Makroporen hin

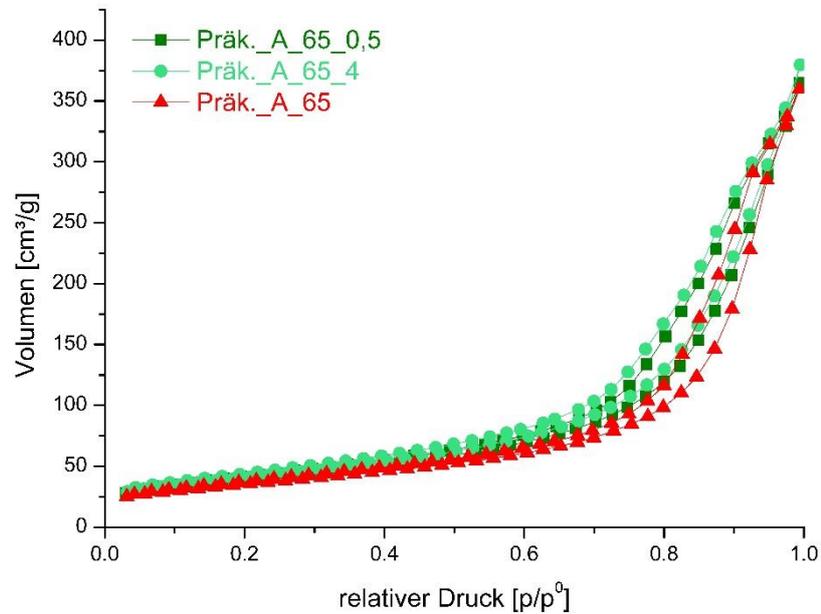


Abbildung 23 Adsorptions-Isothermen der Proben verschiedene Temperaturrampen

Da keine signifikanten Änderungen der Eigenschaften der Proben aufgetreten sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Änderung der Temperaturrampe in diesem Bereich keine Auswirkungen auf den Präkusor und den späteren Präkatalysator hat.

4.5. Mikrowellenunterstützte Alterung

Um den Effekt der Mikrowellen unterstützten Alterung zu untersuchen, wurden für die Lösungen A und B zwei verschiedene Alterungstemperaturen ausgewählt. Die Alterungstemperatur von 65 °C wurde gewählt, um eine Vergleichsmöglichkeit zu den im LabMax-Reaktor gealterten Proben zu schaffen. Zusätzlich wurde eine Alterungstemperatur von 280 °C gewählt, um eine Alterung mit gekoppelter Kalzinierung zu simulieren. Die Temperaturrampe von 6 K/min entspricht der minimalen Heizleistung der industriellen Mikrowelle.

Tabelle 11 Übersicht der Präkusoren und Präkatalysatoren für verschiedene Temperaturrampen

Präkusor	T _(Fällung)	T _(Alterung)	Rampe	t _(Alterung)	pH-Wert	Präkatalysator
Präk._A_65_M	5°C	65 °C	6 K/min	75 min	6,5	Präk._A_65_M_C
Präk._B_65_M	5°C	65 °C	6 K/min	75 min	6,5	Präk._B_65_M_C
Präk._A_280_M	5°C	280 °C	6 K/min	75 min	6,5	-
Präk._B_280_M	5°C	280 °C	6 K/min	75 min	6,5	-

Diese Proben wurden mit dem im automatisierten LabMax-Syntheseraktor synthetisierten Proben verglichen.

Tabelle 12 BET-Oberflächen und Stoffmengenverhältnisse für verschiedene Temperaturrampen

Präkusor	Oberfläche	X _(Cu)	X _(Zn)	X _(Al)	Druck	Präkatalysator	Oberfläche
Präk._A_65	137,03 m ² /g	63,9	31,8	4,3	-	Präk._A_65_C	149,87 m ² /g
Präk._B_65	158,4 m ² /g	65,3	32,1	2,6	-	Präk._B_65_C	142,60 m ² /g
Präk._A_65_M	140,02 m ² /g	67,2	31	1,8	12 bar	Präk._A_65_M_C	138,48 m ² /g
Präk._B_65_M	145,22 m ² /g	66,8	31,3	1,9	12 bar	Präk._B_65_M_C	149,35 m ² /g
Präk._A_280_M	4,31 m ² /g	66,1	32,8	1,1	80 bar	-	
Präk._B_280_M	5,18 m ² /g	66,4	31,3	1,3	80 bar	-	

Die Präkusoren *Präk._A_280_M* und *Präk._B_280_M* zeigten eine tief schwarze Färbung, nach der Entnahme aus der industriellen Mikrowelle. Dies deutet auf die Entstehung von Kupferoxid hin. Während der Alterung entwickelte sich ein maximaler Druck von 80 bar in den Quarzglasdruckgefäßen. Diese Druckentwicklung war für beide Proben identisch. Ein Beispiel dieser Druckentwicklung ist in Abbildung 21 dargestellt. Dabei steigt der Druck bis zum Erreichen der Alterungstemperatur exponentiell, danach stagniert der Druck für etwa 3 Minuten bis ein erneuter Druckanstieg zu beobachten ist. Dies kann auf den Beginn der Zersetzung der Carbonate und Hydroxide zu Kohlenstoffdioxid und Wasser hindeuten. Diese Drucksteigerung kann bis zu einem Maximaldruck von 80 bar festgestellt werden. Da bei 80 bar der Überdruckschutz der industriellen Mikrowelle eintritt, wird automatisch die Temperatur soweit herunter geregelt, dass ein Druck von 80 bar nicht überschritten wird. Aus diesem Grund wird nach 8 Minuten des Alterungsstartes kontinuierliche Temperaturverringerng von 0,15 k/min beobachtet.

