



Martin Muhler. Foto: Vladimir Unkovic

*Außer thermischer Energie als begünstigenden Faktor des katalytischen Prozesses untersuchen die Wissenschaftler\*innen des Sonderforschungsbereiches das Zusammenspiel von Licht und Katalysatoren in der Photokatalyse. Das Licht der Sonne besteht aus einem kontinuierlichen Spektrum von Licht unterschiedlicher Wellenlänge und damit unterschiedlicher Energie, das wir im sichtbaren Spektralbereich als Farben wahrnehmen.*

## Von Wärme und Licht

Katalysatorforschung mit unterschiedlicher Antriebskraft

Von Maik Dreyer, Henning Jansen, Michel Deitermann, Wilma Busser, Klaus Friedel Ortega, Malte Behrens & Martin Muhler

**M**it heterogener Katalyse hatten Sie als Leser\*innen wahrscheinlich heute auch schon zu tun. Sie sind vermutlich mit einem motorisierten Verkehrsmittel zur Arbeit, zur Universität oder zur Schule gekommen. Dem Verbrennungsmotor nachgeschaltet ist eine Abgasreinigungseinheit – der Katalysator. Dort werden Edelmetallnanopartikel eingesetzt, die toxischen Gase wie Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (KW) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>) in für den Menschen selbst zunächst weniger gefährliches Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und die ungefährlichen Stoffe Stickstoff und

Wasser umwandeln. Wir atmen ja selbst CO<sub>2</sub> aus. Dass CO<sub>2</sub> ein klimaschädliches Gas ist, ist ein anderes Problem, das potentiell in der Zukunft auch auf Basis von Katalyse gelöst werden könnte. Doch dafür benötigen wir Forscher\*innen noch etwas Zeit.

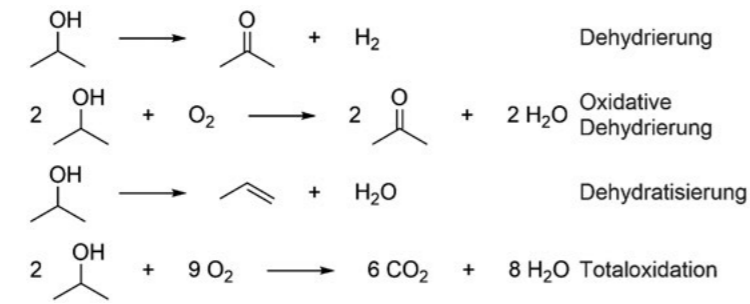
### **Der Katalysator: Was ist er und wofür wird er benötigt?**

Ein Katalysator wird dann eingesetzt, wenn eine Reaktion aus energetischer Sicht ablaufen kann, aber aus kinetischer Sicht etwas dagegenspricht, die Reaktion ohne

ihn also nur sehr langsam ablaufen würde. Ein klassisches Beispiel dafür ist, im übertragenen Sinne, folgendes: Stellen Sie sich vor, Sie stehen vor einem Berg und haben die Wahl, den kürzesten Weg zu gehen, doch der geht über den Gipfel, oder einen längeren Weg, doch dabei müssen Sie nicht den Gipfel erklimmen, aber mehr Kurven laufen. Der Katalysator bietet einer Reaktion alternative Wege an, damit auch die trägen Moleküle zu einem Produkt umgesetzt werden können. Katalysatoren haben viele Anwendungen in der chemischen Industrie. Die meisten Prozesse werden unter Beimischung

eines Katalysators realisiert, wobei dazwischen unterschieden wird, ob, wie im Fall von zwei Flüssigkeiten, der Katalysator in einer Phase mit dem zur Reaktion zu bringenden Stoff vorliegt (homogene Katalyse) oder ob es sich um ein Zwei-Phasen-Gemisch handelt (heterogene Katalyse). In unserem Fall arbeiten wir mit einem Feststoff als Katalysator, der mit gasförmigen oder flüssigen Ausgangsstoffen reagiert. Unabhängig davon, wie das eingesetzte Material aussieht, muss es folgende Punkte erfüllen: Es muss aktiv sein, also viel von der eingeführten Komponente umwandeln (Umsatz), und es muss selektiv sein, also möglichst nur das gewünschte Produkt aus der Reaktion hervorbringen (Selektivität). Das sind die zwei am häufigsten bestimmten Parameter für Katalysatoren, ihr mathematisches Produkt ist die Ausbeute. Außerdem sollten Katalysatormaterialien einfach und bei mehreren Versuchen ohne Abweichungen herzustellen sein und die Aktivität sollte über einen langen Zeitraum konstant bleiben.

Doch dafür, ob ein Katalysator seine Arbeit auch gut erledigt, gibt es viele Einflussfaktoren. Oxidationsreaktionen haben in der chemischen Industrie einen Anteil von ungefähr 20 Prozent, und ungefähr 600 Millionen Tonnen Chemikalien werden jährlich durch Oxidationsprozesse hergestellt. Dabei werden Prozesse oft bei niedrigen Umsätzen durchgeführt, um eine vollständige Oxidation der organischen Reaktanden zu  $\text{CO}_2$  zu vermeiden, wodurch hohe Selektivitäten zum Zielprodukt erreicht werden können. Die Ausbeute ist damit jedoch gering. Besonders bekannt ist das Problem bei Gasphasenprozessen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel. Neue Prozesse, wie der Flüssigphasenprozess der Oxidation von Propylen, einer Kohlenwasserstoffverbindung aus drei Kohlenstoffatomen mit einer Doppelbindung, zu Propylenoxid mit Wasserstoffperoxid sind bereits vereinzelt, aber noch nicht flächendeckend in der Anwendung



(1) Reaktionswege des 2-Propanols zu Aceton. Oben: Dehydrierung zu Aceton und Sauerstoff. Zweite von oben: Oxidative Dehydrierung von 2-Propanol mit Sauerstoff zu Aceton und Wasser. Zweite von unten: Dehydratisierung von 2-Propanol zu Propen und Wasser. Unten: Die unerwünschte Totaloxidation von 2-Propanol mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Quelle: eigene Darstellung, Maik Dreyer

