

DIE ANWENDUNG DER ISOTOPEN-TRANSIENTENMETHODE IN DER HYDROFORMYLIERUNG VON PROPEN AN FESTEN METALLHALTIGEN KATALYSATOREN

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von **Rolf Greiner** aus Albershausen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2003

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2003

DANKSAGUNGEN

Mein besonderer Dank gilt dem Institutsleiter,
Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Weitkamp,
für die Überlassung dieses Themas und für das mir entgegengebrachte
Vertrauen, welches mir ein weitgehend selbstständiges Arbeiten ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli
danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Frau Dr. Burger
bedanke ich mich für die Betreuung während der Arbeit.

Außerdem gilt mein Dank allen Kolleginnen und Kollegen
am Institut für die gute Zusammenarbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart in der Zeit von Juli 1997 bis Juni 2000 durchgeführt.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Literaturübersicht.....	3
2.1	Die Hydroformylierung.....	3
2.1.1	Allgemeines.....	3
2.1.2	Die Hydroformylierung an rhodiumhaltigen Zeolithen.....	6
2.1.3	Die Hydroformylierung an rhodiumhaltigem Siliciumdioxid.....	12
2.1.4	Rhodiumcarbonylcluster auf Siliciumdioxid.....	18
2.2	Transientenkinetische Untersuchungen.....	23
2.2.1	Einführung.....	23
2.2.2	Einfache Modelle für den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt.....	26
2.2.3	SSITKA - Untersuchungen zur Hydroformylierung.....	38
2.3	Temperaturprogrammierte Reduktion.....	41
2.3.1	Allgemeines.....	41
2.3.2	Temperaturprogrammierte Reduktion rhodiumhaltiger Systeme.....	42
2.3.3	Temperaturprogrammierte Reduktion an Zeolithen.....	45
3	Experimenteller Teil.....	49
3.1	Durchführung der katalytischen Experimente.....	49
3.1.1	Versuchsapparatur.....	49
3.1.2	Reaktionsbedingungen.....	50
3.2	Gaschromatographische Auswertung.....	52
3.3	Massenspektroskopische Auswertung.....	56
3.4	Durchführung der TPR/TPO - Experimente.....	58
3.5	Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren.....	59
3.5.1	Hydrothermalsynthese der Zeolithe.....	59
3.5.2	Calcinierung.....	60

3.5.3	Ionenaustausch	60
3.5.4	Imprägnierung	61
3.5.5	Charakterisierungsmethoden	61
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Vorversuche für die katalytischen Umsetzungen	63
4.1.1	Aktivierungsbedingungen	63
4.1.2	Reaktionstemperatur	65
4.1.3	Strömungsverhältnisse	67
4.2	Variation der Trägermaterialien	70
4.3	Einfluss von Promotoren	75
4.4	Detaillierte Untersuchung des Systems Rhodium und Cobalt auf SiO ₂	79
4.4.1	Laufzeitverhalten	80
4.4.2	Variation der Reaktionstemperatur an 3,0 Rh - 0,6 Co/SiO ₂	83
4.4.3	Änderung des Cobaltgehaltes bei einem festen Anteil an Rhodium	86
4.4.4	Veränderung des Gesamtmetallgehalts bei gleichem n _{Rh} /n _{Co} - Stoffmengenverhältnis	88
4.4.5	Variation des n _{Rh} /n _{Co} - Stoffmengenverhältnisses bei konstantem Gesamtmetallgehalt	89
4.5	Auswertung der SSITKA-Messungen	93
4.5.1	Variation der Reaktionstemperatur an 3,0 Rh - 0,6 Co/SiO ₂	96
4.5.2	Änderung des Cobaltgehaltes bei einem festen Anteil an Rhodium	100
4.5.3	Veränderung des Gesamtmetallgehalts bei gleichem n _{Rh} /n _{Co} - Stoffmengenverhältnis	103
4.5.4	Variation des n _{Rh} /n _{Co} - Stoffmengenverhältnisses bei konstantem Gesamtmetallgehalt	107
4.6	Zusammenfassung der TPR/TPO - Messungen	111
4.6.1	Verhalten der verschiedenen Trägermaterialien	111
4.6.2	Einfluss der Cobaltkonzentration	117
4.6.3	Einfluss der Gesamtmetallkonzentration	120
4.6.4	Einfluss des n _{Rh} /n _{Co} - Stoffmengenverhältnisses	123
4.6.5	Einfluss von Kohlenmonoxid	123
4.7	Diskussion der Ergebnisse	125

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzungen

BA	Butyraldehyd
BuOH	Butanol
CSTR	kontinuierlich betriebener Rührkessel
DBP	Dibutylphthalat
DOP	Diethylphthalat
DRIFTS	FT-IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion
EXAFS	spezielle Röntgen-Absorptions-Spektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HRTEM	hochauflösende Transmissions-Elektronen-Spektroskopie
ICP-AES	Atom-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarotspektroskopie
MS	Massenspektrometer
n/iso	Verhältnis der Ausbeuten von linearen und verzweigten Produkten
PFR	kontinuierlich betriebenes Strömungsrohr
PVC	Polyvinylchlorid
SSITKA	<i>steady state isotopic transient kinetic analysis</i>
TEM	Transmissions-Elektronen-Spektroskopie
TGA	thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Formelzeichen

A	Peakfläche im Gaschromatogramm	-
c	Konzentration	mol/l
C	gerätespezifische Konstante	g
f	FID-Faktor	-
F	Eduktstoffmengenstrom	mol/h
F(t)	Verweilzeit-Summenfunktion	-
k	Geschwindigkeitskonstante	s ⁻¹
m	Masse	g
\dot{m}	Massenstrom	g/s
M	Molmasse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol/s
N	Oberflächenkonzentration	mol/g _{Kat}
p	Druck	Pa
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/g _{Kat} ·h
S	Selektivität	-
SV	Raumgeschwindigkeit	h ⁻¹
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
TOF	turnover frequency	1/s
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
W	Masse des trockenen Katalysators	g
WHSV	Raumgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatormasse	h ⁻¹
W/F	modifizierte Verweilzeit	g·h/mol
X	Umsatz	-
Y	Ausbeute	-

α	Quotient zweier normierter Summenfunktionen	-
Θ	Bedeckungsgrad	-
ν	stöchiometrischer Faktor	-
τ	Verweilzeit	s

Indizes

0	Ausgangs- oder Anfangszustand
A	Edukt A
Akt	Aktivierung
atm	Atmosphäre
aus	austretend
B	Produkt B
ein	eintretend
exp	experimentell
gas	Totzeit des Systems
ges	gesamt
i	Edukt i
j	Produkt j
Kat	Katalysator
Pr	Propan
Pr ⁻	Propen
R	Reaktor
reads	Readsorption
reakt	Reaktion
RT	Raumtemperatur
X	Zwischenprodukt X
Y	Zwischenprodukt Y
∞	stationär; Zeitpunkt, an dem keine Änderungen mehr auftreten

ZUSAMMENFASSUNG

Die Hydroformylierung von Propen ist eine sehr bedeutende Reaktion in der homogenen Katalyse zur Herstellung von Lösungsmitteln und Weichmachern. Bei der Hydroformylierung wird in einem katalytischen Prozess aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Propen der lineare oder verzweigte Butyraldehyd aufgebaut. Viele Anstrengungen werden unternommen, um die Hydroformylierung auf eine heterogene Reaktionsführung umzustellen. Als Katalysator wird dabei häufig Rhodium auf Siliciumdioxid verwendet.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der heterogen katalysierten Hydroformylierung von Propen unter Atmosphärendruck. Zunächst wurden unterschiedliche Träger nach verschiedenen Methoden mit Rhodium als Aktivkomponente beladen und in der Katalyse getestet. Durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen, wie z.B. der Aktivierungsgase, der Reaktionstemperatur und der Strömungsverhältnisse, wurde versucht, hohe Umsätze von Propen bei hohen Selektivitäten zu den Zielprodukten *n*- und *iso*-Butyraldehyd zu erhalten. Die günstigsten Bedingungen für einen hohen Umsatz und hohe Ausbeuten der Hydroformylierungsprodukte, bei geringem Anfall von Nebenprodukten, erzielt man durch die aufeinander folgende Aktivierung in Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Umsetzung erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C mit gleichen Stoffmengenanteilen der drei Edukte im Volumenstrom. Es konnte gezeigt werden, dass Zeolithe als Träger nicht günstig sind. An ihnen entstehen schon bei dieser Temperatur, ausgelöst durch die Spaltung des Kohlenmonoxids, höhere Kohlenwasserstoffe. Die Produktzusammensetzung dieser Fischer-Tropsch-Reaktion zeigt die Möglichkeiten auf, die an diesem Katalysesystem möglich sind. Dieser Reaktionsweg ist eine interessante Alternative. Er bedarf aber einer separaten Untersuchung, da der Schwerpunkt dieser Arbeit bei der Hydroformylierung lag.

Von den ansonsten untersuchten Trägern erwies sich lediglich Siliciumdioxid in Form des Kieselgels als ein interessantes Katalysatorsystem, da hierbei die besten Ergebnisse in der katalytischen Umsetzung von Propen erhalten werden. Ausgehend von Rhodium auf Siliciumdioxid wurden weitere Metalle als Promotoren aufgebracht

und deren Eigenschaften, insbesondere deren Einfluss auf die Produktverteilung, untersucht. Dies zeigte die Möglichkeit auf, dass Cobalt als Promotor die Weiterreaktion bis zu den Butanolen, die ebenfalls erwünschte Endprodukte der Hydroformylierung sind, ermöglicht. Dieses System wurde im Weiteren eingehend untersucht. Dabei wurde der Träger mit unterschiedlichen Metallgehalten sowie mit verschiedenen Stoffmengenanteilen der beiden Metalle beladen. Begleitend dazu wurden alle Katalysatoren mittels temperaturprogrammierter Reduktion und Oxidation charakterisiert. Eisen verhält sich ähnlich wie Cobalt, jedoch sind die Umsätze niedriger. Nickel ist als negatives Beispiel anzuführen, weil es die Hydrierung des Propens zu Propan bewirkt.

Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Untersuchung der verwendeten Katalysatoren mit Hilfe von SSITKA-Messungen („*steady state isotopic transient kinetic analysis*“). Mit dieser modernen *In-situ*-Methode lassen sich direkt die Verweilzeit der aktiven Oberflächenspezies und deren Konzentration bestimmen. Voraussetzung für die SSITKA-Messung ist, dass sich die chemische Reaktion auf der Katalysatoroberfläche in einem stationären Zustand befindet. Im Eduktstrom wird dann von einem Isotop, hier ^{12}CO , auf ein anderes Isotop, hier ^{13}CO , umgeschaltet. Erfolgt der Umschaltvorgang von einem Isotop zum anderen schlagartig unter Beibehaltung der Volumenströme und der Partialdrücke jeder Komponente und ohne einen Druckstoß, so bleibt das System im stationären Zustand. Die Reaktion selbst sowie die Art und die Zahl der Zwischenprodukte auf der Katalysatoroberfläche werden dabei nicht verändert. Mit Hilfe der aus den Katalyseexperimenten ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man außerdem die Oberflächenkonzentration, die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit, die sogenannte *turnover frequency* (TOF), sowie den Bedeckungsgrad der aktiven Oberflächenspezies und damit Hinweise auf den möglichen Reaktionsmechanismus.

Bei der Umsetzung der Edukte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen an Rh/SiO_2 konnte gezeigt werden, dass ausschließlich *n*- und *iso*-Butyraldehyd sowie Propan gebildet werden. Die Untersuchungen haben auch gezeigt, dass durch die Zugabe eines kleinen Anteils an Cobalt zum Katalysator die Reaktion positiv beeinflusst wird: die Ausbeute an Butyraldehyd ist mehr als doppelt so hoch wie an einem nur mit Rhodium beladenen Katalysator, außerdem entstehen zusätzlich die beiden C_4 -Alkohole. Die direkte Hydrierung von Propen zu Propan wird zurückgedrängt. Die

Selektivität zu den Oxo-Produkten stieg dadurch auf über 40 % an. Die SSITKA-Messungen ergaben, dass bei RhCo/SiO_2 gegenüber Rh/SiO_2 die Verweilzeit von Butyraldehyd deutlich zunimmt, ebenso dessen Oberflächenkonzentration und der Bedeckungsgrad. Dagegen nimmt die Verweilzeit von Kohlenmonoxid ab. Mit zunehmendem Metallgehalt steigt die Ausbeute an Alkoholen, wogegen die Ausbeute der Aldehyde davon unabhängig ist. Die Ergebnisse zeigten, dass Cobalt die Hydroformylierung begünstigt. Mögliche Gründe dafür sind eine andere Verteilung der Rhodiumatome oder die Eröffnung eines anderen Reaktionsweges.

In den bisher beschriebenen Versuchsreihen wurde entweder der Cobaltgehalt auf dem Träger verändert oder der Gesamtmetallgehalt bei konstantem Stoffmengenverhältnis. In den weiteren Untersuchungen wurde der Gesamtmetallgehalt beibehalten und das Stoffmengenverhältnis von Rhodium zu Cobalt im Bereich von 1 : 1 bis 50 : 1 variiert. Wurde nun nach und nach das Rhodium durch Cobalt ersetzt, stieg der Umsatz bis zu einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 um das Doppelte an. Bei einem höheren Verhältnis nahm der Umsatz an Propen wieder ab. Es konnte gezeigt werden, dass für die Hydroformylierung von Propen zum Butyraldehyd das Vorhandensein von Rhodium Voraussetzung ist. Spuren von Cobalt auf dem rhodiumhaltigen Katalysator begünstigen diese Reaktion, eine dreimal höhere Ausbeute der Butyraldehyde wurde beobachtet. Cobalt in diesem System ist auch entscheidend für die Hydrierung der entstandenen Butyraldehyde zu den Butanolen. Bei sehr wenig oder gar keinem Cobalt wird kein Butanol gebildet. Erst bei einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 10 zu 1, dies entspricht 0,16 Gew.-% Cobalt, konnte man diese Reaktion beobachten. Die Selektivität zu den Oxo-Produkten betrug in einem weiten Bereich des Rhodiumstoffmengenanteils von 91 % bis 67 % immer über 40 %. Durch die Zusammensetzung der beiden Metallkomponenten lässt sich die Produktzusammensetzung bezüglich der entstehenden Aldehyde und Alkohole steuern. War kein Cobalt vorhanden, bildete sich nur der Aldehyd. Bei einem Katalysator mit 33 % Cobalt und 67 % Rhodium entstand dreimal so viel Butanol wie Butyraldehyd. Dabei wurde auch das *n/iso*-Verhältnis der entstehenden Oxo-Produkte beeinflusst. Für einen reinen Rhodiumkatalysator liegt dieses Verhältnis bei 3,3 : 1. Mit zunehmendem Cobaltgehalt nahm die Ausbeute der *n*-Produkte zu. Das *n/iso*-Verhältnis stieg auf 7,1 : 1 für den Katalysator mit gleichen Metallanteilen an.

Innerhalb von Katalysatoren mit konstantem Gesamtmetallgehalt und variablem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis zeigte die Verweilzeit von Kohlenmonoxid die geringste Schwankungsbreite. Mit abnehmendem Rhodiumgehalt sank diese leicht ab, während die Verweilzeiten der Butyraldehyde und besonders der Butanole stark abnahmen. Deshalb wurde vermutet, dass sich die Wechselwirkungen zwischen dem Aldehyd oder Alkohol und den aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche mit zunehmendem Cobaltgehalt verringern. Außerdem wurde festgestellt, dass bei der höchsten Selektivität zu einer dieser Substanzen die Oberflächenkonzentration und auch der Bedeckungsgrad von dem Aldehyd oder dem Alkohol maximal sind. Besonders ausgeprägt war die Abnahme des Bedeckungsgrades von Kohlenmonoxid mit zunehmendem Cobaltanteil, obwohl hierbei die absolute Zahl der Metallatome auf der Oberfläche zunahm. Offensichtlich geht die Zahl an aktiven Zentren zurück, wenn Rhodium durch Cobalt ersetzt wird. Betrachtet man die Ergebnisse der SSITKA-Untersuchungen, kommt man zu dem Schluss, dass die Zentren für die Adsorption von Kohlenmonoxid mit denen für die Hydroformylierung übereinstimmen. Davon unabhängig gibt es dann noch die aktiven Zentren für die Hydrierungsreaktionen.

Mit der temperaturprogrammierten Reduktion wurde festgestellt, dass sich die Peakmaxima mit steigendem Cobaltgehalt zu höheren Temperaturen verschoben. Die Signale wurden breiter, und die unterschiedlichen Spezies waren dann nicht mehr unterscheidbar. Die immer breiter werdenden Signale lassen vermuten, dass sich die Unterschiede der einzelnen Kationen bezüglich ihrer elektronischen Umgebung, der Koordinierung mit Liganden und der Wechselwirkung mit dem Substrat immer weiter vergrößern. Mit zunehmendem Cobaltanteil gibt es somit immer größere Differenzen, bis auf dem Träger keine homogene Mischung der beiden Komponenten mehr vorhanden ist, sondern die Metalle getrennte Cluster bilden.

ABSTRACT

Introduction

Hydroformylation involves the reaction of alkenes to aldehydes by treatment with carbon monoxide and hydrogen in the presence of cobalt or rhodium catalysts. Without isomerization, branched and unbranched products are formed from the starting 1-alkene. Today, this oxo synthesis represents the largest industrial application of soluble transition metal carbonyls. Annually, about 6.5 million tons of aldehydes and aldehyde-derived chemicals are produced through hydroformylation worldwide. Of highest industrial importance is the synthesis of *n*-butanal from propylene. The major proportion of the produced *n*-butanal is either directly hydrogenated to *n*-butanol or converted to 2-ethylhexanol via aldol condensation and hydrogenation of the C₈-aldehydes.

Much effort has been devoted to the replacement of homogeneous by heterogeneous hydroformylation catalysts, because catalyst loss during reaction and regeneration is a serious problem with rhodium-based soluble catalysts.

Knowledge about heterogeneous catalysis is mainly based on empiric research. The development of solid catalysts has largely relied on screening studies, i. e., trial and error. One reason for this is the functional complexity of the catalyst performance. To obtain a theoretical model for catalyst optimization, it is necessary to collect a variety of experimental data. Not only the identification of active sites, but also the influence of the support provides important mechanistic information. Additionally, adsorption of gases on a catalyst surface allows conclusions about the relaxation behavior of the catalysts surface layers. In fact, the catalyst surface is a dynamic system that may undergo changes during the catalytic reaction.

The introduction of surface analytical techniques has made significant contributions to the understanding of the catalyst functions. *In-situ* probing of a working catalyst surface during real conditions is important in assessing the mechanistic features of the catalyst. The quantitative analysis of the surface intermediates provides important clues on a reaction process. In general, the evaluation of such surface intermediates is best conducted at steady-state working conditions. Steady-state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA), developed mainly by the groups of Happel and Biloen, is a powerful technique to study heterogeneously catalyzed processes. In this method, only the isotopic concentration of one reactant in the catalytic system is changed. If isotope effects are absent, the steady-state reaction and the population of the reaction intermediates on the catalyst surface are not disturbed. Other transient methods do not guarantee this preservation of the steady state.

By using SSITKA, it is possible to separate the influence of the concentration of active surface intermediates and of the average site activity on the catalyst performance. Detailed information about the catalyst surface includes the residence time, the concentration of surface intermediates, the coverage of surface intermediates and the turnover frequency. All these parameters are of great importance for the detailed understanding of heterogeneously catalyzed reactions.

Experimental

The catalysts used in this study were in most cases prepared by co-impregnating a solution of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and another metal chloride onto a silica or a zeolite support. The catalyst was placed in a glass tube reactor. The reactor was operated in the differential reactor regime, thus providing initial rates for the forward reaction. The conversion of propylene with carbon monoxide and hydrogen was studied as a model reaction. Normally, the molar ratio of $\text{CO}:\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_6$ used in the hydroformylation was 1:1:1. The total reactant flow through the reactor was maintained constant at $3\text{ cm}^3/\text{min}$ at atmospheric pressure. An inlet system for

switching $^{12}\text{CO} / \text{Ar}$ to ^{13}CO was designed to create a step change in the concentration of steady-state reactant flow. The inert gas argon, which does not interact with the catalyst surface, was used to determine the flow pattern through the reactor and the transportation lines. Since ^{13}CO has the same chemical properties as ^{12}CO , a step change in the concentration from ^{12}CO to ^{13}CO would neither disturb the chemical environment nor the total surface concentration of adsorbed species during the reaction.

The change in the concentration of adsorbed species containing ^{12}C and ^{13}C during isotope switch was monitored continuously by a Balzers QMG 420 quadrupole mass spectrometer. The effluent composition of the products was determined by a Hewlett Packard 6890 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a thermal conductivity detector (TCD). The transient responses were normalized to the response function $F(t)$ in dependence of time. The response of $m/e = 28$ stems from the molecule ^{12}CO , 29 from ^{13}CO , 40 from Ar, 72 from $\text{C}_3\text{H}_7^{12}\text{CHO}$, and 73 from $\text{C}_3\text{H}_7^{13}\text{CHO}$. The signal at $m/e = 56$ corresponds to $\text{C}_3\text{H}_7^{12}\text{CH}$. This is a fragment of $\text{C}_3\text{H}_7^{12}\text{CH}_2\text{OH}$. The signal at $m/e = 57$ corresponds to $\text{C}_3\text{H}_7^{13}\text{CH}$, which is a fragment of $\text{C}_3\text{H}_7^{13}\text{CH}_2\text{OH}$. The area between the response functions of argon and carbon monoxide or another adsorbed species was determined and correlated to the residence time of this species.

Results

The main emphasis of this work was placed on the investigation of the heterogeneously catalyzed hydroformylation of propylene under atmospheric pressure. At first, different supports were loaded by different methods with rhodium as the active component and tested as catalysts. By specific variation of the reaction conditions, such as the activation gases, the reaction temperature and the flow conditions, it was tried to achieve a high yield of propylene at high selectivity to the target products *n*- and *iso*-butyraldehyde. It was the aim to find standard test conditions suitable for use with the experimental equipment. The most favorable

conditions for high conversions and high yields of the hydroformylation products at low by-product formation were obtained by successive activation in hydrogen and carbon monoxide.

The conversion was carried out at a reaction temperature of 200 °C with the three reactants in an equimolar ratio. A higher temperature did not influence the yield of the aldehyde fundamentally. However, the rate of hydrogenation increased extremely. Through this high selectivity for propane and also due to the formation of more by-products, the selectivity to the hydroformylation products decreased continuously with increasing temperature.

Variation of the support materials

In the literature, silica and alumina have been described as catalyst supports for the hydroformylation reaction. In this work, zeolites were tested as support materials as well, in order to examine whether the conversion can be increased by their higher surface area. Furthermore, by choosing a zeolite with the appropriate pore width, it was tried to influence the *n/iso*-ratio of butyraldehyde in the product stream.

However, it was found that zeolites are unfavorable as supports. The ratio of the yields of *n*- and *iso*-products could be influenced by shape selectivity effects with microporous supports, as the tests with zeolites Y and ZSM-5 showed. However, even at moderate temperatures, higher hydrocarbons were formed as main products. This indicates that splitting of the carbon monoxide and a Fischer-Tropsch reaction occurred.

Among the investigated supports, silica was most interesting in the form of silica gel. In contrast to the other systems studied, the activation energy for the carbon monoxide insertion reaction is low and that of the splitting reaction is relatively high. Therefore, no further by-products arise apart from propane which can easily be separated from the aldehydes.

Influence of promoters

Starting from the system rhodium on silica, further metals were tested as promoters, and their characteristics, especially their influence on the product distribution, were examined. Additional metal ions on the surface can influence the reaction both positively and negatively. The promoters may be decisive for industrial applications, because unwanted side reactions can be suppressed and the formation of the desired products can be accelerated.

Only three of the metals tested as promoters actually had a positive effect. Among these was copper, which almost doubled the yield of butyraldehyde in comparison to rhodium alone. The increasing yield did not lead to any negative effect on the isomer ratio. One disadvantage was the emerging formation of further by-products, even if these only appeared in low quantities. Iron and cobalt turned out to be even better promoters than copper. Both metals brought about a hydrogenation of the butyraldehyde formed, thus shifting the equilibrium of the hydroformylation reaction to the product side. By using catalysts with iron or cobalt as promoters, a separate hydrogenation step can be avoided and equipment and energy costs can be saved. The separation of the individual components is easily feasible due to their high boiling point differences. Iron and cobalt, moreover, helped to suppress the formation of by-products. Calcium, potassium, copper, palladium, zinc and tin had little influence on the catalysis on rhodium. Nickel had a negative effect, because it accelerated the undesired hydrogenation of propylene to propane.

Detailed investigation of the system rhodium and cobalt on silica

Rhodium on silica with cobalt as a promoter was examined in further detail. The carrier was loaded with different metal contents as well as with different relative amounts of the two metals. Furthermore, the reaction temperature was varied to determine the activation energies of the reactions taking place.

On Rh/SiO₂, the conversion of the reactants under the chosen reaction conditions led exclusively to the formation of *n*- and *iso*-butyraldehyde and propane. The reaction was positively influenced by some cobalt added to the catalyst: The yield

of butyraldehyde was twice as high as with a catalyst loaded with rhodium alone. The direct hydrogenation of propylene to propane was suppressed, whereby the selectivity to the oxo products increased by more than 40 %. In total, only five products were formed, viz. propane by hydrogenation, *n*- and *iso*-butyraldehyde by hydroformylation and *n*- and *iso*-butanol from the aldehydes by hydrogenation.

The reaction temperature was changed for one catalyst system in the range from 160 °C to 220 °C in twenty-degree steps. Expectedly, the conversion increased strongly upon increasing the reaction temperature. The yields of propane and butanol also were strongly dependent on the temperature, whereas the yield of butyraldehyde did not increase significantly. The *n/iso*-ratio of the formed products decreased with increasing temperature. These results show, that the hydroformylation needs less activation energy than the hydrogenation and that the formation of the linear oxo-products is favored thermodynamically.

To investigate the influence of the cobalt content on the hydroformylation of propylene, several catalysts were prepared with different $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio but constant rhodium content. Already a very small quantity of cobalt in this system caused a significant change in the selectivities when compared to the catalyst loaded with rhodium only. The cobalt enables the hydrogenation of the aldehyde to the alcohol. The yield and the selectivity to the alcohol increase steadily.

In catalysts with the same $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio of 10 : 1 but increasing total metal content, an almost linear correlation between the metal content of the catalyst and the conversion or the yields of propane and butanol was found. In contrast to this, the yield of butyraldehyde remained largely unchanged. The selectivity to the hydroformylation products increased steadily, because with increasing total metal content the formation of the alcohols was favored.

In the previous series of experiments, either the cobalt content on the support or the complete metal content at constant metal ratio were changed. Now the complete metal content was retained and the $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio was varied between 1 : 1 and 50 : 1. As the rhodium was replaced by cobalt, the conversion increased up to an $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio of 10 : 1. When more rhodium was replaced by cobalt, the conversion decreased again. Traces of cobalt on the rhodium catalyst favored the hydroformylation of

propylene to butyraldehyde, the yield of which was tripled. No butanol was formed, when very little or no cobalt was present on the catalyst.

In a broad range of the rhodium content the selectivity of the oxo products was above 40 %. Via the ratio of the two metal components the product composition could be controlled concerning the content of aldehydes and alcohols. Without cobalt, only aldehydes were formed. Aldehydes and alcohols in approximately equal amounts were formed at small cobalt content. On a catalyst with 33 % cobalt and 67 % rhodium, ca. three times as much butanols as butyraldehydes appeared. The *n/iso*-ratio of the oxo-products also depended on the metal composition of the catalyst. For the pure rhodium catalyst, this ratio amounted to 3.3 : 1. The more cobalt was present, the more *n*-product was formed. The *n/iso*-ratio increased up to 7.1 : 1 for the catalyst with the same amounts of metal.

Evaluation of the SSITKA experiments

SSITKA measurements were conducted to obtain information on the processes that occur at the catalyst surface. With this modern *in-situ* method, the residence time of the active surfaces species and their surface concentrations can be directly determined. Among the prerequisites for the measurements is attainment of steady state of the chemical reactions on the catalyst surface. A step change from one isotope to another is suddenly made, while the flow rates and partial pressures of each component are kept constant. Neither the nature nor the number of surface intermediates are changed. With the total number of metal atoms one additionally gets the surface concentrations, the coverages and the turnover frequencies of the surface intermediates.

Analysis of the SSITKA curves at different reaction temperatures showed that the amount of carbon monoxide adsorbed on the catalyst surface is essentially independent of the temperature. The residence time, the surface concentration and the coverage of carbon monoxide were approximately the same at the different temperatures. By contrast, the residence times of the two oxo-products butyraldehyde and butanol decreased very strongly with increasing temperature. The number of the

catalytic turnovers increased in turn, since by the increased temperature the activity of the single reaction sites increased.

On catalysts with a constant rhodium content and increasing cobalt content, the residence time of carbon monoxide remained unchanged. At the same time, the residence time of butanol decreased significantly as the cobalt content of the catalyst was increased. The residence time of butyraldehyde was very high, when no promoter was present, and decreased upon cobalt addition. Neither the surface concentrations N_i nor the coverages Θ_i of the species monitored were strongly influenced by the cobalt content. A too high content of cobalt atoms seemed to effect a blockage of active centers. The turnover frequencies of the products correlate directly with the selectivities.

When the total metal content was varied at a constant $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio, the residence time for carbon monoxide increased with increasing metal content, while the residence time of the aldehyde did not show a clear trend. The residence time of the alcohol decreased with increasing metal content. The total surface concentrations of carbon monoxide, butyraldehydes and butanols as well as the yields to the oxo-products increased. The coverages of butyraldehydes and carbon monoxide decreased while the coverage of butanol increased. The SSITKA results indicate that, with an increasing metal content on the catalyst surface, larger metal particles are formed. Therefore, a higher metal content does not automatically lead to a larger number of active centers for the hydroformylation.

When the $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio was varied at constant metal content, the residence times of carbon monoxide, butyraldehydes and butanols decreased with increasing cobalt content. This indicates that the interactions between the aldehydes and the active centers on the catalyst are reduced when cobalt is present. In addition, it was observed that in particular the coverage of carbon monoxide strongly decreased with increasing cobalt content. Besides, with higher cobalt content a lower conversion of propylene was found. From these results, it can be concluded that the number of active centers for the adsorption of carbon monoxide declines when rhodium is replaced by cobalt. Presumably, these centers are necessary for the hydroformylation of propylene. The active centers for the hydrogenation are not influenced.

Summary of the TPR/TPO-experiments

In the temperature-programmed reduction of the tested catalysts, the signal maximum due to consumption of hydrogen was shifted to higher temperatures with increasing cobalt content. Furthermore, the signal became broader. At a medium cobalt content, it was not possible to distinguish between the different species. This hints at a homogeneous distribution of cobalt and rhodium. Upon increasing the cobalt content further, the signal became increasingly broader until two separate peaks emerged. The two metals formed separate clusters on the support.

When the total metal content was increased, the reduction temperatures did not shift. The signal areas correlate well with the metal quantities on the carrier. For an increasing total metal content of two to five weight percent, the dispersion decreased steadily from 24 % to 18 %. This indicates that approximately every fifth rhodium atom is accessible for a hydrogen atom, which means that the metal atoms agglomerate to give larger clusters.

When the catalysts were successively activated in hydrogen and carbon monoxide, no hydrogen was consumed in a following TPR-experiment. From this it can be concluded that, after the treatment with carbon monoxide, all of the rhodium is present as elementary metal, possibly as rhodium clusters. With the available carbon monoxide, rhodium carbonyls are formed on the surface during the activation.

Discussion

This work shows that the best turnovers and yields in the hydroformylation of propylene are obtained using a mixed rhodium-cobalt catalyst with silica as the carrier. The other support materials studied have an undesired influence on the active component. This leads to the effect that the insertion reaction, in which the aldehydes are formed, is hindered or even blocked. The dissociation of carbon monoxide at the metal atoms is enabled which leads to undesired by-products.

By the addition of cobalt or iron as promoters, the reaction can be significantly accelerated. The yield of oxo-products increases, because the reaction equilibrium is shifted to the product side due to further hydrogenation of the primarily formed aldehyde to the alcohol. The other tested transition metals do not show this promoting effect. This can be explained by the special reduction/oxidation properties of iron and cobalt. Under reaction conditions, these metals can exist in different oxidation states on the catalyst, thus enhancing the hydrogenation reaction.

The metal content of the catalysts should not exceed 4 wt.-%, otherwise the hydrogenation of propylene to propane is favored at the expense of the hydroformylation reaction. A high metal content also facilitates the conversion of butyraldehyde to butanol. The yield of the butyraldehyde is, therefore, reduced. Influencing the product distribution is further possible by changing the $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio and the overall content of the two metals on the support. If only rhodium is present, the aldehyde is the only reaction product apart from some propane. A hydrogenation to the alcohol is not possible. With increasing cobalt content, the yield of alcohol increases. Up to an $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -ratio of 2 : 1, the cobalt has a positive effect on the product distribution. If more cobalt is present, a part of the metal mixture behaves like a pure cobalt catalyst and exclusively catalyzes the hydrogenation of propylene to propane.

The TPR/TPO experiments indicate that, after the activation of the catalyst in hydrogen and carbon monoxide, the rhodium exists as elementary metal. Probably, it forms rhodium carbonyls with carbon monoxide. Furthermore, the TPR/TPO measurements show that silica tends to stabilize rhodium as a monovalent cation. It appears that rhodium carbonyl complexes are bound to the silica surface via the silica oxygen ions. This would explain that rhodium is strongly attached to the silica surface so that the catalyst does neither show any deactivation nor a loss of metal over a long period during catalysis.

1 Einleitung

Bei der hier untersuchten chemischen Reaktion, der Hydroformylierung von Propen an metallhaltigen festen Katalysatoren, handelt es sich um einen katalytischen Prozess. Katalytische Reaktionen sind seit langem bekannt, aber die systematische und wissenschaftliche Durchdringung der Katalyse sowie ihre industrielle Nutzung begannen erst vor einem Jahrhundert. In der Öffentlichkeit war der Begriff Katalyse bzw. Katalysator ein weithin unbekannter Begriff. Dies änderte sich, als der Katalysator für Kraftfahrzeuge eingeführt wurde, der die Abgase von umweltbelastenden Schadstoffen befreien soll. Was aber ein Katalysator ist, was er bewirkt, darüber gibt es häufig nur unklare Vorstellungen. Katalysatoren sind Stoffe, die chemische Reaktionen beschleunigen oder in eine bestimmte Richtung lenken, ohne selbst im Endprodukt zu erscheinen. Den Vorgang, chemische Reaktionen mit Hilfe von Katalysatoren in Gang zu bringen oder zu beschleunigen, nennt man Katalyse. Fast alle technisch ablaufenden Vorgänge zur Herstellung von Chemieprodukten und Kraftstoffen benötigen Katalysatoren. Jede Reaktion braucht ihren eigenen Katalysator. Somit gibt es ähnlich viele Katalysatoren wie Chemieprodukte.