4. Ergebnisse und Diskussion

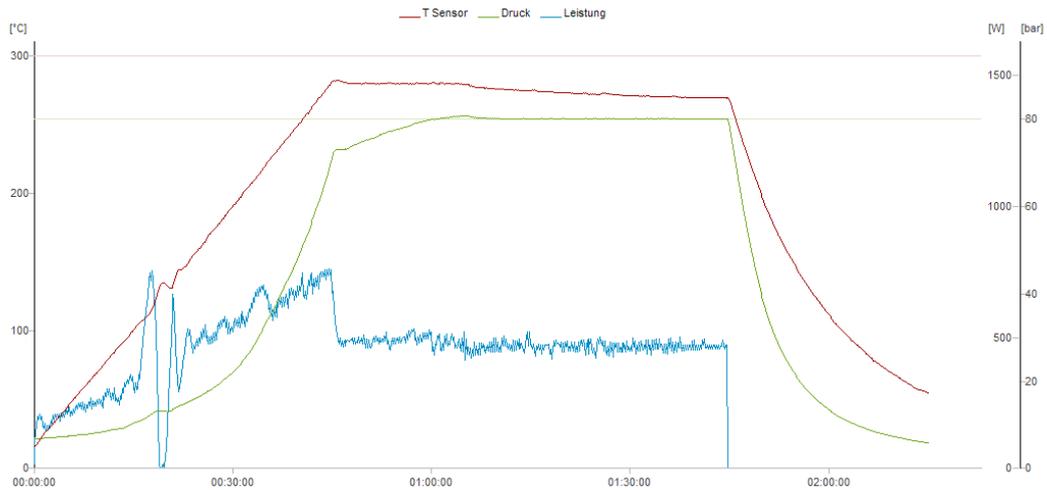


Abbildung 24 Beispiel der Temperatur- und Druckveränderung bei mikrowellenunterstützten Alterung

Probe *Präk._A_280_M* und *Präk._B_280_M* wiesen im Röntgendiffraktogramm eine Zinkoxid- und Kupferoxid-Phase auf. Die Oxid-Reflexe waren sehr scharf und von hoher Intensität, was auf einen hohen Kristallisationsgrad schließen lässt. Die BET-Oberfläche dieser Proben ist äußerst gering, was auf den hohen Kristallisationsgrad zurückzuführen ist. Die Adsorptionsisothermen zeigen keine Anwesenheit von Poren. Deshalb kann man daraus schließen, dass eine abgeschlossene Kalzinierung dieser Proben vorliegt.

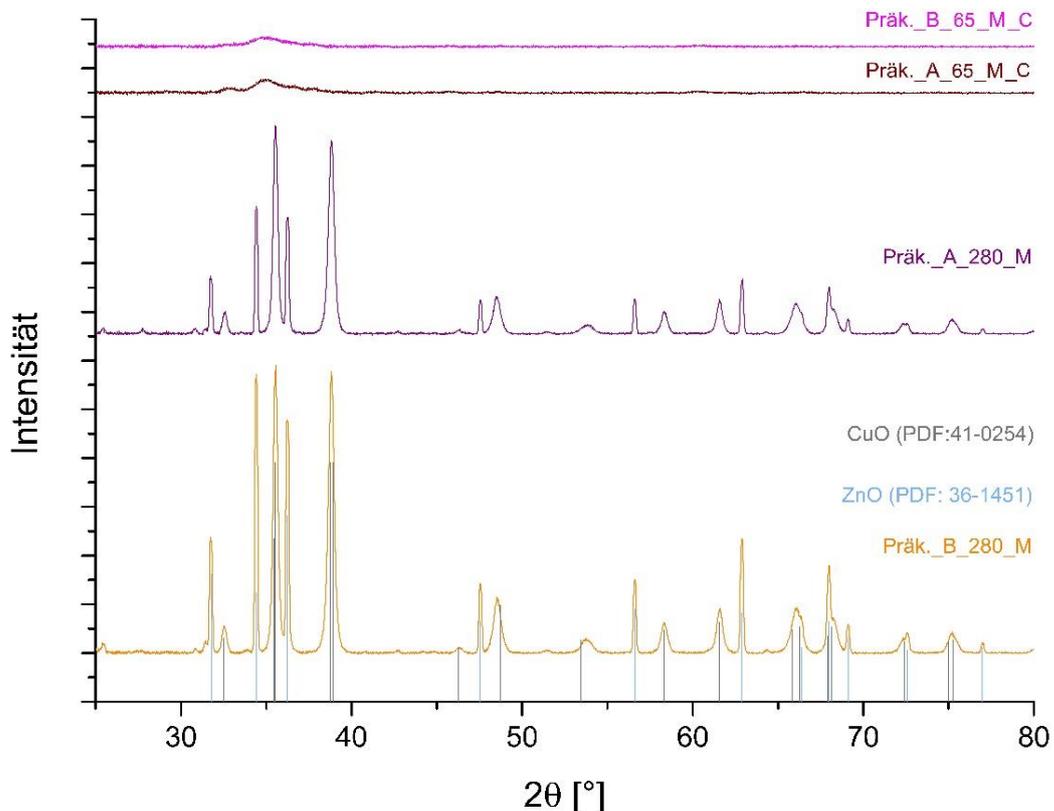


Abbildung 25 Röntgendiffraktogramme der Proben *Präk._A_280_M* und *Präk._B_280_M* mit den kalzinierten Proben *Präk._A_65_M_C* und *Präk._B_65_M_C*

4. Ergebnisse und Diskussion

Nach der Entnahme der Proben aus der industriellen Mikrowelle konnte für die Präkusoren *Präk._A_65_M* und *Präk._B_65_M* eine typische Türkis- bzw. Grünfärbung der Zink-Malachit-Phase beobachtet werden. Während der Alterung entwickelte sich in den Quarzglasdruckgefäßen ein maximaler Druck von 12 bar. Das Röntgendiffraktogramm bestätigte die Anwesenheit einer Zink-Malachit-Phase.