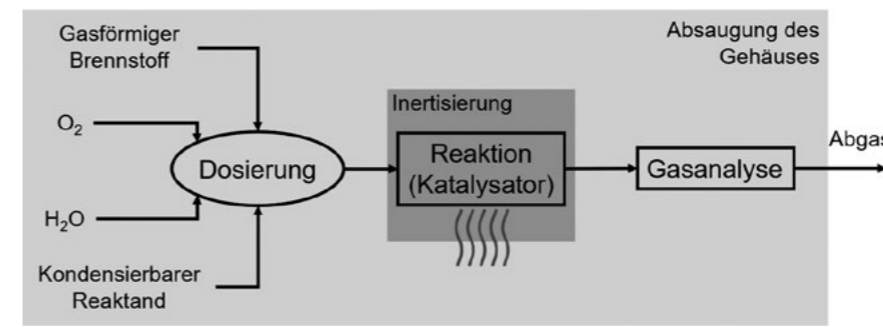
und versprechen großes Potential für die Zukunft. Anders als Gasphasenprozesse bieten Prozesse in der Flüssigphase bessere Möglichkeiten für hohe Ausbeuten durch hohe Umsätze und Selektivitäten.

#### Ein Ansatz im SFB/TRR 247: Wärme als Triebkraft

Unser Ziel im SFB/TRR 247 ist es, aus einem Vergleich derselben Reaktion in zwei verschiedenen Medien im Rahmen einer Vergleichsstudie an einer Vielzahl von ausgewählten und auf hohem Maß definierten Materialien neue Einblicke zu gewinnen. Ein Vektor der durchgeführten Vergleichsstudie ist der Vergleich nominell gleicher Materialien mit unterschiedlicher Meso- oder Nanostrukturierung. Der Fokus liegt dabei auf dem Verständnis des Zusammenwirkens von Katalysator und Reaktanden und dem Einfluss der Frage, ob es grundsätzliche Unterschiede gibt, wenn ein Prozess in der Gas- oder in der Flüssigphase durchgeführt wird. Unsere Sondenreaktion dafür ist die Oxidation von 2-Propanol (auch: Isopropanol) zu Aceton, bei der es verschiedene Endprodukte und verschiedene Wege zu diesen Produkten gibt, wie in Abbildung (1) dargestellt ist. Das gewünschte Produkt der Oxidation von 2-Propanol ist Aceton, das entweder über den Weg

der Dehydrierung oder über den Weg der oxidativen Dehydrierung gebildet werden kann. Aceton ist eine wichtige organische Chemikalie, die entweder als Lösungsmittel oder für die Herstellung von Methylmethacrylat eingesetzt wird, das wiederum als Acryl bekannt ist.

Im Rahmen des SFB/TRR 247 wurden in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen zwei neue Forschungsanlagen in Betrieb genommen, um die selektive Oxidation von 2-Propanol zu Aceton zu untersuchen. Der besondere Mehrwert der Aufbauten ist, dass eine kontrollierte gleichzeitige Dosierung der Flüssigkeiten 2-Propanol und Wasser möglich ist. Die Zugabe von Wasser ist wichtig, um eine Brücke zwischen der Gas- und der Flüssigphase bauen zu können. Ein solcher Aufbau, der schematisch in Abbildung (2) dargestellt ist, besteht im Wesentlichen aus drei Kernbestandteilen: Der Dosierung, dem Reaktionsraum und der Analyse. Um die Flüssigkomponenten in die Gasphase zu bringen, werden diese mit einem inerten Trägergas in Kontakt gebracht und zunächst bei leicht erhöhter Temperatur erwärmt (übersättigt). Anschließend erfolgt eine Abkühlung auf die Temperatur (gesättigt), die zum Einstellen der gewünschten Konzentration erforderlich ist. So kann die Menge



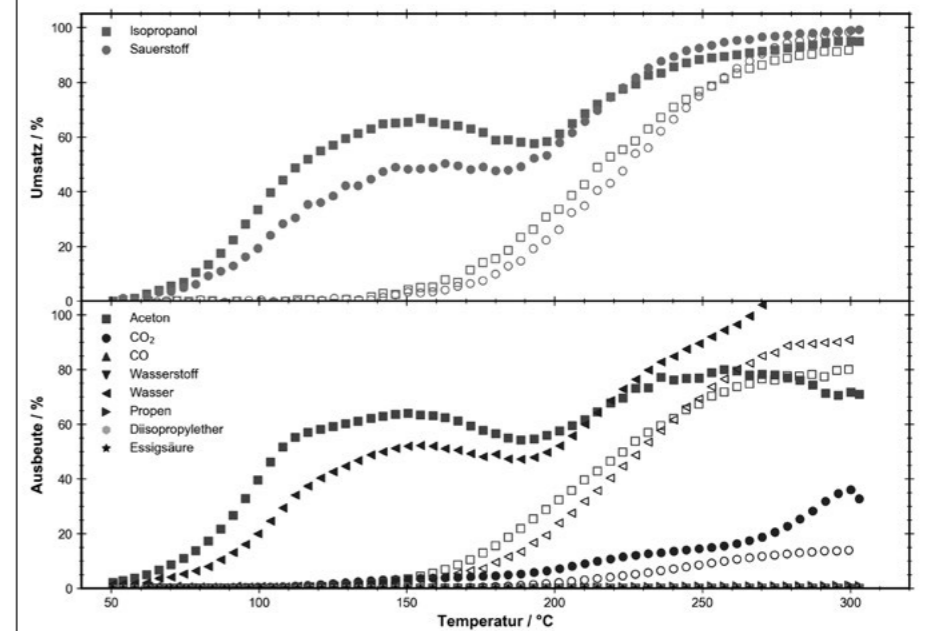
(2) Schematische Darstellung des Aufbaus eines katalytischen Prozesses mit den Prozessteilen Dosierung, Reaktion und Gasanalyse. Quelle: eigene Darstellung, Klaus Friedel Ortega

der nun gasförmig vorliegenden Komponenten sehr gut kontrolliert werden. Die Reaktion mit dem Katalysator findet im Reaktionsraum statt. Dieser ist beheizt, und als eine Prozessvariable wird die Temperatur des Reaktors variiert. Der Reaktor ist dabei ein U-Rohr aus Quarz. Um am Ende Aussagen über Umsatz und Selektivität treffen zu können, wird das Gasgemisch nach der Reaktion analysiert und mit der Gaszusammensetzung ohne Einfluss des Katalysators verglichen.