Die Hydroformylierung ist solch eine chemische Reaktion, die ausschließlich mit Hilfe eines Katalysators abläuft und bei der aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff sowie Kohlenmonoxid und Wasserstoff der nächsthöhere Aldehyd entsteht. Dieser stellt ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese weiterer chemischer Produkte dar. Die Reaktion ist deshalb so bedeutend, da hierbei aus einfachen Ausgangsstoffen durch Kettenverlängerung kompliziertere Moleküle aufgebaut werden können.

Die Aktivität, die Selektivität und die Lebensdauer sind die wichtigsten Eigenschaften eines Katalysators für den technischen Einsatz. Aktivität ist die Fähigkeit, eine chemische Reaktion zu ermöglichen bzw. die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion zu beschleunigen, Selektivität die Fähigkeit, von einer Reihe verschiedener Reaktionsmöglichkeiten der Ausgangsstoffe nur Einzelne zu begünstigen.

Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Katalysatoren für die heterogen katalysierte Hydroformylierung von Propen zu finden. Es wurden sowohl makroporöse Träger mit einer großen spezifischen Oberfläche, als auch kristalline, mikroporöse Alumosilicate mit hochgeordneter Kristallstruktur für die Aktivkomponente Rhodium eingesetzt. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, die Eigenschaften der eingesetzten Katalysatoren für die untersuchte Reaktion bei den hier gewählten Bedingungen zu optimieren. Es wurde ein Idealfall angestrebt, bei dem der Katalysator genau das gewünschte Produkt ohne Nebenreaktionen in einer möglichst hohen Ausbeute, über einen möglichst langen Zeitraum, unter gleichbleibenden Bedingungen produziert.

Zudem wurden die Reaktionsparameter für die katalytische Umsetzung verändert und für eine hohe Ausbeute an Zielprodukten optimiert. Zu diesen Parametern zählten die Art und Weise der Aktivierung, die Reaktionstemperatur sowie die Strömungsverhältnisse. Die Reaktionen wurden durch gaschromatographische und massenspektroskopische Analysen verfolgt.

Um die Vorgänge, die bei dieser Oxo-Reaktion an der Katalysatoroberfläche ablaufen, zu untersuchen, wurden SSITKA-Messungen (*steady state isotopic transient kinetic analysis*) durchgeführt. Mit dieser modernen *In-situ*-Methode lassen sich direkt die Verweilzeit der aktiven Oberflächenspezies und deren Konzentration bestimmen [1]. Der feste Katalysator wurde dazu kontinuierlich vom Gemisch der Reaktanden durchströmt. Wenn ein stationärer Zustand erreicht war, wurde abrupt die Isotopenzusammensetzung eines Reaktanden verändert, wobei alle anderen Reaktionsparameter konstant gehalten wurden. Dabei änderten sich lediglich die Isotopenzusammensetzung der adsorbierten Spezies und aller Produkte. Des Weiteren wurden die hergestellten Katalysatoren mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation untersucht.

2 Literaturübersicht

2.1 Die Hydroformylierung

2.1.1 Allgemeines

Unter Hydroformylierung versteht man die Umsetzung von einem Alken mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu dem nächsthöheren Aldehyd. Diese auch als Oxo-Synthese bezeichnete Reaktion beruht auf einer katalytischen Olefin/Kohlenmonoxid-Kupplungsreaktion in Gegenwart von Wasserstoff, die somit zu einer Kettenverlängerung um ein Kohlenstoffatom führt. Aus dem eingesetzten Olefin entsteht dabei stets ein Gemisch von *n*- und *iso*-Aldehyden mit einem höheren Anteil an *n*-Aldehyd. Die Hydroformylierung stellt derzeit die mengenmäßig und wertmäßig bedeutendste homogen katalysierte Reaktion in der Technik dar. Die weltweiten Kapazitäten zur Herstellung primärer Hydroformylierungsprodukte betragen 1996 etwa 6,5 Mio. Tonnen. Zum Einsatz kommen ausschließlich Cobalt- oder Rhodium-Katalysatoren.

Das bedeutendste Einsatzolefin ist weiterhin Propen mit den wichtigsten Endprodukten Butanol, Isobutanol und 2-Ethylhexanol. Höhere Olefine liefern nach der Hydroformylierung und nachfolgender Hydrierung Fettalkohole. Ethen wird durch Hydroformylierung zu Propionaldehyd umgesetzt und anschließend oxidiert. Dies stellt einen bedeutenden Syntheseweg für die Herstellung von Propionsäure dar.

Die größte Menge der so hergestellten Aldehyde wird durch anschließende Hydrierung zu den Oxo-Alkoholen umgesetzt. Diese Hydrierung findet im Allgemeinen mit Nickel- oder Kupferkatalysatoren bei erhöhter Temperatur statt. Die Oxo-Alkohole der Kettenlänge C₄ bis C₆ dienen, direkt oder nach Veresterung mit Carbonsäuren, vor allem als Lösungsmittel für die Lack- und Kunststoffindustrie. Die

aus den C₈- bis C₁₃-Olefinen hergestellten Aldehyde werden bevorzugt mit Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden verestert und als Weichmacher für Kunststoffe eingesetzt. Auch die höheren Olefine ergeben nach der Hydroformylierung und Hydrierung wichtige Einsatzprodukte zur Herstellung von Tensiden und Textilhilfsmitteln.

Der mit einer Produktionskapazität von ca. 1,8 Millionen Tonnen pro Jahr mengenmäßig bedeutendste niedere Alkohol ist Butanol. Etwa fünfzig Prozent der erzeugten Butanole werden direkt oder nach Veresterung mit Carbonsäuren als Lösungsmittel für Fette, Öle, Wachse, Naturharze und Kunststoffe verwendet. Butylester wie Dibutylphthalat (DBP) dienen als Weichmacher für Polyvinylchlorid (PVC).

Ein weiteres wichtiges Produkt der Hydroformylierung von Propen ist 2-Ethylhexanol, das durch Aldolkondensation von Butyraldehyd zum 2-Ethylhexenal und anschließende Hydrierung hergestellt wird. 2-Ethylhexanol hat von allen höheren Alkoholen die größte wirtschaftliche Bedeutung. Es wird durch Umsetzungen mit Dicarbonsäuren wie Phthalsäure oder Adipinsäure zu ausgezeichneten, physiologisch unbedenklichen Weichmachern für die Kunststoffindustrie weiterverarbeitet. Durch Umsetzung mit Phthalsäure entsteht dabei Di-2-ethylhexylphthalat, meist als Dioctylphthalat (DOP) bezeichnet. Außerdem findet dieses Dioctylphthalat Verwendung als dielektrische Flüssigkeit in Kondensatoren, wobei es die bisher verwendeten polychlorierten Diphenyle ersetzt. Weitere Ester, hergestellt aus 2-Ethylhexanol mit aliphatischen Dicarbonsäuren, werden als Hydrauliköle oder als Komponenten für synthetische Schmiermittel eingesetzt. Dies stellt einen bedeutenden Wirtschaftszweig dar, da von diesen Stoffen weltweit über 2,8 Mio. Tonnen pro Jahr produziert und eingesetzt werden.

Die Hydroformylierung wurde 1938 von Otto Roelen bei der Ruhrchemie entdeckt, als er die Fischer-Tropsch-Synthese an einem Cobalt/Thorium-Katalysator bei erhöhtem Druck untersuchte [2]. Die Alkene innerhalb des Produktgemisches wurden abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt. Durch die Zugabe der Alkenfraktion in das Eduktgemisch erhöhte sich die Konzentration der Aldehyde im Produktgemisch drastisch. Später erkannte man, dass die Bildung der Aldehyde durch flüchtige Cobaltcarbonyle katalysiert wird, welche bei hohem Druck und erhöhter Temperatur aus metallischem Cobalt entstehen [3]. In der Folge wurde dabei Cobalt-

tetracarbonylwasserstoff $\text{HCo}(\text{CO})_4$ als die aktive Katalysatorvorstufe erkannt. Aber auch andere Übergangsmetallcarbonyle katalysieren die Hydroformylierungsreaktion. Lange Zeit wurden in der Technik bevorzugt Cobaltverbindungen wegen ihres vergleichsweise niedrigen Preises eingesetzt. Die Reaktion erfolgte hierbei bei hohen Drücken von 200 - 300 bar und Temperaturen von 140 - 180 °C. Einen technischen Durchbruch erzielte 1976 Union Carbide Chemicals Comp. durch den Einsatz von Rhodiumkatalysatoren wie $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Der Prozess arbeitet bei 90 - 125 °C und 10 - 25 bar und erreicht ein höheres *n/iso*-Verhältnis (bis zu 19 : 1) als bei den früher verwendeten Katalysatoren. Da der *n*-Aldehyd eine wesentlich größere technische Bedeutung im Vergleich zum *iso*-Aldehyd besitzt, sind heute alle technischen Verfahren darauf ausgerichtet, diesen Anteil weiter zu erhöhen.

Eine Verfahrensverbesserung wurde in neuerer Zeit durch die Zweiphasentechnik erzielt. Durch Modifizierung der Rhodiumliganden mit polaren Sulfonatgruppen an den Phenylringen erhält man einen wasserlöslichen Rhodium(I)-komplex, der sich in einem Zweiphasensystem (Wasser/organische Phase) leicht durch Phasentrennung von dem Reaktionsprodukt in der organischen Phase abtrennen lässt. Gleichzeitig werden bei der Reaktion an der Phasengrenzfläche eine höhere Aktivität und ein günstigeres *n/iso*-Verhältnis als bei der einphasigen homogenen Katalyse erhalten.

Die rhodiumkatalysierte Reaktion in flüssiger Phase hat aber nicht nur die genannten Vorteile wie die hohe Selektivität bei hohen Umsätzen. Sie besitzt auch Nachteile. Außer der Hydrierung des Einsatzolefins treten zum Teil weitere Nebenreaktionen auf, wie die Aldolkondensation, die Bildung von Ameisensäureestern durch Aldehydhydroformylierung und die Aldehyd/Alkohol-Umsetzung zu Acetalen. Diese unerwünschten Nebenprodukte erfordern eine aufwendige Aufarbeitung der Produkte. Durch Rhodiumverluste - selbst wenn diese sehr gering sind - und durch Korrosionsprobleme erhöhen sich die Prozesskosten erheblich. Es wird deshalb weiterhin intensiv geforscht mit dem Ziel, die Hydroformylierung auf eine heterogene Reaktionsführung umzustellen. Bislang scheiterten diese Versuche jedoch an der zu geringen Stabilität der Katalysatoren.

Ein besonderes Augenmerk bei der Entwicklung fester Katalysatoren für die Hydroformylierung lag dabei auf der Herstellung von immobilisierten aktiven Übergangsmetallkomplexen oder Clustern auf einem festen Träger. Dabei wurden organische Polymere ebenso verwendet wie anorganische Oxide, Aktivkohle oder

Zeolithe. Das Ziel war es, den aktiven Übergangsmetallkomplex auf dem Träger zu fixieren und somit die Vorteile der homogenen Katalyse mit denen der heterogenen Katalyse zu verknüpfen.

2.1.2 Die Hydroformylierung an rhodiumhaltigen Zeolithen

Es kann vorteilhaft sein, bei der heterogen katalysierten Hydroformylierung Zeolithe als Träger einzusetzen. Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilicate mit hochgeordneter Kristallstruktur [4]. Das dreidimensionale Netzwerk wird aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern gebildet, die durch verschiedene Verknüpfungen über die Sauerstoffatome Raumnetzstrukturen mit definierten Porensystemen bilden. Diese Porensysteme sind für jeden Zeolithtyp charakteristisch. Die negative Ladung des Zeolithgerüsts, welche durch den Einbau von Aluminiumatomen auf Tetraederplätze entsteht, wird durch Kationen, die auf bestimmten Plätzen in den Hohlräumen des Gerüsts lokalisiert sind, ausgeglichen. Im allgemeinen sind diese Kationen hochbeweglich und können durch andere Kationen ausgetauscht werden.

Die hohe thermische Stabilität der dreidimensionalen Gerüststruktur und der einfache Austausch der Metallkationen bieten Vorteile gegenüber organischen Polymeren oder Oxiden als Träger. Über einen Ionenaustausch kann die Aktivkomponente fein verteilt auf das Aluminiumsilicat aufgebracht werden. Dadurch entsteht eine viel größere katalytisch aktive Oberfläche als bei oxidischen Trägern. Durch die Porenstruktur, deren Öffnungen und Hohlräume im Bereich von Moleküldurchmessern liegen, müsste sie einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung in Bezug auf das *n/iso*-Verhältnis bei der Hydroformylierung haben.

Erste Untersuchungen zur Hydroformylierung wurden an Zeolith Na-Y durchgeführt, der durch einen konventionellen Ionenaustausch mit Rhodiumchlorid in Rh-Y als Precursor überführt wurde [5]. Die katalytische Umsetzung erfolgte bei Mantovani et al. noch in einem Satzreaktor, wobei 1-Hexen Lösungsmittel und Edukt darstellte. 1982/83 wurde dann von Arai und Tominaga [6] sowie von Takahashi et al.

[7, 8] über erste Umsetzungen in der Gasphase berichtet. In einer Strömungsapparatur wurde Rh-Y als Vorstufe des eigentlichen Katalysators eingesetzt. Dabei wurde in erster Linie die Art der Aktivierungen auf die katalytische Aktivität bei der Ethenhydroformylierung untersucht. Rh-Y mit einem Metallgehalt von 0,8 Gew.-% wurde sowohl in mit Helium verdünntem Kohlenmonoxid, Gemischen aus Kohlenmonoxid und Ethen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie reinem Wasserstoff jeweils bei 127 °C aktiviert. Bei der Aktivierung in Kohlenmonoxid und in Kohlenmonoxid/Ethen wurden die niedrigsten Umsätze erzielt. Eine Aktivierung in Kohlenmonoxid und Wasserstoff ergab identische Umsätze und Ausbeuten wie ein Katalysator, der überhaupt nicht aktiviert, sondern direkt für die Umsetzung eingesetzt wurde. Die besten Ergebnisse wurden in den Versuchen erzielt, bei denen eine Aktivierung in Wasserstoff durchgeführt wurde. Erfolgte die Aktivierung in dem Temperaturbereich von 70 bis 180 °C, so erhielt man immer nahezu gleiche Umsätze. Wurde aber bei mehr als 300 °C aktiviert, so reduzierte sich die Ausbeute von Propionaldehyd um mehrere Zehnerpotenzen.

Der Einfluss der Aktivierung auf die Aktivität des Katalysators wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen durch das Vorliegen von verschiedenen Rhodiumspezies erklärt. Auf einem frischen ionenausgetauschten Zeolith lag Rhodium als trivalentes Rh^{3+} vor [6, 9, 10]. Von Wasserstoff wurde das Rhodium in metallisches Rh^0 , von Olefinen zu monovalentem Rh^+ reduziert [11, 12]. Durch Kohlenmonoxid entstanden monovalente Rhodiumcarbonylspezies [13].

Der Einfluss der Zusammensetzung des Eduktgemisches auf die Kinetik der Hydroformylierung von Ethen an Rh-Y wurde von Takahashi et al. [14] untersucht. Bei Erhöhung des Partialdrucks von Ethen erhöhte sich die Bildungsgeschwindigkeit der Aldehyde linear. Wurde der Wasserstoffpartialdruck erhöht, so beobachtete man einen ähnlichen Anstieg der Bildungsgeschwindigkeit, diesmal allerdings mit einer zur Quadratwurzel des Wasserstoffpartialdruckes proportionalen Abhängigkeit. Wurde das Experiment mit unterschiedlichen Partialdrücken von Kohlenmonoxid durchgeführt, zeigte sich eine entgegengesetzte Abhängigkeit: Mit steigendem Kohlenmonoxidanteil nahm die Geschwindigkeit der Propionaldehydbildung hyperbelförmig ab. Außerdem war kein Isotopeneffekt beim Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium zu beobachten. Aus diesen Daten wurden Rückschlüsse auf den möglichen Reaktionsmechanismus gezogen.

Die Reaktion erfolgt über die Bildung eines Propionylzwischenproduktes, welches durch die Reaktion eines Ethylradikals mit gebundenem Kohlenmonoxid entsteht. Dieses Reaktionsschema für die Hydroformylierung von Ethen wird in Bild 2.1 dargestellt. Zuerst müssen alle Reaktanden adsorbiert werden. Wasserstoff wird atomar gebunden. Der erste Teilschritt der unten gezeigten Reaktion ist die partielle Hydrierung des adsorbierten Ethens zum Ethylradikal. Dieses bildet mit einem Molekül Kohlenmonoxid ein Propionylzwischenprodukt. Durch eine erneute Hydrierung wird dieses zum Aldehyd umgesetzt, der anschließend von der Oberfläche desorbiert. Die Bildung des Propionylzwischenproduktes ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

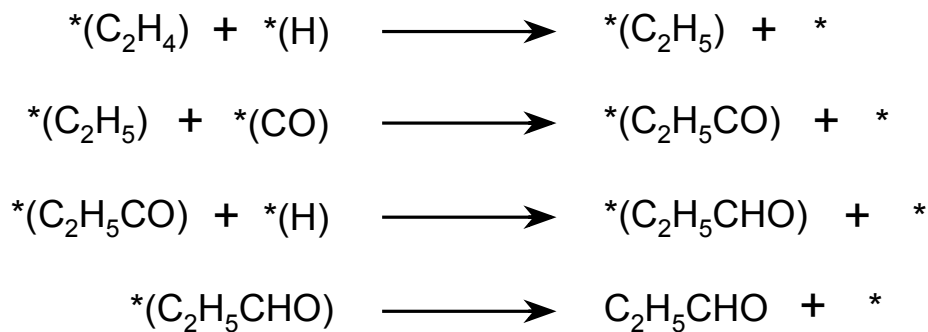


Bild 2.1: Aufgestelltes Reaktionsschema [14]. * stellt ein aktives Zentrum dar und *() bedeutet, dass an diesem ein Molekül oder Atom adsorbiert wurde.

Der Aldehyd ist allerdings nicht das einzige Produkt, das sich an Zeolith Rh-Y bilden kann. Schon bei Temperaturen von 120 °C entsteht 2-Methyl-2-pentenal [15] als Produkt der Aldolkondensation von Propionaldehyd. Diese Reaktion wird allein durch den zeolithischen Träger katalysiert. Mittels des ebenfalls vorhandenen metallischen Rhodiums entsteht aus 2-Methyl-2-pentenal durch eine Decarbonylierung zudem noch Penten.

Erste vergleichende Versuche zur Hydroformylierung von Ethen und Propen an einem Rh-Y-Zeolith unter Normaldruck wurden ebenfalls von Takahashi und Kobayashi durchgeführt [16]. Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallgehalten wurden durch Imprägnierung hergestellt. Die Reaktion erfolgte bei 127 °C zum einen ohne Aktivierung und im Vergleich dazu, nachdem die Proben fünf Stunden einem Wasserstoff/Helium-Gemisch ausgesetzt wurden. Unabhängig von der Vorbehandlung war die Ausbeute an Propionaldehyd bei der Hydroformylierung von Ethen nahezu gleich. Die Ausbeute nahm in Abhängigkeit vom Metallgehalt stetig zu. Bei der Hydroformylierung von Propen erreichten die Katalysatoren ungefähr 2/3 der Aktivität wie bei der Ethenumsetzung. Ließ man die Aktivierung in Wasserstoff weg, zeigte ein imprägniertes Silicagel praktisch keine Aktivität. Nachdem die Probe aktiviert wurde, war die Bildungsrate der Aldehyde um den Faktor zwei höher als bei dem Zeolith Rh-Y mit vergleichbarem Metallgehalt. Die unterschiedliche Verteilung der Metallatome durch die verschiedenen Träger bewirkte einen deutlichen Reaktivitätsunterschied. Die Autoren begründen diesen Unterschied durch die Lage der aktiven Zentren innerhalb des Zeoliths, welche nur für die Ethenhydroformylierung zugänglich sind, und den aktiven Zentren auf dessen äußerer Oberfläche, an denen auch die Propenumsetzung stattfinden kann.

Davis et al. und Rode et al. untersuchten die Gasphasenhydroformylierung von Propen an Zeolith X und Zeolith Y [17, 18]. Die Autoren stellten fest, dass die Aktivität der Hydroformylierung von Propen unter Atmosphärendruck an Rh/Na-X und Rh/Na-Y von der Art des Ionenaustausches abhängig ist. Diese Katalysatoren zeigten eine deutliche Aktivität für die Hydrierung und die Hydroformylierung. Einen typischen Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Laufzeit zeigt Bild 2.2.

Untersuchungen, in welchem Zustand das Rhodium auf den Zeolithen X und Y vorliegt, wurden von Rode et al. mittels Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) durchgeführt [19]. Es konnte gezeigt werden, dass die Art der Aktivierung die Rhodiumspezies auf dem Zeolith stark verändert. Wurde der ionenausgetauschte Zeolith bei 150 °C im Stickstoffstrom getrocknet und dann mit Kohlenmonoxid behandelt, so bildeten sich zwei unterscheidbare Dicarbonylspezies auf dem Zeolith. Wie bereits von Lefebvre und Ben Taarit [20] und auch Shannon et al. [21] postuliert wurde, lag dieses $\text{Rh}^1(\text{CO})_2\text{-Na-Y}$ sowohl als $\text{Rh}^1(\text{CO})_2(\text{O}_Z)_2$ - charakterisiert durch zwei Banden bei 2101 cm^{-1} und 2022 cm^{-1} - als auch als

$\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{O}_Z)(\text{H}_2\text{O})$ - mit Banden bei 2116 cm^{-1} und 2048 cm^{-1} - vor. O_Z stellt dabei ein Gerüstsauerstoffatom dar. Das H_2O -Molekül ersetzt eines von diesen Sauerstoffatomen als Ligand. Wurde der Zeolith Na-Y nicht getrocknet und sofort mit Kohlenmonoxid in Kontakt gebracht, so bildeten sich $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ -Cluster auf dem Zeolith, vermutlich durch reduktive Carbonylierung der Rhodium(I)-Spezies in Gegenwart von Wasser und Kohlenmonoxid. Das Infrarotspektrum besteht aus vier Banden und stimmt gut mit den von Mantovani et al. [5] und Gelin et al. [22] veröffentlichten Spektren überein.

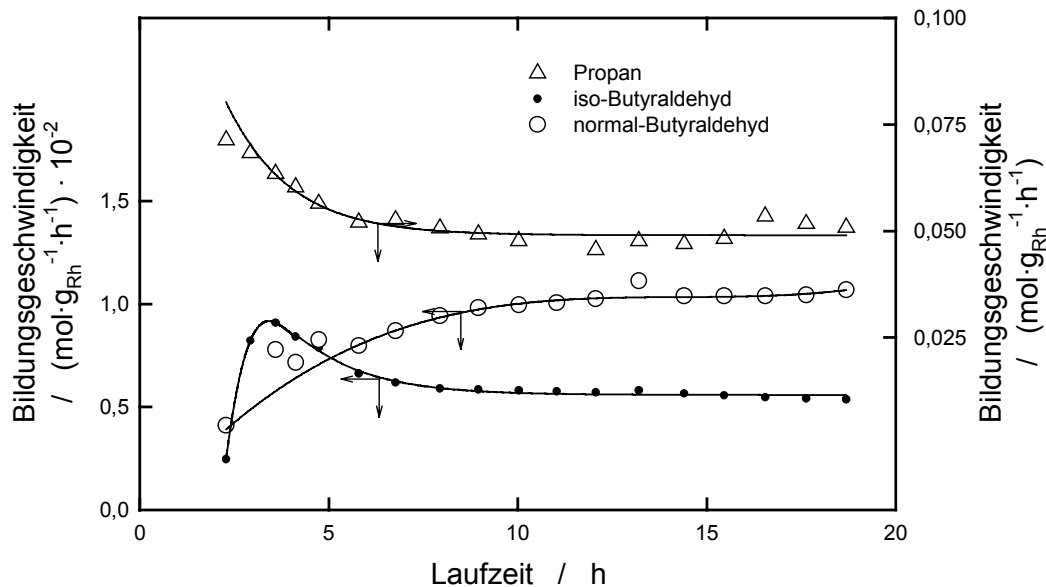


Bild 2.2: Bildungsgeschwindigkeit der Produkte bei der Hydroformylierung von Propen an Rh/Na-X. Reaktionsbedingungen: $T_R = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$ (wiedergegeben nach Literaturstellen [17, 18]).

Im stationären Zustand der Hydroformylierung waren die Regioselektivität und die Aktivierungsenergie für die Zeolithe Rh/Na-X und Rh/Na-Y nahezu gleich. Die Autoren schlossen daraus, dass die katalytisch aktive Spezies auf beiden Trägern dieselbe ist. Obwohl keine Rhodium-Wasserstoffbindung im Infrarotspektrum beobachtet werden konnte, nahmen die Autoren an, dass das aktive Zentrum eine Carbonylhydrid-Gruppe enthält und nur ein kleiner Prozentsatz der Rhodiumatome

an der Reaktion beteiligt war. Sowohl Rh/Na-X als auch Rh/Na-Y sind bifunktionelle Katalysatoren, an denen sich auch C₇-Ketone wie 2-Methylhexan-3-on und Heptan-4-on bilden [23]. Sie entstehen bei Atmosphärendruck aus Propen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff schon in einem Bereich sehr milder Temperaturen von 120 bis 150 °C.

Nachdem bekannt war, dass sich auf Rh-Y zwei sehr unterschiedliche Rhodiumspezies, Rh₆(CO)₁₆ und Rh^I(CO)₂, nachweisen lassen, wurde untersucht, welche der beiden denn nun die Hydroformylierung katalysiert. Takahashi et al. [24] setzten Rh₆(CO)₁₆/Y einer Mischung von Ethen und Wasserstoff aus. Sie beobachteten aber weder eine Änderung bei den IR-Banden, die auf eine Reaktion des Clusters hinweisen würden, noch stellten sie eine Bildung von Propionaldehyd fest. Im Falle von Rh^I(CO)₂/Y wurden ebenfalls keine Änderungen in den Banden festgestellt, und es entstand nur eine kleine Menge Propionaldehyd. Allerdings änderte sich die Farbe des hellgelben Zeoliths Rh^I(CO)₂/Y nach grau. Die Ausbeute an Aldehyd konnte merklich gesteigert werden, wenn der frisch hergestellte Zeolith Rh-Y zuerst mit Wasserstoff reduziert wurde, wobei sich metallisches Rhodium auf dem Zeolith bildete. Somit waren weder der Cluster noch die monovalente Dicarbonspezies die aktive Spezies während der Oxo-Reaktion. Die Ergebnisse zeigten die wesentliche Rolle der metallischen Rhodiumpartikel bei der Olefinhydroformylierung.

Aus der homogenen Katalyse ist bekannt, dass Rhodiumphosphinkomplexe eine höhere Selektivität zu den linearen Aldehyden aufweisen als zu den verzweigten. Deswegen wurden Phosphinkomplexe auf unterschiedlichen Wegen *in-situ* auf Zeolith Na-Y aufgebracht. Die entstandenen Katalysatoren waren in der Hydroformylierung von Propen aktiv [25]. Die Katalysatoren mit Dimethylphenylphosphin als Aktivkomponente waren aber nicht stabil, dennoch zeigten sie zu Beginn eine erhöhte Ausbeute an linearen Produkten zusammen mit einer gesteigerten Bildung von Alkoholen und C₇-Ketonen.

Die Hydroformylierung von 1-Hexen, 2-Hexen und Cyclohexen bei niedrigen Temperaturen und unter Atmosphärendruck wurde ebenfalls untersucht [26, 27]. Es wurden sowohl lösliche Rhodiumspezies als auch Rhodiumverbindungen, welche auf einen Zeolith aufgebracht wurden, geprüft. Die Umsetzungen erfolgten unter Druck in einem Satzreaktor, und nach genügend langer Zeit wurde jeweils ein vollständiger Umsatz erreicht.

Eine weitere Methode, das Rhodium in den Zeolith einzubringen, wurde von Rossin und Davis [28] aufgezeigt. Um Zeolith A mit intrakristallinem Rhodium herzustellen, wurde das Rhodiumsalz dem Synthesegel zugegeben. Die katalytische Aktivität wurde sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase an der Hydroformylierung von 1-Hexen untersucht und mit der Aktivität eines ionenaustauschten rhodiumhaltigen Zeoliths A verglichen [29]. Die Katalysatoren zeigten eine vergleichbare Aktivität bei der Gasphasenreaktion bei 150 °C und 2 bar. Aber beide zeigten auch einen deutlichen Rhodiumverlust, nachdem sie dem Reaktionsgemisch ausgesetzt waren.

2.1.3 Die Hydroformylierung an rhodiumhaltigem Siliciumdioxid

Siliciumdioxid wird häufig als Träger für Katalysatoren verwendet, da es (wie Aluminiumoxid) eine große spezifische Oberfläche besitzt. In der Literatur gibt es mehrere Beispiele für Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis dieser Oxide. Da Siliciumdioxid keine austauschbaren Kationen besitzt, wird zur Herstellung der Hydroformylierungskatalysatoren meist ein Rhodiumkomplex, wie er in der homogenen Katalyse eingesetzt wird, an der Oberfläche adsorbiert.

Bei der Hydroformylierung von Propen verwendeten Hjortkjaer et al. [30, 31] einen Rhodiumhydridkatalysator vom Wilkinson-Typ auf Kieselgel mit einem großen Überschuss an Triphenylphosphin. Eine Zunahme der Selektivität mit der Phosphinkonzentration und eine Abnahme mit steigendem Kohlenmonoxidpartialdruck wurden beobachtet. Die Regioselektivität zum *n*-Butanal blieb unverändert.

Vorwiegend wird jedoch Rhodium als Rhodium(III)-chlorid oder als Pentaamminchlororhodium(III)-chlorid ($[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$) auf das Siliciumdioxid aufgebracht. Die katalytische Aktivität und Selektivität lassen sich durch Zugabe von Additiven oder Promotoren verändern. Die Rolle der Promotoren wurde intensiv an den zwei verwendeten Reaktionen, der Kohlenmonoxidhydrierung und der Hydroformylierung, studiert. Zwei Typen von Rhodiumpromotoren wurden erkannt:

- Mangan-, Titan-, Zirkonium- und Nioboxide bilden unvollständige Schichten über dem Metall und verstärken die Kohlenmonoxid dissoziation durch eine direkte Wechselwirkung mit dem Sauerstoff des adsorbierten Kohlenmonoxids.
- Eisen, Zink und Magnesium fördern die Bildung der Oxo-Produkte, verhindern die Kohlenmonoxid dissoziation und beschleunigen die Insertion von adsorbiertem Kohlenmonoxid bei der Hydroformylierung.

Der Effekt verschiedener Promotoren auf rhodiumhaltigem Siliciumdioxid bei der Hydroformylierung wurde von Ichikawa et al. erforscht [32]. Ein Rhodium/Zink-Katalysator mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen der beiden Metalle wurde durch Co-Imprägnierung der Chloride hergestellt. Nach einer Reduktion in Wasserstoff bei 400 °C, anschließenden Oxidation und neuerlicher Reduktion bei derselben Temperatur wurde der Katalysator in der Ethenhydroformylierung bei Atmosphärendruck eingesetzt. Die Reaktion erfolgte in einem Strömungsreaktor bei Temperaturen von 150 - 200 °C. Die Zugabe von Zink zu dem imprägnierten Rh/SiO₂ führte zu einem deutlichen Anstieg der Hydroformylierungsaktivität gegenüber dem unbehandelten Rh/SiO₂. Ferner wurde bei steigendem Stoffmengenverhältnis von Rhodium zu Zink die Selektivität zu den Hydroformylierungsprodukten verbessert. Das Ergebnis ist in Bild 2.3 dargestellt.

Die Beschaffenheit der an der Oberfläche gebundenen Kohlenmonoxidmoleküle wurde mittels FT-IR-Spektroskopie von Ichikawa et al. [32] untersucht. Es wurden zwei starke Banden bei 2065 cm⁻¹ und 1918 cm⁻¹ für Kohlenmonoxid auf Rh/SiO₂ beobachtet, die linear und verbrückt gebundenen Kohlenmonoxidmolekülen zugeordnet wurden. Mit steigendem Zinkanteil verkleinerte sich der Anteil der verbrückten Kohlenmonoxidmoleküle deutlich, das Signal bei höheren Wellenzahlen wurde breiter und spaltete sich in ein Dublett auf. Die Autoren interpretierten diese Daten damit, dass die Zinkionen die Adsorption der Kohlenmonoxidmoleküle an ausgewählten Zentren der Rhodiumoberfläche unterdrücken und somit die Moleküle ver-

mehrt in linearer Position gebunden werden. In diesem Zustand ist aber eine Dissoziation der Kohlenmonoxidmoleküle nicht möglich. Des weiteren vermuteten die Autoren, dass das Zink die Insertion der Kohlenmonoxidmoleküle beschleunigt, da die Selektivität zu den Oxo-Produkten mit zunehmendem Zinkgehalt ansteigt.

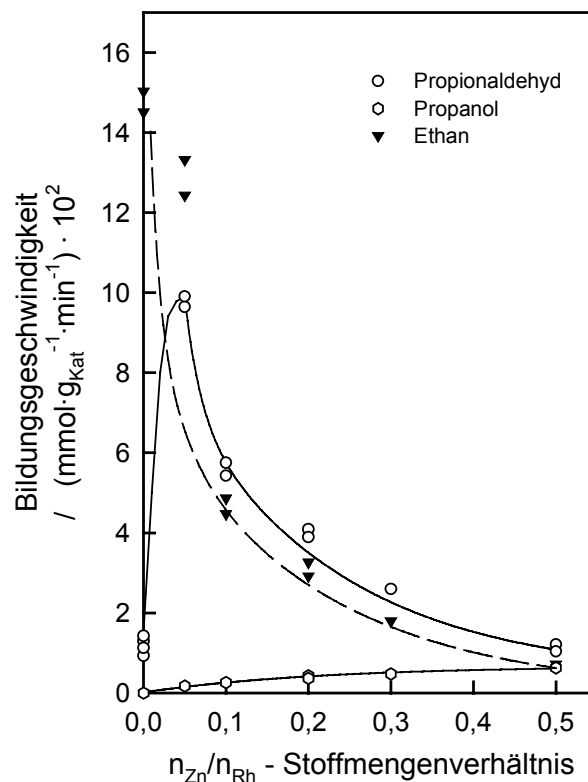


Bild 2.3: Bildungsgeschwindigkeiten bei der Hydroformylierung von Ethen an Rh-Zn/SiO₂ in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Rh}}$. Katalysator: 4,0 Gew.-% Rh, $m = 0,4 - 0,5$ g, Reaktionsbedingungen: $T_{\text{R}} = 180$ °C, $p = 1,013$ bar, $\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_4} : \dot{n}_{\text{CO}} : \dot{n}_{\text{H}_2} = 10 : 10 : 10$ cm³/min, $\text{SV} = 1200$ h⁻¹ (wiedergegeben nach Literaturstelle [32]).