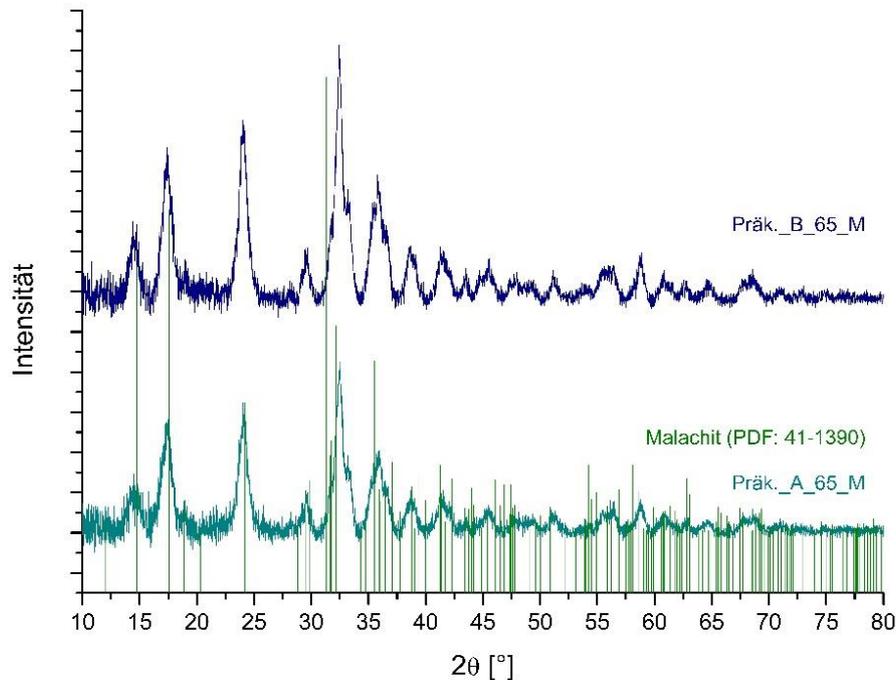


Abbildung 26 Röntgendiffraktogramme der Proben *Präk._A_65_M* und *Präk._B_65_M*

Die BET-Oberflächen sowie die Adsorptions-Isothermen sind vergleichbar mit denen der Proben *Präk._A_65* und *Präk._B_65*. Es sind auch hier Typ V Isotherme zu finden.

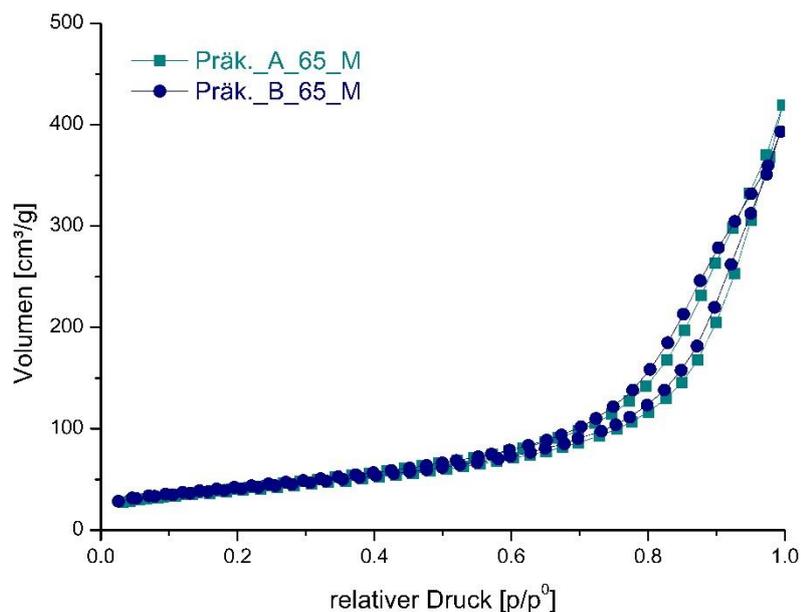


Abbildung 27 Adsorptions-Isothermen der Proben *Präk._A_65_M* und *Präk._B_65_M*

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Metallverhältnisse sind für alle Proben vergleichbar. Die Schwankung ist nur minimal und lässt auch hier auf keinen Trend schließen. Die Präkatalysatoren *Präk._A_65_M_C* und *Präk._B_65_M_C* aus diesen Proben wiesen Kupfer-II-Oxid und Zinkoxid Reflexe, sowie eine amorphe Struktur, im Röntgendiffraktogramm auf.

Es können keine direkten Vorteile für die Alterung bei 65 °C in der industriellen Mikrowelle beobachtet werden. Die erzielten BET-Oberflächen und Metallverhältnisse der Proben, sowie die amorphe Struktur im Röntgendiffraktogramm, sind nahezu identisch zu den Referenzen oder den Proben *Präk._A_65* und *Präk._B_65*.