#### Der Datensatz einer Gasphasenreaktion

Im Rahmen eines Experiments wird mit Hilfe der Dosiereinheit stetig ein Gas mit definierter Geschwindigkeit in den Reaktor gefördert. Es wird unterschieden zwischen trockenem Gas, dem kein Wasser zugeführt wurde, und das aus 2-Propanol, Sauerstoff und Stickstoff (als Verdünnungsgas zur Prozesssicherheit) besteht, sowie nassem Gas, dem Wasser zugefügt wird. Im Reaktor befindet sich der Reaktor mit Katalysator, der mit einer linearen Heizrampe geheizt wird. Ziel ist es, bei möglichst kleiner Temperatur 100 Prozent des eingesetzten 2-Propanol zu Aceton umzuwandeln. In Abbildung (3) ist ein beispielhafter Ergebnissatz aus dem Experiment dargestellt, bei dem die Temperatur erst linear erhöht und im Anschluss linear gekühlt wird. Der Katalysator war in diesem Fall mit dem Kobalto-

oxid ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) eines der Materialien, das im SFB/TRR 247 in allen beteiligten Forschungsgruppen detailliert untersucht wird. Es können zwei Pfade identifiziert werden, die durch ein Minimum in den Umsatzkurven für 2-Propanol und Sauerstoff unterschieden werden können. Im Reaktionspfad bei niedrigeren Temperaturen ist Aceton mit dem zugehörigen Koppelprodukt Wasser das alleinige Produkt, im Hochtemperaturkanal wird zusätzlich  $\text{CO}_2$

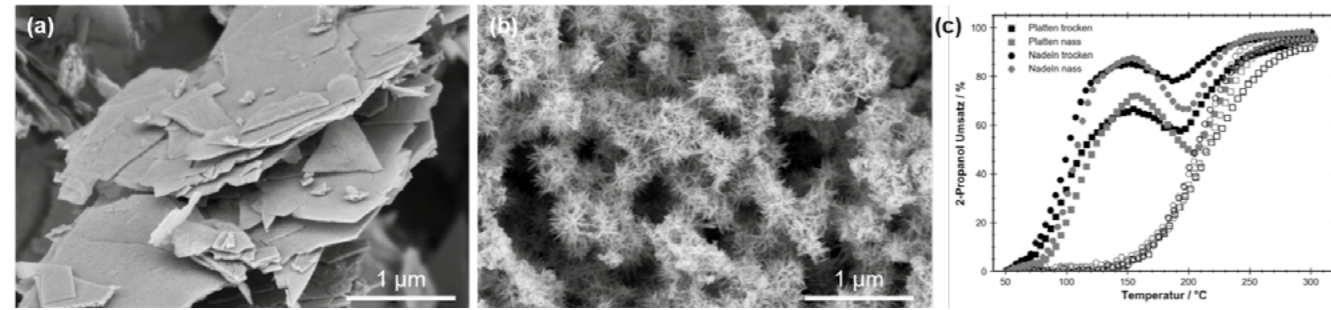


(3) Beispielhafte Darstellung des Ergebnissatzes aus einem Experiment mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als Katalysator. Im oberen Bild sind die Umsätze von Sauerstoff und 2-Propanol dargestellt, volle Symbole wurden während des Heizens aufgezeichnet, leere Symbole während des Kühlens. Im unteren Bild ist die Produktverteilung abgebildet. Das Hauptprodukt ist Aceton mit dem Koppelprodukt Wasser. Bei erhöhter Temperatur sinkt die Selektivität zu Aceton und es findet eine Totaloxidation zu  $\text{CO}_2$  statt. Quelle: eigene Darstellung, Maik Dreyer

gebildet, wodurch die Selektivität zum gewünschten Produkt abnimmt. Beim Abkühlen ist auffällig, dass der Niedrigtemperaturpfad verschwunden ist und die Ausbeuten an Aceton beziehungsweise  $\text{CO}_2$  geringer sind.

#### Das gleiche Material verhält sich anders: Der Effekt der Struktur

Die Herstellung verschiedener und verschieden nanostrukturierter Katalysatoren gehört zu den Aufgaben des Synthese-Bereichs im SFB/TRR 247. In den Abbildungen (4a) und (4b) sind Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen verschiedener Kobalt(II,III)-oxidspinnel ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )-Proben dargestellt. Diese wurden gemäß einer sehr ähnlichen und definierten Synthese hergestellt: Die Plättchen wurden durch hydrothermale Nachbehandlung einer Verbindung aus  $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  hergestellt, wohingegen die Nadeln während einfachen Rührens desselben Fällungsguts entstanden sind. Das zeigt, dass durch die Verände-



(4) (a) REM-Aufnahme einer plattenförmigen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Probe. (b) REM-Aufnahme einer nadelförmigen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Probe. (c) 2-Propanol-Umsätze bei trockenem und nassem Zulaufstrom der plattenförmigen und der nadelförmigen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Probenn.  
Quelle: eigene Darstellung, Maik Dreyer, Nicolas Cosanne, Kateryna Loza

von Syntheseparametern die Struktur der Materialien beeinflusst werden kann. Auf Basis davon können Korrelationen zwischen der Struktur des Katalysatormaterials und der Wirkung dieser Strukturen auf die Ergebnisse in der Katalyse abgeleitet werden. Dazu herangezogen werden können beispielsweise die Umsätze an 2-Propanol, wie in Abbildung (4c) dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass die Aktivität der nadelförmigen Partikel größer ist als die Aktivität der plättchenförmigen Partikel. Bei Betrachtung der Umsatzkurven der Messungen mit nassem Zulaufstrom ist zu erkennen, dass die Temperatur, die für die Umsetzung von Kleinstmengen 2-Propanol benötigt wird, steigt. Außerdem nimmt der maximale Umsatz im Niedrigtemperaturpfad zu, wobei das Maximum bei höheren Temperaturen liegt. Darüber hinaus ist das Minimum in der Umsatzkurve stärker ausgeprägt und zu höheren Temperaturen verschoben.