Die Auswirkung der Promotoren Mangan, Eisen und Zink auf Rh/SiO₂ auf die Ethenhydroformylierung wurde von Sachtler und Ichikawa erforscht [33]. Die Ergebnisse der FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen, der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) und der katalytischen Umsetzungen deuteten sie folgendermaßen:

Durch die starke Wechselwirkung der Manganionen mit den Sauerstoffatomen wurde die Dissoziation der Kohlenmonoxidmoleküle erleichtert. Andererseits blockierten Eisen- und Zinkionen anscheinend aktive Zentren des Rhodiums, wodurch die Spaltung von Kohlenmonoxid und Wasserstoffmolekülen verhindert wurde. Diese Vorgänge auf der Rhodiumoberfläche wurden von der Größe der Rhodiumaggregate beeinflusst. Es wurde angenommen, dass die Olefinhydroformylierung, im Gegensatz zur Hydrierung, sehr kleine Rhodiumcluster erfordert. Die Bedeutung der Größe und exponierten Lage der Rhodiumcluster wurde bereits von Takahashi et al. angesprochen [7] und wird auch in weiteren Literaturstellen bestätigt [34 - 36].

Ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Metalldispersion und katalytischen Aktivität und Selektivität wurde von Arakawa et al. [35] gefunden. Sie erforschten die Gasphasenhydroformylierung an Rhodium auf Silica unter erhöhtem Druck. Je kleiner die Rhodiumpartikel waren, desto höher waren die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit und die Selektivität zu den Hydroformylierungsprodukten. Die Ergebnisse wurden so gedeutet, dass die Reaktion an Ecken und Kanten der Rhodiumcluster erfolgt.

Die Auswirkungen einer Zugabe von Natriumkationen zu Rhodium, Palladium, Platin und Nickel auf Silica wurde für die Gasphasen-Hydroformylierung von Propen von Naito und Tanimoto [37] experimentell untersucht. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde an den Rhodium- und Platinkatalysatoren mit Hilfe von Isotopen-Tracermethoden (Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium), Infrarotspektroskopie und kinetischen Analysen erforscht [38]. Dabei stellte sich heraus, dass bei den Metallen Rhodium und Platin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydroformylierung unterschiedlich ist. Im Falle des rhodiumhaltigen Katalysators ist die Hydrierung der oberflächengebundenen Acylspezies der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Bei dem Platinkatalysator ist dagegen die Kohlenmonoxid-einschubreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Durch Zugabe von Natriumkationen erhöht sich die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit (*turnover frequency*: TOF), und es verringert sich die Aktivierungsenergie bei der Hydroformylierung, gleichgültig ob Rhodium oder Palladium als Metallkomponente eingesetzt wird. Da aber der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei beiden unterschiedlich ist, müssen auch die Natriumionen einen unterschiedlichen Einfluss auf die Reaktion in den beiden Fällen nehmen.

Mittels *In-situ*-Infrarotspektroskopie wurde von Chuang et al. [39 - 42] und von Izumi et al. [43 - 45] die Ethen- und Propenhydroformylierung an Neben- gruppenelementen auf Siliciumdioxid untersucht. Diese Studien ergaben detailliertere Informationen über die Natur der aktiven Zwischenprodukte und die vermutlichen Reaktionsmechanismen. Während der Ethenhydroformylierung konnten mit dieser Untersuchungsmethode adsorbierte Acylspezies auf Rh/SiO₂ beobachtet werden [39]. Die dazugehörige Bande ist einem metallisch gebundenen C₂H₅(CO)-Rh zuzu- schreiben. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Insertion eines Kohlenmonoxid- moleküls in diese Acylverbindung an einem Rhodiumatom auf dem Siliciumdioxid stattfindet.

Die Reaktion von adsorbiertem Kohlenmonoxid mit Ethen und Wasserstoff wurde unter Reaktionsbedingungen untersucht. Der Katalysator wurde dazu entweder bei 240 °C reduziert oder oxidiert oder mit Schwefelwasserstoff behandelt [40]. Bei der anschließenden Umsetzung konnten eine Kohlenmonoxideinschubreaktion und die Bildung von Propionaldehyd beobachtet werden. Adsorbiertes Kohlenmonoxid wurde linear an metallischem Rh⁰ auf dem reduzierten Rh/SiO₂ und an Rh⁺ auf dem oxidierten Rh/SiO₂ gebunden. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl die metallischen Rhodiumatome als auch die einwertigen Rhodiumionen aktiv für eine Kohlen- monoxideinschubreaktion waren. Zudem konnte man auf dem oxidierten Rh/SiO₂ ein Carbonylhydrid, charakterisiert durch eine Bande bei 2033 cm⁻¹, unter den vorhandenen Hydroformylierungsbedingungen nachweisen.

Nach einer oxidativen Aktivierung waren erheblich mehr Rh⁺-Zentren vorhan- den als auf einem reduzierten Katalysator. Dadurch zeigten sich eine deutlich höhere Aktivität und Selektivität zur Propionaldehydbildung. Selbst der mit Schwefelwasser- stoff behandelte Katalysator, der hauptsächlich einzelne Rhodiumzentren enthielt, zeigte eine höhere Aktivität und Selektivität zu Propionaldehyd als ein in Wasserstoff aktivierter Katalysator. Durch die Reduktion ergab sich eine geringe Selektivität zur Ethenhydroformylierung aufgrund der sehr starken Hydrierung an den Rhodium- kristallen auf dieser Probe. Diese Ergebnisse wurden in einer darauf folgenden IR-Untersuchung der Propenhydroformylierung an Rhodium auf Siliciumdioxid bekräftigt [46]. Durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff verringerte sich die Kohlenmonoxidadsorption, und die Bildung von verbrücktem Kohlenmonoxid auf dem Rhodium wurde verhindert. Die katalytischen Experimente ergaben, dass der so

behandelte Katalysator eine höhere Selektivität zur Kohlenmonoxidinsertion, eine geringere Hydrieraktivität und eine geringere Selektivität zu *n/iso*-Butyraldehyd aufwies als ein vergleichbarer unbehandelter Rh/SiO₂-Katalysator. Die Autoren schlugen vor, dass hervorstechende Rhodiumatome und -ionen an Ecken und Kanten der Cluster die katalytisch aktiven Zentren darstellen. Die Erhöhung der *iso*-Butyraldehydausbeute ergab sich ihrer Meinung nach aus der größeren räumlichen Umgebung der Rhodiumionen auf S-Rh/SiO₂, die es den *n*-Propylgruppen ermöglichte zu isomerisieren, bevor der Kohlenmonoxideinschub stattfand.

Selen hat eine ähnliche Elektronegativität wie Schwefel. Durch Beifügen steigender Mengen von Selen zu Rh/SiO₂ nahm die Wasserstoffadsorption ab. Die Hydroformylierung wurde dagegen kaum beeinflusst. Dies führte zu einer Erhöhung der Selektivität zu den Oxo-Produkten, wie durch Studien an Rh-Se/SiO₂ und Rh-Se/ZrO₂ gefunden wurde [43 - 45].

Auch die Auswirkungen von Silber als Promotor bei der Kohlenmonoxidhydrierung und Ethenhydroformylierung wurden untersucht [41]. Dabei bildeten Silber und Rhodium nach der Aktivierung gesonderte Kristalle auf dem Träger, wie durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) gezeigt werden konnte. Auf Ag-Rh/SiO₂ wurden wiederum viel mehr lineare als verbrückte Kohlenmonoxidmoleküle gebunden. Vermutlich blockierten Silberatome auf der Rhodiumoberfläche die Bildung dieser verbrückten Spezies. Die verstärkte Aktivität zur Bildung der Oxo-Produkte wurde dem hohen Verhältnis von linear zu verbrückt gebundenen Kohlenmonoxidmolekülen und der möglichen Anwesenheit von isolierten Rhodium(I)-kationen unter Reaktionsbedingungen zugeschrieben.

Die Wechselwirkung von Ethen und Wasserstoff mit adsorbiertem Kohlenmonoxid auf RhCl₃/SiO₂ und Rh(NO₃)₃/SiO₂ wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Zugleich wurde die Aktivität dieser Katalysatoren in der Hydroformylierung von Propen [42] erforscht. Die Chemisorption der Kohlenmonoxidmoleküle auf RhCl₃/SiO₂ und Rh(NO₃)₃/SiO₂ bei 25 °C führte zur Bildung von linear gebundenem Kohlenmonoxid an Rh⁺ und Rh³⁺ sowie von sogenannten geminalen Kohlenmonoxidmolekülen (Dicarbonylen). Die dominierende Carbonylspezies auf RhCl₃/SiO₂ unter Hydroformylierungsbedingungen war das geminale Dicarbonyl. Dies deutete darauf hin, dass die Mehrzahl der Rhodiumatome als Rh(I) vorlag. Demgegenüber fand man auf Rh(NO₃)₃/SiO₂ sowohl diese Spezies als auch Kohlen-

monoxidmoleküle, die linear koordiniert an metallisches Rhodium gebunden waren. Dass Chlorid stabilisierend auf die oberflächengebundenen Carbonylspezies für die Hydroformylierung wirkt, wurde auch in weiteren Fällen angenommen [23, 47, 48].

Der Zusammenhang von linear, verbrückt und geminal gebundenen Kohlenmonoxidmolekülen in Abhängigkeit vom Metallgehalt auf Rh/SiO₂ und somit auch von der Dispersion des Metalls auf dem Träger wurde von Rasband und Hecker [49] gezeigt. Das Verhältnis von verbrückten zu linear gebundenen Kohlenmonoxidmolekülen stieg an, wenn die Rhodiumdispersion fiel. Geminal gebundene Kohlenmonoxidmoleküle waren nur zu sehr kleinen Teilen nachweisbar.

2.1.4 Rhodiumcarbonylcluster auf Siliciumdioxid

Schon Mitte der 60er Jahre wurden von Burwell und Peri [50] Metallcarbonylcluster als Ausgangssubstanzen verwendet, um sehr fein verteilte Metallpartikel auf einer großen Oxidoberfläche zu synthetisieren. Durch Wechselwirkungen mit dem Träger und anschließende thermische Behandlung der Liganden, die zu einer teilweisen oder vollständigen Dissoziation führt, können molekulare Verbindungen verankert werden, oder es entstehen nanokristalline Metallpartikel [51 - 55]. Der Unterschied zwischen der Katalyse an sehr kleinen Metallpartikeln und derjenigen an molekularen Clustern ist schwer zu unterscheiden und wird auch in der Literatur meist gemeinsam betrachtet.

Einen sehr umfassenden und fortlaufenden Beitrag zu diesen Untersuchungen steuerte die Arbeitsgruppe um Ichikawa bei [56]. Seit Ende der siebziger Jahre erforschten sie aufgebrauchte Carbonylcluster und die Möglichkeit, diese als Katalysatoren bei der Hydroformylierung einzusetzen. Bimetallische Carbonylcluster wurden verwendet, um bimetallische Katalysatoren herzustellen, bei denen die beiden Metalle in direktem Kontakt verbleiben. Verschiedene Metallcarbonylcluster, wie Rh₄(CO)₁₂, Rh₆(CO)₁₆, Rh₂Co₂(CO)₁₂, RhCo₃(CO)₁₂ und Co₄(CO)₁₂, wurden aus einer Hexan- oder Tetrahydrofuranlösung auf Zinkoxid aufgebracht. Die beiden

monometallischen Materialien, ausgehend von den beiden Clustern $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, katalysierten die Gasphasenhydroformylierung von Ethen und Propen. Die unter den Hydroformylierungsbedingungen gefundenen IR-Banden entsprachen denen der Anionen $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ und $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ in Lösung. Aufgrund dieser Ergebnisse schlug Ichikawa vor [56], dass die dispergierten Rhodiumkristalle durch teilweise Decarbonylierung Rhodiumspezies bilden, die katalytisch aktiv für die Hydroformylierung sind. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und Regioselektivitäten für die Olefinhydroformylierung waren abhängig von der Struktur der eingesetzten Carbonylcluster. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die eingesetzten bimetallicen Materialien nahmen mit zunehmendem Cobaltgehalt ab.

Später wurden diese Studien auf weitere neutrale und anionische Rhodiumcluster sowie zusätzliche basische Oxide, wie MgO , La_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 , als Träger ausgedehnt [57]. Die Oxide konnten alle als Träger verwendet werden, wohingegen man mit Silica und Alumina nur schlechte Hydroformylierungskatalysatoren erhielt. Durch XPS-Messungen stellte sich heraus, dass die Oxidationszahl der aktiven Rhodiumspezies zwischen $\text{Rh}(0)$ und $\text{Rh}(I)$ lag [58]. Der elektronische Zustand des inaktiven Rhodiums auf Rh/SiO_2 war identisch mit metallischem Rhodium. Die Autoren werteten dies als einen Beweis dafür, dass eine Oxidationszahl nahe eins erforderlich ist, um selektiv die Olefinhydroformylierung unter Atmosphärendruck zu katalysieren. Dies wird noch von mehreren Autoren angenommen [32, 39, 40, 59, 60] und ist in Einklang mit den Theorien, wie sie für den homogenen Reaktionsmechanismus postuliert werden.

Bimetalliche Proben mit gemischten Rhodium/Cobalt-Clustern wurden ebenfalls untersucht [61]. Die höchste Aktivität wurde bei reinem Rhodium gefunden. Die Katalysatoren, die Cobalt enthielten, waren weniger aktiv, aber sie zeigten eine höhere Selektivität zu linearen Aldehyden. Auf der anderen Seite konnte festgestellt werden, dass, wenn man die Aktivität auf den Rhodiumgehalt bezog, die Werte für alle Proben vergleichbar waren. Der Autor erwog, dass die Rhodium/Cobalt-Cluster auf Zinkoxid auch während der Reaktion an der Oberfläche eine analoge Zusammensetzung aufweisen wie die Ausgangssubstanzen und hoch dispergiert vorliegen. Die gefundene hohe Selektivität zu den linearen Produkten hatte seiner Meinung nach ihre Ursache in der elektronenschiebenden Wirkung des Cobalts auf das Rhodiumatom.

Auch eine Aktivierung in Wasserstoff bei unterschiedlichen Temperaturen (200 - 400 °C) wurde an Rh-Co- und Rh-Fe-Katalysatoren untersucht [61]. Dabei fand man eine höhere Aktivität für den Rh-Fe-Cluster bei der Hydroformylierung von Ethen und Propen unter Atmosphärendruck als bei dem konventionell aus den Metallsalzen hergestellten Katalysator. Beide Promotoren, Cobalt in Rh-Co und Eisen in Rh-Fe, beeinflussten die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Umsetzung und verbesserten die Selektivität zu Gunsten der linearen Aldehyde. Die Proben wurden mit *In-situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS), Mössbauer-Spektroskopie und hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) untersucht. Es bildeten sich demnach gerichtete Rh-Co-, bzw. Rh-Fe-Bindungen aus. Ferner wurde eine Bindung zum Sauerstoff des Trägers vorgeschlagen. Das Eisen in den gemischten Rh-Fe-Clustern auf Silica und Alumina lag selbst nach einer Wasserstoffbehandlung bei 400 °C im oxidierten Zustand vor. Es ließen sich sowohl Rh-Co-O- als auch Rh-Fe-O-Bindungen nachweisen. Demnach dienten die beiden Metalle dazu, die Aggregatbildung der Rhodiumatome während der Reaktion zu verhindern und als Elektronendonatoren die Acylzwischenprodukte zu stabilisieren.

Andererseits offenbarten die EXAFS-Daten, dass die herkömmlich aus Metallsalzen hergestellten Rh-Co-Katalysatoren eine uneinheitliche Metallzusammensetzung besitzen. Auch für das reduzierte System Rh-Fe/SiO₂ wurde solch eine asymmetrische Verteilung der Atome postuliert. Die Rhodiummetallpartikel waren demnach von einzelnen Eisenatomen bedeckt, und die Verbindung von metallischem Rhodium zur Oberfläche des Siliciumdioxids wurde durch Fe³⁺-Ionen gebildet [62].

Diese Studien wurden mit gemischten Rh-Fe-Carbonylen auf Siliciumdioxid fortgesetzt, wobei verschiedene organische Liganden eingesetzt wurden. Die imprägnierten Katalysatoren wurden erst oxidiert und danach mit Wasserstoff reduziert. Die Hydroformylierung von Ethen und Propen in einem Strömungsreaktor diente als Testreaktion [63]. Die Aktivität für die Hydroformylierung beider Olefine war drastisch erhöht im Vergleich zu der aus Rh₄(CO)₁₂ hergestellten Probe. Die Selektivität zu den linearen Isomeren wurde vom Eisengehalt in den Eduktkomplexen nicht beeinflusst. Ähnlich wie zuvor beschrieben lagen auch hier gesonderte Gruppen an Rhodium- und Eisenatomen auf dem imprägnierten Siliciumdioxid vor.

Psaro und Ugo setzten die Erforschung der Synthese der Metallcluster, deren Charakterisierung und die Erprobung ihrer katalytischen Anwendungen in den letzten zwei Jahrzehnten fort [64]. Die heterogen katalysierte Ethenhydroformylierung in der Gasphase wurde an einem Kaliumsalz des $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ -Clusters auf Siliciumdioxid als Träger untersucht [65, 66]. Die Verwendung eines anionischen Clusters mit einem Alkalimetallkation wurde als eine elegante Vorgehensweise genutzt, um Promotoreffekte zu erkennen. Die Reaktivität des anionischen Clusters wurde mit der von gleichartig aufgebracht Clustern, hergestellt aus dem einatomigen Carbonyl $\text{Rh}(\text{CO})\text{Acac}$ ($\text{Acac} = \text{Acetylaceton}$), $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und Rhodiumchlorid, verglichen. Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzungen ergaben, dass weder die isolierten $\text{Rh}(\text{I})$ -Atome, hergestellt aus dem einatomigen Carbonyl, noch die bis zu 4 nm großen Metallpartikel, welche aus dem Rhodiumchlorid entstehen, die aktiven Zentren für die Olefinhydroformylierung darstellen. Der Katalysator, der aus $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ hergestellt wurde, zeigte fast keine Aktivität zu den Oxo-Produkten und desaktivierte zudem. Die Selektivität zu Propanal hängt von dem verwendeten Gegenionen ab. Sie steigt in folgender Reihenfolge $\text{Na} \leq \text{Li} \leq \text{K} < \text{Zn}$ [67].

DRIFTS-Experimente (*diffuse reflectance FT-IR spectroscopy*) an dem physisorbierten anionischen Cluster ergaben, dass sich dieser durch oxidative Spaltung in eine $\text{Rh}(\text{I})(\text{CO})_2$ -Spezies umwandelt [68]. In Anwesenheit der Hydroformylierungsmischung bildeten sich sehr kleine Metallpartikel. Die Rhodiumpartikel mussten kleiner als 2 nm sein, da sie im Röntgendiffraktogramm nicht erkennbar waren und dessen Nachweisgrenze eben in diesem Abmessungsbereich liegt. Die Messungen zeigten die Bedeutung solch kleiner Metallpartikel für die Olefinhydroformylierung. Vermutlich unterbinden die Alkalimetalle benachbart zu den Rhodiumatomen die Agglomeration dieser Partikel.

Die Hydroformylierung von Ethen und Propen bei Atmosphärendruck, katalysiert von mono- und bimetallichen Katalysatoren, wurde auch von Huang et al. untersucht [69]. Sie verwendeten $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$ und $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$, die auf dehydroxyliertes Siliciumdioxid aufgebracht waren. Die bimetallichen Cluster zeigten vergleichbare Reaktivität und Selektivität zur Bildung der Oxo-Produkte wie die entsprechenden Systeme auf Zinkoxid [57, 58]. Aufgrund von *in-situ*-infrarotspektroskopischen Untersuchungen an $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ wurde angenommen, dass die bimetalliche Struktur unter Wasserstoffatmosphäre bei

350 °C zumindest zum Teil erhalten bleibt und bei Raumtemperatur wieder carbonyliert wird. Eine starke Physisorption auf dem Träger wurde beobachtet, die von den Autoren auf einen nukleophilen Angriff der Sauerstoffatome auf die Cobaltatome zurückgeführt wurde. Durch diese Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Träger wird die Struktur des Komplexes geschützt.

Die Ethenhydroformylierung wurde in einem Strömungsreaktor an Proben mit verschiedener Rhodiumverteilung auf Siliciumdioxid erforscht [70, 71]. Die Selektivität zu den Hydroformylierungsprodukten erhöhte sich mit steigender Metalldispersion. Die Autoren schlossen aus den gemessenen Daten, dass die Ethenhydroformylierung eine struktursensitive Reaktion darstellt, die Ethenhydrierung dagegen strukturinsensitiv ist. Rhodiumatome, die Kohlenmonoxid linear adsorbieren, sind katalytisch aktiv. Ein aufgebrachteter $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ -Cluster war inaktiv, solange seine Struktur erhalten blieb. Erst bei starker Decarbonylierung war eine Reaktivität nachweisbar. Durch gezielte Decarbonylierung mit Sauerstoff entstand auch aus $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ ein hervorragender Katalysator für die Ethenhydroformylierung bei Atmosphärendruck [72]. Diese katalytisch aktive Spezies wurde von Huang und Xu durch Imprägnierung mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auf Siliciumdioxid erzeugt [73].

Ferner wurde auch eine Synthese dieses bimetallischen Katalysators aus Rhodiumchlorid und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ veröffentlicht [74]. Die katalytischen Umsetzungen bei der Ethenhydroformylierung zeigten, dass der so hergestellte Katalysator reaktiver war als alle auf anderem Wege hergestellten gemischten Rh-Co-Carbonyle. Mit Kohlenmonoxid bildete sich eine Mischung aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{O}_Z]_2$ (O_Z ist ein Gerüstsauerstoffatom). Die Autoren schlossen daraus, dass die hohe Dispersion der $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{O}_Z]_2$ -Spezies eine entscheidende Rolle spielte, da sie zur Bildung von fein verteilten Rh-Co-Zentren führte.

2.2 Transientenkinetische Untersuchungen

2.2.1 Einführung

Durch die Einführung von Analysemethoden, mit denen sich ganz speziell die Oberfläche eines Katalysators untersuchen lässt, wird über die Funktionsweise der aktiven Spezies während einer katalytischen Umsetzung sehr viel Neues gelernt. Die *In-situ*-Untersuchung einer arbeitenden Katalysatoroberfläche ist sehr wichtig, um die mechanistischen Zusammenhänge der einzelnen Teilschritte zu verstehen.

Die Isotopen-Transientenmethode, in der Folge immer mit der gebräuchlicheren englischen Bezeichnung *steady state isotopic transient kinetic analysis* - kurz SSITKA - bezeichnet, ist eine noch relativ junge aber bedeutende Analysemethode, um die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche zu untersuchen. Sie wurde maßgeblich von Happel et al. [75 - 77] und Biloen et al. [78, 79] entwickelt.

Der feste Katalysator wird kontinuierlich, meist in einem Festbettreaktor, vom Gemisch der Reaktanden durchströmt. Wenn ein stationärer Zustand erreicht ist, wird abrupt die Isotopenzusammensetzung eines Reaktanden verändert, wobei alle anderen Reaktionsparameter konstant gehalten werden. Ein solcher Umschaltvorgang von einem Reaktanden A zu seinem Isotop A' ist schematisch in Bild 2.4 dargestellt. Vorausgesetzt, Isotopeneffekte sind nicht vorhanden, so werden die ablaufende chemische Reaktion und die adsorbierten Spezies an der Katalysatoroberfläche nicht gestört. Kinetische und reaktionstechnische Größen wie Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten bleiben vollkommen konstant. Lediglich die Isotopenzusammensetzung der adsorbierten Spezies und die aller entstehenden Produkte ändern sich. Kontinuierlich wird mit einem Massenspektrometer die zeitliche Änderung der Isotopenzusammensetzung des Reaktanden und aller Produkte verfolgt (siehe Bild 2.4 rechts).

Durch diese kontinuierliche Erfassung der Konzentration der adsorbierten Oberflächenspezies und deren Isotopenzusammensetzung erhält man die Verweilzeit dieser Spezies. Durch Anwendung eines geeigneten kinetischen Modells ist es möglich, auf

die wahre Verweilzeit an den aktiven Zentren zurückzuschließen. Als zusätzliche Informationen erhält man den Bedeckungsgrad und die Frequenz, mit welcher der katalytische Zyklus durchlaufen wird, die sogenannte *turnover frequency*, TOF. Die Art und die Menge der oberflächengebundenen Zwischenprodukte geben Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

Die durch diese Methode mit Abstand am besten erforschten Reaktionen sind die Methanisierung von Kohlenmonoxid und die Fischer-Tropsch-Synthese an Übergangsmetallkatalysatoren [80 - 84]. Weitere Beispiele sind die Ammoniaksynthese [85], die Hydrierung von Benzol [86], die Kohlenmonoxidoxidation [87] und die oxidative Kupplung von Methan [88, 89]. Die Methode kann mit der *In-situ*-Infrarotspektroskopie verknüpft werden [90]. Die Ergebnisse können Hinweise auf den Reaktionsmechanismus liefern [91 - 93].

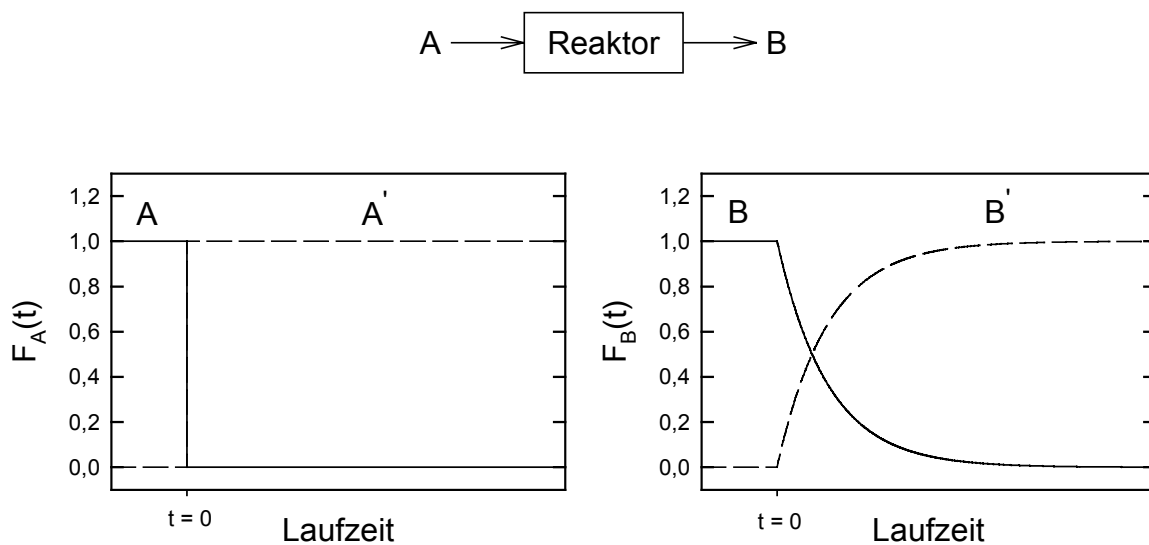


Bild 2.4: Theoretische Transientenkurven der Produkte B und B' nach dem Umschalten des Eduktes A zu seinem Isotop A'.

Die Aktivität und Selektivität einer heterogen katalysierten Reaktion werden bestimmt durch den fundamentalen Reaktionsschritt auf der Katalysatoroberfläche. Detaillierte Informationen über die Oberfläche sind deshalb zum besseren Detailverständnis der Reaktion von großer Bedeutung. Wichtige Hinweise erhält man aus

- der Konzentration der oberflächengebundenen Zwischenprodukte,
- dem Bedeckungsgrad der aktiven Oberflächenspezies,
- der Verweilzeit der aktiven Oberflächenspezies,
- der *turnover frequency*, also der Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit,
- der Oberflächenbeschaffenheit und
- der Verteilung der Reaktionszentren auf dieser Oberfläche.

Eine wichtige Größe ist die durchschnittliche Verweilzeit der adsorbierten Oberflächenspezies unter stationären Bedingungen. Falls keine Readsorption auftritt, ist die Geschwindigkeitskonstante k erster Ordnung gleich dem reziproken Wert der durchschnittlichen Verweilzeit τ der aktiven Oberflächenspezies

$$k = \tau^{-1}. \quad (2.1)$$

Bei kinetischen Untersuchungen unter stationären Bedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit r definiert als das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante k und der Konzentration der aktiven Oberflächenspezies N

$$r = k \cdot N = \frac{N}{\tau}. \quad (2.2)$$

Dividiert man diese Gleichung durch die Zahl aller aktiven Oberflächenzentren $N_{x,o}$ so erhält man eine Definition für die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit, die sogenannte *turnover frequency*,

$$\text{TOF} = \frac{r}{N_{x,o}} = k \cdot \Theta. \quad (2.3)$$

Dabei ist Θ der Bedeckungsgrad der aktiven Oberflächenspezies. Die Zahl aller aktiven Oberflächenzentren $N_{x,o}$ kann durch Chemisorption bestimmt werden.

2.2.2 Einfache Modelle für den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt

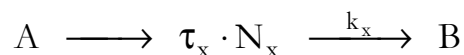
Das einfachste Modell besteht aus nur einer einzelnen Spezies, welche auf der Oberfläche vorhanden ist, einem sogenannten Pool aus dieser Substanz und einem einzelnen irreversiblen Teilschritt der Reaktion.

A: Ein Pool – Irreversible Reaktion 1. Ordnung

Betrachtet man die heterogen katalysierte Reaktion von einem Edukt A zu dem Produkt B mit einem Pool des Zwischenproduktes X auf der Oberfläche, so kann man dies einfach beschreiben als:



oder



Für die Massenbilanz für das Zwischenprodukt X im stationären Zustand gilt

$$\frac{dN_x}{dt} = \text{Bildungsrate von X} - \text{Verbrauchsrate von X} = 0. \quad (2.4)$$

Es kann angenommen werden, dass die Konzentration des Zwischenproduktes X über das ganze Katalysatorbett konstant ist. Ein SSITKA-Experiment besteht aus der Messung des Konzentrationsanstiegs bzw. des Abfalls einer Isotopenspezies durch ein Massenspektrometer nach einem schlagartigen Umschalten zwischen zwei Reaktandisotopen. Dabei dürfen sich im Eduktstrom weder die Volumenströme noch die

Partialdrücke der einzelnen Komponenten ändern. Auf diese Weise wird durch Umschalten des Isotops A zu seinem Isotop A' beim Zeitpunkt $t = 0$ der Konzentrationsabfall von B oder der Anstieg der Konzentration von B' gemessen.

Gleichung (2.4) kann umgeschrieben werden in

$$\frac{dN_x}{dt} = -\text{Verbrauchsrate von X} = -k_x \cdot N_x = -\frac{N_x}{\tau_x}. \quad (2.5)$$

Durch Integration von Gleichung (2.5) erhält man

$$N_x = N_{x,o} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_x}\right)}, \quad (2.6)$$

wobei $N_{x,o}$ die Konzentration von X im stationären Zustand darstellt. Dies ist die Summe der Konzentrationen beider Isotope von X und X', also

$$N_{x,o} = N_x + N_{x'}. \quad (2.7)$$

Durch Division von Gleichung (2.6) durch die Gesamtkonzentration von X ergibt sich die normierte Funktion für den Konzentrationsrückgang von B als $F_B(t)$ während des Wechsels von Reaktand A zu seinem Isotop A'

$$F_B(t) = \frac{N_x}{N_{x,o}} = e^{-\left(\frac{t}{\tau_x}\right)}. \quad (2.8)$$

Die Entwicklung der Konzentration von Isotop B' kann entsprechend formuliert werden.

$$F_{B'}(t) = \frac{N_{x'}}{N_{x,o}} = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_x}\right)} \quad (2.9)$$

Diese normierten Funktionen sind die Transientenkurven der beiden Produkte. Sie werden gegen die Laufzeit t aufgetragen. Die Summe der beiden Funktionen $F_B(t)$ und $F_{B'}(t)$ ist zu jeder Zeit immer gleich eins. Typische Transientenkurven für die Verringerung der Konzentration von B und den Anstieg der Konzentration von B' werden im nächsten Bild 2.5 gezeigt. Die Fläche unter dieser Normfunktion ab dem Umschaltzeitpunkt entspricht der Verweilzeit τ der Oberflächenzwischenprodukte, die das Produkt B bilden. Aus Gleichung (2.2) folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit r_B für das Produkt B

$$r_B = k_x \cdot N_x = \frac{N_x}{\tau_x}. \quad (2.10)$$

Die Verweilzeit τ_x wird bestimmt durch Berechnung der Fläche unter der normierten Transientenkurve von B wie in Bild 2.5 dargestellt. Wie schon einmal erwähnt, ist diese Zeit identisch mit dem reziproken Wert der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bei einer irreversiblen Reaktion. Die Konzentration der Oberflächenspezies N_x wird berechnet durch

$$N_x = r_B \cdot \tau_x. \quad (2.11)$$

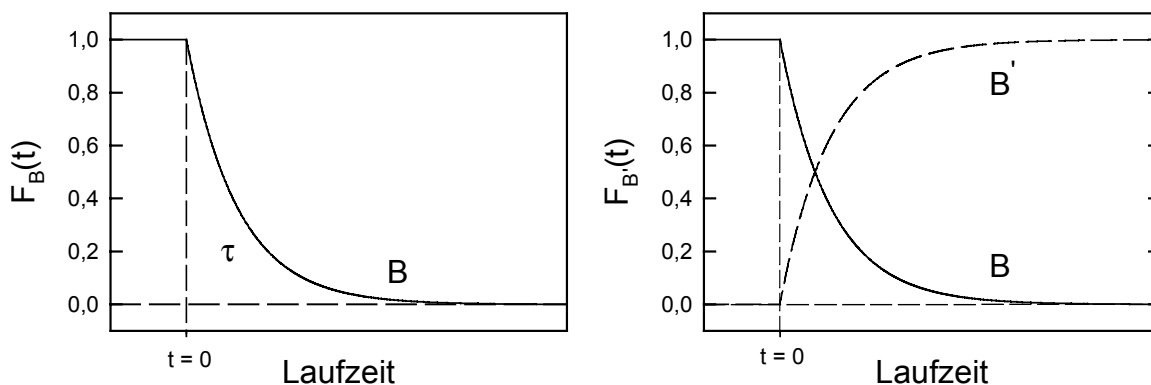


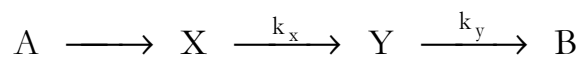
Bild 2.5: Typischer Verlauf der Konzentration von B und B' dargestellt als normierte Funktionen $F_B(t)$ und $F_{B'}(t)$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_B wird aus den Ergebnissen der gaschromatographischen Auswertung der Katalyseexperimente bei unterschiedlichen W/F-Werten berechnet.

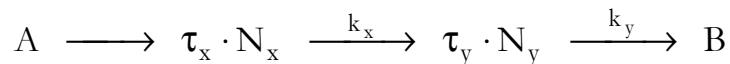
Diese Aufteilung ist ein wesentlicher Vorteil der SSITKA-Methode, da ansonsten nur das Produkt von $N_x \cdot (1/\tau_x)$, also nur eine Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, direkt beobachtet werden kann. Im Gegensatz zu anderen, konventionellen Untersuchungsmethoden ist es bei SSITKA möglich, zwischen der Konzentration der aktiven Oberflächenspezies und der Reaktivität dieser Spezies zu unterscheiden. Diese Unterschiede gestatten es, durch unterschiedliche Reaktionsreihen verschiedene Arten von Reaktionszentren zu erkennen. Dies ist unmöglich, wenn bei einer Methode die Zwischenprodukte durch Druckstöße oder anderer Vorkommnisse verändert werden.