Von einer integrierten Kalzinierung bei 280°C mit einer direkten Rampe von 6 K/min sollte abgesehen werden, da dies zu einer Bildung von stark kristallinen Oxid-Phasen führt. Außerdem wird eine sehr geringe BET-Oberfläche für diese Probe beobachtet. Es sind keine relevanten Unterschiede bei beiden Alterungstemperaturen für die Verwendung von Lösung A oder Lösung B zu erkennen.

4.6. Wirkung der Fällungsbedingungen auf die Cu-Oberfläche

Für ausgewählte Proben wurde die Kupferoberfläche mittels N₂O-RFC (hier werden reduzierbare ZnO Spezies quantifiziert) und H₂-TA (hier die reinen Kupferoberflächen) bestimmt. Es wurden jeweils die Präkatalysator Proben der Alterungen bei 65 °C untersucht, die eine hohe BET-Oberfläche, sowie eine Zink-Malachitphase aufwiesen.

Tabelle 13 Übersicht der Kupferoberfläche nach N₂O- RFC und H₂TA sowie der BET-Oberfläche für verschiedene Präkatalysatoren

Präkatalysator	Alterungsmethode	N ₂ O-RFC	H ₂ TA	Oberfläche	X _(Cu)
Präk._A_65_C	LabMax	33 m ² /g	18,4 m ² /g	149,87 m ² /g	67,0
Referenz_B_C	LabMax	33 m ² /g	17,6 m ² /g	121,66 m ² /g	66,2
Präk._A_65_M_C	Mikrowelle	26 m ² /g	16,4 m ² /g	138,48 m ² /g	67,2
Präk._B_65_C	LabMax	39 m ² /g	14,2 m ² /g	142,60 m ² /g	65,3
Präk._B_65_M_C	Mikrowelle	32 m ² /g	11,8 m ² /g	149,35 m ² /g	66,8

Die hohe Differenz der Kupferoberfläche durch die N₂O-RFC und H₂-TA lässt darauf schließen, dass jede untersuchte Probe einen vermutlich hohen Anteil von Sauerstoff-Leerstellen im Zinkoxid besitzt. Die Proben *Präk._B_65_M_C* und *Präk._B_65_C* weisen dabei eine besonders große Differenz auf. Der Präkatalysator *Präk._A_65_M_C* hat hier die geringste Abweichung und wahrscheinlich ein geringeres Vorkommen von vermeintlichen Sauerstoff-Leerstellen. Diese könnten neben Kupfer ebenfalls mit N₂O bei Raumtemperatur reagieren. Proben, die mit Lösung A hergestellt wurden, weisen eine geringere Oberfläche an oxidierbaren Spezies nach N₂O-RFC auf. Dieser Trend ist umgekehrt für die H₂-TA zu beobachten. Dort besitzen Proben, die mit Lösung B hergestellt wurden, eine höhere Kupferoberfläche, obwohl diese mit einem geringeren Kupferanteil gefällt wurden. Der durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmte Stoffmengenanteil von Kupfer scheint in keiner Beziehung zur Kupferoberfläche zu stehen. Dies lässt darauf schließen, dass eher strukturelle Eigenschaften des Präkatalysators beziehungsweise des Präkusors Einfluss auf die Kupferoberfläche haben.