Es ist ein deutlicher Effekt der Beimischung von Wasser im Zustrom zu sehen, für den verschiedene Erklärungen möglich sind. Damit ein Katalysator eine Reaktion möglich machen kann, muss der Stoff, der umgesetzt werden soll, mit dem Katalysator interagieren. Wenn mehr Komponenten im System sind, kommt es zu kompetitiver Adsorption zwischen Wasser und 2-Propanol. Damit müssen sich beide Verbindungen dieselbe Anzahl an Ankerplätzen teilen, die in Abwesenheit des Wassers ausschließlich

dem 2-Propanol zur Verfügung stünden. Es ist schlicht nicht mehr genug Platz für alle Moleküle auf der Oberfläche. Andere Erklärungsansätze sind durch das Wasser induzierte Veränderungen auf der Oberfläche des Katalysators und ein veränderter Mechanismus der Reaktion. Im Beispiel des Bergs vom Beginn des Artikels wäre plötzlich ein dritter Weg sichtbar, auf dem vielleicht noch eine Möglichkeit zur Einkehr während der Wanderung wartet. Wer würde da schon nein sagen?

#### Die Masse macht's: Die Vergleichsstudie im SFB/TRR 247

Im Rahmen der Vergleichsstudie des SFB/TRR 247 wurden über 80 verschiedene Katalysatoren aus unterschiedlichen Probenfamilien aus Spinnellen und Perowskiten vermessen. Für die katalytische Umsetzung von 2-Propanol zu Aceton mit Sauerstoff als Oxidationsmittel als heterogene Gas-Feststoffreaktion haben wir herausgefunden, dass die Aktivität von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit geringer Eisen-Dotierung gesteigert werden kann und sich die Produktverteilung dabei nicht verändert. Generell ist für alle katalytisch aktiven Materialien eine Unterteilung in einen instabilen Niedrigtemperaturpfad und einen stabilen Hochtemperaturpfad zulässig. Der Niedrigtemperaturpfad wird bei nassem Prozessstrom zu höheren Temperaturen verschoben, zeigt allerdings auch eine höhere maximale Aktivität. Beim Vergleich von trockenem und nassem Gasstrom ist bei

Proben, die neben Kobalt auch Eisen enthalten, eine besonders starke Promotierung, also eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften sichtbar, allerdings verändert sich das Produktspektrum dahingehend, dass Propylen als weiteres Nebenprodukt gebildet wird. Das auf Basis des Umsatzes an 2-Propanol bisher aktivste Material unter nassen Bedingungen im desaktivierten Zustand ist der Perowskit  $\text{LaCoO}_3$ .

#### Das Licht als Triebkraft der Reaktion mit Wasserstoff als Zielprodukt

Bisher wurde in diesem Artikel thermische Energie in Form von Wärme eingesetzt, um am Katalysator die Reaktion auszulösen und zu beschleunigen. Außer thermischer Energie wird im Rahmen des SFB/TRR 247 das Zusammenspiel von Licht und Katalysatoren in der Photokatalyse untersucht. Das Licht der Sonne besteht aus einem kontinuierlichen Spektrum von Licht unterschiedlicher Wellenlänge und damit unterschiedlicher Energie, den wir im sichtbaren Spektralbereich als Farben wahrnehmen. Kürzerwelliges violettes Licht ist dabei energiereicher als längerwelliges rotes Licht.

Bei der Suche nach nachhaltigen und umweltfreundlichen Prozessen zur Erzeugung von Brennstoffen und (Fein-)Chemikalien spielt die intelligente Nutzung des Sonnenlichts eine große Rolle. Die Erzeugung von Wasserstoff ist dabei von besonderer Bedeutung, weil Wasser-

stoff der ultimativ saubere Energieträger ist, der in Brennstoffzellen zur Stromerzeugung unter Bildung von Wasser umgesetzt wird. Außerdem ist Wasserstoff einer der am häufigsten benutzten Ausgangsstoffe in der chemischen Industrie. Die solare Erzeugung von Wasserstoff ist also ein wichtiger Ansatz auf dem Weg zu sauberen Technologien.

Es gibt verschiedene nachhaltige Möglichkeiten, Wasserstoff solar zu erzeugen:

1. Die photokatalytische Wasserspaltung.
2. Die Elektrolyse von Wasser angetrieben durch Strom aus Solar-Zellen.
3. Das photokatalytische Dampfreformieren von Alkoholen, die aus Biomasse stammen.

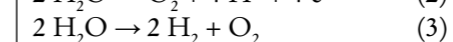
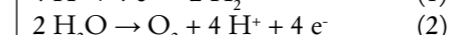
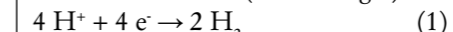
#### Die Strategie der Arbeit mit Licht als Antrieb

Am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum werden geeignete Halbleitermaterialien für photokatalytische Reaktionen, sogenannte Photokatalysatoren, untersucht und entwickelt. Ein weltweiter exponentieller Anstieg der Fülle an Erkenntnissen in den ersten beiden Dekaden des 21. Jahrhunderts liefert dabei die wissenschaftliche Grundlage für die Weiterentwicklung der Materialien und Strategien, um die noch immer existierenden Herausforderungen zu lösen. Untersucht werden nicht nur Photokatalysatoren für die Wasserspaltung, sondern auch für die Oxidation von Alkoholen und von Salzsäure. Dabei ist das halbleitende gemischte Oxid Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ) eines der wichtigsten und vielversprechendsten Materialien.  $\text{SrTiO}_3$  kristallisiert in der sogenannten Perowskitstruktur.