B: Zwei Pools in Reihe – Irreversible Reaktionen 1. Ordnung

Das Zwei-Pool-Modell mit irreversiblen Reaktionen beschreibt einen Prozess, bei dem zwei Reaktionen nacheinander ablaufen. Diese Situation kann folgendermaßen beschrieben werden:



oder



In diesem Falle stellen X und Y jeweils ein Zwischenprodukt auf der Katalysatoroberfläche bei der Reaktion von A nach B dar. Ein Vergleich mit dem zuvor behandelten System eines einzigen Pools wird graphisch in Bild 2.6 dargestellt. Bei einem Reaktionsmechanismus 1. Ordnung mit zwei Pools in Serie ist das Verhalten des zweiten Pools direkt abhängig vom ersten. Die Massenbilanz für den ersten Pool entspricht - wie zuvor hergeleitet - genau dem eines einzelnen

$$F_1(t) = \frac{N_x}{N_{x,o}} = e^{-\left(\frac{t}{\tau_x}\right)}. \quad (2.12)$$

Die Bildung des Zwischenprodukts X ist Voraussetzung für die Reaktion von Y. Eine Massenbilanz für Pool zwei ergibt folgenden Ausdruck

$$\frac{dN_y}{dt} = \text{Bildungsrate von Y} - \text{Verbrauchsrate von Y} = 0. \quad (2.13)$$

Durch weitere Herleitungen

$$F_2(t) = \frac{N_y}{N_{y,o}} \quad (2.14)$$

$$dN_y = N_{y,o} \cdot dF_2(t) \quad (2.15)$$

$$\frac{dN_y}{dt} = r \cdot F_1(t) - r \cdot F_2(t) = N_{y,o} \cdot dF_2(t) \quad (2.16)$$

erhält man einen Ausdruck für die zeitliche Änderung der Konzentration von Y

$$dF_2(t) = \frac{1}{\tau_y} \cdot (-F_2(t) + F_1(t)). \quad (2.17)$$

Diese Gleichung, die ganz allgemein geschrieben werden kann als $dx = -a \cdot x + b \cdot u$ gehört zu den Differentialgleichungen erster Ordnung. Für eine solche Differentialgleichung ist ein allgemeiner Lösungsansatz

$$x(t) = x(0) \cdot e^{-at} + \int_0^t e^{a(\tau-t)} \cdot bu(\tau) d\tau. \quad (2.18)$$

Für diesen speziellen Fall gilt

$$b_u(t) = \frac{1}{\tau_y} \cdot F_1(t) = \frac{1}{\tau_y} \cdot e^{-t/\tau_x}, \quad a = \frac{1}{\tau_y}, \quad b = \frac{1}{\tau_y}. \quad (2.19)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (2.18) erhält man

$$F_2(\tau) = F_2(0) \cdot e^{-\frac{1}{\tau_y} \tau} + \frac{1}{\tau_y} \cdot e^{-\frac{1}{\tau_y} \tau} \cdot \int_0^{\tau} e^{\left(\frac{1}{\tau_y} - \frac{1}{\tau_x}\right) \tau} d\tau. \quad (2.20)$$

Nach dem Integrieren mit Hilfe der Randbedingung $F_2(0) = 1$ ergibt sich

$$F_2(t) = F_B(t) = \frac{\tau_x}{\tau_x - \tau_y} \cdot e^{-\frac{1}{\tau_x} t} - \frac{\tau_y}{\tau_x - \tau_y} \cdot e^{-\frac{1}{\tau_y} t}. \quad (2.21)$$

Dies ist die Gleichung für die Bildung des Produkts B während der Laufzeit t . Diese Bildungsrate wurde erstmals von Soong et al. beobachtet [94]. τ_x und τ_y sind die Verweilzeiten der Zwischenprodukte in Pool eins und zwei. Durch nochmaliges Integrieren erhält man die Gleichung

$$\int_0^{\infty} F_B(t) dt = \tau_x + \tau_y. \quad (2.22)$$

Eine sehr interessante Beobachtung ist die Tatsache, dass die Änderung der Konzentration des Produkts B direkt nach dem Umschalten gleich null ist.

$$\left(\frac{dF_B(t)}{dt} \right)_{t=0} = 0, \quad (2.23)$$

Direkt nach dem Umschalten der Isotope erhält man eine waagerechte Transientenkurve. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei einem Pool eine sofortige Verringerung der Konzentration des Produkts B. Somit kann sehr leicht aus den Transientenkurven von B auf einen der beiden bisher angesprochenen Mechanismen geschlossen werden.

C: Zwei parallele Pools - Irreversible Reaktion 1. Ordnung

Den Fall von zwei parallel angeordneten Pools kann man formelmäßig wie folgt beschreiben:



oder



Da dieser Fall zwei voneinander unabhängige Reservoirs enthält, kann man die Massenbilanz für jedes Reservoir getrennt ansetzen. Die Gesamtmassenbilanz ergibt sich dann als Summe der beiden Einzelbilanzen:

$$F(t) = F_1(t) + F_2(t) \tag{2.24}$$

$$F_1(t) = F_1(0) \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} \tag{2.25}$$

$$F_2(t) = F_2(0) \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} \tag{2.26}$$

$$F(t) = F_1(0) \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + F_2(0) \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} \tag{2.27}$$

Für $F_B(t)$ errechnet sich

$$F_B(t) = \frac{F(t)}{F_1(t) + F_2(t)} \quad (2.28)$$

$$F_B(t) = \frac{F_1(0)}{F_1(0) + F_2(0)} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + \frac{F_2(0)}{F_1(0) + F_2(0)} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)}. \quad (2.29)$$

Diese Formel kann umgeschrieben und vereinfacht werden mit $\alpha = F_2(0)/F_1(0)$

$$F_B(t) = \frac{1}{\alpha + 1} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + \frac{\alpha}{\alpha + 1} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)}. \quad (2.30)$$

Ein Vergleich zwischen den bisher vorgestellten Mechanismen eines Pools, von zwei Pools parallel oder zwei Pools in Reihe wird in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

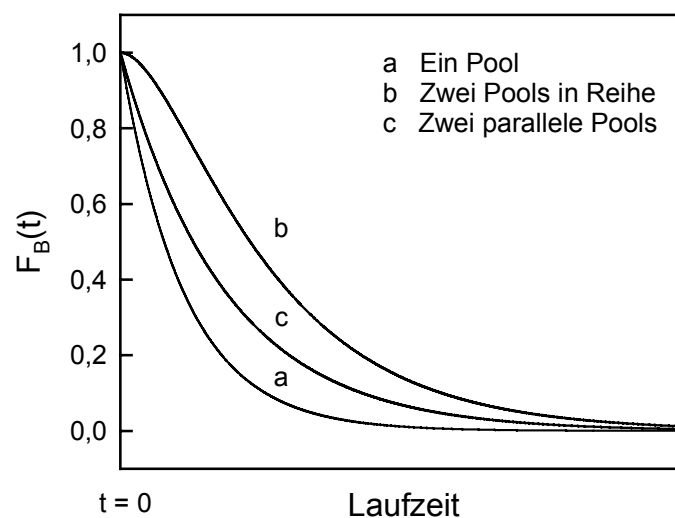


Bild 2.6: Vergleich der Transientenkurven von B berechnet nach den verschiedenen Modellen.

Wie man aus Bild 2.6 erkennen kann, ist es möglich, aus der Form der Transientenkurven auf einen bestimmten Reaktionsmechanismus zu schließen. Allerdings muss man noch einige apparative Komplikationen, die auftreten können, berücksichtigen.

D: Reversible Reaktion 1. Ordnung

Bei einer reversiblen Reaktion erscheinen das Transientensignal des Zwischenproduktes und somit auch das des Reaktionsproduktes zu einem späteren Zeitpunkt verschoben. Daher stellt die Verweilzeit für eine irreversible Reaktion immer das Minimum für diese Zeit dar. Jede mögliche Rückreaktion führt zwangsläufig zu einer Überbewertung der Oberflächenkonzentration des Zwischenproduktes X.

E: Readsorption und Totzeit (*gas-phase hold-up*)

In der experimentell bestimmten Verweilzeit für ein Produkt τ_{exp} sind immer auch die Totzeit des Systems, bezeichnet als τ_{gas} , und die Verzögerung durch die Readsorption dieser Substanz auf dem Katalysator τ_{reads} enthalten

$$\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{reakt}} + \tau_{\text{gas}} + \tau_{\text{reads}} \quad (2.31)$$

τ_{reakt} ist dabei die tatsächliche Verweilzeit der beobachteten Substanz auf der Oberfläche. Abweichungen von diesem Idealfall durch einen nichtidealen Umschaltvorgang sowie durch Rückvermischung im Reaktor und in der Katalysatorschüttung können durch die Zugabe einer kleinen Menge eines Tracers zum Edukt A ermittelt werden. Falls der Tracer nicht von der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird, entspricht die Verweilzeit des Tracers im System direkt der Totzeit des Systems, im englischen bezeichnet als *gas-phase hold-up* τ_{gas} .

Vorraussetzung für die Auswertung der Experimente ist immer, dass alle Produkte, die von der Oberfläche desorbieren, die aktiven Zentren auf der Oberfläche räumen, und den Reaktor so schnell wie möglich verlassen. Es kann aber auch vor-

kommen, dass eine wiederholte Adsorption an einem aktiven Zentrum oder an einer anderen Stelle auf der Oberfläche stattfindet. Diese Readsorption führt zu einer Verzögerung des Transientensignals der adsorbierten Spezies. Dieser Effekt ist praktisch nicht zu vermeiden. Die Größe für die Readsorption auf der Katalysatoroberfläche kann nicht direkt bestimmt werden, jedoch kann man sie minimieren, indem man

- die Katalysatorschütthöhe vermindert und
- den Volumenstrom erhöht, also die auf die Katalysatormasse bezogene Raumgeschwindigkeit (WHSV) erhöht.

Durch mehrere Versuche mit verschiedenen Durchflüssen oder Katalysatormengen (Schütthöhe) lässt sich aus den gemessenen Verweilzeiten die wahre Verweilzeit bestimmen.

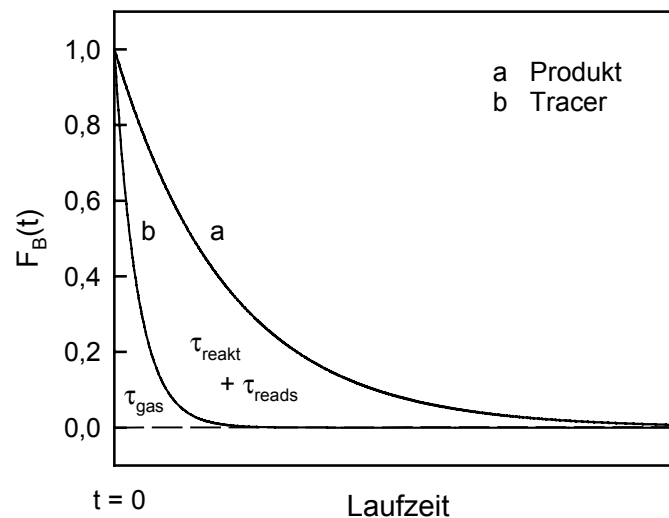


Bild 2.7: Die tatsächliche Verweilzeit kann durch die Totzeit des Systems und die Readsorption beeinflusst werden.

F: Reaktortyp

Es kann sowohl ein kontinuierlich betriebener Rührkessel („*continuously stirred tank reactor*“, CSTR) als auch ein kontinuierlich betriebenes Strömungsrohr („*plug flow reactor*“, PFR) verwendet werden. Der CSTR besitzt den Nachteil, dass das Gesamtvolumen im Vergleich zum Reaktionsvolumen meist sehr groß ist. Dadurch steigt der Verbrauch an teuren Isotopen, und deren Nachweis wird erschwert. Der PFR wird hauptsächlich als Differentialreaktor betrieben (kleine Umsätze), um größere Konzentrationsgradienten in der Katalysatorschüttung zu vermeiden. Dadurch erhält man eine durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit, die sich mit Daten aus dem CSTR vergleichen lässt.

G: Isotopeneffekte

Isotopeneffekte sind normalerweise minimal und nicht messbar. Nur beim Wasserstoff-Deuterium Austausch spielen sie eine Rolle und müssen bei der Interpretation der Messwerte berücksichtigt werden. Jedoch können sie auch Hinweise darauf liefern, ob Bindungen in einem Molekül gespalten werden. Außerdem erfährt man, ob dies vor oder nach dem Adsorptions- und Desorptionsvorgang oder während der Reaktion erfolgt.

H: Diffusionseffekte

Konzentrationsgradienten in der Katalysatorschüttung oder in den Katalysatorpartikeln wirken sich auf die Kinetik der Reaktionen aus. Durch Variation der Raumzeit sowie des Partikeldurchmessers lassen sich diese experimentell bestimmen.

I: Chromatographischer Effekt

Wie man aus der Herleitung für das Ein-Pool-Modell ersieht, verhält sich das Reservoir der adsorbierten Spezies auf der Oberfläche wie ein idealer CSTR. Dies ist aber nicht immer der Fall, wie im nächsten Bild gezeigt wird.

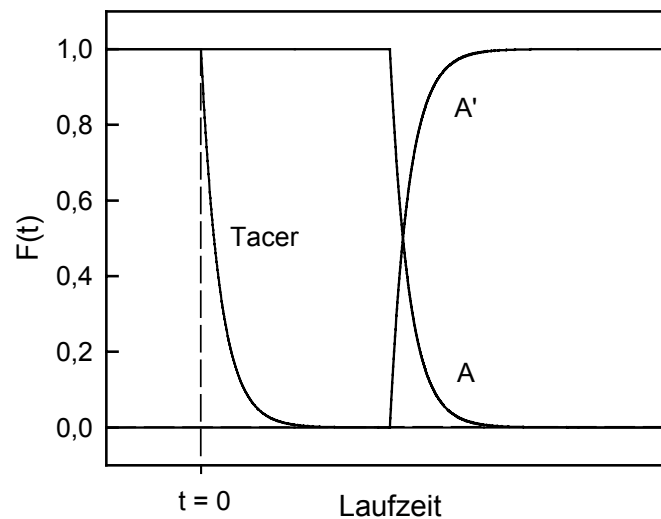


Bild 2.8: Verzögerung des Transientensignals von A und A' im Vergleich zum Tracer aufgrund des chromatographischen Effekts.

Die Abbildung zeigt die Transientenkurven für den Tracer sowie die Eduktisotope A und A' nach dem schlagartigen Umschalten von Isotop A auf Isotop A'. Es findet noch keine Reaktion statt. Die Kurve des Edukten verläuft parallel zum Tracer aber zeitlich verschoben. Dies wird als chromatographischer Effekt bezeichnet und beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem Edukt und dem Katalysator. Biloen et al. [79] fanden beim Umschalten von $^{12}\text{CO}/\text{Argon}$ auf ^{13}CO einen Unterschied in den Kurven von ^{12}CO zu Argon. Dieser beruhte auf einer kleinen Menge adsorbierten Kohlenmonoxids.

Um den Einfluss bei der Bestimmung der wahren Kinetik so klein wie möglich zu halten, sollte der chromatographische Effekt möglichst klein bleiben. Für die Praxis bedeutet dies, dass die Fläche zwischen Argon als Tracer und dem Edukt Kohlenmonoxid kleiner als 20 % der Fläche zwischen dem Tracer und dem Produkt sein soll. Diese Faustregel wurde von Zhang und Biloen [95] bei der Untersuchung des Kettenwachstums bei der Fischer-Tropsch-Synthese aufgestellt.

2.2.3 SSITKA-Untersuchungen zur Hydroformylierung

SSITKA-Untersuchungen zur Hydroformylierung an festen Katalysatoren wurden bislang ausschließlich von der Arbeitsgruppe um Chuang an der Universität von Akron, Ohio, durchgeführt. Durchweg wurde dabei die Hydroformylierung von Ethen untersucht. Durch Kombination von SSITKA-Messungen mit *in-situ*-infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden die Reaktion an Rhodium auf Siliciumdioxid [59, 100 - 105] und die dabei auftretende Nebenreaktion, die Bildung von Methan, untersucht. Anschließend wurde das Verhalten von Cer als Promotor untersucht [96].

Versuche von Balakos et al. [59] zeigten, dass die Produktzusammensetzung bei der Ethenhydroformylierung bei einer Temperatur von 240 °C aus C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen und Propionaldehyd besteht. Der Umsatz an Kohlenmonoxid lag bei 0,1 %. Durch schnelles Schalten eines 4-Wege-Ventils wurde in der Eduktmischung von ¹²CO auf ¹³CO umgeschaltet. Die Auswertung der Transientenkurven ergab für den Aldehyd eine *turnover frequency* von 0,13 min⁻¹. Sie war um eine Größenordnung kleiner als die der Kohlenmonoxidhydrierung unter denselben Bedingungen. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die Hydroformylierung [33, 97, 98] kann wie folgt zusammengefasst werden: Ethen wird adsorbiert und zu einem Ethylradikal hydriert. Propionaldehyd bildet sich durch Einschub von linear adsorbiertem Kohlenmonoxid in ein adsorbiertes Ethylradikal mit anschließender Hydrierung des entstandenen Acylzwischenproduktes. Die Verweilzeit der erwähnten Zwischenprodukte ist sehr kurz.

Die Untersuchungen zeigten ferner, dass die Einschubreaktion des Kohlenmonoxids mit anschließender Hydrierung des Acylzwischenproduktes wesentlich schneller abläuft als die Kohlenmonoxid dissoziation mit nachfolgender Hydrierung, welche zu Methan führt. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Kohlenmonoxidinsertion im Vergleich zur Methanbildung wurde auch von Jackson et al. [99] in einem Pulsexperiment beobachtet.

Um die Stufenexperimente und Pulsmessungen miteinander zu vergleichen, wurden von Balakos und Chuang [100] sowohl ^{13}CO -Pulse in den Kohlenmonoxidstrom gegeben als auch zwischen den Isotopen schnell umgeschaltet, also eine Stufenfunktion erzeugt. Die Experimente ergaben, dass durch die Pulsmethode und die Stufenmethode dieselben mechanistischen Informationen erhalten werden. Die Messungen bei Drücken von 1 - 5 bar ergaben, dass eine Drucksteigerung bei der Ethenhydroformylierung an Rhodium auf Siliciumdioxid zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität zu Propionaldehyd führt, während die Aktivierungsenergie für die Bildung der Aldehyde fällt. Allgemein führt ein Anstieg des Druckes zu einer Zunahme der Konzentration der Zwischenprodukte, aber zu einer Abnahme der durchschnittlichen Verweilzeit. Nach der Modellierung der Propionaldehydbildung aus adsorbiertem Kohlenmonoxid soll die Reaktion in drei irreversiblen Teilschritten und über zwei Zwischenprodukte ablaufen. Diese Zwischenprodukte sind vermutlich eine adsorbierte Acylverbindung und ein adsorbierter Propionaldehyd. Eine Druckerhöhung bewirkt einen drastischen Anstieg der Hydriergeschwindigkeit der adsorbierten Acylspezies. Dies führt wahrscheinlich zur Verringerung der Aktivierungsenergie der Propionaldehydbildung.

In neueren Arbeiten von Chuang et al. [101, 102] wurde eingehend die Kinetik der Hydroformylierung von Ethen untersucht. An einem mit 4 Gew.-% Rhodium beladenen Katalysator wurden die *turnover frequencies* von Propionaldehyd und Ethan sowie der Bedeckungsgrad der Acylverbindung ($^*\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$) und von adsorbiertem Kohlenmonoxid bestimmt. Zudem wurden diese Werte in Abhängigkeit von den Partialdrücken der Edukte ermittelt. Die Bildung der Aldehyde ließ sich mit dem Modell eines einzelnen Pools beschreiben. Für die Auswertung der Transientenkurven gingen die Autoren von adsorbiertem $\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{CO}$ aus, welches in einer Reaktion 1. Ordnung zum Propionaldehyd reagiert. Den Oberflächenbedeckungsgrad dieser Acylverbindung errechnete man aus der durchschnittlichen Verweilzeit des

Transientensignals von Propionaldehyd. Der Bedeckungsgrad von Kohlenmonoxid wurde mit Hilfe der Infrarotspektroskopie bestimmt.

Die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte Propionaldehyd und Ethan wurden ermittelt, und es wurde ein Hougen-Watson-Mechanismus zur Deutung der Kinetik aufgestellt [101]. Es wurde angenommen, dass alle Edukte an den katalytisch aktiven Zentren adsorbiert werden müssen, dass sie im adsorbierten Zustand miteinander reagieren und dass anschließend die Produkte desorbieren. Als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt wurde die Hydrierung der adsorbierten Acylverbindung angesehen. Die Hydrierung von adsorbierten Ethylradikalen ($*C_2H_5$) war geschwindigkeitsbestimmend für die Ethanbildung. Das mechanistische Modell wurde getestet, indem die berechneten Werte für Reaktionsgeschwindigkeiten und Oberflächenbedeckungsgrade mit den gemessenen Geschwindigkeiten der Produktbildung und den gemessenen Bedeckungsgraden der Adsorbate verglichen wurden. Berechnete und gemessene Werte stimmten gut überein.

Die Transientenkurven für H_2 , D_2 sowie wasserstoffhaltige und deuteriumhaltige Reaktionsprodukte wurden nach einem Stufenexperiment für $CO/H_2/C_2H_4$ an Rh/SiO_2 bei Atmosphärendruck beobachtet [102]. Auch hierbei zeigte der beobachtete Isotopeneffekt die Hydrierung der adsorbierten Acylspezies als den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt an. Infrarotspektroskopische Messungen an der deuterierten Oberfläche zeigten, dass Deuterium direkt an Rhodium adsorbiert wurde und die Acylmoleküle nahe den Reaktionszentren an der SiO_2 -Oberfläche lokalisiert waren. Die charakteristischen Unterschiede zwischen den Messungen mit deuteriertem Ethan und deuteriertem Propionaldehyd spiegeln die unterschiedliche Natur entweder des adsorbierten Deuteriums oder der aktiven Zentren für die Ethyl- bzw. Acyldeuterierung wider. Damit bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, die Hydrierung der adsorbierten Ethylspezies selektiv zu blockieren, ohne die Hydrierung von adsorbierten Acylspezies bedeutend zu beeinflussen. Dies wäre eine einfache und elegante Möglichkeit, die Reaktion weiter auf die Seite der Hydroformylierungsprodukte zu verschieben. Dies sollte durch Zugabe von Promotoren, wie sie bereits angesprochen wurden, möglich sein.

Welche Auswirkungen Mangan als Promotor auf die Ethenhydroformylierung hat, wurde ebenfalls mit ^{13}CO -, D_2 - und C_2D_4 -Pulsen genau untersucht [103 - 105]. Die Bedeckungsgrade von Kohlenmonoxid, der Ethyl- und der Acylverbindungen wurden durch das Mangan erhöht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt war nun nicht mehr die Hydrierung der Acylverbindung wie an Rh/SiO_2 , sondern die Kohlenmonoxideinschubreaktion.

2.3 Temperaturprogrammierte Reduktion

2.3.1 Allgemeines

Die temperaturprogrammierte Reduktion bzw. Oxidation, meist abgekürzt als TPR/TPO, ist eine thermoanalytische Methode zur Charakterisierung fester Katalysatoren. Sie wurde erstmals 1975 von Robertson et al. [106] angewandt. Die zu untersuchende Probe wird dabei abwechselnd in einem Trägergasstrom aus 10 % Wasserstoff in Argon und 10 % Sauerstoff in Helium erhitzt. Wird die Probe, während sie aufgeheizt wird, durch den Wasserstoff reduziert, zeigt sich dies durch eine veränderte Wärmeleitfähigkeit des Gasstroms an. Die Wärmeleitfähigkeit wird kontinuierlich mit einem entsprechenden Detektor erfasst. Ebenso wird mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) die Oxidation durch den Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst und aufgezeichnet.

Die Reduktion bei einer bestimmten Temperatur ist charakteristisch für einen definierten Oxidationszustand einer Spezies. Meist lässt sie aber auch Rückschlüsse auf deren Verteilung oder Wechselwirkungen mit dem Träger zu. Da die Ergebnisse auch von den experimentellen Bedingungen abhängen, ist ein Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Messungen stets mit einer gewissen Vorsicht zu ziehen. Zur Erzielung optimaler Reduktionsprofile sowie der Auflösung von mehreren Reduk-

tionsschritten müssen der Volumenstrom des Reduktionsgases, die Aufheizrate und die Katalysatormasse, d.h. die Stoffmenge an reduzierbarer Substanz, aufeinander abgestimmt sein. Zur Vermeidung zu großer Wasserstoffkonzentrationsgradienten entlang der Katalysatorschüttung muss die Reduktion unter differentiellen Bedingungen erfolgen. Dies benötigt viele Vorversuche und Erfahrung mit unterschiedlich hoch beladenen Proben.

Auch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Wasserstoff können die eigentliche Reduktionsmessung überlagern. Es kann zum Beispiel vorkommen, dass bereits reduziertes Metall Wasserstoff adsorbiert und diesen bei erhöhter Temperatur wieder desorbiert [107, 108]. Andererseits macht man sich gerade diese Wasserstoffaufnahme zu Nutzen, indem man die Probe bei Raumtemperatur mit Wasserstoff sättigt und diesen durch Temperaturerhöhung wieder entfernt. Diese Methode wird als temperaturprogrammierte Desorption (TPD) bezeichnet. Sie wird besonders für die Platinmetalle angewandt, um die Metalldispersion zu bestimmen.

Wenn die Probe bereits bei Raumtemperatur reduziert wird, muss mit dem TPR-Experiment bei deutlich niedrigeren Temperaturen, teils sogar bei -100 °C begonnen werden. Leider war gerade diese Möglichkeit an dem zur Verfügung stehenden Gerät nicht gegeben. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit Messungen in der verwendeten Katalyseapparatur ergänzt, da hierbei mit dem Massenspektrometer genau bestimmt werden konnte, welche Moleküle bei einer linearen Temperaturerhöhung bei welcher Temperatur entstehen.

2.3.2 Temperaturprogrammierte Reduktion rhodiumhaltiger Systeme

Die Chemisorption und Reaktion von Kohlenmonoxid auf einem 2,5 Gew.-% Rh/MgO-Katalysator wurde von Efstathiou erforscht [109]. Sein Interesse galt der Fischer-Tropsch-Synthese und dem Einfluss von oberflächengebundenem Kohlenstoff. Die Erkenntnisse wurden mit denen verglichen, die für Rhodium auf Siliciumdioxid

und Aluminiumoxid als Träger gewonnen worden waren [110, 111]. Ausgehend von der oxidierten Form wurde der Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen in einer 10 %-igen Mischung von Kohlenmonoxid in Helium behandelt. Die Produkte wurden mit einem Massenspektrometer erfasst. Bei 157 °C desorbierte ein Teil des aufgenommenen Kohlenmonoxids. Bei 292 °C war eine deutliche Methanentwicklung sichtbar. Bei 365 °C entstand Kohlendioxid auf dem Katalysator und wurde desorbiert. Alle Vorgänge beruhten auf der Reaktion von an der Oberfläche gebundenem Kohlenstoff, ein Wechsel des Oxidationszustands von Rhodium trat nicht auf.

Durch die Anwendung der temperaturprogrammierten Reduktion und Desorption wurde die partielle Dissoziation von adsorbiertem Kohlenmonoxid an Rhodium aufgezeigt [112]. Die Kinetik dieser Kohlenmonoxid-Dissoziation hängt von der Partikelgröße sowie von der Oberflächentemperatur ab. Es konnte gezeigt werden, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit mit sinkender Partikelgröße zunimmt. Der auf der Oberfläche vorhandene Kohlenstoff kann sehr schnell mit vorhandenem Sauerstoff abreagieren. Diese Effekte wurden an Rhodiumpartikeln kleiner als 3 nm beobachtet.

Die Dispersion von Rhodium auf dem Träger ist bei allen Anwendungen von großer Bedeutung. Sie kann durch Wasserstoffchemisorption gemessen werden. Hecker und Breneman [113] führten solche Untersuchungen an Rhodium auf Siliciumdioxid mit unterschiedlichem Metallgehalt durch. Bei einer Beladung mit 0,2 Gew.-% ermittelten sie eine Dispersion von 100 %. Bei 0,6 Gew.-% Rhodium betrug die Dispersion noch 68 % und bei 2,0 Gew.-% Rhodium ergab sich eine Dispersion von 46 %. Grundlage für die Berechnung der Dispersion war die Annahme, dass an jedem Rhodiumatom genau ein Wasserstoffatom adsorbiert wird. Deshalb sind die Ergebnisse mit Vorsicht und Zurückhaltung zu interpretieren, da nicht auszuschließen ist, dass ein Rhodiumatom mehrere Wasserstoffatome an sich binden kann. Bei einem Cluster aus mehreren Atomen ist dies sogar wahrscheinlich, weil in diesem Fall auch Wasserstoffatome innerhalb des Clusters in die Hohlräume eingelagert werden können.

In welchem Zustand Rhodium auf Cerdioxid vorliegt, wurde von Padeste et al. an calciniertem, mit 2 Gew.-% beladenem Rh/CeO₂ untersucht [114]. Der Wasserstoffverbrauch begann bei 40 °C und besaß ein erstes Maximum bei 100 °C. Ein zweites Maximum wurde bei 200 °C beobachtet. Der verbrauchte Wasserstoff reagierte

zu Wasser, welches ebenfalls detektiert werden konnte. Die beiden Signale beruhten jeweils auf der Reduktion der vorliegenden Rh^{3+} -Kationen zu Rhodiummetall, wobei der Unterschied der Signale seinen Ursprung in der Lage der Atome auf der Oberfläche oder innerhalb des Trägers hatte. Es wurde kein Argument für das Vorhandensein einer Rh^+ -Spezies gefunden.

Molekulare Metallcluster werden in zunehmendem Maße als Vorläufer für Katalysatoren verwendet, weil mit ihnen kleine Metallpartikel auf einem Träger erzeugt werden können. Dies ist möglich, ohne allzu hohe Temperaturen anwenden zu müssen, wie sie bei anderen Ausgangssubstanzen üblich sind. Dadurch wird eine Agglomeration der Metallatome verhindert. Die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des unbehandelten oxidischen Trägers fungieren als Adsorptionsstellen für Metallcarbonyle, aus denen durch Decarbonylierung die eigentlichen aktiven Zentren entstehen [54, 115, 116]. Die Carbonylcluster können durch einfaches Mischen, Imprägnierung oder Adsorption auf den Träger aufgebracht werden. Meist wird in organischen Lösungsmitteln unter einer Inertgasatmosphäre imprägniert und anschließend erhitzt. Diese Aktivierung wurde von den verschiedenen Arbeitsgruppen im Vakuum [70], in Sauerstoff [117], unter Inertgas [118, 119], in Wasserstoff [69, 70, 118], in Kohlenmonoxid [70] oder in Synthesegas [120] durchgeführt. Je nachdem, in welchem Gas diese thermische Behandlung durchgeführt wurde, entstanden Katalysatoren mit unterschiedlicher Reaktivität und Dispersion.

Welchen Einfluss die Aktivierungstemperatur und die Gasatmosphäre auf die Eigenschaften von bimetallicen Rh-Co/SiO_2 Katalysatoren haben, untersuchten Kiviaho et al. mit TPR- und infrarotspektroskopischen Messungen [121, 122]. Bei der temperaturprogrammierten Reduktion wurden die Bildung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Methan und der Verbrauch von Wasserstoff gemessen. Die Proben wurden mit 3 K/min von 25 °C auf 450 °C aufgeheizt. Der Wasserstoffverbrauch aufgetragen über der Temperatur ergab charakteristische Kurven für die eingesetzten Carbonyle. $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ besaß ein deutliches Signal im Bereich von 230 - 310 °C mit dem Maximum bei ca. 270 °C. Die monometallische Probe $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ zeigte zwei Signale. Das kleinere Signal hatte ein Maximum bei 135 °C und das größere, breitere lag bei ca. 190 °C. Die beiden bimetallicen Cluster $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$ zeigten nur ein sehr breites und flaches Signal im Bereich von 250 - 370 °C mit dem Maximum bei 310 °C.

Die Temperatur, bei der Kohlenmonoxid desorbiert wurde, hing von der Art des Metallcarbonyls ab. Für $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ lag sie bei $123\text{ }^\circ\text{C}$, für $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ bei $125\text{ }^\circ\text{C}$, für $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ bei $137\text{ }^\circ\text{C}$ und für den monometallischen Rhodiumcluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ bei $178\text{ }^\circ\text{C}$. Die Menge an desorbiertem Kohlenmonoxid war für den reinen Cobaltcluster am größten und bei allen anderen ungefähr gleich niedrig. Die höhere Temperatur für den Rhodiumcluster, bei der die Decarbonylierung stattfand, beruhte auf der Umwandlung von $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ in $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$. Diese Umwandlung fand auch in einer Stickstoffatmosphäre zwischen $90\text{ }^\circ\text{C}$ und ca. $160\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Bei Temperaturen von $200\text{ }^\circ\text{C}$ entstand dann aus dem Carbonylcluster das Metall [123].

Unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre ist die Struktur des Rhodiumclusters stabil, und die Decarbonylierung findet erst bei deutlich höheren Temperaturen ($275\text{ }^\circ\text{C}$) statt. Im Gegensatz dazu erfolgt diese Zersetzung der Cluster in Wasserstoff schon um $100\text{ }^\circ\text{C}$. Dies wurde durch IR-Spektroskopie ermittelt, indem die Probe in dem jeweiligen Gas erhitzt wurde, bis eine thermische Zersetzung eintrat.

2.3.3 Temperaturprogrammierte Reduktion an Zeolithen

Bei den Zeolithen ist zu beachten, dass die Reduzierbarkeit der Metallionen auch von deren Position innerhalb oder außerhalb der Gerüststruktur bzw. in verschiedenen Kanälen oder Käfigen der Zeolithe abhängt. In den hier betrachteten Zeolithen werden Ionen in den Superkäfigen leichter reduziert als in den Sodalithkäfigen, und die Ionen in den Sodalithkäfigen werden wiederum leichter reduziert als die Ionen innerhalb von hexagonalen Prismen. Dies beruht auf der unterschiedlichen Zugänglichkeit dieser Käfige für das Reduktionsmittel [124]. Zudem nehmen die Zeolithstruktur mit ihren Protonen und Kationen innerhalb des Silicium-Aluminium-Gerüsts, also die Acidität und das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis des Zeoliths, direkt Einfluss auf die Reduktionstemperatur [125].