5. Ausblick

Um ein erweitertes Verständnis dieser Prozesse zu erlangen, sollten zusätzliche Experimente im Bereich der Alterung und Fällung getätigt werden. Die maximale Zinkstoffmengenkonzentration bei Tieftemperaturfällungen ist bis zu diesem Zeitpunkt ungeklärt, deshalb ist eine weitere Erhöhung des Zinkanteils der Fällungslösung, für zukünftige Tieftemperaturfällungen, nötig. Aus diesem Grund sollten auch weitere XRD-Messungen mit höheren Auflösungen angefertigt werden, um Untersuchungen der maximalen Zinkstoffmengenkonzentration, nach Behrens und Girgsdies^[10], zu ermöglichen und die Phasenreinheit der Präkusoren zu prüfen. Eine Erweiterung der nach Behrens und Girgsdies^[10] verwendeten Bestimmungsart auf das ternäre System, bei Tieftemperaturfällungen, ist hierfür notwendig. Auch die mikrowellenunterstützte Alterung bedingt weitere Experimente. Eine schrittweise Erhöhung der Alterungstemperatur könnte tiefere Einblicke in die Phasenentstehung bei mikrowellenunterstützter Alterung geben. Zusätzlich sollte das Experiment mit integrierter Kalzinierung erweitert werden. Da eine Temperaturrampe von 6 K/min eventuell zu hoch für eine Zink-Malachit-Phasenentstehung ist, sollte eine Alterungsphase bei 65 °C für 75 Minuten hinzugefügt werden. So könnte eine Bildung von kristallinem Zink- und Kupferoxid vermieden werden. Es sollten zusätzlich Kupferoberflächen für weitere Proben bestimmt werden. Da keine offensichtlichen Trends für die Korrelation der Alterungsparameter gefunden wurden, sollten ein breiteres Spektrum an Proben untersucht werden. Weiterhin sollte die katalytische Aktivität ausgewählter Proben gemessen werden. Da die Synergie von Kupfer und Zink starken Einfluss auf die katalytische Aktivität hat, sollten bevorzugt die Proben mit erhöhter Zinkstoffmengenkonzentration, wie der Präkusor *Präk._B_65*, untersucht werden. Dies gilt im Besonderen für Proben, die eventuell höhere Zinkanteile als 30,6 mol% ausweisen, die in Zukunft mit Hilfe der Tieftemperaturfällung hergestellt werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Behrens, Malte; Schlögl, Robert (2013): How to Prepare a Good Cu/ZnO Catalyst or the Role of Solid State Chemistry for the Synthesis of Nanostructured Catalysts. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 639 (15), S. 2683–2695. DOI: 10.1002/zaac.201300356.
- [2] Hinrichsen, Kai-Olaf; Strunk, Jennifer (2006): Basischemikalie Methanol. In: *Nachr. Chem.* 54 (11), S. 1080–1084. DOI: 10.1002/nadc.20060541109.
- [3] Methanol Institute Arrington, Global Methanol Supply and Demand Balance (2005-2015): Methanol production 2013. Methanol Institute Arrington. Online verfügbar unter www.methanol.org
- [4] Zander, Stefan; Seidlhofer, Beatrix; Behrens, Malte (2012): In situ EDXRD study of the chemistry of aging of co-precipitated mixed Cu,Zn hydroxycarbonates--consequences for the preparation of Cu/ZnO catalysts. In: *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)* 41 (43), S. 13413–13422. DOI: 10.1039/c2dt31236k
- [5] Baltes, C.; Vukojevic, S.; Schuth, F. (2008): Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. In: *Journal of Catalysis* 258 (2), S. 334–344. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.07.004.
- [6] Falbe J.; Regitz M. (1995) Römpp-Chemie-Lexikon PI-S . Stuttgart, New York: Thieme.
- [7] Lowell, S.; Shields Joan E.; Thomas Martin A.; Thommes Matthias (Hg.) (©2004): Characterization of porous solids and powders. Surface area, pore size, and density. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publishers (16).
- [8] Allmann, Rudolf (2003): Röntgenpulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung. 2., korrigierte und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio]: Springer.
- [9] Kuld, Sebastian; Conradsen, Christian; Moses, Poul Georg; Chorkendorff, Ib; Sehested, Jens (2014): Quantification of zinc atoms in a surface alloy on copper in an industrial-type methanol synthesis catalyst. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 53 (23), S. 5941–5945. DOI: 10.1002/anie.201311073
- [10] Girgsdies, Frank; Behrens, Malte (2010): On the Structural Relation between Malachite, Rosasite and Ludwigite. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 636 (11), S. 2087. DOI: 10.1002/zaac.201009078.
- [11] Behrens, Malte; Brennecke, Daniel; Girgsdies, Frank; Kißner, Stefan; Trunschke, Annette; Nasrudin, Nurain et al. (2011): Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Co-precipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments. In: *Applied Catalysis A: General* 392 (1-2), S. 93–102. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.10.031.

I. Anhang: Übersetzungsschlüssel Probenname-Interne Probennummer

Tabelle 14 Probennamen mit den jeweiligen internen Probennummern des Fritz-Haber-Institutes

Präkursor		Präkatalyst	
Name	Interne Probennummer	Name	Interne Probennummer
Präk_A_30	19924	Präk_A_30_C	20340
Präk_A_50	20093	Präk_A_50_C	20331
Präk_A_65	18744	Präk_A_65_C	20310
Präk_A_75	20094	Präk_A_75_C	20329
Präk_A_50_240	20431	Präk_A_50_240_C	20525
Referenz_B	20406	Referenz_B_C	20435
Präk_B_65	20407	Präk_B_65_C	20434
Präk_A_65_5,5	20432	Präk_A_65_5,5_C	20538
Präk_A_65_4,5	20433	Präk_A_65_4,5	20636
Präk_A_65_0,5	20579	Präk_A_65_0,5_C	20651
Präk_A_65_4	20526	Präk_A_65_4_C	20559
Präk_A_65_M	20652	Präk_A_65_M_C	20674
Präk_B_65_M	20672	Präk_B_65_M_C	20732
Präk_B_280_M	20673	-	-
Präk_A_280_M	20682	-	-
Referen_A	17910	Referen_A_C	17980