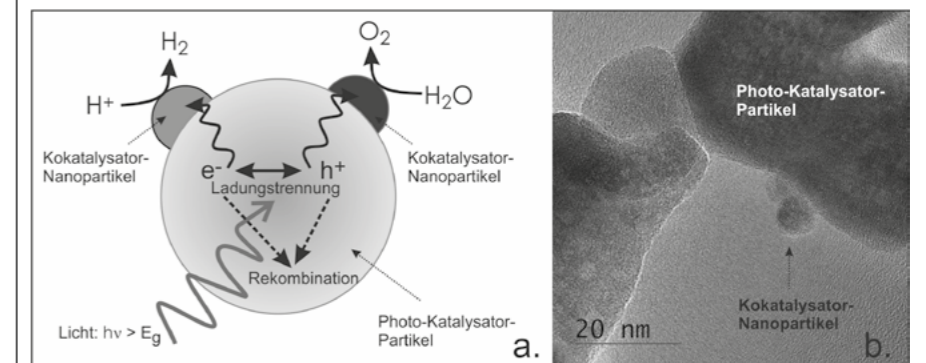
#### Der Ablauf von Photoreaktionen: Der Mechanismus

In Abbildung (5) sind die typischen Abläufe an heterogenen Photokatalysatoren unter dem Einfluss der Bestrahlung für die Wasserspaltung

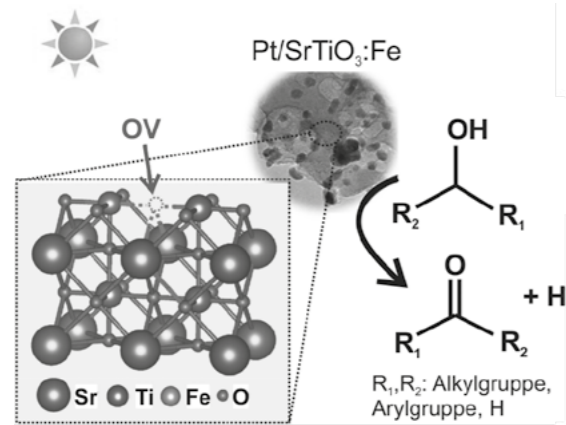
schematisch dargestellt. Die zum Beispiel aus  $\text{SrTiO}_3$  bestehenden Halbleiterpartikel müssen in der Lage sein Licht zu absorbieren, wobei Elektron-Loch-Paare entstehen. Oft ist die Bandlücke des Halbleiters so hoch, dass mit UV-Licht bestrahlt werden muss. Bei kleineren Bandlücken kann sichtbares Licht ausreichen. Wichtig ist dabei, dass die gebildeten Elektronen und Löcher an die Oberfläche des Partikels diffundieren und dort in der gewünschten Weise reagieren, also dort durch Adsorption gebundene Moleküle reduzieren beziehungsweise oxidieren, bevor sie aufeinandertreffen und rekombinieren. Die entstandenen Elektronen werden dabei von Kokatalysator-Nanopartikeln eingefangen und reduzieren an der Oberfläche des Kokatalysators Wasser zu Wasserstoff (Gleichung 1). Diese wasserstoffentwickelnden Kokatalysator-Nanopartikel sind meist aus Edelmetallen wie Rh, Pt oder Au. Gleichzeitig oxidieren die Löcher an der Oberfläche des Halbleiterpartikels oder an einem zweiten Kokatalysator Wasser zu Sauerstoff (Gleichung 2). Dafür kommen meistens Oxide wie zum Beispiel  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zum Einsatz. Dementsprechend entsteht während der Bestrahlung ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff in einem Verhältnis von 2:1 (Gleichung 3).



Die Rolle des Kokatalysators für die Wasserspaltung lässt sich in einem sogenannten Dreiphasenreaktor untersuchen. Dazu werden die Katalysatorpartikel durch Rühren in Wasser fein verteilt, sodass eine Suspension vorliegt. Die Lichtquelle wie zum Beispiel eine Quecksilber- oder Xenon-Tauchlampe befindet sich im Inneren des Reaktors und strahlt durch die den Katalysator enthaltende Suspension nach außen. Diese bestrahlte Suspension wird zusätzlich von einem inerten Trägergas durchströmt. Dieses transportiert den entstandenen Wasserstoff und Sauerstoff zum Detektor, in dem die Konzentrationen der Gase bestimmt werden und somit die Aktivität des Katalysators ermittelt wird. Die Herausforderung liegt darin ein geeignetes System für die Wasserspaltung mittels sichtbaren Lichts zu finden. Vor kurzem wurden in einer Veröffentlichung der weltberühmten japanischen Gruppe um Kazunari Domen herausragende photokatalytische Ergebnisse berichtet. Dazu wurden die Kokatalysatoren Rh/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  für die Wasserstoffbildung und  $\text{CoOOH}$  als Kokatalysator für die Sauerstoffbildung selektiv auf bestimmte Flächen des Photoabsorbers (aluminiumdotiertes  $\text{SrTiO}_3$  ( $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ )) abgeschieden.<sup>1</sup> Die beobachtete Quanteneffizienz von fast 1 bedeutet, dass fast jedes einfallende Photon für die Erzeugung von Wasserstoff benutzt wird und



(5) a) Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung an einem heterogenen Photokatalysator beladen mit zwei verschiedenen Kokatalysatoren, wie zum Beispiel Rh/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoOOH}$  auf  $\text{SrTiO}_3$ . b) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Kobaltferrit-Kokatalysator-Nanopartikels auf  $\text{SrTiO}_3$ .  
Quelle: eigene Darstellung, Wilma Busser & Henning Jansen



(6) Photokatalytische anaerobe Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen unter Bildung von Wasserstoff.

Quelle: Y. Hu, G. Zhao, Q. Pan, H. Wang, Z. Shen, B. Peng, G.W. Busser, X. Wang, M. Muhler (2019): Highly selective anaerobic oxidation of alcohols over Fe doped SrTiO<sub>3</sub> under visible light, ChemCatChem 11, 5139–5144.

eine Rekombination der erzeugten Ladungsträger somit vernachlässigbar ist.