In Zeolithen wurden sowohl die Ionen Rh^{3+} , $(\text{RhO})^+$ und Rh^+ als auch Partikel von Rh_2O_3 und RhO_2 identifiziert [126, 127]. Verschiedene Autoren berichteten, dass bei der Wasserstoffreduktion von Rh^{3+} -Ionen auf einem Träger, gefolgt von der Aufnahme von Kohlenmonoxid, ein kationisches Monorhodiumdicarbonyl ($\text{Rh}^+(\text{CO})_2$) entsteht [13, 128 - 130]. Der Wasserstoff reduziert zuerst das Rhodiumkation zu metallischem Rhodium. Die Oxidation von Rh^0 zu $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ erfolgt in Gegenwart von Kohlenmonoxid durch eine Reaktion des Rhodiummetalls mit Hydroxylgruppen, bzw. deren Protonen [131 - 133]. Die Protonen werden zu elementaren Wasserstoffatomen reduziert, Rh^0 wird zu Rh^+ oxidiert. Wie viel metallisches Rhodium zum Monorhodiumdicarbonyl oxidiert wird, müsste somit abhängig sein von der Zahl der Protonen auf der Katalysatoroberfläche.

In einer Publikation von Wong et al. [134] wurde dieser Fragestellung nachgegangen. Gemessen wurde die temperaturprogrammierte Reduktionen von Rhodiumcarbonylen in Zeolith Na-Y vor und nach der Neutralisation von Hydroxylgruppen mit Ammoniak. Die Kohlenmonoxidadsorption führte nicht zu einer Reoxidation der metallischen Rhodiumpartikel zu Rh^+ -Kationen. Stattdessen wurde die Reduzierbarkeit von Rhodium in dem Zeolith größtenteils durch die Protonenkonzentration kontrolliert. Bei einer hohen Protonenkonzentration wurde der größte Teil der Rhodiumkationen nur bis zu Rh^+ aber nicht bis zum Metall reduziert. Diese Kationen bildeten dann mit Kohlenmonoxidmolekülen das Carbonyl. In Gegenwart von Ammoniak wurden die Rhodiumkationen vollständig zu metallischem Rhodium reduziert, da hierbei die Protonen nicht mehr an der Reaktion teilnehmen können.

Wird ein Träger wie Zeolith Y mit einem Amminokomplex wie $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ imprägniert, so kommt es beim Aufheizen in einem Inertgas und auch in Sauerstoff zu einer umfassenden Autoreduktion. Die Ammoniakmoleküle, die sich abspalten, bilden zeitweise eine reduzierende Umgebung innerhalb des Zeoliths und reduzieren das Kation oder den Cluster [126]. Die so entstehenden metallischen Rhodiumpartikel können zu Rhodiumoxid, die Rh^+ -Ionen zu Rhodylionen $(\text{RhO})^+$ oxidiert werden. Diese werden charakterisiert durch ein TPR-Signal bei 70 °C.

Unter oxidierenden Bedingungen bilden sich auf dem Aluminiumsilicat aus metallischem Rhodium Rh^+ - und $(\text{RhO})^+$ -Ionen [126] sowie das Oxid Rh_2O_3 [135, 136]. Aber auch RhO kann identifiziert werden [137]. Es ist überraschend, dass in der Fachliteratur nur wenig über Rhodiumdioxid auf Siliciumdioxid berichtet

wird, obwohl dieses RhO_2 die stabilste Verbindung über einen weiten Bereich des Phasendiagramms darstellt [138]. Wird eine reduzierte Probe von Rh/Na-Y in Sauerstoff auf eine Temperatur nahe $320\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, überwiegt eben dieses RhO_2 . Wird weiter erhitzt, bildet sich Rh_2O_3 , welches bei der Oxidation über $500\text{ }^\circ\text{C}$ maßgebend ist [127]. In der TPR-Messung ist dies nicht sofort erkennbar, da beide bei einer Temperatur von $40 - 50\text{ }^\circ\text{C}$ reduziert werden. Erst durch die Integration der Flächen unter den Kurven, welche dem Wasserstoffverbrauch proportional sind, kann zwischen den beiden Oxiden unterschieden werden.

Welchen Einfluss die unterschiedliche Aktivierung auf die zeolithischen Katalysatoren hat, wurde eingehend von Tomczak et al. untersucht [139]. Wurde der Zeolith Na-Y mit $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ imprägniert und dann thermisch behandelt, entstand ein vollständig reduzierter Rh/Na-Y-Zeolith. Die Amminliganden wirkten als Reduktionsmittel, die Rh^{3+} zu Rh^0 reduzierten. Die bei dieser Autoreduktion entstandenen Rhodiumpartikel waren mit einem mittlerem Durchmesser von $2,5 - 3,0\text{ nm}$ relativ groß. Bei der Calcinierung mit Sauerstoff entstand Rhodium in unterschiedlichen Oxidationszuständen, abhängig von der Temperatur und der Protonenkonzentration. Wurde bei $380\text{ }^\circ\text{C}$ calciniert, überwogen Rh_2O_3 und RhO_2 ($1 : 1$), bei Temperaturen von $500\text{ }^\circ\text{C}$ Rh^{3+} und Rh_2O_3 . Wurde der Zeolith H-Y eingesetzt, bildeten sich bei der Oxidation überwiegend Rh^{3+} und Rh^+ . Unter allen Reduktionsbedingungen entstanden auf Rh/H-Y kleinere Rhodiumpartikel ($< 1\text{ nm}$) als auf Rh/Na-Y ($1,0 - 1,5\text{ nm}$). Dies wurde mit einer Wechselwirkung zwischen den Protonen des Zeolithgerüsts und den Metallclustern begründet. Diese Erkenntnis stammt aus der kombinierten Anwendung von XPS, TPR, TPD, TGA, TEM und EXAFS.

TPR-Signale bei einer Temperatur von $40 - 50\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen somit die Reduktion von Rh_2O_3 an. Im Temperaturbereich von 70 bis $110\text{ }^\circ\text{C}$ wird $(\text{RhO})^+$ reduziert. Bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ findet eine Reduktion des $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ -Amminkomplexes in den Superkäfigen des Zeolithen statt [127]. Die Temperatur von $190 - 210\text{ }^\circ\text{C}$ repräsentiert die Reduktion von Rh^{3+} -Ionen [140]. Und erst bei $310 - 330\text{ }^\circ\text{C}$ wird dann Rh^+ reduziert, welches entweder durch Oxidation entstanden ist oder als Zwischenprodukt bei der Reduktion von Rh^{3+} Ionen auftritt.

Die Kohlenmonoxidchemisorption und temperaturprogrammierte Reduktion in Wasserstoff ergaben, dass die Dissoziation von Kohlenmonoxid und dessen anschließende Hydrierung zu Methan an einem Rh-Zn/Na-Y-Zeolith schwieriger abläuft als an Rh/Na-Y [141]. Dies zeigte die höhere Reduktionstemperatur für den bimetallischen Katalysator. Es wurde angenommen, dass eine elektronische Wechselwirkung zwischen Rhodium und Zink dafür verantwortlich ist. Zunutze machen könnte man sich diese Erkenntnis in einer verbesserten Selektivität dieses Katalysators bei der Hydroformylierung von Propen.

Ichikawa et al. konnten auch eine gestiegene Selektivität zu den Oxo-Produkten nachweisen, wenn Eisen als Promotor zugesetzt wurde [142]. Genauere Analysen wurden an einem gemischten Rh-Fe/Na-Y-Zeolith, hergestellt aus einem Rhodiumamminkomplex und Eisensulfat, durchgeführt [143]. Die Probe wurde calciniert und dann mittels Mössbauer-Spektroskopie, XPS- und TPR-Messungen charakterisiert. Es zeigte sich ein Reduktionssignal bei 50 °C, welches der Reduktion von Rhodiumoxid zu Rhodiummetall zugeordnet wurde. Außerdem war eine breite Schulter bis 200 °C sichtbar. Sie wurde auf die Reduktion von Eisenkationen zurückgeführt, da sie bei monometallischem Rh/Na-Y-Zeolith nicht vorhanden war. Das TPR-Profil stimmte mit dem von van't Blok und Niemantsverdriet beobachteten überein [144]. Das gesamte Eisen wurde bis zum Metall reduziert.

3 Experimenteller Teil

3.1 Durchführung der katalytischen Experimente

3.1.1 Versuchsapparatur

Die katalytischen Experimente wurden in einer Strömungsapparatur mit Festbettreaktor bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die wesentlichen Bauteile dieser Apparatur waren:

- Das Gasversorgungssystem: die Betriebsgase werden über Druckminderer Druckgasflaschen entnommen. Die Volumenströme für die Aktivierung werden mit Nadelventilen eingestellt und mit Seifenblasenströmungsmessern bestimmt. Die Volumenströme für die Reaktion werden über digitale Massendurchflussregler eingestellt. Die Steuerung erfolgt über ein Computerprogramm.
- Der Ventilblock: dieser besteht aus einer Kombination zweier beheizter Vierwegeventile, mit denen zwischen dem Aktivierungsgasstrom und dem Gasgemisch für die Reaktion umgeschaltet wird. Für die Aktivierung strömt das Gasgemisch am Reaktor vorbei zur Analyseneinheit (Vorlaufmessung), und der Reaktor wird vom Aktivierungsgasstrom durchströmt. Durch Umschalten beider Ventile wird das Eduktgemisch durch den Reaktor geleitet (Reaktion).
- Der Festbettreaktor: er besteht aus zwei Glasröhren, die miteinander verschraubt werden. Im inneren Rohr ist eine Glasfritte eingeschmolzen, auf der die Katalysatorschüttung liegt. Der Reaktor wird von außen durch einen regelbaren Ofen beheizt. Die Temperatur in der Schüttung wird mittels eines Thermoelementes bestimmt.

- Das Massenspektrometer: um die Produktmischung mit dem Massenspektrometer zu analysieren, wird mittels einer Kapillare direkt am Ausgang des Reaktors kontinuierlich ein kleiner Teil der Mischung zur Vakuumkammer des Spektrometers gepumpt.
- Der Gaschromatograph: die Probenahme erfolgt in konstanten Zeitintervallen durch ein pneumatisch betriebenes Sechswegventil im Gaschromatograph. Der Inhalt der Probenschleife wird zum Spliteinlass geleitet. Die Analyse erfolgt mittels Kapillargaschromatographie.

Um eine Kondensation der Reaktanden oder der Produkte zu vermeiden, wurden alle Rohrleitungen und Anlagenteile beheizt. Außerdem wurden alle Anlagenteile auf ein möglichst kleines Totvolumen hin optimiert. Der Innendurchmesser des Reaktors betrug 5 mm. Dadurch ergab sich, je nach Katalysator, eine Schütthöhe bei der verwendeten Katalysatormasse von 15 - 20 mm.

3.1.2 Reaktionsbedingungen

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die katalytischen Umsetzungen unter denselben Bedingungen durchgeführt. Die Einwaage an trockenem Katalysator betrug 250 mg. Zur Aktivierung wurden die Katalysatoren im Wasserstoffstrom in zwei Stunden von Raumtemperatur auf 200 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde zwei Stunden gehalten, bevor der Aktivierungsgasstrom auf Kohlenmonoxid umgestellt wurde. Damit wurde die Katalysatorschüttung für weitere zwei Stunden ebenfalls bei 200 °C durchströmt. Der Volumenstrom betrug bei der Aktivierung jeweils 10 cm³/min. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen. Als Edukte wurden Gase der Fa. Kraiss und Friz mit einer Reinheit von mindestens 99,999 % eingesetzt.

Tabelle 3.1: Übersicht über die Reaktionsbedingungen.

Katalysatortrockenmasse	$m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$
Eduktgasmischung	Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Propen in äquimolaren Mengen
Volumenstrom	$\dot{V} = 3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$
modifizierte Verweilzeit	$W/F_{\text{Propen}} = 93 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$
Aktivierungstemperatur	$T_{\text{Akt}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$
Aufheizrate	$dT_{\text{Akt}}/dt = 1,5 \text{ K}/\text{min}$
Haltezeit	$t_{\text{Akt}} = 4 \text{ h}$
Reaktionstemperatur	$T_{\text{R}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2 Gaschromatographische Auswertung

Für die gaschromatographische Auftrennung des Produktgemisches wurde ein Gerät der Fa. Hewlett-Packard vom Typ HP 6890 mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet. Die chromatographischen Trennbedingungen für die Analyse sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.2: Bedingungen bei der gaschromatographischen Trennung.

Probenschleife	$V = 1,0 \text{ cm}^3$ Injektionszeit = 6 s
Injektor	Injektortemperatur = 150 °C Splitverhältnis = 25 : 1
Verwendete Säule	HP Plot Q (Hewlett-Packard) Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 20,0 μm stationäre Phase: Divinylbenzol/Styrol auf porösem Polymer
Trärgas	Helium $\dot{V} = 1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ für 9 min anschließend bis 2,5 cm^3/min ansteigend
Temperaturprogramm für die Trennung	T = 80 °C für 6 min 10 K/min von 80 auf 120 °C 20 K/min von 120 auf 200 °C 10 K/min von 200 auf 240 °C 240 °C für 6 min

Der Gaschromatograph ist mit einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet, der eine quantitative Auswertung ermöglicht. Die vom Computer ausgedruckten Flächeninhalte A_i sind den Massen m_i der detektierten Substanzen direkt proportional.

$$m_i = A_i \cdot f_i \cdot C \quad (3.1)$$

mit m_i : Masse der Komponente i
 A_i : Peakfläche der Komponente i
 f_i : FID-Faktor der Komponente i
 C : Gerätespezifische Konstante

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Koinjektion von Referenzsubstanzen. In der nachfolgenden Tabelle 3.3 sind die Retentionszeiten der analysierten Substanzen aufgelistet.

Tabelle 3.3: Retentionszeiten der detektierten Substanzen.

Substanz	Retentionszeit / min
Kohlenmonoxid	3,84
Propen	9,41
Propan	9,99
iso-Butyraldehyd	15,74
n-Butyraldehyd	16,10
iso-Butanol	16,87
n-Butanol	17,20

Die benötigten FID-Faktoren für die auftretenden Substanzen sind der Literatur [145] entnommen. Als Bezugssubstanz wurde Propen gewählt, dessen FID-Faktor willkürlich gleich 1,000 gesetzt wurde. Alle anderen Werte wurden auf diesen Referenzwert bezogen. Die verwendeten FID-Faktoren sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Tabelle 3.4: Verwendete FID-Faktoren .

Substanz	FID-Faktor
Propen	1,000
Propan	1,047
n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd	1,286
n-Butanol, iso-Butanol	1,321

Für einen Strömungsreaktor sind der Umsatz X_i des Eduktes i und die Ausbeute Y_j des Produktes j wie folgt definiert

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} = \frac{\dot{m}_{i,\text{ein}} - \dot{m}_{i,\text{aus}}}{\dot{m}_{i,\text{ein}}} \quad (3.2)$$

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \cdot \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| = \frac{\dot{m}_{j,\text{aus}} - \dot{m}_{j,\text{ein}}}{\dot{m}_{i,\text{ein}}} \cdot \frac{M_i}{M_j} \cdot \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \quad (3.3)$$

mit

- $\dot{n}_{i,\text{ein}}, \dot{n}_{j,\text{ein}}$: Stoffmengenstrom am Reaktoreingang
- $\dot{n}_{i,\text{aus}}, \dot{n}_{j,\text{aus}}$: Stoffmengenstrom am Reaktorausgang
- $\dot{m}_{i,\text{ein}}, \dot{m}_{j,\text{ein}}$: Massenstrom am Reaktoreingang
- $\dot{m}_{i,\text{aus}}, \dot{m}_{j,\text{aus}}$: Massenstrom am Reaktorausgang
- M_i, M_j : Molmasse
- ν_i, ν_j : stöchiometrische Verhältniszahlen oder Faktoren.

Da die Länge der Probenschleife und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases konstant sind, können die Stoffmengenströme durch die Stoffmengen n_i bzw. n_j ersetzt werden

$$X_i = \frac{n_{i,\text{ein}} - n_{i,\text{aus}}}{n_{i,\text{ein}}} = \frac{m_{i,\text{ein}} - m_{i,\text{aus}}}{m_{i,\text{ein}}} \quad (3.4)$$

$$Y_j = \frac{n_{j,\text{aus}} - n_{j,\text{ein}}}{n_{i,\text{ein}}} \cdot \left| \frac{v_i}{v_j} \right| = \frac{m_{j,\text{aus}} - m_{j,\text{ein}}}{m_{i,\text{ein}}} \cdot \frac{M_i}{M_j} \cdot \left| \frac{v_i}{v_j} \right|. \quad (3.5)$$

Falls keine Akkumulation in der Katalysatorschüttung auftritt, ist die in den Reaktor eintretende Masse gleich der aus dem Reaktor austretenden Masse

$$m_{i,\text{ein}} = \sum_k m_{k,\text{aus}}. \quad (3.6)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung 3.1 erhält man für den Umsatz und die Ausbeute folgende Gleichungen ($m_{j,\text{ein}} = 0$)

$$X_i = 1 - \frac{A_i \cdot f_i}{\sum_k (A_k \cdot f_k)} \quad (3.7)$$

$$Y_j = \frac{A_j \cdot f_j}{\sum_k (A_k \cdot f_k)} \cdot \frac{M_i}{M_j} \cdot \left| \frac{v_i}{v_j} \right|. \quad (3.8)$$

Wichtig bei Folge- und Parallelreaktionen ist die Selektivität S_j für ein Produkt j . Sie ist definiert als Quotient der Ausbeute dieses Produkts und des Umsatzes X_i .

$$S_j = \frac{Y_j}{X_i}. \quad (3.9)$$

Die modifizierte Verweilzeit ist definiert als der Quotient aus der Katalysatortrockenmasse und dem Stoffmengenstrom des Eduktes i am Reaktoreingang

$$\frac{W}{F} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} . \quad (3.10)$$

Trägt man den Umsatz gegen die modifizierte Verweilzeit auf, erhält man direkt die Reaktionsgeschwindigkeit r_i des beobachteten Reaktionsschrittes als Steigung einer Ursprungsgeraden. Voraussetzung für diese einfache Auswertung der Kinetik ist die Arbeitsweise des Reaktors innerhalb des differentiellen Bereiches. Die Katalysatorschicht eines Differentialreaktors ist nur so stark, dass bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit ein möglichst kleiner, quasi differentieller, aber analytisch noch exakt bestimmbarer Umsatz auftritt. Die bei den niedrigen Kontaktverweilzeiten erzielten Umsätze sollten unter 10 % liegen. Im Differentialreaktor ist wegen der geringen Konzentrations- und Temperaturänderungen die Reaktionsgeschwindigkeit r_i an allen Stellen angenähert konstant. Solange alle Messpunkte auf der Nullpunktgeraden liegen, verhält sich das Strömungsrohr wie ein Differentialreaktor.

3.3 Massenspektroskopische Auswertung

Die Produktmischung wurde kontinuierlich am Reaktorausgang durch eine Kapillare mit Hilfe einer kleinen Drehschieberpumpe abgezogen und dem Einlasssystem zugeführt. Durch dieses gelangten die Moleküle in die Vakuumkammer des Massenspektrometers und wurden dort analysiert. Der Nachweis der verschiedenen Bruchstücke und der Isotope erfolgte mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMG 420 der Fa. Balzers. Es erlaubte die Bestimmung von 16 m/e-Werten als Funktion der Zeit. Das Gerät war mit einer Cross-Beam-Ionenquelle ausgestattet und enthielt einen Faraday-Detektor für die Erfassung der Bruchstücke.

Während einer Messung wurden folgende Massen, angegeben in m/e-Werten, standardmäßig aufgenommen: 28 (^{12}CO), 29 (^{13}CO), 40 (Ar), 56 ($\text{C}_3\text{H}_7^{12}\text{CH}$, entsteht durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen $\text{C}_3\text{H}_7^{12}\text{CH}_2\text{OH}$, charakteristisch für die Butanole), 57 ($\text{C}_3\text{H}_7^{13}\text{CH}$, entsteht aus $\text{C}_3\text{H}_7^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 72 ($\text{C}_3\text{H}_7^{12}\text{CHO}$, Molekülpeak von Butanal) und 73 ($\text{C}_3\text{H}_7^{13}\text{CHO}$). Es existieren noch ca. 30 weitere Bruchstücke und Molekülsignale. Diese erlauben aber keinen direkten Rückschluss auf die Produkte, da insbesondere im Bereich von 12 bis 20, 24 bis 30 und 36 bis 42 alle Änderungen durch das Umschalten auf ^{13}CO , durch den Überschuss von Propen und Kohlenmonoxid sowie deren Bruchstücke überdeckt werden. Während eines Messzyklus werden innerhalb von zwei Sekunden alle Massen jeweils einmal erfasst. Das Umschalten zwischen den Eduktströmen $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ und ^{13}CO erfolgt manuell mit Hilfe eines Vierwegeventils direkt vor dem Einlass in den Reaktor. Dieser Umschaltvorgang bestimmt den Beginn der Messung und wird als $t = 0$ festgelegt.

Die Auswertung der transientenkinetischen Untersuchungen erfolgt, indem für jede detektierte Masse deren Konzentrationsminimum über die Laufzeit gleich null gesetzt wird und deren Konzentrationsmaximum gleich eins. Somit erhält man eine normierte Verweilzeit-Summenfunktion in Abhängigkeit von der Laufzeit, wobei die Fläche unter jeder Kurve der Verweilzeit der detektierten Substanz auf der Katalysatoroberfläche entspricht. Für abfallende Kurven gilt

$$F(t) = \frac{c(t) - c_0}{c_\infty - c_0} . \quad (3.11)$$

Für die ansteigenden Kurven der isotopenausgetauschten Substanz gilt

$$F(t) = 1 - \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - c_\infty} . \quad (3.12)$$

Aufgrund der geringen Intensität mancher Signale, hervorgerufen durch zum Teil sehr kleine Umsätze, werden sie durch eine mathematische Kurve angepasst. Grundlage dieser mathematischen Operation ist eine sigmoidale Funktion mit fünf Parametern und folgender Formel

$$y = y_0 + \frac{a}{\left[1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^c}\right]} \quad (3.13)$$

Diese Gleichung beschreibt sehr gut den Verlauf der Transientenfunktionen während einer Messung.

3.4 Durchführung der TPR/TPO-Experimente

Zur Charakterisierung des Oxidationszustandes und der Reduzierbarkeit der Metalle auf den verwendeten Katalysatoren wurden Versuche zur temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation (TPR/TPO) durchgeführt. In der Regel wurden dazu 0,3 g der zu untersuchenden Substanz in ein U-Rohr aus Quarzglas eingefüllt. Dieses konnte wahlweise mit Helium, Argon, 10 % Wasserstoff in Argon oder 10 % Sauerstoff in Helium durchströmt werden. Die Regelung der Volumenströme und Erfassung der Messwerte erfolgte mit einem handelsüblichen Gerät der Fa. Altamira (AMI 1).

Für die TPR-Messungen wird die Probe mit 10 % Wasserstoff in Argon bzw. für die TPO-Messungen mit 10 % Sauerstoff in Helium als Trägergas durchströmt. Der Wasserstoff- bzw. der Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der linear ansteigenden Temperatur wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelt. Durch Pulse

von reinem Argon oder Helium in den jeweiligen Trägergasstrom wird dieser nach jeder Messung kalibriert. Es wurden bei jeder Probe drei Messzyklen, bestehend aus einer Vorbehandlung, dem Aufheizen mit der Messung und einer Pulskalibrierung durchgeführt. Der erste Messzyklus war eine Reduktion bis 400 °C. Daran anschließend folgten eine Oxidation ebenfalls bis 400 °C und danach eine weitere Reduktion bis 550 °C. Zwischen diesen Zyklen musste die Apparatur erst wieder auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Als letzter Teilschritt in jedem Messprogramm wurde die Probe mit reinem Wasserstoff bei Raumtemperatur bis zur Sättigung durchströmt, anschließend mit Argon gespült und dann kontrolliert erhitzt. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Proben temperatur zeigte nun den desorbierten Wasserstoff an. Aus der eingesetzten Probenmenge und dem Metallgehalt ließen sich damit die Wasserstoffaufnahme pro Gramm Katalysator oder pro Gramm Metall sowie die Metalldispersion berechnen.

3.5 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

3.5.1 Hydrothermalsynthese der Zeolithe

Die Zeolithe wurden mittels Hydrothermalsynthese hergestellt. Die Herstellung der Synthesegel erfolgte in Polypropylengefäßen. Anschließend wurde das Gel zur Kristallisation in Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz und einem Fassungsvermögen von 250 cm³ überführt. Diese wurden für eine statische Kristallisation in einen Ofen gestellt und von außen beheizt. Für Synthesen, bei denen eine ständige Durchmischung des Synthesegels nötig ist, wurden die Autoklaven in einer Halterung festgeschraubt, die von außen mittels eines Elektromotors ständig gedreht wurde.

3.5.2 Calcinierung

Die erhaltenen Zeolithe wurden gut gewaschen und getrocknet. Um das nach der Synthese im Feststoff eingeschlossene organische Templat zu entfernen, wurden die Proben calciniert. Dazu wurden sie auf 540 °C erhitzt. Nach dem Aufheizen im Stickstoffstrom wurde nach und nach der Sauerstoffgehalt bis zu einer Konzentration von 20 Vol.-% erhöht. Nach weiteren 12 Stunden bei der Temperatur von 540 °C wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.5.3 Ionenaustausch

Die calcinierten Zeolithe wurden zunächst einem Ionenaustausch mit Natrium- oder Ammoniumionen unterzogen. Dazu wurden ca. 10 g des jeweiligen Zeoliths mit dem 50-fachen Massenüberschuss einer 1-molaren wässrigen NaNO_3 - oder NH_4NO_3 -Lösung aufgeschlämmt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Danach wurde abfiltriert, nitratfrei gewaschen und getrocknet. Dieser Austausch wurde zweimal wiederholt.

Die so erhaltenen Zeolithe wurden anschließend mit einer wässrigen Rhodiumchloridlösung versetzt. Dazu wurden sie in 200 cm³ einer 0,1 normalen Natriumchloridlösung suspendiert, und das Rhodiumchlorid wurde in derselben Menge Wasser bei 90 °C über eine Stunde zugetropft. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 0,1 normaler Natriumhydroxidlösung konstant bei 6,5 gehalten. Anschließend wurde weitere fünf Stunden gerührt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Vorgehensweise war analog zu der von Rode et al. [18] beschriebenen.

3.5.4 Imprägnierung

Die Imprägnierung der Proben wurde insbesondere mit Kieselgel als Träger durchgeführt, da hierbei kein Ionenaustausch möglich ist. Um diese Imprägnierung reproduzierbar durchführen zu können, wurde wie folgt vorgegangen. Die Träger wurden in der gewünschten Korngröße in einen Rundkolben eingewogen und mit der Lösung eines oder mehrerer Metallsalze versetzt. Diese Mischung wurde bei 80 °C über Nacht durch die Drehung des Kolbens gerührt. Anschließend wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers das Wasser bis zur Trockene abgezogen. Der Katalysator wurde danach noch für weitere zwei Stunden im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

3.5.5 Charakterisierungsmethoden

Chemische Analyse

Die chemische Analyse der hergestellten Katalysatoren erfolgte mittels Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/AES) an einem Perkin Elmer Plasma 400 Spektrometer. Für die quantitative Bestimmung der in den Proben enthaltenen Elemente wurden 50 bis 100 mg Feststoff in 3 cm³ 10 %-iger Flusssäure-Lösung aufgelöst und mit bidestilliertem Wasser auf 250 cm³ aufgefüllt. Für schwerlösliche Proben wurde ein Lithiummetaborataufschluss durchgeführt. Dafür wurden 100 mg Feststoff mit 300 mg Lithiummetaborat verrührt und in einem Platintiegel auf 900 °C erhitzt. Nach diesem Aufschluss wurde die Probe in 50 cm³ Salpetersäure aufgenommen und ebenfalls verdünnt.

Thermogravimetrie

Die Bestimmung des Wassergehalts der Proben erfolgte durch thermogravimetrische Messungen (TGA) mit einem Gerät des Typs Perkin Elmer TGA 7. Bei dieser Methode wurden die Proben mit einer definierten Heizrate von 20 °C pro Minute in einem Stickstoffstrom von 20 °C bis 600 °C aufgeheizt und der Gewichtsverlust ermittelt. Um möglichst einheitliche Bedingungen zu gewährleisten, wurden die Proben über einer gesättigten Calciumnitratlösung aufbewahrt, damit ein konstanter Wassergehalt sichergestellt werden konnte. Damit kann der Metallgehalt des Katalysators im trockenen Zustand berechnet werden.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer der Fa. Siemens, Modell D 5000, aufgenommen. Es wurde monochromatische CuK_α -Strahlung (30 mA, 40 kV) verwendet. Die Methode wurde durchgeführt, um die Kristallinität und Phasenreinheit der Zeolithkatalysatoren zu überprüfen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorversuche für die katalytischen Umsetzungen

In diesen Vorversuchen wurde der Einfluss der Aktivierungsbedingungen, der Temperatur bei der katalytischen Umsetzung sowie der Strömungsverhältnisse bei der katalytischen Umsetzung untersucht. Ziel dieser Analysen war es, für die vorhandene Apparatur geeignete Standardversuchsbedingungen festzulegen. Für die anschließende Variation der Katalysatorsysteme sollte die Hydroformylierung von Propen reproduzierbar und schnell verlaufen. Zudem sollte die Reaktion mit einem deutlichen und leicht bestimmbareren Umsatz ablaufen. Mit Rücksicht auf die kinetischen Untersuchungen musste der Umsatz an Propen immer im differentiellen Bereich des Reaktors, also bis zu einem Umsatz von maximal 10 %, liegen. Die katalytischen Experimente wurden hauptsächlich an zwei unterschiedlichen Katalysatorsystemen durchgeführt. Zum einen wurde die Hydroformylierung an mit 5 Gew.-% Rhodium beladenen Siliciumdioxid als Träger durchgeführt. Zum anderen wurden Untersuchungen an Zeolith 3,4 Rh/Na-Y gemacht, der zur besseren Beurteilung der katalytischen Aktivität analog nach Rode [18] imprägniert wurde.

4.1.1 Aktivierungsbedingungen

Alle eingesetzten Katalysatoren wurden *in-situ* im Reaktor aktiviert. In einem ersten Experiment wurde der Katalysator bei milden Temperaturen nur getrocknet, d.h. in einem Heliumstrom auf 150 °C erhitzt. Bei der anschließenden Hydroformylierung von Propen wurden eine schwache Hydrierung des Propens zum Propan und

nur Spuren der Butyraldehyde beobachtet. In den nächsten Experimenten wurden die Proben in den noch nicht gemischten Eduktgasen, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Propen aktiviert. Die erste Variante war die Reduktion in Wasserstoff bei einer Temperatur von 400 °C über mehrere Stunden. Diese Methode wird auch häufig in der Literatur genannt [61]. Allerdings sind die Rhodiumatome bei dieser Temperatur auf dem Träger schon sehr beweglich und bilden größere Aggregate. Dadurch nimmt die Metalldispersion ab, und der entstehende Katalysator ist nur noch bei der Hydrierung aktiv. Diese Hydrierreaktion führte zu einer Ausbeute an Propan von beinahe 23 % bei der Reaktionstemperatur von 200 °C bei einer mit den später angesprochenen Aktivierungen vergleichbaren Hydroformylierungsaktivität von lediglich 0,5 %. Bei der temperaturprogrammierten Reduktion dieser Katalysatoren in Wasserstoff zeigte sich aber, dass bereits Temperaturen bis 150 °C ausreichen. Dadurch wurde bei gleichbleibender Aktivität für die Hydroformylierung die Hydrierung zurückgedrängt. Wie beweglich die Rhodiumatome bereits bei 200 °C auf dem Träger sind, zeigte ein Versuch, bei dem die Aktivierung in Wasserstoff über 60 Stunden ablief. Der Katalysator war danach nicht mehr aktiv. Der Grund dafür war ein Metallspiegel am Reaktorausgang, welcher sich während der Aktivierung gebildet haben musste.

Als weitere Möglichkeit wurde die Aktivierung in Propen oder Kohlenmonoxid (jeweils 10 % in Helium) bei 150 °C bis 200 °C geprüft. Nach beiden Vorbehandlungen erwiesen sich die Katalysatoren als völlig inaktiv. Die Gründe hierfür waren unterschiedlich. Bei Verwendung von Propen bildete sich innerhalb kurzer Zeit ein Rhodiumspiegel im Reaktor, welcher nicht mehr aktiv war. Bei Verwendung von Kohlenmonoxid erhielt man dunkelrote, bis zu einem Zentimeter lange Kristalle in der angeschlossenen Kühlfalle. Diese bestanden wahrscheinlich aus einem gemischten Rhodiumcarbonylchlorid, welches aus dem vorhandenen Rhodiumchlorid auf dem Träger und Kohlenmonoxid entstand und sich an der kühlfallen Stelle abschied. Diese Annahme stimmt überein mit dem Bericht von Arai et al. [146], die vermerkten, dass sich $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ aus RhCl_3 auf Silicagel bildet und aus dem Reaktor sublimiert.

Da von mehreren Autoren [69 - 74] Rhodiumcarbonyle als die aktiven Spezies bei der Hydroformylierung postuliert wurden, wurde demnach wie folgt vorgegangen: nach einer Vorbehandlung in Wasserstoff wurde an den nun reduzierten Proben die Aktivierung mit Kohlenmonoxid durchgeführt. Das beste Ergebnis wurde dabei durch Aktivierung in Wasserstoff für zwei Stunden bei der Reaktionstemperatur von

200 °C erzielt. Anschließend wurde kurz mit Helium gespült und für weitere zwei Stunden bei derselben Temperatur in Kohlenmonoxid aktiviert. Diese reproduzierbare Prozedur läuft ohne feststellbaren Rhodiumverlust relativ schnell ab.

4.1.2 Reaktionstemperatur

Um eine günstige Reaktionstemperatur für die späteren Untersuchungen zu ermitteln, wurde ein Katalysator während der Reaktion aufgeheizt. „Günstig“ bedeutet in diesem Zusammenhang eine möglichst hohe Ausbeute an Oxo-Produkten bei keinen oder nur wenigen Nebenprodukten.

Eine Probe des Katalysators $4,2\text{Rh}-0,8\text{Co}/\text{SiO}_2$ mit dem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 3 : 1 wurde, wie zuvor beschrieben, aktiviert und bei einer Temperatur von 150 °C dem Eduktstrom aus gleichen Teilen Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Propen ausgesetzt. Dabei waren keine Reaktionsprodukte festzustellen. Nach zwei Stunden wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 2 °C/min auf 200 °C gesteigert. Es traten bei 165 °C die ersten Signale im Gaschromatograph für *n*- und *iso*-Butyraldehyd auf. Bei 180 °C konnte auch Propan detektiert werden. Der Kohlenwasserstoff entstand aber sicherlich auch schon früher. Aufgrund der gaschromatographischen Trennung, bei der das Signal des Propans auf der Schulter des Propens detektiert wird, können erst Anteile ab 0,5 % analysiert werden. Im Vergleich dazu liegt die Nachweisgrenze für die entstehenden Aldehyde und Alkohole bei unter 0,03 %, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge Propen. Bei der Reaktionstemperatur von 185 °C bzw. 195 °C konnten auch die beiden Produkte *n*- und *iso*-Butanol nachgewiesen werden. Das linear aufgebaute Isomer trat immer zuerst auf. Ansonsten entstanden keine weiteren Produkte.

