



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT



## Cu,Zn,Al-Hydrotalcit-ähnliche Verbindungen als Vorstufen für Kupferkatalysatoren in der Methanolchemie

*Stefanie Kühn, Malte Behrens, Robert Schlögl*

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abt. Anorganische Chemie, Berlin*

### Einleitung

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sind seit langem für die Industrie relevant und werden in verschiedenen kommerziellen Synthesen eingesetzt, z.B. in der Methanol-Synthese. Diese Katalysatoren werden mittels Co-Fällung, anschließender Calcinierung und Reduktion hergestellt. Das Produkt der Co-Fällung ist ein Gemisch aus mehreren Hydroxy-Carbonaten, wozu üblicherweise auch Cu,Zn,Al-Hydrotalcit-ähnliche Verbindungen (allgemeine Zusammensetzung: (Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>(OH<sub>2</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>y/2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) zählen.

Phasenreine Cu,Zn,Al-Hydrotalcit-ähnliche Verbindungen sind als vielversprechender Startpunkt für die Untersuchung von Aktivitäts-Eigenschafts-Korrelationen zu sehen: I) Sie weisen eine optimale Verteilung der drei metallischen Spezies auf, II) ihre Mikrostruktur wird als homogen erwartet, III) ihre strukturelle Charakterisierung ist einfacher als die der Phasenmischungen mit binären Komponenten. In unserem Beitrag werden wir die Ergebnisse verschiedener Synthesemethoden für Cu-reiche Cu,Zn,Al-Hydrotalcit-Precursoren (Cu:Zn:Al = 50:17:33), insbesondere der Co-Fällung mit Mikroemulsionen, sowie die Charakterisierung der resultierenden Katalysatoren präsentieren.

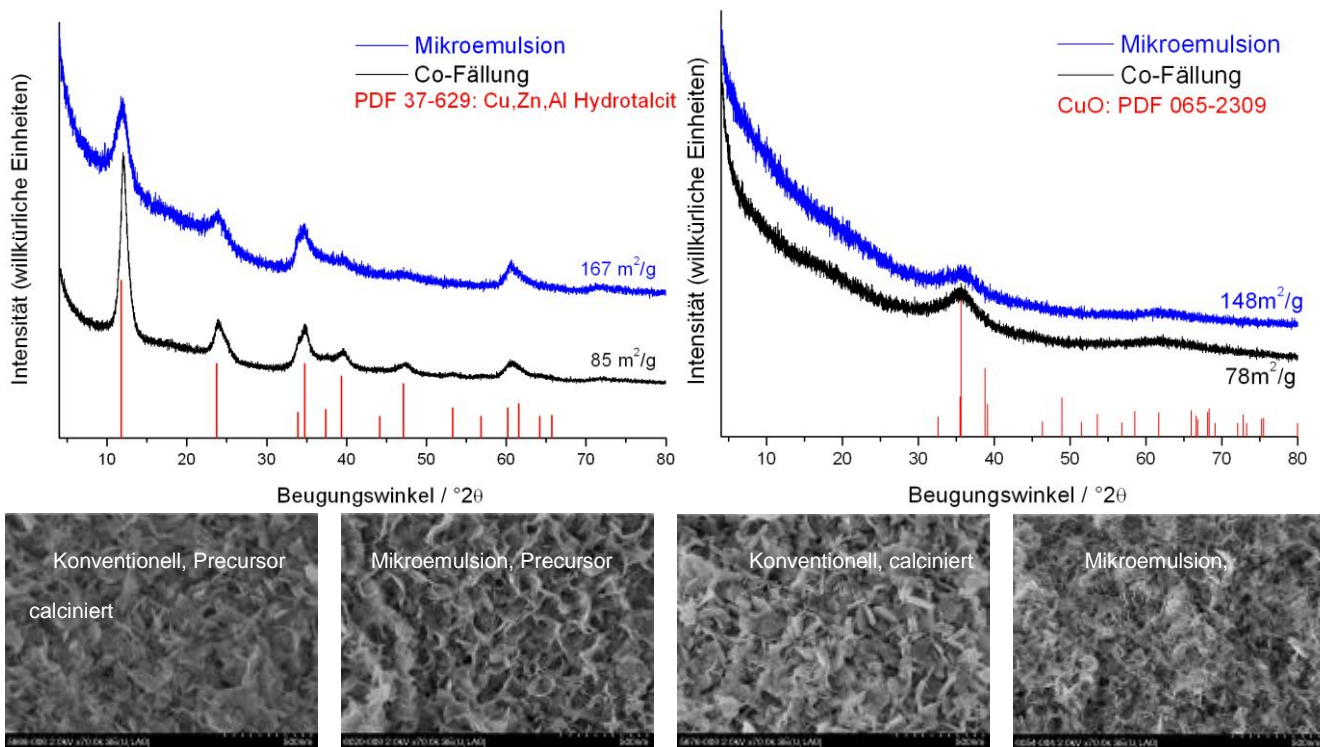
### Experimentell

Für die Fällung in den Tröpfchen einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion wurde eine Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>-Nitrat-Lösung (Gesamtmetallkonzentration: 0.43M) mit einer Mikroemulsion der wässrigen Lösung von NaOH (0.3M) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.045M) in Cyclohexan (Tensid: Marpial O13/40) als Fällungsmittel bei konstantem pH-Wert (z.B. pH = 8) bei 30°C umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgte durch Zentrifugieren, Waschen mit Aceton sowie anschließender Trocknung bei 110°C. Ausgewählte Proben wurden bei 330°C in statischer Luft calciniert und schließlich unter H<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre reduziert.

Ein Referenzkatalysator wurde durch Co-Fällung unter analogen Bedingungen (Temperatur, Konzentrationen, Trocknung) hergestellt. Als Charakterisierungsmethoden wurden (in situ-) XRD, BET, IR, SEM, TG-MS, TPR und TEM angewendet.

## Ergebnisse

Sowohl durch konventionelle Co-Fällung als auch durch die Mikroemulsionstechnik ist es möglich phasenreine Cu,Zn,Al-Hydrotalcite herzustellen, wobei die Produkte der Mikroemulsions-synthese eine deutlich höhere BET-Oberfläche aufweisen.



*Röntgen-Diffraktogramme sowie SEM-Aufnahmen von Co-Fällungs- und Mikroemulsionsprobe vor (links) und nach der Calcinierung (rechts)*

Mit Hilfe der SEM konnte gezeigt werden, dass beide Produkte die typische plättchenförmige Morphologie der Hydrotalcite aufweisen. In Übereinstimmung mit den BET-Werten zeigt die Mikroemulsionsprobe dabei eine erheblich höhere Porösität als die Co-Fällungsprobe.

Auch nach der Calcinierung, aus der ein nahezu amorphes Oxidgemisch resultiert (vgl. Diffraktogramm rechts), ist in beiden Proben der schichtartige Aufbau noch zu erkennen, wobei die Porösität größtenteils erhalten bleibt.

## Zusammenfassung

Phasenreine Cu,Zn,Al-Hydrotalcite konnten auf zwei sehr unterschiedlichen Synthesewegen gewonnen werden. Die Mikroemulsionstechnik stellt dabei eine vielversprechende Methode für eine definierte Synthese der Cu,Zn,Al-Hydrotalcite mit hoher spezifischer Oberfläche dar.