### Die Oxidation von Alkoholen mit Licht zu Wertprodukten

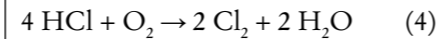
Das vielseitig einsetzbare SrTiO<sub>3</sub> ist auch ein interessanter Kandidat für die selektive photokatalytische Oxidation von Alkoholen unter Luftausschluss. Es lässt sich relativ leicht dotieren mit zum Beispiel Rh- oder Fe-Ionen. Dadurch wird die Fähigkeit erzeugt, sichtbares Licht zu absorbieren. Damit ist das Material ein potenzieller Photokatalysator für die selektive Synthese von Aldehyden und Ketonen mittels sichtbaren Lichts. Aldehyde (aus neulateinisch alcoholus dehydrogenatus, „dehydrierter Alkohol“ oder „Alkohol, dem Wasserstoff entzogen wurde“) und Ketone werden eingesetzt als Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel und zur Herstellung von Kunststoffen, Lösungsmitteln, Farbstoffen, Gerbstoffen, Parfums und Medikamenten verwendet. Dementsprechend sind sie von großer Bedeutung in der chemischen Industrie. Der Mechanismus der photokatalytischen Oxidation von Alkoholen in der Flüssigphase (Abb. 6) unter Luftausschluss

(anaerob) wurde vor kurzem erfolgreich aufgeklärt. Es wurden hohe Selektivitäten in der Reaktion von zum Beispiel Benzylalkohol zu Benzaldehyd erreicht. Da kein Sauerstoff vorhanden ist, wird neben dem Wertprodukt Benzaldehyd Wasserstoff als Koppelprodukt erzeugt.

### Vom Abfallprodukt zum Wertstoff: die Umsetzung von Chlorwasserstoff

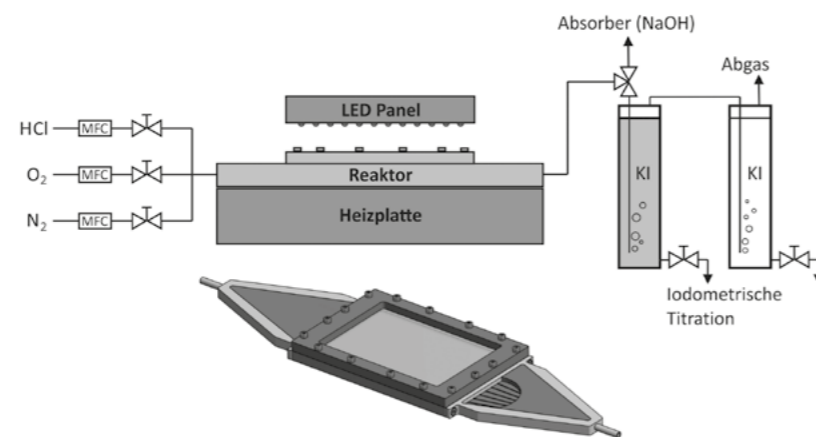
In einer weiteren Studie konnten wir zeigen, dass SrTiO<sub>3</sub> ebenso geeignet ist, die Bildung von Chlor

(Cl<sub>2</sub>) aus Chlorwasserstoff (HCl) in der Gasphase mit Sauerstoff als Oxidationsmittel zu katalysieren (Gleichung 4). Das thermische Äquivalent dieses Prozesses ist bekannt als Deacon-Verfahren, welches vom englischen Chemiker Henry Deacon im Jahre 1868 zum Patent angemeldet wurde. Dieses Verfahren ist von großer Bedeutung, weil es erlaubt aus dem Abfallprodukt Chlorwasserstoff das wertvolle Produkt Chlor herzustellen und somit den Chlor-Stoffkreislauf zu schließen. Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit gehen dabei Hand in Hand. Ein typischer Katalysator für die thermische HCl-Oxidation ist RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.



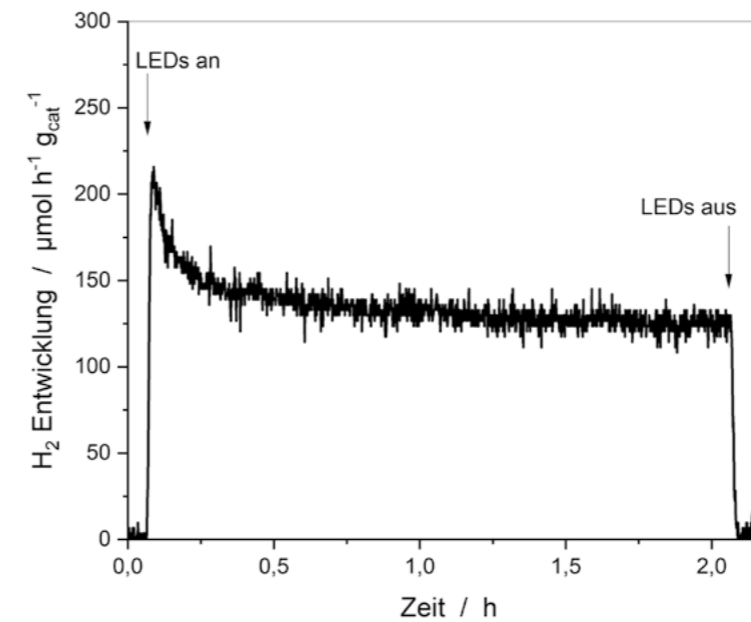
Bei der Verwendung von SrTiO<sub>3</sub> als Photokatalysator stellte sich heraus, dass die Photooxidation über die sogenannten Hypochlorit-Spezies (OCl<sup>-</sup>) verlaufen könnte. Zusätzlich bildete sich eine kristalline SrCl<sub>2</sub>-Schicht auf der Oberfläche aus, welche leider die Aktivität des Katalysators verringerte. Abbildung (7) zeigt die experimentelle Versuchsanlage für die photokatalytische Deacon-Reaktion.