Die Reaktionstemperatur von 200 °C wurde dann über sechs Stunden beibehalten. Es war noch kein stationärer Zustand erreicht, da besonders die Ausbeute der Alkohole monoton zunahm. Wurde die Temperatur weiter erhöht, und zwar wieder mit 2 °C/min, so stieg die Alkoholausbeute weiter bis zu einem Maximum von 3,1 %

bei 215 °C an, um dann relativ rasch wieder abzufallen. Bei dieser Temperatur entstanden dann auch weitere Produkte, deren Anteil bis zum Versuchsende bei 230 °C deutlich zunahm. Bei dieser Temperatur waren im Produktgemisch 21 weitere Produkte feststellbar. Die meisten davon waren höhere Kohlenwasserstoffe. Diese entstehen durch die Fischer-Tropsch-Reaktion aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

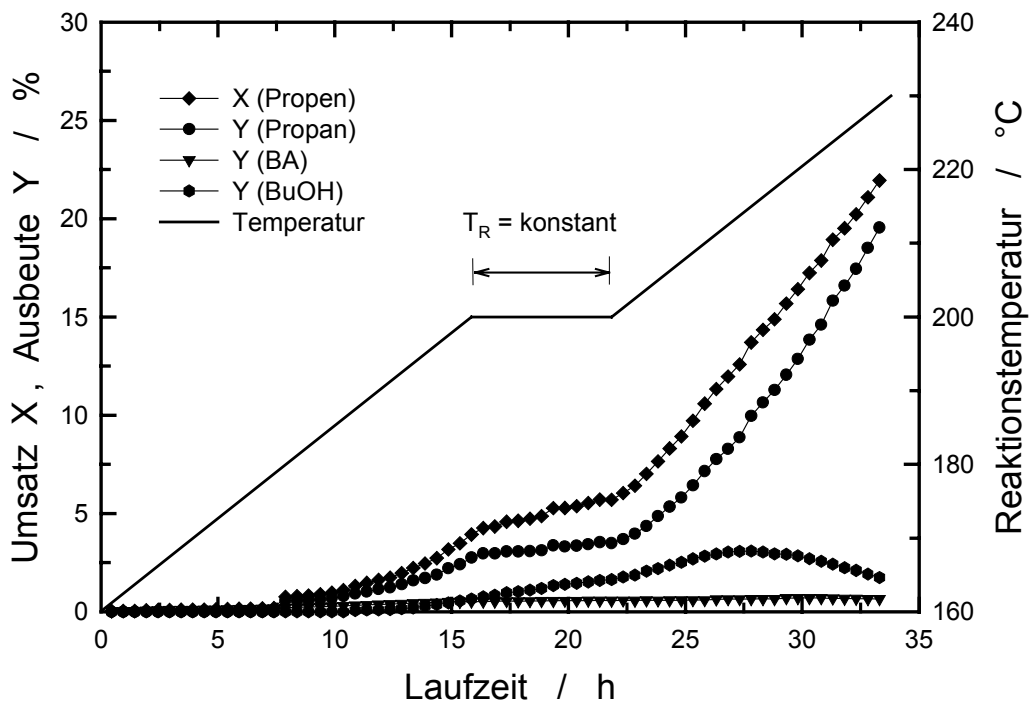


Bild 4.1: Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeuten bei der Hydroformylierung von Propen an $4,2\text{Rh}-0,8\text{Co}/\text{SiO}_2$ von der Reaktionstemperatur ($\dot{V}_{\text{ges}} = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$; $p_{\text{CO}} = 338 \text{ mbar}$; $p_{\text{H}_2} = 338 \text{ mbar}$; $p_{\text{Pr}} = 338 \text{ mbar}$; $W/F_{\text{Pr}} = 93 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$).

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzung bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Bild 4.1 dargestellt. Die Ausbeute der Aldehyde wurde durch die Temperatur nicht wesentlich beeinflusst, die des Hydrierproduktes Propan nahm jedoch stark zu. Durch diesen steigenden Anteil an Propan und Nebenprodukten nahm die Selektivität zu den Hydroformylierungsprodukten von 35 % bei 200 °C auf unter 9 % bei 230 °C ab.

4.1.3 Strömungsverhältnisse

In einem der ersten Experimente wurde der Einfluss des Trägergases bei gleichen Stoffmengenanteilen der Edukte ermittelt. Durch die Verdünnung der Reaktionsgase mit Helium nehmen der Umsatz und die Ausbeute deutlich ab. Dies ist nicht unerwartet, wenn man bedenkt, dass drei Moleküle für die Reaktion an der Katalysatoroberfläche notwendig sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass genau diese drei an einem katalytisch aktiven Zentrum bzw. in unmittelbarer Nähe adsorbiert werden, nimmt mit zunehmender Verdünnung überproportional ab. Bei allen nun folgenden Experimenten wurde die Reaktion deshalb ohne ein Trägergas durchgeführt.

Der Gesamtvolumenstrom der Eduktmischung wurde ebenfalls variiert. Da dadurch direkt die Katalysatorbelastung verändert wurde, hatte dies einen großen Einfluss auf die erzielten Umsätze. Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten war die Änderung des Volumenstromes während einer Messung erforderlich. Die Messungen lagen im Gesamtvolumenstrombereich von 0,5 bis 2,0 cm³/min. Dies entspricht einem W/F-Wert bezogen auf Propen ($W = 0,25 \text{ g}$) von 186,8 bis 46,7 g·h/mol.

Ein weiterer bedeutender Faktor ist die Zusammensetzung des Eduktgemisches. Durch die Änderung der einzelnen Volumenströme ändert sich das Stoffmengenverhältnis des eingesetzten Eduktgemisches. Für eine stöchiometrische Umsetzung ist ein Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 : 1 für das Verhältnis von Kohlenmonoxid : Wasserstoff : Propen optimal für die Hydroformylierung. Die Hydrierung von Propen erfolgt immer, wird in Anwesenheit von Kohlenmonoxid aber eher zurückgedrängt. Die beiden Reaktionen werden also völlig unterschiedlich beeinflusst. Dies zeigt sich auch sehr gut an den nachfolgenden Ergebnissen. In Tabelle 4.1 ist das Verhältnis der Ausbeute an Hydrierprodukten zu der Ausbeute an Hydroformylierungsprodukten in Abhängigkeit von der Eduktzusammensetzung aufgeführt. Das Verhältnis ist immer größer als eins, d.h. die Hydrierung überwiegt immer gegenüber der Hydroformylierung. Angestrebt wird aber ein möglichst niedriges Verhältnis bei möglichst hohen Umsätzen.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der katalytischen Umsetzung an $4,2\text{Rh}-0,8\text{Co}/\text{SiO}_2$ bei einer Reaktionstemperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ und einem konstanten Volumenstrom von $1,2\text{ cm}^3/\text{min}$.

Stoffmengenverhältnis $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{Propen}$	Verhältnis der Ausbeuten an Produkten der Hydrierung und Hydroformylierung	Umsatz an Propen / %
4 : 1 : 1	1,3	2,3
1 : 1 : 1	2,8	13,9
1 : 4 : 1	4,4	43,0
1 : 1 : 4	11,7	15,2

Tabelle 4.1 zeigt, dass bei gleichen Stoffmengenanteilen der Ausgangsstoffe (Zeile 3) das Verhältnis der Ausbeuten an Hydrierprodukten zu Hydroformylierungsprodukten $2,8 : 1$ beträgt. In diesem Fall wird das Propen zu $3,6\%$ zu den Hydroformylierungsprodukten und zu $10,3\%$ zu Propan umgesetzt. Durch Erhöhung des Kohlenmonoxidanteils (Zeile 2) wird die Hydrierung deutlich zurückgedrängt. Man findet beinahe dieselben Ausbeuten für die Hydrierungs- und Hydroformylierungsprodukte. Der Umsatz von Propen liegt dabei allerdings nur noch bei $2,3\%$. Bei einem Überschuss an Wasserstoff (Zeile 4) wird, wie erwartet, die Hydrierung stark begünstigt. Die Ausbeute der Oxo-Produkte Butyraldehyd und Butanol ist ebenfalls um das Doppelte gestiegen, aber das Verhältnis von $4,4 : 1$ ist dennoch ungünstig. Mit der Erhöhung des Propenstoffmengenstromes (Zeile 5) wird die Hydroformylierung sogar deutlich von $3,6\%$ auf $1,0\%$ zurückgedrängt. Dies beruht vermutlich auf der starken Adsorption der Propenmoleküle an der Oberfläche des Katalysators, wodurch die Adsorption der übrigen Reaktanden und somit die gesamte Reaktion gehemmt werden.

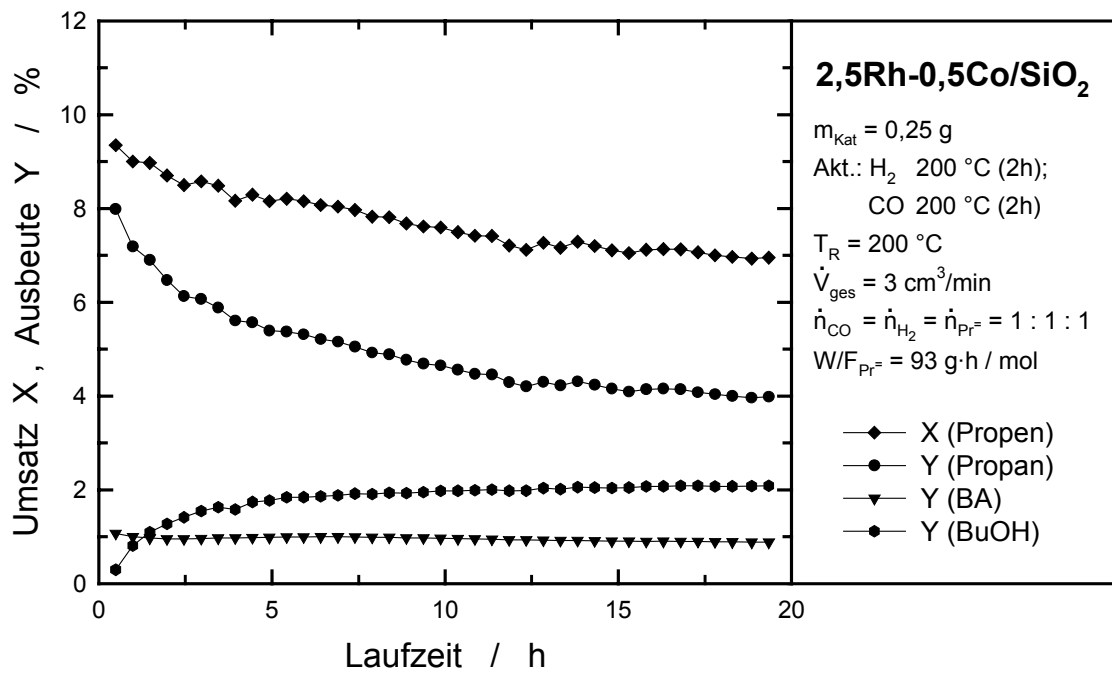


Bild 4.2: Umsatz und Ausbeuten bei der Hydroformylierung von Propen an 2,5Rh-0,5Co/SiO₂.

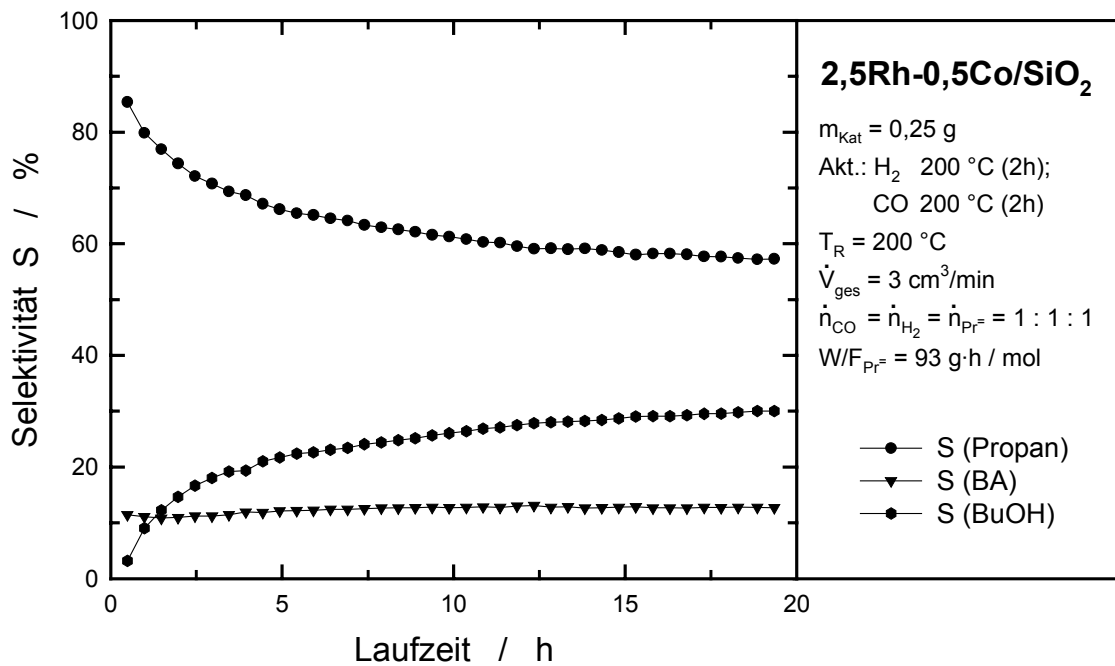


Bild 4.3: Selektivitäten bei der Hydroformylierung von Propen an 2,5Rh-0,5Co/SiO₂.

In Bild 4.2 ist das typische Laufzeitverhalten bei der Umsetzung an einem mit 3 Gew.-% Metall beladenen Katalysator mit Siliciumdioxid als Träger dargestellt. Die Selektivitäten für dieses Experiment werden in Bild 4.3 gezeigt. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgten die katalytischen Umsetzungen üblicherweise mit einem Eduktgemisch von Kohlenmonoxid : Wasserstoff : Propen im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 : 1 und einem Gesamtvolumenstrom von 3 cm³/min. Dies stellt den besten Kompromiss bezüglich der Ausbeuten an Hydroformylierungs- und Hydrierprodukten dar.

4.2 Variation der Trägermaterialien

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der Träger für die aktive Komponente variiert. Ziel dabei war es, anstatt der bisher in der Literatur verwendeten Träger, wie Kieselgel oder Aluminiumoxid, Träger mit einer definierten, regelmäßigen Porenstruktur zu verwenden. Dadurch lässt sich die Geschwindigkeit vieler Reaktionen durch die viel größere Oberfläche erhöhen. Ferner sollte es durch die Wahl eines Zeolithen mit geeigneter Porenstruktur möglich sein, das *n/iso*-Verhältnis im Produkt der Hydroformylierung zu beeinflussen. Die verwendeten zeolithischen Träger sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Die ersten Versuche mit Zeolith Na-Y, einem Zeolith mit 12-Ring-Porensystem, ergaben keine hohen Ausbeuten an Zielprodukten, dafür entstanden viele Nebenprodukte. An einem durch wässrigen Ionenaustausch mit ca. 3 Gew.-% Rhodium beladenen Na-Y-Zeolith entstehen schon bei einer moderaten Temperatur von 150 °C neben Propan mit einer Ausbeute von 1 % mehr als 5,8 % Kohlenwasserstoffe durch die Fischer-Tropsch-Reaktion. Verringert man die Temperatur auf 125 °C, so lassen sich keine Nebenprodukte mehr detektieren. Es entsteht auch kein Propan mehr, sondern ausschließlich *n*- und *iso*-Butyraldehyd. Die Summe der Ausbeuten beider Isomeren beträgt aber lediglich 0,2 %.

Erstaunlich ist die geringe Temperatur, die für eine Reaktion an dem Katalysator ausreicht. Wie zuvor aufgezeigt, findet dieselbe Reaktion auf Kieselgel als Träger erst bei Temperaturen oberhalb von 165 °C statt. Es kommt also durch das Porensystem oder die vorhandene ionische Ladungsverteilung zu einer deutlichen Verringerung der Aktivierungsenergie für die Hydroformylierung. Der Einfluss der Porenstruktur auf die Produktzusammensetzung ist eindeutig. Es entsteht 3 mal mehr *iso*-Butyraldehyd als *n*-Butyraldehyd.

Tabelle 4.2: Eingesetzte Zeolithe.

Zeolith	Porensystem		$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$
AlPO ₄ -5	3-dim.	12-Ring-Porensystem 0,73 nm	-
H-Beta	3-dim.	2 12-Ring-Porensysteme 0,55 x 0,55 nm, 0,76 x 0,64 nm	∞
deal. Y	3-dim.	12-Ring-Porensystem 0,74 nm dealuminiert	>1000
H-Y	3-dim.	12-Ring-Porensystem 0,74 nm protoniert	2,5
H-MCM-22	2-dim.	10-Ring-Porensystem 0,56 nm Kanäle mit großen Superkäfigen	19,7
MCM-41	Mesoporen		∞
Na-Y	3-dim.	12-Ring-Porensystem 0,74 nm	2,5
Silicalit-1	3-dim.	10-Ring-Porensystem 0,53 x 0,56 nm, 0,51 x 0,55 nm	∞
H-ZK-5	3-dim.	8-Ring-Porensystem 0,39 nm	3,3
H-ZSM-5	3-dim.	10-Ring-Porensystem 0,53 x 0,56 nm, 0,51 x 0,55 nm	32,9

Die Frage war nun, weshalb an Rh/Na-Y eine so hohe Zahl an Nebenprodukten entsteht. In Vergleich zu Siliciumdioxid als Träger ist in einem Zeolith Y zusätzlich Aluminium in das Gerüst eingebaut. Dadurch ist die Gerüststruktur elektrisch geladen, jedes AlO_4 -Tetraeder trägt eine negative Ladung. Diese Ladungen werden durch Natrium- bzw. Rhodiumkationen kompensiert. Anscheinend bewirkt diese, im Vergleich zu Siliciumdioxid unterschiedliche elektronische Umgebung der Rhodiumatome, die abweichende Produktzusammensetzung. Durch Entfernen der Aluminiumatome aus dem Gerüst entsteht dealuminiertes Y-Zeolith. Dieser hat noch dieselbe Gerüststruktur wie Na-Y, aber die elektronische Umgebung für die Rhodiumatome ist mit der des Siliciumdioxids vergleichbar. Imprägniert man dealuminierten Y-Zeolith mit Rhodiumchlorid und setzt den entstandenen Feststoff als Katalysator ein, verringert sich die Ausbeute an Fischer-Tropsch-Produkten auf ca. 1,3 % ($T_R = 150 \text{ }^\circ\text{C}$).

Durch einen vollständigen Ionenaustausch der Natrium- gegen Ammoniumionen und nachfolgende Aktivierung entsteht aus Na-Y ein H-Y-Zeolith. Durch Imprägnieren mit Rhodiumchlorid wird die Aktivkomponente aufgebracht. Bei einer Reaktionstemperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ist allerdings kaum ein Umsatz feststellbar. Es entsteht nur ein kleiner Teil Propan durch Hydrierung. Wird die Temperatur aber auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, entstehen bis zu 6,4 % Propan und Spuren von mehreren Nebenprodukten. Durch die angesprochene Vorbehandlung des Trägers ist die Hydroformylierungsaktivität verloren gegangen.

Eine ähnliche Produktzusammensetzung kann auch mit den Trägern H-Beta, Silicalit-1 und H-ZK-5 beobachtet werden. An diesen Katalysatoren entstehen 0,8 % bis 2,1 % Propan und maximal 0,5 % höhere Kohlenwasserstoffe. An $\text{AlPO}_4\text{-5}$ und H-MCM-22 bildet sich bei der Temperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Hydrierung Propan mit einer Ausbeute von 13 %. Der große Unterschied zwischen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ und H-MCM-22 zeigt sich bei den Nebenprodukten. An $\text{AlPO}_4\text{-5}$ entstehen 15 Nebenprodukte mit einer Ausbeute von nur 2 %, an H-MCM-22 sind es doppelt so viele mit einer Ausbeute von 30 %. Der Katalysator desaktiviert allerdings schnell. Ein großer Hohlraum innerhalb der Gerüststruktur, wie in Zeolith H-MCM-22 vorhanden, ist offensichtlich von Vorteil für die Fischer-Tropsch-Reaktion.

Welchen Einfluss die Art der Aufbringung des Rhodiums auf den Träger auf die untersuchte Reaktion hat, wurde mittels verschieden hergestellter Rh/H-ZSM-5 Proben untersucht. Es wurden jeweils 3,0 Gew.-% Rhodium auf den Katalysator auf-

gebracht. Der Zeolith wurde zum Einen imprägniert, zum Anderen wurde das Rhodiumsalz bei der Hydrothermalsynthese des Zeoliths zugegeben. Zusätzlich wurde die Aktivkomponente durch einen Festkörperionenaustausch mit Rhodiumchlorid in H-ZSM-5 eingebracht. Dabei wurde die Ammoniumform des Zeolithen sehr gründlich mit dem Salz vermischt und in einem Inertgasstrom aufgeheizt. Die Ammoniumionen zerfallen in Ammoniak und Wasserstoffionen. Dieser Wasserstoff reagiert mit dem Chlorid zu Chlorwasserstoffgas, welches ebenfalls entweicht. Die Rhodiumionen wandern in die Zeolithporen und ersetzen die Protonen für den Ladungsausgleich. Dadurch verteilt sich das Rhodium gleichmäßig innerhalb des Zeolithen.

Der durch Imprägnierung hergestellte Rh/H-ZSM-5-Zeolith zeigt nur eine geringe Aktivität für die Butyraldehydbildung und Hydrierung. Die Ausbeuten liegen bei 0,06 % für Butyraldehyd und 0,7 % für Propan. Wird das Rhodium zum Synthesegel zugegeben, entsteht ein Katalysator, der eine vergleichbare Produktsammensetzung wie das imprägnierte Kieselgel aufweist: 3,4 % Propan, 0,08 % *iso*-Butyraldehyd und 0,32 % *n*-Butyraldehyd. Diese große Ähnlichkeit mit Kieselgel als Träger lässt vermuten, dass die Reaktion an der äußeren Oberfläche des Zeolithgerüsts abläuft und nicht innerhalb der Poren.

Eine wiederum nur geringe Aktivität für die Hydrierung, aber eine deutliche Aktivität für die Fischer-Tropsch-Reaktion zeigt der durch den Festkörperionenaustausch hergestellte Zeolith. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte der entstandene Chlorwasserstoff sein. Entsteht dieser, solange noch Kristall- oder Hydratwasser vorhanden ist, so bildet sich Säure, die das Aluminiumgerüst angreifen kann. Die dadurch entstehenden Fehlstellen könnten ein Grund für die veränderte Reaktivität darstellen.

Da vermehrt auch die Verwendung mesoporöser Systeme als Katalysatoren untersucht wird, wurde hier MCM-41 mit Rhodiumchlorid imprägniert. Auch mit diesem Katalysator ist beinahe kein Unterschied zu Kieselgel als Träger festzustellen. Die Poren sind zu groß, um einen Einfluss auf die Reaktion auszuüben. Das Gerüst ist nicht vollständig geordnet und somit mit dem Kieselgel vergleichbar.

Da mit den zeolithischen Materialien kein nennenswerter Erfolg zu verzeichnen war, wurden auch noch alternative Trägermaterialien untersucht. Diese lassen sich

grob in zwei Gruppen einordnen. Die eine Gruppe sind basische Träger wie Aluminiumoxid, auf denen keine Hydroformylierung stattfindet, sondern nur die Hydrierung und die Bildung von Nebenprodukten. Die zweite Gruppe enthält Katalysatoren, an denen eine schwache Hydroformylierungsaktivität zusammen mit einer ebenfalls geringen Hydrierung feststellbar ist. Zu ihnen zählen Titandioxid, Siliciumcarbid, Magnesiumoxid und Quarz.

Zusammenfassung:

Alle verwendeten Träger kann man grob in drei Gruppen einteilen. Erstens lassen sich diejenigen zusammenfassen, an denen ausschließlich eine Hydrierung des Propens zum Propan stattfindet. Ein Beispiel dafür ist Zeolith Beta. Aber selbst diese Aktivität ist verglichen mit den anderen Katalysatoren gering. Erst bei deutlich gesteigerter Temperatur zeigen diese Katalysatoren eine Reaktion, und zwar wird hierbei das Kohlenmonoxidmolekül auf der Katalysatoroberfläche gespalten, und aus den entstehenden sehr reaktiven Bruchstücken bauen sich viele verschiedene, zum Teil auch schon hochmolekulare Produkte auf. Es läuft also die Fischer-Tropsch-Reaktion ab. Aufgrund der Spaltung des Kohlenmonoxidmoleküls kann sich hierbei auf keinen Fall der gewünschte Aldehyd bilden. Die zweite Gruppe in dieser Einteilung reagiert vergleichbar mit der Ersten, aber bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Die Bildung der gewünschten Butyraldehyde wird durch die dritte und letzte Gruppe ermöglicht. Die Hydrierung des Propens findet aber immer als eine Nebenreaktion statt. Im Gegensatz zu den zuvor angesprochenen Systemen ist hierbei die Aktivierungsenergie für die Kohlenmonoxideinschubreaktion vergleichsweise niedrig, die für die Spaltung dagegen relativ hoch. Somit entstehen außer dem Propan, welches sich leicht abtrennen lässt, keine weiteren Nebenprodukte. Die mit Abstand besten Umsätze und Ausbeuten erhält man mit dem verwendeten Kieselgel.

Die Möglichkeit, das *n/iso*-Verhältnis der Butyraldehyde durch einen geeigneten mikroporösen Träger zu beeinflussen, ist prinzipiell gegeben, wie das Beispiel der Zeolithe Y und ZSM-5 zeigt. Die Variationsmöglichkeiten hinsichtlich des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnisses, der Acidität sowie unterschiedlicher Gegenionen

sind aber beinahe unbegrenzt und waren im Rahmen dieser Arbeit auch nicht annähernd vollständig zu bearbeiten. Zusätzliche Versuchsreihen sind nötig, zumal auch noch die Art des Ionenaustausches bzw. der Imprägnierung einen bedeutenden Einfluss auf das Ergebnis zeigen.

4.3 Einfluss von Promotoren

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wird nur noch Siliciumdioxid als Träger eingesetzt. Die Herstellung der Katalysatoren durch Imprägnierung mit den Metallchloridsalzen wird ebenso beibehalten wie die Aktivierungs- und Reaktionsbedingungen. Wie im Literaturteil ausgeführt wurde, können zusätzliche Metallionen auf der Oberfläche die Reaktion sowohl positiv als auch negativ beeinflussen. Derartige Substanzen, die an der eigentlichen Reaktion nicht teilnehmen, nennt man Promotoren. Solche Stoffe sind aber in der industriellen Anwendung von entscheidender Bedeutung, weil man mit ihnen gewünschte Abläufe beschleunigen oder unerwünschte Nebenreaktionen unterbinden kann.

Welchen Einfluss solche Promotoren auf die Hydroformylierung von Propen an 3,0 Rh/SiO₂ haben, wird in diesem Teil der Arbeit untersucht. Die meisten der verwendeten Metalle sind bekannt für ihre Hydrier-/Dehydriereigenschaften. Dadurch sollten sie Einfluss auf jene Teilschritte der Reaktion haben, bei der eine solche Hydrierung/Dehydrierung auftritt. Insbesondere die Weiterreaktion des Butyraldehyds zum Butanol, wie sie an dem System Rhodium/Cobalt auftritt, wird erst durch einen solchen Promotor ermöglicht.

Alle untersuchten Systeme basieren auf einem Katalysator aus 3,0 Gew.-% Rhodium auf Kieselgel. Zeitgleich während der Imprägnierung mit Rhodiumchlorid wurde soviel des jeweiligen Metallsalzes zugegeben, dass das Stoffmengenverhältnis von Rhodium zu diesem Metall immer 3 : 1 betrug. Die Proben werden in diesem

Kapitel als $\text{Rh}_3\text{Me}/\text{SiO}_2$ bezeichnet. Die katalytischen Umsetzungen erfolgten mit einem Eduktgemisch von Kohlenmonoxid : Wasserstoff : Propen mit dem Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 : 1 und einem Gesamtvolumenstrom von $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ bei der Reaktionstemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzungen sind in den folgenden Bildern 4.4 und 4.5 dargestellt. Die angegebenen Umsätze und Ausbeuten wurden immer nach derselben Laufzeit ermittelt. Nur die Ausbeuten an Hydroformylierungsprodukten werden dargestellt. Die Ergebnisse, die mit dem Katalysator 3,0 Gew.-% Rhodium auf Kieselgel erzielt wurden, sind ebenfalls aufgeführt.

Besonders auffällig in Bild 4.4 ist die hohe Hydrieraktivität von Nickel. Die Ausbeute übersteigt mit einem Wert von über 21 % alle anderen bei weitem. Die Ausbeuten der restlichen Hydrierkomponenten sind vergleichbar, ähnlich dem Wert wie bei Rhodium allein (6,3 %). Wie zu erwarten, ist sie für die Metalle Kalium und Calcium mit 2,5 % und 3,6 % sehr gering, aber auch Zink und Palladium wirken als Inhibitoren bei der Hydrierung von Propen zu Propan und verringern dessen Entstehen gegenüber dem reinen Rhodium erheblich.

Die Hydroformylierung und Hydrierung laufen an allen Katalysatoren bis auf zwei Ausnahmen ohne Nebenreaktionen ab. Diese beiden Sonderfälle sind Nickel und Kupfer. Sind sie auf der Oberfläche vorhanden, bilden sich bis zu vier Nebenprodukte mit einer Ausbeute von jeweils ca. 0,4 %. Sehr viel größere Unterschiede gibt es im Laufzeitverhalten der einzelnen Systeme. Werden Calcium, Kalium, Kupfer, Zink oder Zinn als Promotoren verwendet, zeigen die Katalysatoren praktisch keine Desaktivierung. Eine besonders starke Vergiftung der aktiven Zentren lässt sich hingegen bei Palladium beobachten. Ebenfalls eine starke Desaktivierung der Hydrieraktivität ist bei Cobalt und Eisen zu beobachten. Diese geht aber mit einer über mehrere Stunden ansteigenden Butanolbildung einher. Der Umsatz bleibt während dieser Zeit nahezu konstant. Anschließend an diese Induktionsperiode bleiben die Selektivitäten bei diesen Katalysatoren unverändert. Wie in verschiedenen zusätzlich durchgeführten Adsorptionsversuchen gezeigt werden konnte, ist der Grund für das zeitlich versetzte Auftreten der Butanole deren hohe Adsorptionskapazität auf dem Kieselgel.

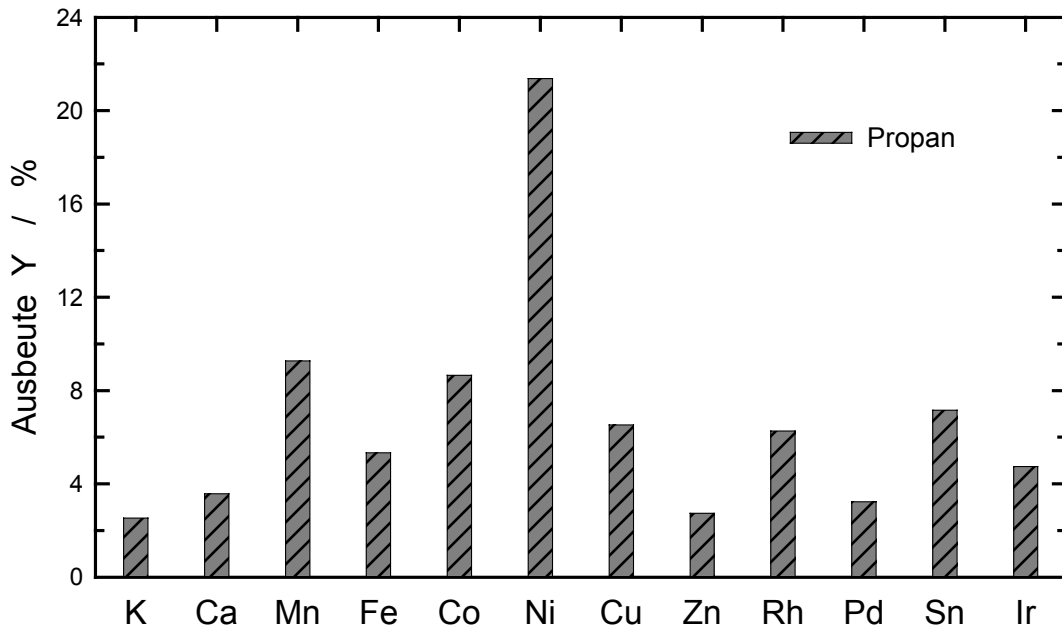


Bild 4.4: Ausbeute von Propan bei der Hydroformylierung von Propen an Rh₃Me/SiO₂.

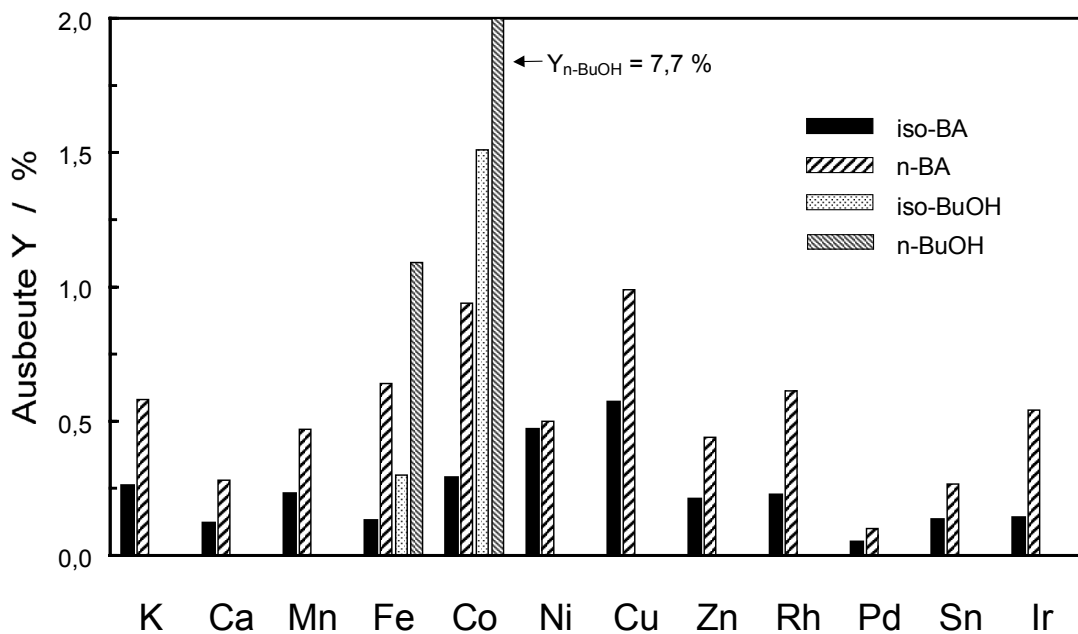


Bild 4.5: Ausbeute von *n*- und *iso*-Butyraldehyd sowie *n*- und *iso*-Butanol bei der Hydroformylierung von Propen an Rh₃Me/SiO₂.