II. Anhang: BET-Isothermen Präkatalysatoren

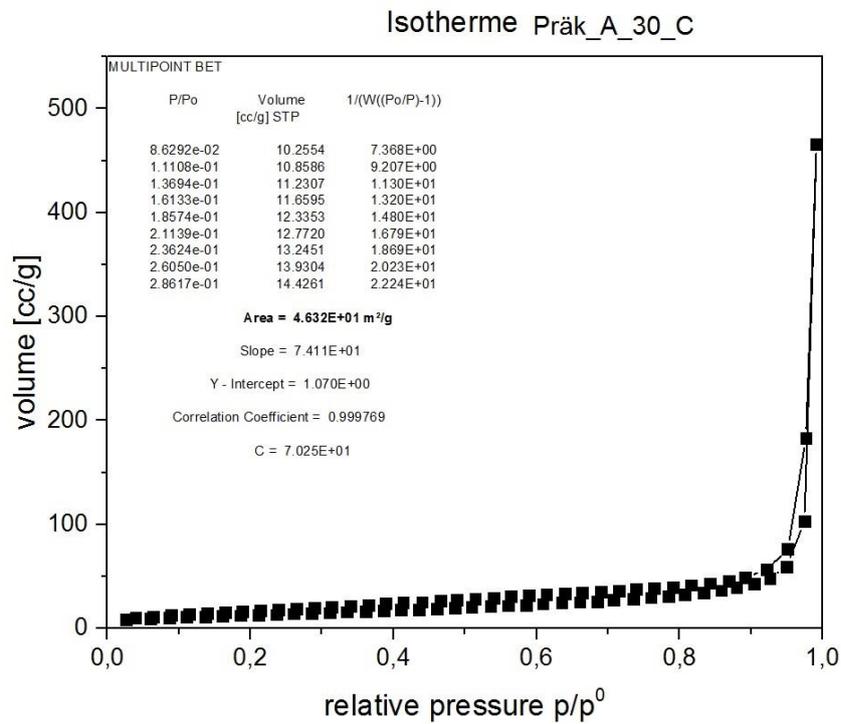


Abbildung 28 Adsorptions-Isotherme Präk_A_30_C

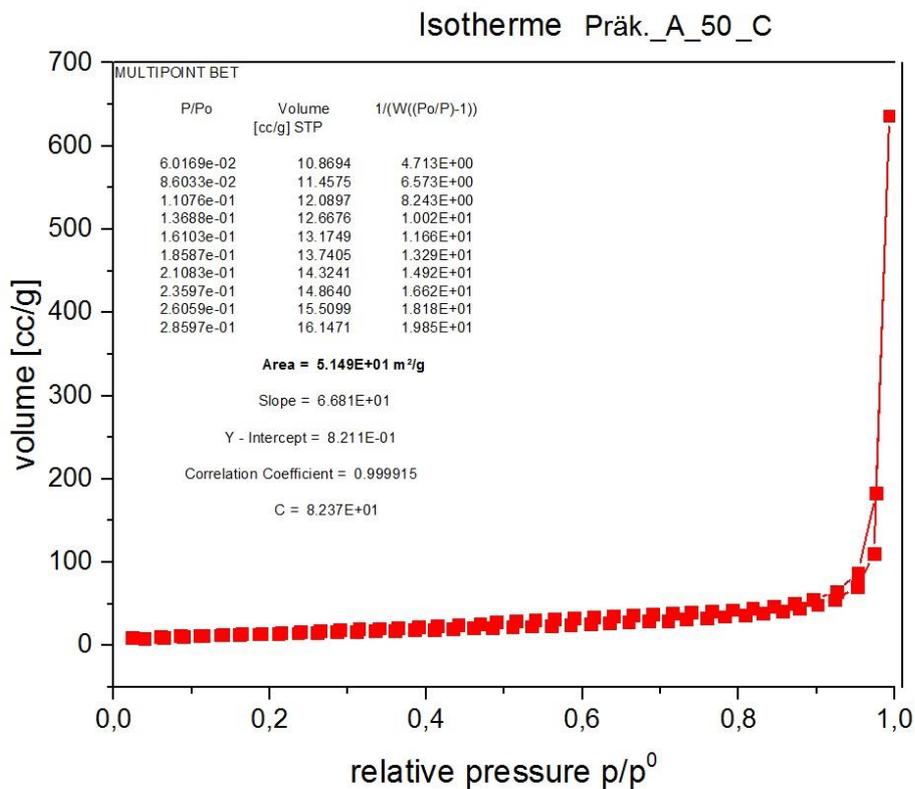


Abbildung 29 Adsorptions-Isotherme Präk_A_50_C

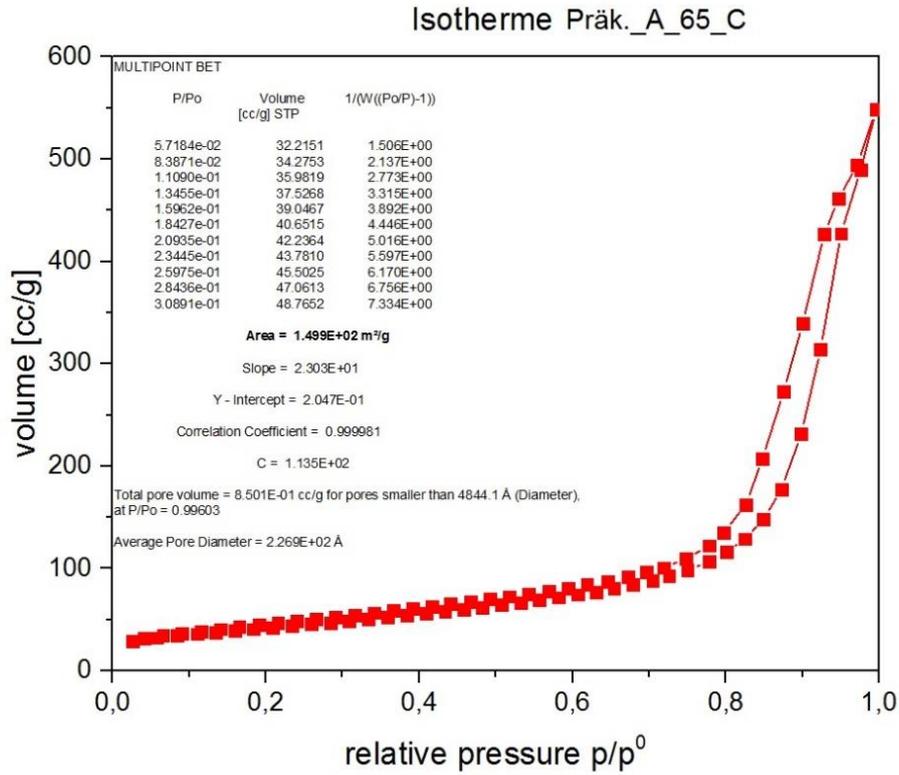