Die Bestrahlung erfolgt mittels einer optimierten LED-Anordnung und ermöglicht eine präzise Kontrolle und Quantifizierung der



(7) Experimentelle Versuchsanlage für die photokatalytische Gasphasen-HCl-Oxidation in einem korrosionsbeständigen Flachbett-Reaktor aus hochlegiertem Stahl. Ein Quarzglasfenster ermöglicht die Einstrahlung des Lichts.

Quelle: eigene Darstellung, Tobias Rath & Michel Deitermann



(8) Photokatalytische Entwicklung von Wasserstoff aus Methanol und Wasserdampf während der Bestrahlung von Pt/SrTiO<sub>3</sub> mit LEDs als Lichtquelle.

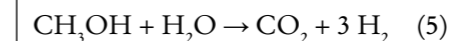
Quelle: eigene Darstellung, Michel Deitermann

Zahl der eingestrahlenen Photonen. Die Produktbildung wird mittels klassischer iodometrischer Titration analysiert. Der aggressive Chlorwasserstoff in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff erfordert den Einsatz von robusten korrosionsbeständigen Materialien. Die Verwendung von Druckminderern, Massendurchflusssreglern und Gasleitungen aus hochwertigem Edelstahl, weitere Gasleitungen aus dem gasdichten Kunststoff PFA und der selbst hergestellte Flachbett-Reaktor aus hochlegiertem Stahl mit Quarzglasfenster ermöglichen eine sichere und reproduzierbare Versuchsdurchführung.

### Die Methanol-Dampfreformierung

Relativ neu sind unsere Untersuchungen zur photokatalytischen Methanolreformierung mit Wasserdampf in der Gasphase, die in einer ähnlichen Anlage mit Flachbettreaktor durchgeführt werden (Gleichung 5). Die thermische Variante dieser Reaktion (Methanol-Dampfreformierung) wurden schon jahrzehntelang untersucht,

wobei zum Beispiel Cu-basierte Katalysatoren wie Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cu/ZrO<sub>2</sub> verwendet wurden. Auch hier kommt das SrTiO<sub>3</sub> in der photokatalytischen Variante zum Einsatz.



Das leicht zu transportierende Methanol dient sozusagen als Speichermolekül für Wasserstoff, der nur aufwendig im Druckbehälter oder als tiefkalte Flüssigkeit transportiert werden kann.

In Abbildung (8) wird gezeigt, dass die Entstehung von Wasserstoff aus Methanol (Gleichung 5) direkt mit der Bestrahlung von Pt/SrTiO<sub>3</sub> in Bezug steht. Wenn die LEDs ausgeschaltet werden, wird kein Methanol mehr umgesetzt. Dies bestätigt eine rein photokatalytische Reaktion. Diesmal wird neben Pt (Abb. 8) ein besonderer Kokatalysator eingesetzt. Es handelt sich um Nanopartikel aus Kobaltferrit (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), die maßgeschneidert bezüglich Größe und Form als Kolloid in Lösung hergestellt werden

(Prof. Dr. Stephan Schulz, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen). Ziel ist es, den Einfluss der Beschaffenheit dieser Kokatalysatoren auf die photokatalytischen Eigenschaften des SrTiO<sub>3</sub> zu untersuchen, sodass die Aktivität und die Selektivität vorhergesagt werden können.

Zusammenfassend zeigen alle Beispiele, wie vielfältig SrTiO<sub>3</sub> als robuster Photokatalysator eingesetzt werden kann, und wie wichtig die gezielte Aufbringung zusätzlicher katalytisch aktiver Zentren in Form von Kokatalysatoren ist, um die beteiligten Halbreaktionen zu beschleunigen.

### Summary

This article presents thermal oxidation catalysis in the gas phase and potential improvements emerging from liquid phase reactions, as well as the application of light as a driving force in photocatalysis.

In thermal gas phase catalysis, the selective oxidation of 2-propanol to acetone is studied and the effect of adding water into the reactive gas mixture is investigated. Within the framework of a comparative study, over 80 different catalysts with spinel or perovskite structures were investigated. The reaction path consists of two major pathways, a high-temperature and a low-temperature channel, with the maximum in the conversion curve of the reactant 2-propanol appearing in the latter. In general, doping cobalt oxides with a low atomic percentage of iron is beneficial for selective 2-propanol oxidation to acetone. When adding water to the process stream, the low-temperature maximum shifts to higher temperatures, but its magnitude is also increased.

In photocatalysis, the roles of cocatalysts and photoabsorbers in the mechanisms of 'dream reactions', such as photocatalytic water splitting into hydrogen and oxygen, are

investigated. The mixed perovskite oxide  $\text{SrTiO}_3$  is a frequently studied photoabsorber, which can be used in combination with  $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoOOH}$  as cocatalysts for overall water splitting. Recently, the successful use of  $\text{SrTiO}_3$  doped with Rh or Fe ions has been demonstrated for the selective dehydrogenation of alcohols to aldehydes using visible light.  $\text{SrTiO}_3$  is very versatile in photocatalysis, which is also shown by the oxidation of hydrogen chloride to chlorine. This reaction is the photocatalytic variant of the exothermic Deacon process. In this way, hydrogen chloride present in waste streams can be recycled, thus closing the life cycle of chlorine, which is an important industrial chemical. Moreover,  $\text{SrTiO}_3$  can be used alongside Pt or  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  cocatalysts for the photocatalytic steam reforming of methanol. In this case, methanol can be used as a versatile energy carrier from which hydrogen can be produced where it is needed.

#### Anmerkungen/Literatur

- 1) T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen (2020): Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity, *Nature* 581, 411–414.
- 2) K. Maeda, K. Domen (2007): New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *J. Phys. Chem. C*, 111 (22), 7851–7861.
- 3) Y. Hu, G. Zhao, Q. Pan, H. Wang, Z. Shen, B. Peng, G.W. Busser, X. Wang, M. Muhler (2019): Highly selective anaerobic oxidation of alcohols over Fe doped  $\text{SrTiO}_3$  under visible light, *ChemCatChem* 11, 5139–5144.