Aus Bild 4.5 wird ersichtlich, dass eine Hydrierung der entstandenen Butyraldehyde zu den entsprechenden Butanolen ausschließlich durch die beiden Promotoren Eisen und Cobalt ermöglicht wird. Durch diese Weiterreaktion wird die Hydroformylierung begünstigt, und es entstehen insgesamt wesentlich mehr Oxo-Produkte. Die Selektivität zu den Oxo-Produkten beträgt bei Cobalt annähernd 55 %. Ebenfalls hohe Selektivitäten um 20 % oder höher erreichten die Katalysatoren, die Kalium, Eisen, Kupfer oder Zink enthielten, wobei aber in diesen Fällen, außer Eisen, die hohe Selektivität durch den geringen Anteil von Propan verursacht wird.

Zudem muss noch die Tatsache angefügt werden, dass an Cobalt ganz eindeutig die linearen Produkte bevorzugt gebildet werden. Das *n/iso*-Verhältnis der entstehenden Butanole liegt bei über 5 : 1. Für die Butyraldehyde beträgt es 3,3 : 1. Die gegenteilige Wirkung zeigt sich bei Nickel. Die geringe Menge Butyraldehyd entsteht mit einem *n/iso*-Verhältnis von nahezu eins. Keines der beiden Isomeren wird merklich bevorzugt oder in seinem Entstehen behindert. Bei den sonstigen untersuchten Katalysatoren liegt dieses Verhältnis bei 2 : 1. Bei dem von seinen atomaren Abmessungen her sehr großen Iridium sogar bei 3,8 : 1. Der Grund für diese Unterschiede liegt zum Teil eventuell an den sterischen Gegebenheiten, zum anderen aber auch an den zeitgleich ablaufenden Reaktionen. Diese Hydrierungen haben einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Mit Sicherheit kann man aber feststellen, dass der atomare Einfluss in Hinblick auf die Elektronegativität und die Elektronenhülle der verwendeten Metalle nicht ins Gewicht fällt. Dazu sind die Unterschiede der verschiedenen Promotoren zu gering.

Zusammenfassung:

Für die weiteren Untersuchungen sind eigentlich nur drei der als Promotoren eingesetzten Metalle interessant, und zwar zum einen Kupfer, da es die Ausbeute von Butyraldehyd im Vergleich zu dem Rhodiumkatalysator ohne Promotor beinahe verdoppelt. Dabei wirkt es weder negativ auf das Laufzeitverhalten noch auf das Isomerenverhältnis. Von Nachteil ist hierbei lediglich das Entstehen weiterer Nebenprodukte, auch wenn diese nur in geringem Maße erscheinen.

Besonders hervorzuheben ist zum anderen die Rolle von Eisen und Cobalt, da beide die Reaktion zu den Oxo-Produkten sehr stark begünstigen, indem sie eine Weiterhydrierung der entstandenen Butyraldehyde ermöglichen. Da die Butanole üblicherweise durch eine gesonderte Hydrierung hergestellt werden, entfällt dieser Teilschritt völlig. Dadurch spart man Anlagen und Energiekosten. Die Trennung der einzelnen Komponenten ist aufgrund der hohen Siedepunktunterschiede kein Problem und einfach durchzuführen. Dabei hilft zudem, dass keine weiteren Nebenprodukte entstehen.

Mit Eisen als Promotor entsteht gleich viel Butyraldehyd wie an 3,0 Rh/SiO₂. Zudem entstehen auch die Butanole. Durch diese beiden zusätzlichen Produkte erhöht sich die Ausbeute an Hydroformylierungsprodukten um das 2,5-fache im Vergleich zu 3,0 Rh/SiO₂. Gibt man anstatt Eisen Cobalt hinzu, erhöht sich die Ausbeute an Oxo-Produkten sogar um das 12,5-fache. Diese hohe Aktivität bleibt über mehrere Tage stabil, ohne dass ein Verlust der Aktivkomponente Rhodium nachweisbar wäre.

4.4 Detaillierte Untersuchung des Systems Rhodium und Cobalt auf SiO₂

Welche Vorteile das Katalysatorsystem Rhodium und Cobalt auf Siliciumdioxid im Vergleich zu allen anderen untersuchten Systemen aufweist, wurde im vorgehenden Kapitel aufgezeigt. Um eine Antwort auf die Frage zu erhalten, welchen Einfluss man auf dieses Katalysatorsystem nehmen kann, wurde eine größere Zahl von Versuchsreihen durchgeführt. Variiert wurde die Reaktionstemperatur, um die Aktivierungsenergien der ablaufenden Reaktionen zu erhalten. Ferner wurde der Cobaltgehalt bei konstantem Rhodiumgehalt erhöht, um den Einfluss des Cobalts auf die Reaktion zu untersuchen. Der Gesamtmetallgehalt bei konstantem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoff-

mengenverhältnis wurde variiert, um die Menge des Metalls zu bestimmen, welche für einen ausreichenden Umsatz notwendig ist. Außerdem wurde das $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis verändert, um den Einfluss des Rhodiums besser zu verstehen. In diesem Fall blieb die Gesamtmetallmenge unverändert.

An allen angesprochenen Katalysatorreihen wurden auch SSITKA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.5 dargestellt und interpretiert. Im folgenden wird auf die katalytischen Umsetzungen eingegangen. Bei all diesen Katalyseexperimenten waren die Herstellung der Katalysatoren, die Aktivierung sowie die Reaktionsbedingungen identisch.

Die Katalysatoren werden durch den Gewichtsanteil der Metalle bezeichnet. Der Katalysator mit der Bezeichnung 1,9Rh-1,1Co/SiO₂ besteht also aus 1,9 Gew.-% Rhodium und 1,1 Gew.-% Cobalt auf Siliciumdioxid. In diesem Falle entspricht dies einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 1 : 1.

4.4.1 Laufzeitverhalten

Bei der Umsetzung der drei Edukte Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Propen an den verschiedenen Rhodium/Cobalt-Katalysatoren entstehen bei der Reaktionstemperatur von 200 °C ausschließlich fünf Produkte: Propan durch Hydrierung, *n*- und *iso*-Butyraldehyd durch Hydroformylierung, sowie *n*- und *iso*-Butanol aus den Aldehyden durch Hydrierung. Wenn kein Cobalt auf dem Katalysator vorhanden ist, bleibt die Reaktion auf der Stufe der Aldehyde stehen, und es entstehen keine Alkohole. Wie später noch gezeigt wird, ist dabei der Stoffmengenanteil des Cobalts weitgehend unbedeutend, nur seine Anwesenheit ist wichtig.

Der Cobaltanteil zeigt aber dahingehend eine Wirkung auf das Laufzeitverhalten, dass sich mit ihm die Geschwindigkeit der Desaktivierung ändert. Dies soll anhand der nachfolgenden Abbildungen gezeigt werden. Wie Bild 4.6 zeigt, nimmt der Umsatz von Propen im Laufe der Zeit ab. Dies ist größtenteils auf einen Rückgang der Ausbeute an Propan zurückzuführen. Die Hydroformylierung hingegen

unterliegt keiner messbaren Desaktivierung. Die Ausbeute an Aldehyden ist weitgehend konstant, wogegen die der Alkohole in den ersten zehn Stunden zunimmt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass diese aus den Aldehyden gebildet werden, die zuerst entstehen müssen und außerdem Butanol an Siliciumdioxid wesentlich besser adsorbiert wird als Butyraldehyd.

Vergleicht man Bild 4.6 mit den nachfolgenden Bildern 4.7 bis 4.9, so zeigt sich, dass je höher der Cobaltstoffmengengehalt auf dem Träger ist, desto stärker desaktiviert die Hydrierung von Propen. Auch der maximal erreichte Umsatz geht zurück. Dies ist aber nicht sehr bedeutsam, da die Ausbeuten der Hydroformylierungsprodukte keiner messbaren Desaktivierung unterliegen. Auch nach mehreren Tagen bleibt die Produktzusammensetzung weitgehend unverändert, und es deutet nichts darauf hin, dass Rhodium aus dem Reaktor ausgetragen wird.

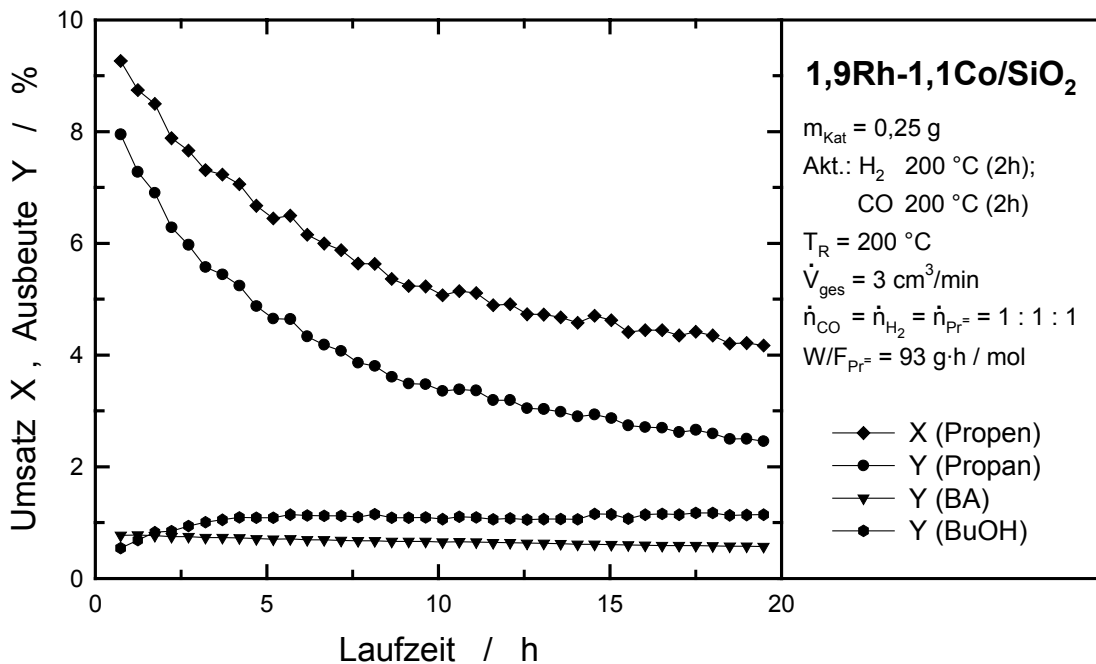


Bild 4.6: Umsatz und Ausbeuten bei der katalytischen Umsetzung an 1,9Rh-1,1Co/SiO₂, $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis = 1 : 1.

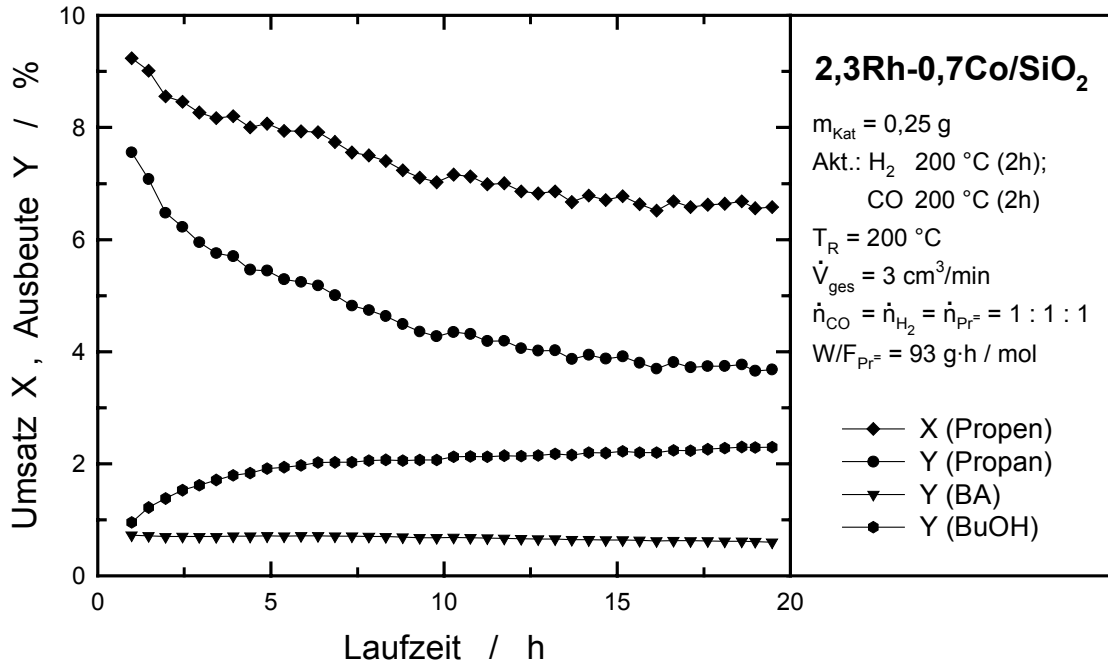


Bild 4.7: Umsatz und Ausbeuten bei der katalytischen Umsetzung an 2,3Rh-0,7Co/SiO₂, $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis = 2 : 1.

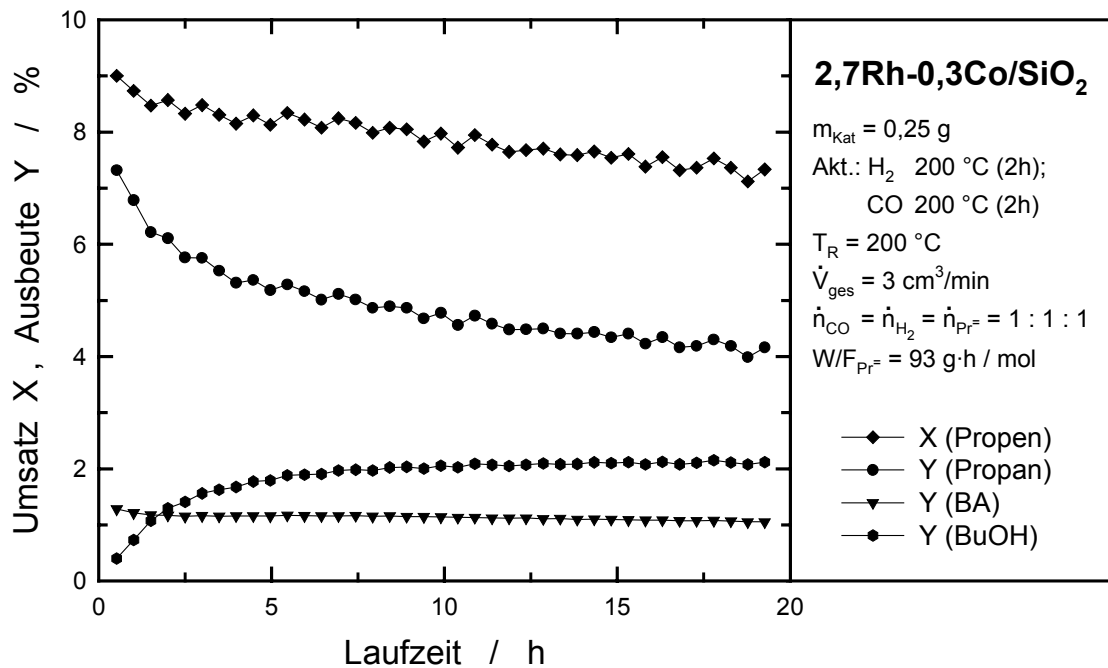


Bild 4.8: Umsatz und Ausbeuten bei der katalytischen Umsetzung an 3,0(Rh₅Co)/SiO₂, $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis = 5 : 1.

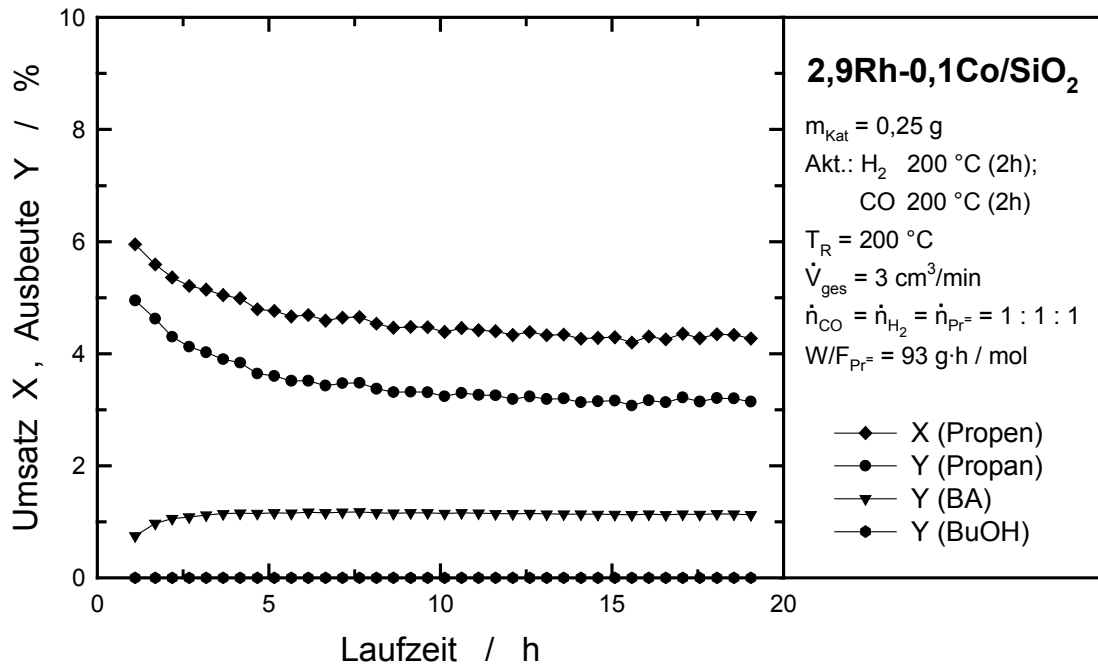


Bild 4.9: Umsatz und Ausbeuten bei der katalytischen Umsetzung an 2,9Rh-0,1Co/SiO₂, $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis = 50 : 1.

4.4.2 Variation der Reaktionstemperatur an 3,0Rh-0,6Co/SiO₂

An diesem Katalysatorsystem wurde die Reaktionstemperatur im Bereich von 160 °C bis 220 °C in Schritten von zwanzig Grad verändert.

Der Umsatz nimmt mit steigender Reaktionstemperatur um ein Vielfaches zu. Auch die Ausbeuten von Propan und Butanol sind stark von der Temperatur abhängig, wohingegen die Ausbeute der Butyraldehyde bei weitem nicht so stark zunimmt. Bei einem Temperaturanstieg von fast 60 °C wird die Ausbeute nicht einmal verdoppelt. Die Ausbeuten von Propan und den Butanolen steigen bei identischem Temperaturanstieg auf die 12-fache Menge an. Die Geschwindigkeit des Hydrierungsschrittes wird demnach stark erhöht. Die Ergebnisse der Umsätze und Ausbeuten für den Gesamtvolumenstrom von 3 cm³/min sind in Tabelle 4.3 aufgezeigt.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der katalytischen Umsetzung an 3,0Rh-0,6Co/SiO₂ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Reaktions- temperatur / °C	Umsatz an Propen / %	Ausbeute an Propan / %	Ausbeute an Butyraldehyd / %	Ausbeute an Butanol / %
163	1,27	0,52	0,55	0,21
182	3,42	1,59	0,76	1,07
200	7,36	4,01	0,82	2,53
220	13,04	9,62	0,92	2,50

Zusätzlich wurde bei jeder durchgeführten katalytischen Umsetzung nach der eigentlichen Messung (Laufzeitverhalten, SSITKA-Messung) die Katalyse mit unterschiedlichen Katalysatorbelastungen durchgeführt. Dazu wurde der Eduktvolumenstrom bei gleichbleibender Katalysatormasse variiert. Durch Auftragung der Ausbeuten gegen die modifizierte Verweilzeit erhält man bei einem Umsatz unterhalb von ca. 10 % eine Ursprungsgerade, vorausgesetzt der Reaktor arbeitet im differentiellen Bereich. Die Steigung dieser Geraden entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit r der beobachteten Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nach dem Arrhenius-Gesetz exponentiell von der Temperatur ab:

$$r_i = r_o \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.1)$$

E_a ist die Aktivierungsenergie. Ihr Wert ergibt sich nach

$$\ln r_i = \ln r_o - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

aus der Steigung der Geraden im Diagramm $\ln r_i$ gegen $1/T$. Die Effekte der Temperaturerhöhung auf die einzelnen Reaktionen sind in Bild 4.10 dargestellt. Als Aktivierungsenergien ergeben sich für die

- Hydrierung zu Propan 95,0 kJ/mol,
- Hydroformylierung zu Butanal 15,5 kJ/mol,
- Hydrierung zu Butanol 79,0 kJ/mol.

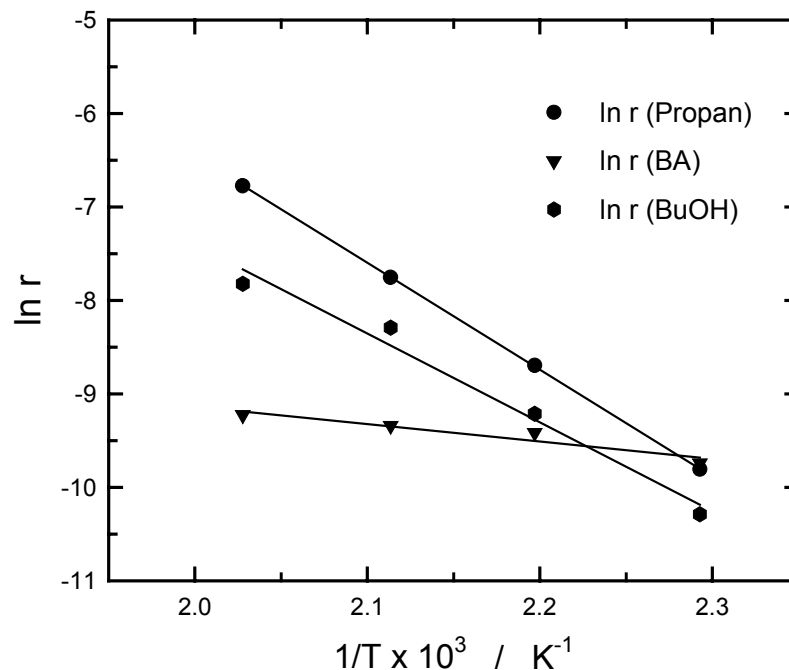


Bild 4.10: Arrhenius-Geraden für die Hydrierung und Hydroformylierung an 3,0Rh-0,6Co/SiO₂.

Man erkennt, dass die Aktivierungsenergie der Hydroformylierung wesentlich niedriger ist als die der Hydrierungen. Bei der Hydrierung der Butyraldehyde zu den Butanolen muss man aber berücksichtigen, dass es sich hierbei um Folgereaktionen handelt. Der Aldehyd muss sich erst bilden, bevor er zum Alkohol hydriert werden

kann. Somit hängt die Aktivierungsenergie auch unmittelbar mit derjenigen der Hydroformylierung zusammen.

Erwähnenswert ist das *n/iso*-Verhältnis der entstandenen Produkte. Es nimmt mit steigender Temperatur ab. Wird bei 160 °C noch 3,6 mal mehr *n*-Butyraldehyd als *iso*-Butyraldehyd gebildet, so beträgt dieses Verhältnis bei 200 °C nur noch 2,8 : 1. Noch viel deutlicher wird dies für die gebildeten Alkohole. Bei 160 °C ist noch keines dieser Produkte nachweisbar, aber für 180 °C beträgt das *n/iso*-Verhältnis der Butanole 9,0 : 1, bei 200 °C noch 6,4 : 1 und bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C liegt es nur noch bei 3,5 : 1.

4.4.3 Änderung des Cobaltgehaltes bei einem festen Anteil an Rhodium

Um festzustellen, welchen Einfluss der Cobaltgehalt auf die Hydroformylierung von Propen hat, wurden mehrere Katalysatoren mit unterschiedlichem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis aber konstantem Rhodiumgehalt hergestellt. Des Weiteren wurde noch eine Probe, die ausschließlich mit Rhodium imprägniert war, hinzugenommen. Bei all diesen Katalysatoren betrug der Rhodiumgehalt 3,0 Gew.-%.

Bei den katalytischen Umsetzungen lässt sich beobachten (Bild 4.11), dass der Umsatz von Propen schon bei geringen Mengen an Cobalt im System deutlich zunimmt. Bei einer weiteren Steigerung ist die Zunahme nicht mehr so stark, da hierbei nur noch die Ausbeute an Propan durch direkte Hydrierung deutlich zunimmt. Die Ausbeuten der anderen Produkte bleiben dagegen gleich oder nehmen sogar ab.

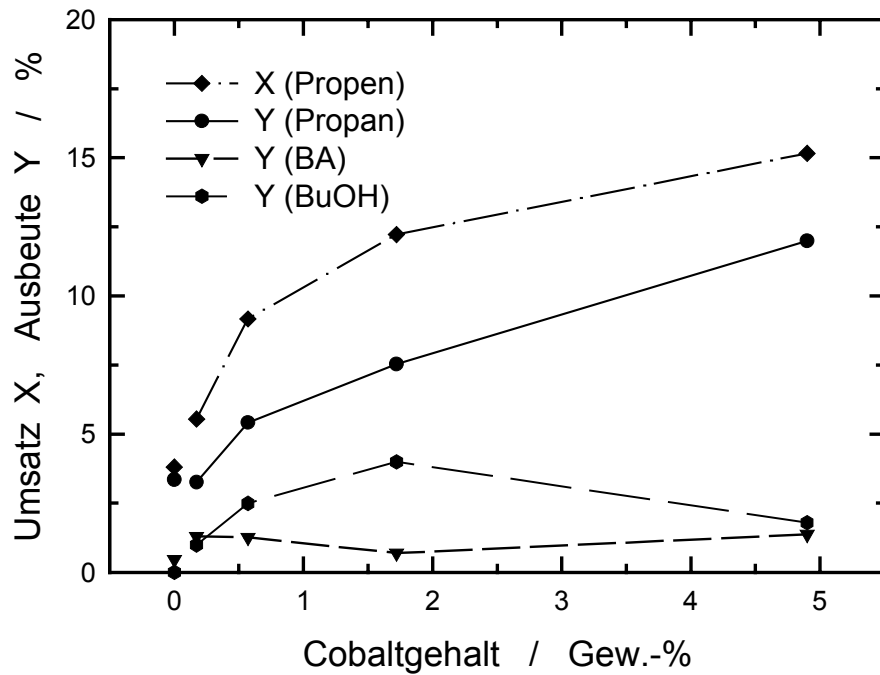


Bild 4.11: Umsatz und Ausbeuten bei der Hydroformylierung an RhCo/SiO₂ mit 3,0 Gew.-% Rhodium und unterschiedlichem Cobaltgehalt.

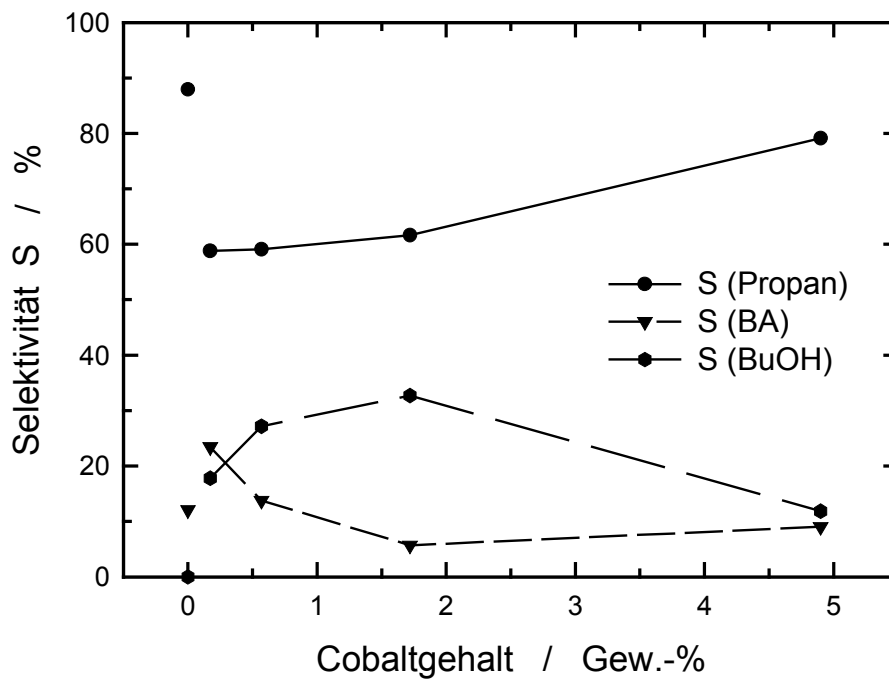


Bild 4.12: Selektivitäten bei der Hydroformylierung an RhCo/SiO₂ mit 3,0 Gew.-% Rhodium und unterschiedlichem Cobaltgehalt.

Schon eine sehr kleine Menge von Cobalt in diesem System bewirkt im Vergleich zu dem Katalysator, der nur mit Rhodium beladen wurde, eine starke Änderung in den Selektivitäten. Dieses weitere Metall ermöglicht erst die Weiterhydrierung des Aldehyds zum Alkohol. Dadurch wird die Hydrierung von Propen im Vergleich zur Hydroformylierung zurückgedrängt. Die Ausbeute und die Selektivität des Alkohols nehmen bis zu einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 stetig zu, anschließend wieder ab. Die Kurven für den Aldehyd verlaufen analog dazu durch ein Minimum. Bis zu diesem Punkt ist die Selektivität zu den Hydroformylierungsprodukten nahezu konstant bei ca. 40 %.

4.4.4 Veränderung des Gesamtmetallgehalts bei gleichem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis

Die hier verwendeten vier Katalysatoren wurden alle mit demselben $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 hergestellt. Bei dieser Versuchsreihe zeigt sich ein beinahe linearer Anstieg des Umsatzes und der Ausbeute von Propan und den Butanolen in Abhängigkeit vom Gesamtmetallgehalt. Demgegenüber bleibt die Ausbeute an den beiden Butyraldehyden weitgehend unverändert, wenn der Metallgehalt von 2 bis auf 5 Gew.-% angehoben wird. Dadurch und durch den ansteigenden Umsatz nimmt die Selektivität zu den Butyraldehyden ab. Für die Butanole nimmt sie hingegen stetig zu, wodurch sich für den Katalysator mit 4 Gew.-% Rhodium eine Selektivität zu den Oxo-Produkten von nahezu 47 % bei einem Umsatz von etwas weniger als 7 %, ergibt.

Da mit steigendem Gesamtmetallgehalt die Bildung der Alkohole am deutlichsten begünstigt wird, steigt die Selektivität zu den Hydroformylierungsprodukten stetig an.

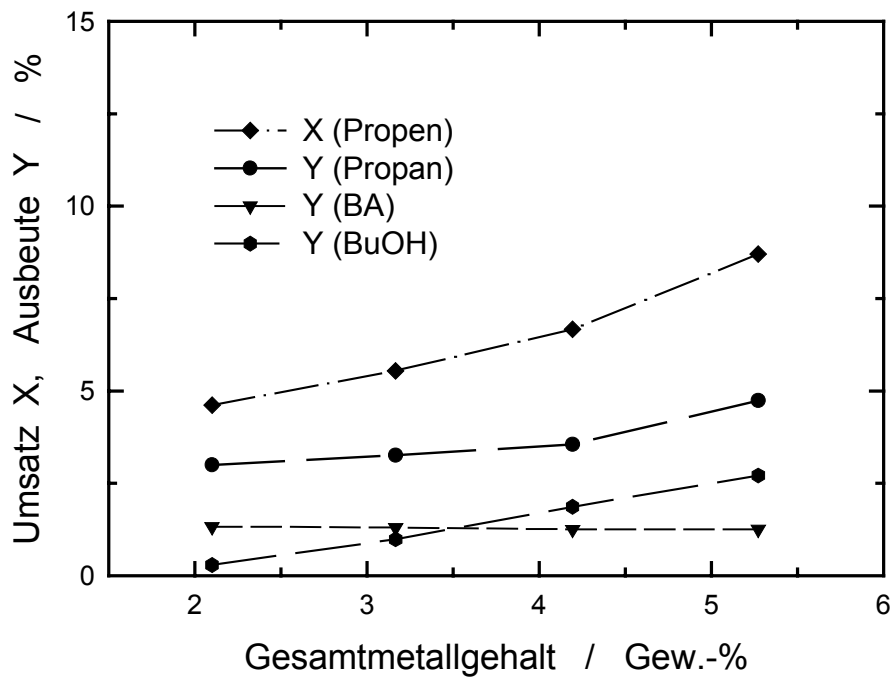


Bild 4.13: Umsatz und Ausbeuten bei der Hydroformylierung an RhCo/SiO₂ mit konstantem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 10 : 1.

4.4.5 Variation des $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnisses bei konstantem Gesamtmetallgehalt

In den bisher geschilderten Versuchsreihen wurden entweder der Cobaltgehalt der Katalysatoren verändert oder der Gesamtmetallgehalt bei konstantem Stoffmengenverhältnis. Als Ergänzung hierzu und um weitere wichtige Erkenntnisse darüber zu erhalten, welche Zusammensetzung der beiden Metalle die günstigste ist, wurde im nachfolgenden Abschnitt der Gesamtmetallgehalt beibehalten und das Stoffmengenverhältnis von Rhodium zu Cobalt im Bereich von 1 : 1 bis 50 : 1 variiert. Zudem wurde der Katalysator 3,0 Rh/SiO₂ als Vergleich hinzugenommen.

Der Umsatz ist für den Katalysator, welcher nur mit Rhodium beladen wurde, am geringsten. Wird nun nach und nach das Rhodium durch Cobalt ersetzt, so steigt

der Umsatz bis zu einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 von 3,8 % auf 7,7 % an (Bild 4.14). Wird noch mehr der Aktivkomponente Rhodium ersetzt, so nimmt der Umsatz an Propen zuerst leicht und dann bis zum Verhältnis von 1 : 1 wieder stärker ab. Die Ausbeute von Propan durch die direkte Hydrierung verändert sich ähnlich. Die Schwankungsbreite ist aber mit lediglich 1,3 % viel geringer. Dies bedeutet, dass diese Reaktion sowohl von den Rhodiumatomen als auch von den Cobaltatomen katalysiert wird.

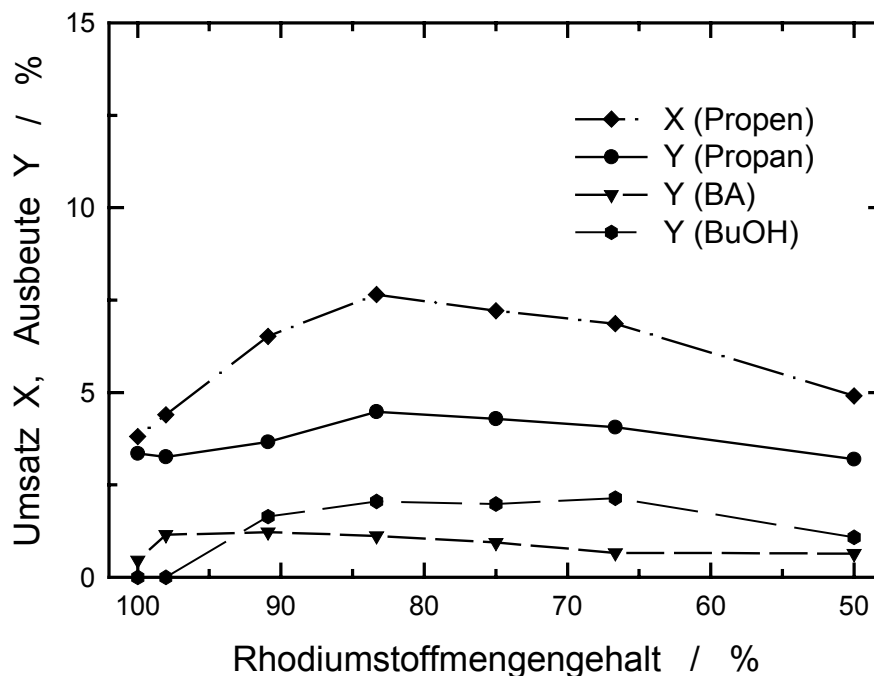


Bild 4.14: Umsatz und Ausbeuten bei der Hydroformylierung an RhCo/SiO_2 mit konstantem Gesamtmetallgehalt von 3,0 Gew.-% und variablem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis.