Abbildung 30 Adsorptions-Isotherme Präk._A_65_C

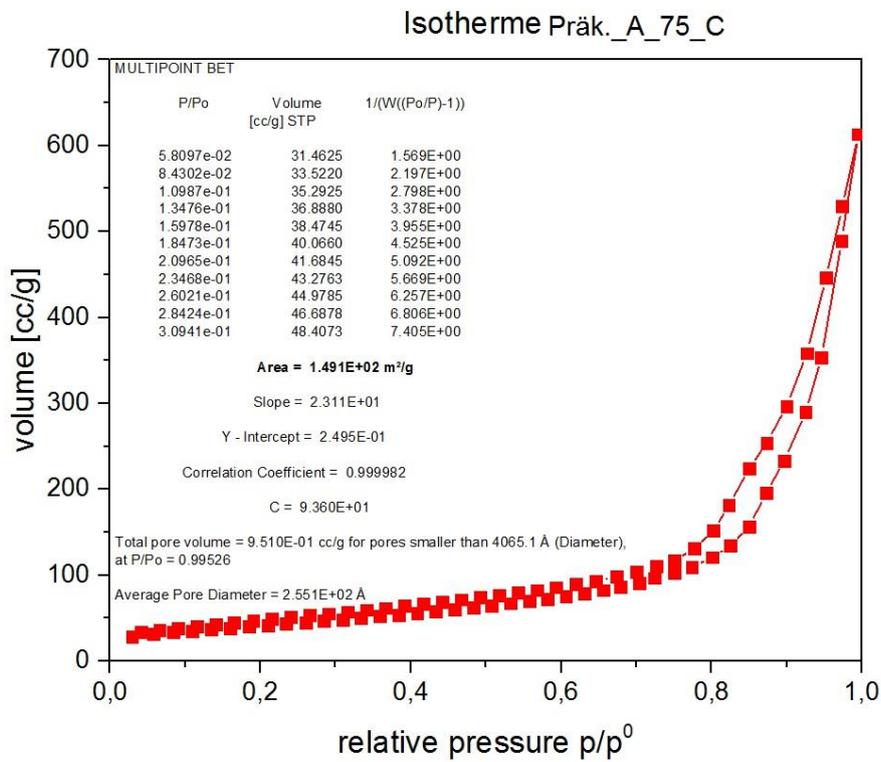


Abbildung 31 Adsorptions-Isotherme Präk._A_75_C

Isotherme Präk._A_50_240_C

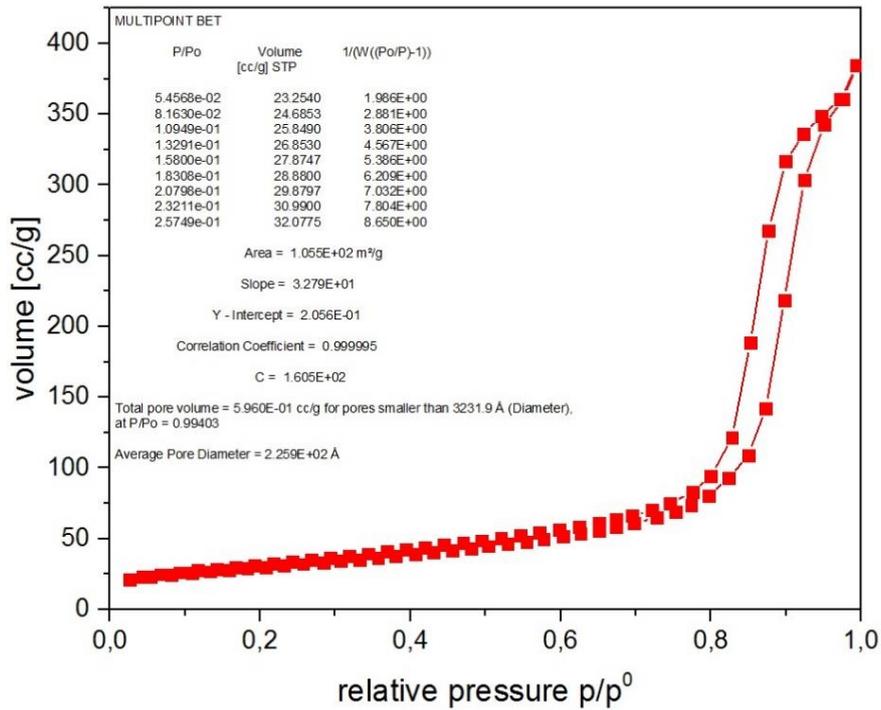


Abbildung 32 Adsorptions-Isotherme Präk._A_50_240_C

Isotherme Referenz_B_C