#### Die Autor\*innen

Nach seinem Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel promovierte **Malte Behrens** 2006 zu den „Mechanismen von Festkörpersynthesen bei moderaten Reaktionstemperaturen an Beispielen aus der Chemie der Chromchalkogenide“. Von 2006 bis 2008 arbeitete er als Postdoktorand am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Im Anschluss übernahm er die Leitung der Arbeitsgruppe „Nanostrukturen“ am FHI. 2013 habilitierte er sich an der TU Berlin zur „Materials Chemistry of Cu/

ZnO-based Catalysts for Methanol Synthesis and Steam Reforming“. 2014 nahm er den Ruf als Professor für Anorganische Chemie an die Universität Duisburg-Essen an. Seit 2020 ist er als Professor für Anorganische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel tätig und leitet dort die die Arbeitsgruppe Festkörperchemie und Katalyse. Er ist kooptiertes Mitglied an der Universität Duisburg-Essen und der Ruhr-Universität Bochum und Sprecher des dortigen Sonderforschungsbereichs Transregio (SFB/TRR) 247 sowie UA Ruhr-Professor für Materialchemie von Katalysatoren.

**Wilma Busser** studierte Technische Chemie an der Universität Twente in Enschede (Niederlande) und schloss dort mit dem Diplom (Chemieingenieurwesen) ab. Sie war als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Twente beschäftigt betreut durch Prof. Dr. J.A. Lercher und promovierte 1997 zum Thema „Präparation, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von polymerstabilisiertem hoch dispergiertem Rhodium“. Danach arbeitete sie als Postdoktorandin am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Leitung von Prof. Dr. J.S. Bradley. Seit 1999 bearbeitet sie Projekte im Bereich der heterogenen Redoxkatalyse am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Prof. Dr. Martin Muhler.

**Michel Deitermann** begann 2015 sein Chemie-Studium an der Ruhr-Universität Bochum und schloss das Masterstudium (Master of Science) 2020 ab. Er promoviert seit Ende 2020 am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. Martin Muhler auf dem Gebiet der photokatalytischen Alkoholorxidation in der Gasphase.

**Maik Dreyer** studierte Chemie an der Universität Duisburg-Essen und beendete das Studium 2018 mit dem Abschluss Master of Science und absolvierte seine Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Malte Behrens im Themenfeld Oxidationskatalyse an Manganoxidkatalysatoren. Seit Oktober 2018 arbeitet er an seiner Promotion in der Gruppe von Prof. Dr. Malte Behrens und arbeitet sowohl an der Synthese von Eisen-Kobalt-Perowskiten als auch an der Oxidation von 2-Propanol in der Gasphase.

**Henning Jansen** studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und erlangte dort 2017 den Abschluss Master of Science mit dem Schwerpunkt heterogene Redoxkatalyse. Seit 2017 promoviert er am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. Martin Muhler auf dem Gebiet der heterogenen Photokatalyse in der Flüssigphase.

**Martin Muhler** studierte von 1980 bis 1986 Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München und schloss dort mit dem Diplom ab. Von 1986 bis 1989 war er als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen einer

Promotion am Fritz-Haber-Institut in Berlin tätig betreut durch Prof. Dr. Gerhard Ertl. In Berlin promovierte er 1989 an der Freien Universität Berlin mit einer Arbeit zum Thema „Charakterisierung von kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysatoren für die Styrolsynthese“. Von 1989 bis 1991 arbeitete er als Postdoktorand bei Haldor Topsøe A/S in Dänemark, Abteilung für Grundlagenforschung in der heterogenen Katalyse. Von 1991 bis 1996 leitete Martin Muhler die Gruppe Heterogene Katalyse am Fritz-Haber-Institut Berlin. 1996 habilitierte er sich an der Technischen Universität Berlin mit einer Arbeit zum Thema „Die Mikrokinetik der Ammoniak-Synthese mit Ruthenium-Katalysatoren“. Seit 1996 ist er als Professor an der Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie und Biochemie, Lehrstuhl für Technische Chemie, tätig. In der Zeit von 1997 bis 1999 war Martin Muhler Dekan der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum. Er war und ist national und international in vielen Gremien tätig, wie zum Beispiel als gewählter Gutachter der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für Technische Chemie von 2004 bis 2012, als Sprecher des von der DFG geförderten Sonderforschungsbereichs (SFB) 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“ 2009 bis 2012; Mitglied des Forschungsbeirats des Fonds der chemischen Industrie (FCI); Mitglied des internationalen Beirats des „State Key Laboratory of Catalysis“ in Dalian, China; Vorsitzender der Deutschen Katalyse-Gesellschaft (GeCatS) von 2014 bis 2018; Mitglied des Beirats für das Power-to-X (P2X) Copernicus-Projekt; Mitglied des akademischen Projekts „Energiesysteme der Zukunft“ (ESYS); Vize-Sprecher des SFB 1316: „Transient atmospheric Plasmas—from plasmas to liquids to solids“; Vize-Sprecher des SFB/TRR 247: „Heterogene Oxidationskatalyse in der flüssigen Phase“. Er erhielt 1999 den DECHEMA-Preis der Max-Buchner-Forschungstiftung und ist seit 2015 Max-Planck-Fellow am Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion.

**Klaus Friedel Ortega** studierte von 2005 bis 2010 Wirtschaftsingenieurwesen (Fachrichtung Technische Chemie) an der Technischen Universität Berlin. Im Jahr 2014 promovierte er am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin zum Thema „Insights into the Acid-Base Properties of Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes“. Danach wechselte er als Postdoktorand in die Arbeitsgruppe Behrens am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen. An dieser Institution wurde er im Jahr 2019 zum Akademischen Rat ernannt. Im Jahr 2020 wechselte zum Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, wo er heute als Akademischer Rat den Forschungsbereich Heterogene Katalyse leitet.

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Dieser Text wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

**DOI:** 10.17185/duepublico/75357

**URN:** urn:nbn:de:hbz:464-20220128-120036-4

Erschienen in: UNIKATE 57 (2021), S. 63-72

Alle Rechte vorbehalten.