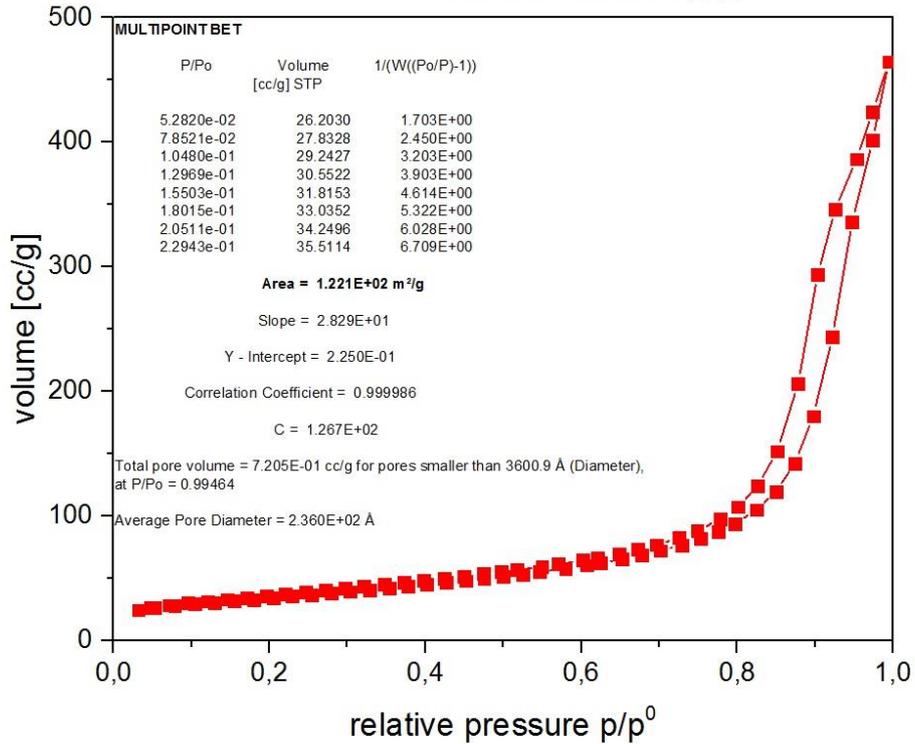


Abbildung 33 Adsorptions-Isotherme Referenz_B_C

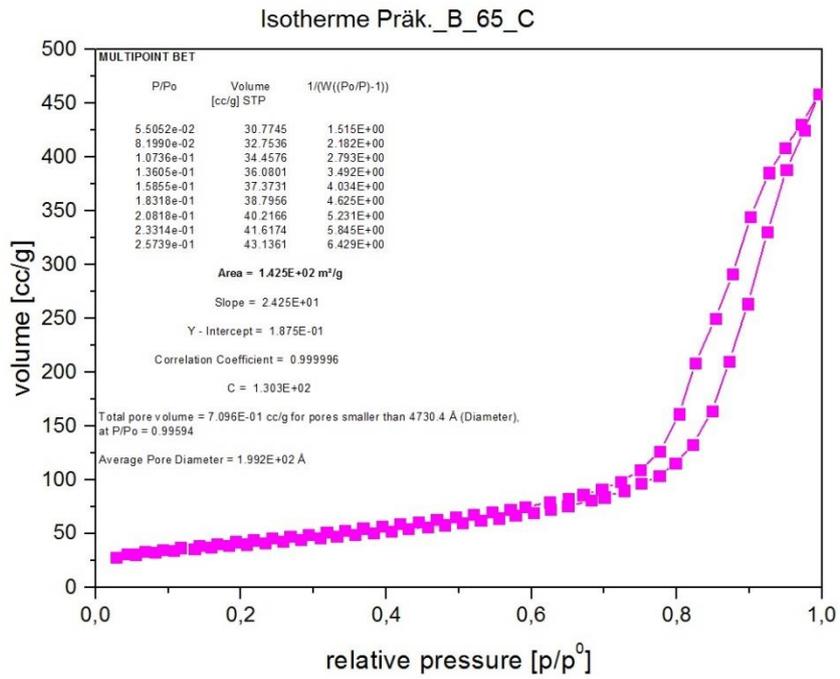


Abbildung 34 Adsorptions-Isotherme Präk._B_65_C

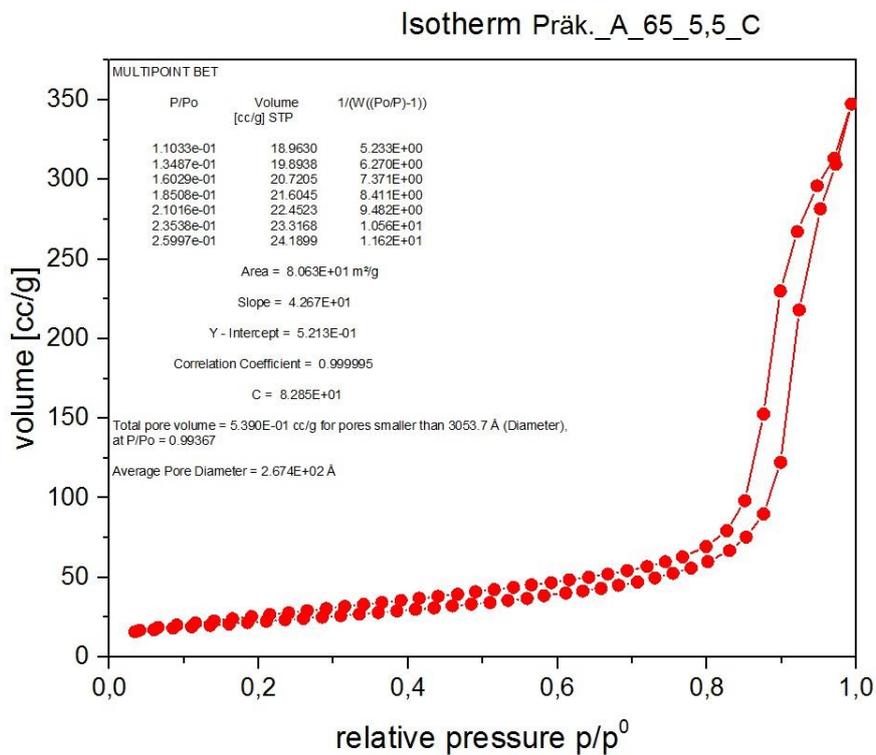


Abbildung 35 Adsorptions-Isotherme Präk._A_65_5,5_C