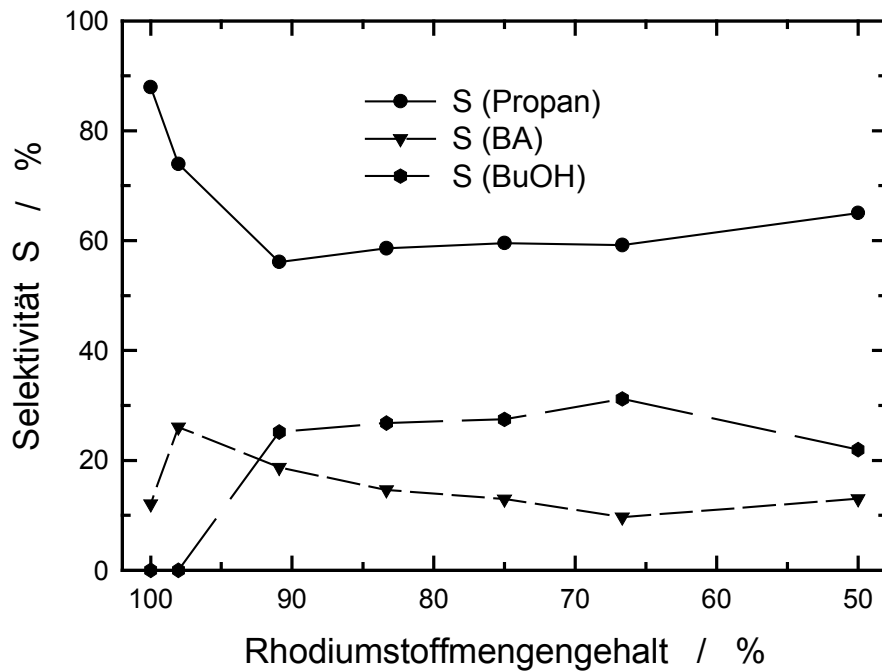


Bild 4.15: Selektivitäten bei der Hydroformylierung an RhCo/SiO₂ mit konstantem Gesamtmetallgehalt von 3,0 Gew.-% und variablem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis.

Für die Hydroformylierung von Propen zu Butyraldehyd wird dagegen Rhodium benötigt, denn ein Katalysator, der nur mit Cobalt beladen wurde, weist keine Hydroformylierungsaktivität auf. Spuren dieses Metalls auf dem rhodiumhaltigen Katalysator begünstigen aber diese Reaktion erheblich: Mit nur 6 μmol Cobalt pro Gramm Katalysator (der Gesamtmetallgehalt beträgt 290 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$) wird die Ausbeute der Butyraldehyde nahezu verdreifacht. Bis zu einem Stoffmengenanteil des Cobalts von 17 % bleibt diese Ausbeute hoch, anschließend geht sie zurück. Der Katalysator am Ende dieser Versuchsreihe ($n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 1 : 1) zeigt aber immer noch eine um 40 % höhere Aktivität als der Katalysator ohne Cobalt.

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist das Cobalt in diesem System entscheidend für die Hydrierung der entstandenen Butyraldehyde zu den Butanolen, wie man besonders deutlich aus Bild 4.14 erkennt.

Bei sehr wenig oder gar keinem Cobalt in diesem System wird kein Butanol gebildet. Erst bei einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 (entspricht 0,16 Gew.-% Cobalt) kann man diese Reaktion beobachten. Es entsteht dann sofort eine vergleichsweise hohe Ausbeute von 1,6 % der Butanole. Wird Rhodium weiter durch Cobalt ersetzt, steigt die Ausbeute der Alkohole bis zu 2,1 % an. Erst bei einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von kleiner als 2 : 1 sinkt die Ausbeute an Butanolen wieder ab.

Die Selektivitäten dieser katalytischen Umsetzung sind in Bild 4.15 abgebildet. Die Selektivität zu den Oxo-Produkten ist in einem weiten Bereich des Rhodiumstoffmengenanteils von 91 % bis 67 % konstant über 40 %. Durch die Stoffmengen- und Zusammensetzung der beiden Metallkomponenten lässt sich darüber hinaus die Produktzusammensetzung bezüglich der entstehenden Aldehyde und Alkohole steuern. Ist kein Cobalt vorhanden, bildet sich nur der Aldehyd. Bei wenig Cobalt bilden sich sowohl der Aldehyd als auch der Alkohol in ungefähr gleichen Mengen. Wird ein Katalysator mit 33 % Cobalt und 67 % Rhodium verwendet, entsteht ca. dreimal so viel Butanol wie Butyraldehyd.

Das *n/iso*-Verhältnis der gebildeten Oxo-Produkte ist ebenfalls von der Metallzusammensetzung auf dem Träger abhängig. Für den reinen Rhodiumkatalysator liegt dieses Verhältnis bei 3,3 : 1. Mit zunehmendem Cobaltanteil steigt dies für den Aldehyd auf 3,7 : 1 an um danach, analog zu der Ausbeute, wieder zurückzugehen. Falls die beiden Butanole entstehen, bildet sich sechsmal mehr *n*-Butanol als *iso*-Butanol. Je mehr Cobalt vorhanden ist, desto mehr *n*-Produkt wird gebildet. Das *n/iso*-Verhältnis steigt auf 7,1 : 1 für den Katalysator mit gleichen Metallanteilen an. Somit lässt sich die Produktzusammensetzung über den Cobaltanteil innerhalb der Aktivkomponente steuern.

4.5 Auswertung der SSITKA-Messungen

Um genauere und ergänzende Informationen über die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche zu erhalten, wurden SSITKA-Messungen durchgeführt. Mit ihrer Hilfe lassen sich für die heterogene Katalyse und zur optimalen Ausnutzung eines Katalysators relevante Größen, wie die Verweilzeit der Substanzen, deren Oberflächenkonzentration, Bedeckungsgrade sowie die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit, bestimmen. Man benötigt dazu ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Prozesse. Diese erhält man aus den katalytischen Umsetzungen bei unterschiedlichen Katalysatorbelastungen.

Die SSITKA-Untersuchungen erfolgen, indem im Eduktstrom von $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ auf ^{13}CO umgestellt wird. Das Argon dient als Tracer, um die Totzeit des Reaktors festzustellen. Voraussetzung für die SSITKA-Messung ist, dass sich die chemische Reaktion auf der Katalysatoroberfläche in einem stationären Zustand befindet. Der Umschaltvorgang erfolgt nach einer Laufzeit von 20 Stunden nach Beginn der Reaktion. Die einzelnen Konzentrationen ändern sich aufgrund der Desaktivierung nur noch geringfügig, d.h. man kann von einem stationären Zustand ausgehen.

Außer dieser für die Katalyse so wichtigen Messung wird direkt nach der Aktivierung auch noch die Menge des adsorbierten Kohlenmonoxids mit Hilfe der SSITKA-Methode bestimmt. Temperaturen und Volumenströme entsprechen dabei denjenigen der Katalyseexperimente. Die Edukte Propen und Wasserstoff werden durch dieselbe Menge Helium ersetzt.

Die gemessenen Konzentrationen werden wie im experimentellen Teil beschrieben in eine normierte Funktion umgerechnet und gegen die Laufzeit aufgetragen. Als Beispiel für ein solches SSITKA-Experiment zur Bestimmung der Kohlenmonoxidadsorption ist in Bild 4.16 die Messung an $3,0\text{Rh}-0,2\text{Co}/\text{SiO}_2$ dargestellt. Die gepunktete Kurve stammt vom Tracer, die beiden anderen von den Kohlenmonoxidisotopen. Die als τ^* bezeichnete Fläche stellt die Totzeit in dieser Messapparatur dar. Die Flächen zwischen dem Tracer und dem beobachteten Isotop sind proportional zu der Verweilzeit dieses Kohlenmonoxidisotops auf der Katalysatoroberfläche. Aufgrund des konstanten Volumenstromes stellt diese Fläche eine bestimmte Stoffmenge dar,

und zwar diejenige, welche an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wurde. Der Anteil der in der Gasphase befindlichen Moleküle wird durch den Tracer berücksichtigt. Die Stoffmenge des adsorbierten Kohlenmonoxids wird während der Katalyse als Oberflächenkonzentration N_i angegeben. Mit Hilfe der Gesamtmetallstoffmenge auf dem Träger lässt sich die Oberflächenkonzentration berechnen. Man erkennt zusätzlich aus Bild 4.16, dass die Summe der normierten Transientenkurven der beiden Kohlenmonoxidisotope immer eins beträgt.

Als Beispiel für eine SSITKA-Messung sind in den nächsten beiden Bildern 4.17 und 4.18 die normierten Transientenkurven von Kohlenmonoxid sowie der Hydroformylierungsprodukte im stationären Zustand dargestellt. Zusätzlich zu dieser Messung wurde jeweils noch eine weitere aufgenommen, wenn von dem Kohlenstoffisotop ^{13}CO wieder zurück auf das natürliche ^{12}CO geschaltet wurde. Diese Messung enthält identische Informationen und dient somit als Kontrolle.

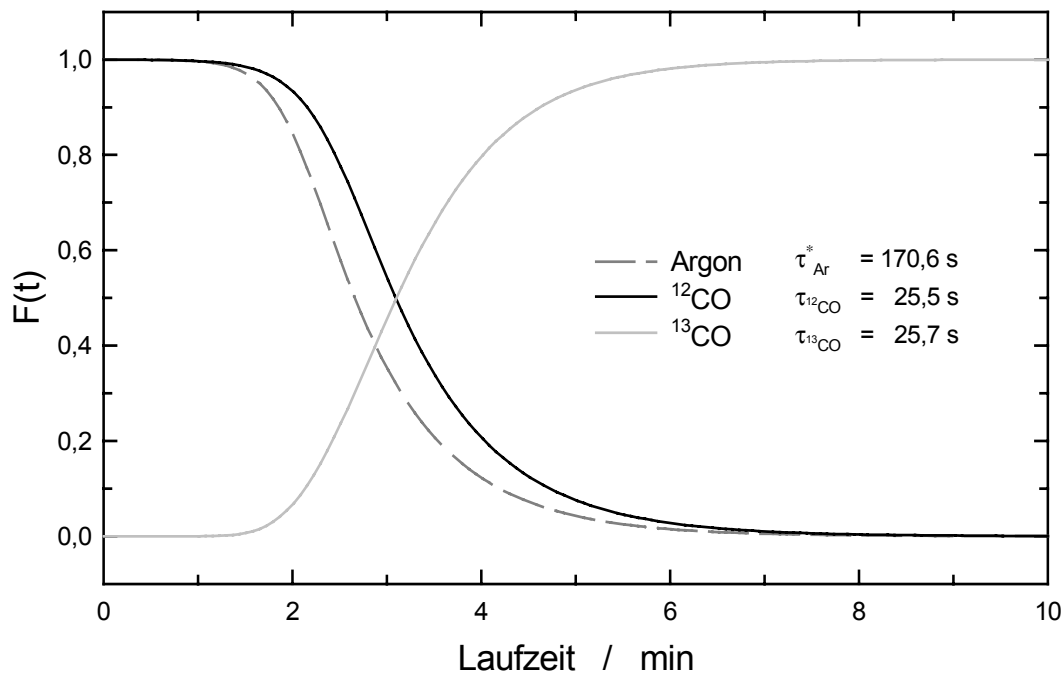


Bild 4.16: Kohlenmonoxidadsorption an $3,0\text{Rh}-0,2\text{Co}/\text{SiO}_2$ ($n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}} = 10 : 1$)

$$T_{\text{R}} = 200 \text{ } ^\circ\text{C}, m_{\text{Kat}} = 0,25 \text{ g}, \dot{V}_{\text{CO}} = 1 \text{ cm}^3/\text{min}, \dot{V}_{\text{He}} = 2 \text{ cm}^3/\text{min}.$$

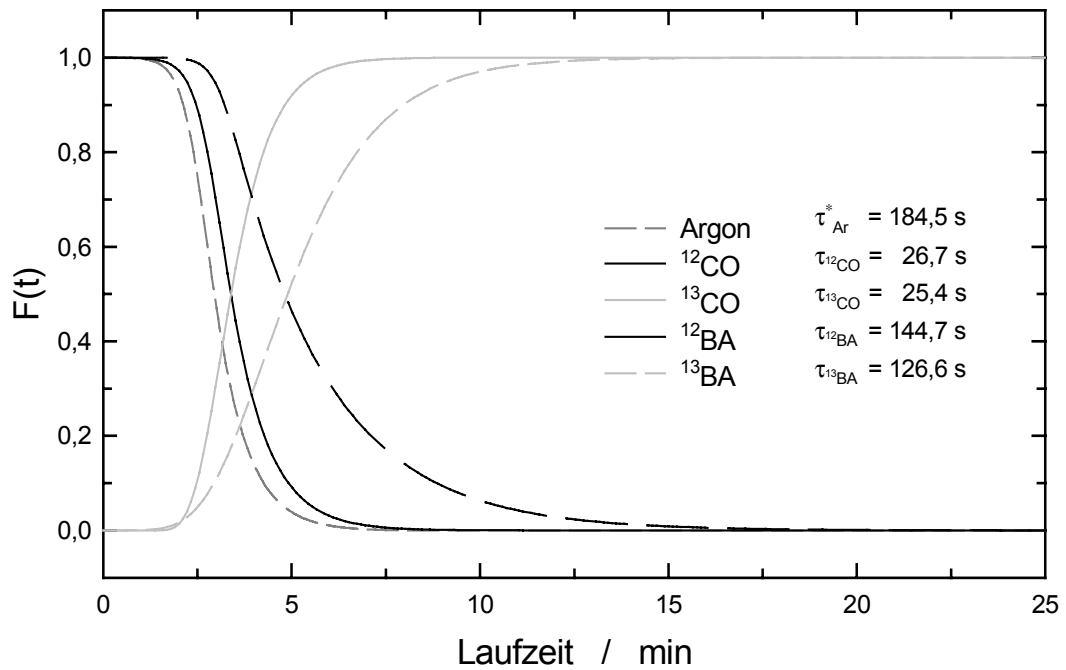


Bild 4.17: SSITKA-Messung an $3,0\text{Rh}-0,2\text{Co}/\text{SiO}_2$ ($n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}} = 10 : 1$) $T_{\text{R}} = 200$ °C, $m_{\text{Kat}} = 0,25$ g, $\dot{V}_{\text{CO}} = 1$ cm³/min, $\dot{V}_{\text{Pr}} = 1$ cm³/min, $\dot{V}_{\text{H}_2} = 1$ cm³/min.

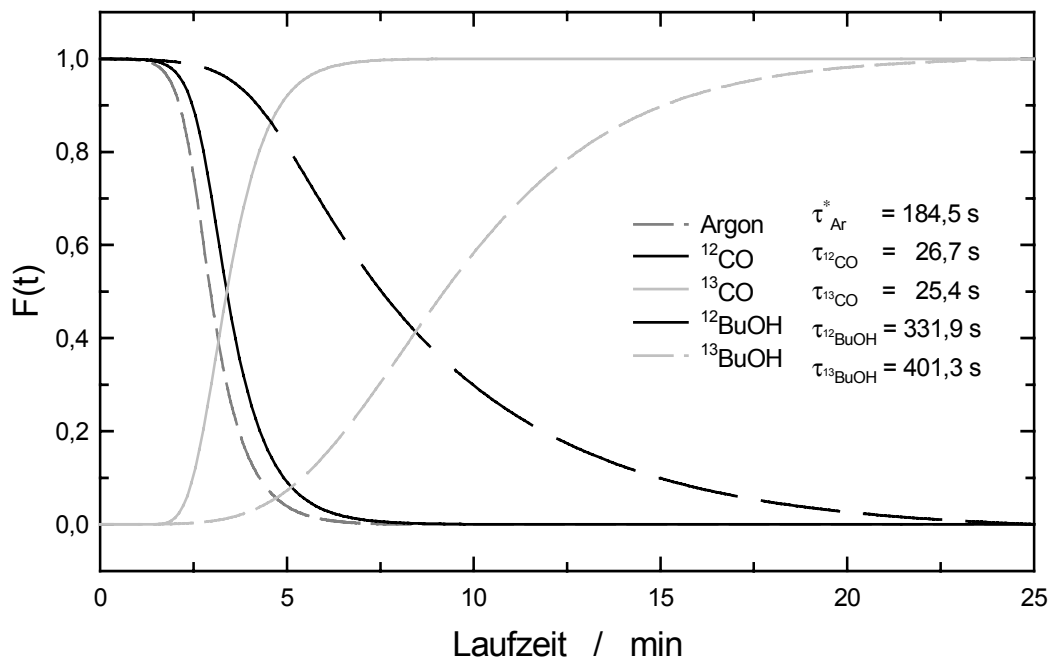


Bild 4.18: SSITKA-Messung an $3,0\text{Rh}-0,2\text{Co}/\text{SiO}_2$ ($n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}} = 10 : 1$) $T_{\text{R}} = 200$ °C, $m_{\text{Kat}} = 0,25$ g, $\dot{V}_{\text{CO}} = 1$ cm³/min, $\dot{V}_{\text{Pr}} = 1$ cm³/min, $\dot{V}_{\text{H}_2} = 1$ cm³/min.

Aus Bild 4.17 erkennt man, dass sich die Transientenkurven der beiden zueinander gehörenden Isotope wie Bild und Spiegelbild verhalten. Der Schnittpunkt liegt bei einem Wert von $F(t) = 0,5$. Dies ist ein Beweis dafür, dass keine Isotopeneffekte auftreten. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Verweilzeiten von Kohlenmonoxid zu Butyraldehyd und besonders von Kohlenmonoxid zu Butanol in Bild 4.18 ist gut zu erkennen. Das System benötigt sechs Minuten, bis das gesamte ^{12}CO auf der Oberfläche gegen das ^{13}C markierte Isotop ausgetauscht ist. Beim Butyraldehyd benötigt man 15 Minuten, beim Butanol sogar 25 Minuten. Abzüglich der Totzeit des Systems ergeben sich für die Verweilzeiten der beobachteten Spezies die in den Abbildungen angegebenen Werte.

Aus den in diesen Experimenten ermittelten Verweilzeiten lassen sich außerdem die Oberflächenkonzentration, die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit, die *turnover frequency* (TOF), und die Zahl der aktiven Oberflächenzentren Θ berechnen. Zur Bestimmung dieser Werte benötigt man die Reaktionsgeschwindigkeiten, welche man in den Katalyseexperimenten durch Variation der Eduktvolumenströme bestimmt.

4.5.1 Variation der Reaktionstemperatur an 3,0Rh-0,6Co/SiO₂

In diesem Abschnitt werden verschiedene SSITKA-Untersuchungen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen im Bereich von 160 °C bis 220 °C beschrieben. Die Ergebnisse der katalytischen Experimente an dem Katalysator 3,0Rh-0,6Co/SiO₂ mit dem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 3 : 1 wurden in Kapitel 4.4.2 aufgeführt.

Die Auswertung der SSITKA-Kurven bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ergibt einige sehr interessante Details. Besonders die Messwerte für Kohlenmonoxid, welches auf der katalytischen Oberfläche adsorbiert wird, sind informativ. Das Adsorptionsvermögen in dem beobachteten Bereich ist weitgehend unabhängig von der Temperatur. Die Verweilzeit, die Oberflächenkonzentration und der Bedeckungsgrad sind bei den unterschiedlichen Temperaturen in etwa gleich. In den Bildern 4.19 bis 4.21 zeigt sich dies als eine waagerechte Gerade.

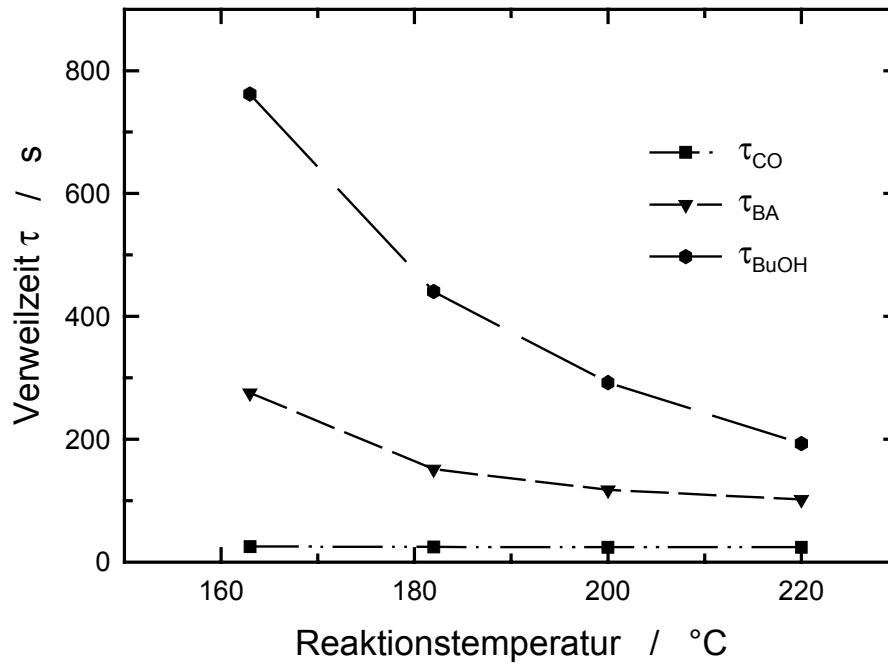


Bild 4.19: Gemessene Verweilzeiten an 3,0Rh-0,6Co/SiO₂ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

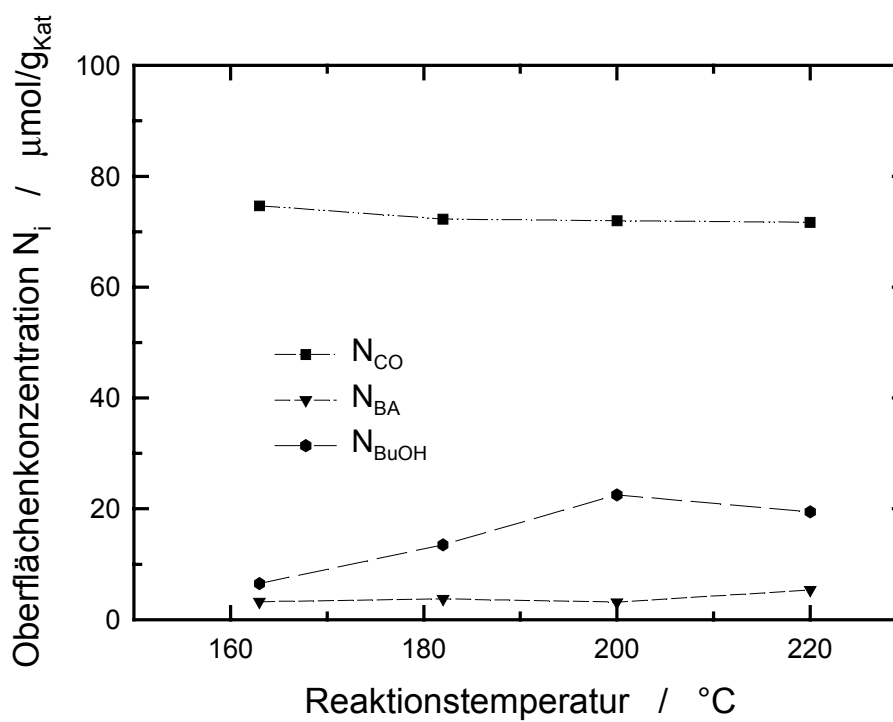


Bild 4.20: Berechnete Oberflächenkonzentrationen an 3,0Rh-0,6Co/SiO₂ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

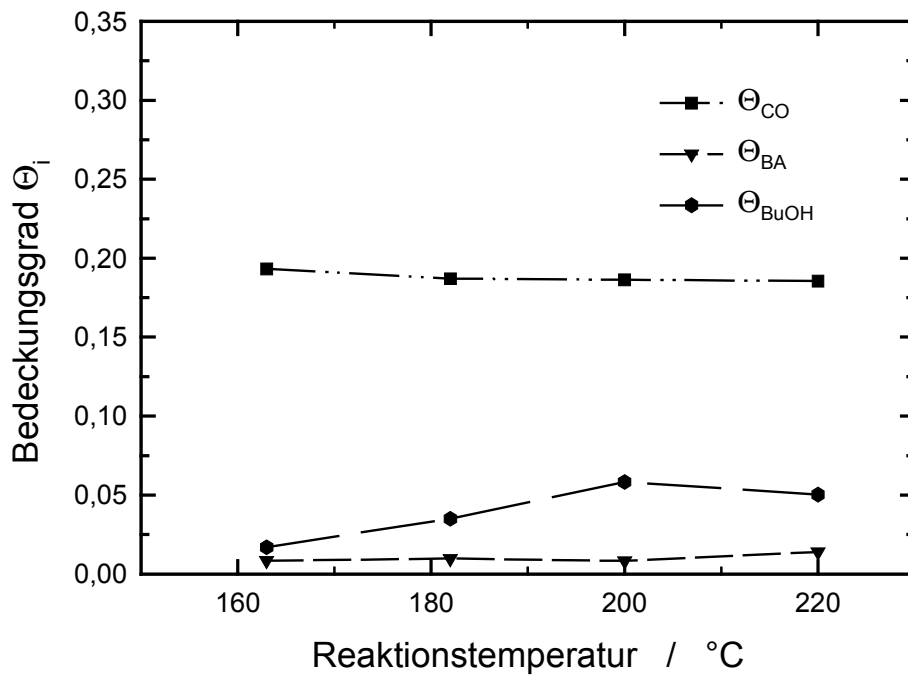


Bild 4.21: Berechnete Bedeckungsgrade an $3,0Rh-0,6Co/SiO_2$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

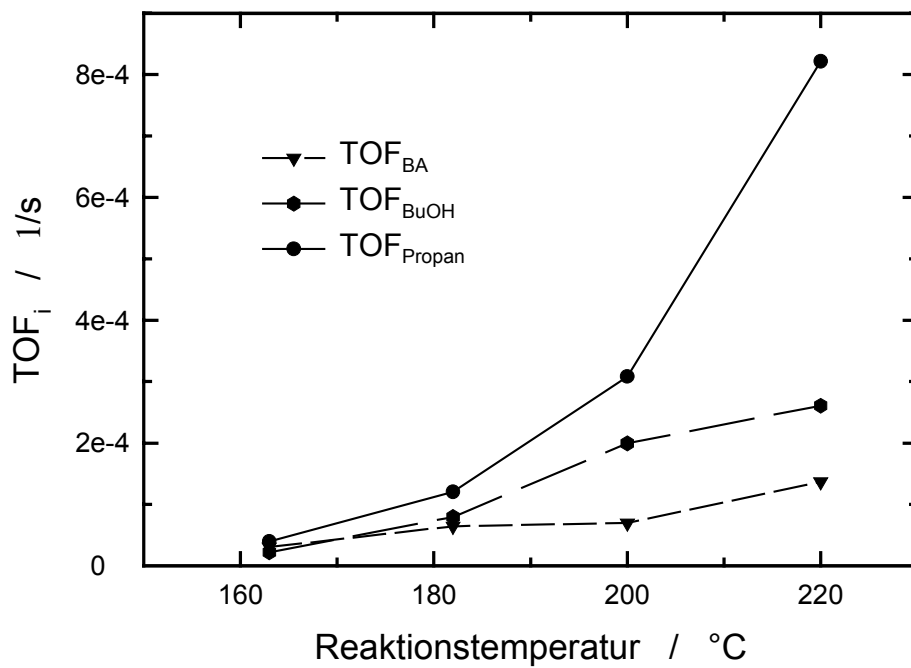


Bild 4.22: Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit an $3,0Rh-0,6Co/SiO_2$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Die Verweilzeiten der beiden Oxo-Produkte Butyraldehyd und Butanol nehmen dagegen mit steigender Temperatur sehr stark ab (siehe Bild 4.19). Beim Alkohol zeigt sich diese Temperaturabhängigkeit noch deutlicher als beim Aldehyd. In diesem Falle bewirkt die höhere Temperatur zum einen eine beschleunigte Reaktion, d.h. es wird mehr Produkt nachgebildet, zum anderen ist die Desorption der Produkte schneller.

Die beiden Schaubilder für die Oberflächenkonzentration (Bild 4.20) und den Bedeckungsgrad (Bild 4.21) sind in ihrem Verlauf identisch. Dies ist durch die konstante Stoffmenge an Metallatomen auf den Katalysatoren erklärbar. Die einzige merkliche Änderung dieser beiden Messwerte durch eine unterschiedliche Reaktions-temperatur findet bei Butanol statt. Betrachtet man die Werte für den Bedeckungsgrad von Kohlenmonoxid, so erkennt man, dass fast 20 % des vorhandenen Metalls mit Kohlenmonoxid belegt sind. Für Butyraldehyd findet man nur ein 1/20 dieses Wertes. Alle Edukte und Zwischenprodukte zusammengenommen belegen somit nur rund 1/4 der aktiven Zentren. In diesem Falle setzt man aber voraus, dass jedes Metallatom bzw. jeder Metallcluster ein solches Zentrum darstellt. Dies ist sicherlich nicht der Fall. Im Vergleich mit anderen edelmetallkatalysierten Reaktionen ist dieser berechnete Wert jedoch recht hoch.

Im letzten Schaubild dieser Reihe (Bild 4.22) ist die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit, die *turnover frequency*, dargestellt. Man erkennt, dass durch die gesteigerte Temperatur die Aktivität der einzelnen Reaktionen zunimmt. Der unterschiedlich starke Anstieg der Substanzen spiegelt die zuvor bestimmten Aktivierungsenergien wider. Außerdem ist dies auch ein Maß für den Umsatz und die Ausbeuten der gebildeten Substanzen. Vergleicht man die einzelnen Kurven relativ zueinander, erkennt man auch, wie viel von jedem Produkt bei welcher Temperatur entsteht. Da ansonsten keine weiteren Nebenprodukte gebildet werden, ist das Verhältnis der Umsatzzahlen zueinander identisch mit der Produktverteilung, wie sie durch die Katalyseexperimente erhalten wird.

4.5.2 Änderung des Cobaltgehaltes bei einem festen Anteil an Rhodium

Bei der Versuchsreihe mit den Katalysatoren, welche alle mit 3,0 Gew.-% Rhodium beladen wurden und sich durch den steigenden Cobaltgehalt unterscheiden, zeigt sich für die Verweilzeit von Kohlenmonoxid, dass diese weitgehend unverändert bleibt (siehe Bild 4.23). Indessen geht die Verweilzeit für die Butanole bei steigendem Cobaltgehalt auf dem Katalysator erst stark zurück, um dann beim höchsten Metallgehalt wieder anzusteigen. Die Verweilzeit für den Butyraldehyd ist besonders für Rhodium allein sehr hoch und nimmt dann mit dem zusätzlichen Cobalt stark ab.

Beobachtet man die Messwerte der Oberflächenkonzentration N_i und den Bedeckungsgrad Θ_i der betrachteten Spezies, erkennt man, dass der unterschiedliche Cobaltgehalt keinen so großen Einfluss auf diese Werte hat. Besonders deutlich wird dies beim Kohlenmonoxid. Die Oberflächenkonzentration in Bezug zur Katalysatormasse nimmt zwar mit steigendem Cobaltgehalt tendenziell zu, aber der Bedeckungsgrad, also die Zahl der Kohlenmonoxidmoleküle im Verhältnis zur Zahl der Metallatome, nimmt von ca. 28 % auf unter 10 % stark ab. Obwohl sich der Gesamtmetallgehalt bei den dargestellten Proben mehr als verdoppelt, bleibt der Wert für den Bedeckungsgrad nahezu gleich bzw. nimmt sogar deutlich ab. Demzufolge blockieren zusätzliche Cobaltatome eher die aktiven Zentren, als dass neue entstehen.

Bei Butanol zeigt die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit (TOF, Bild 4.26) im Vergleich zur Verweilzeit den inversen Kurvenverlauf. Diese Kurve korreliert direkt mit denen der Selektivitäten in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt in Bild 4.12. Obwohl diese Werte auf unterschiedliche Weise gemessen wurden, zeigen sie doch dieselben Ergebnisse und weisen auf den Zusammenhang hin, wie oft ein Molekül an einem aktiven Zentrum in einem bestimmten Zeitintervall umgesetzt wird und welcher Anteil der vorhandenen Moleküle zu diesem Produkt reagiert.

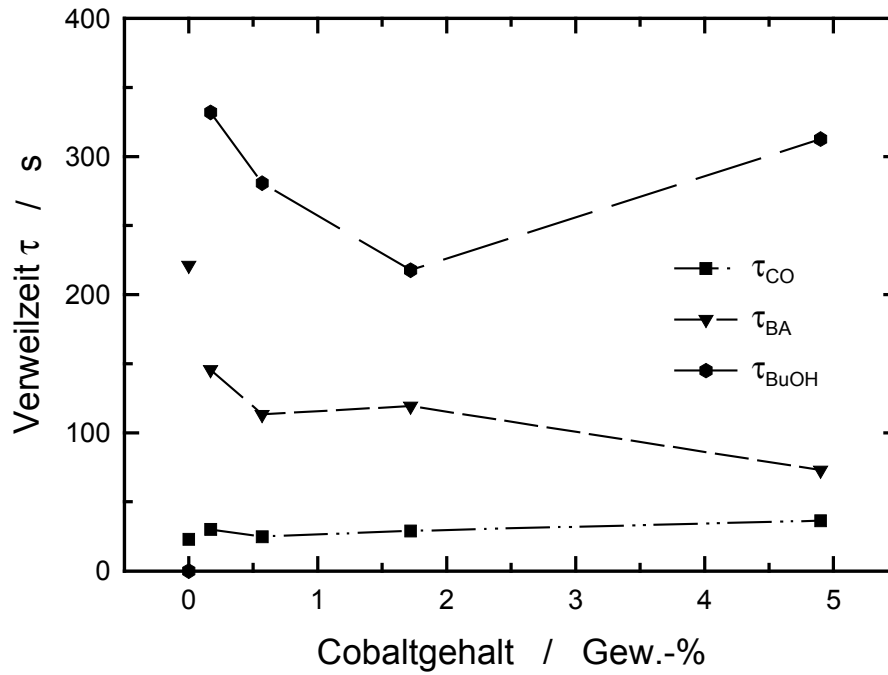


Bild 4.23: Gemessene Verweilzeiten an dem Katalysatorsystem mit konstantem Rhodium- und unterschiedlichem Cobaltgehalt.

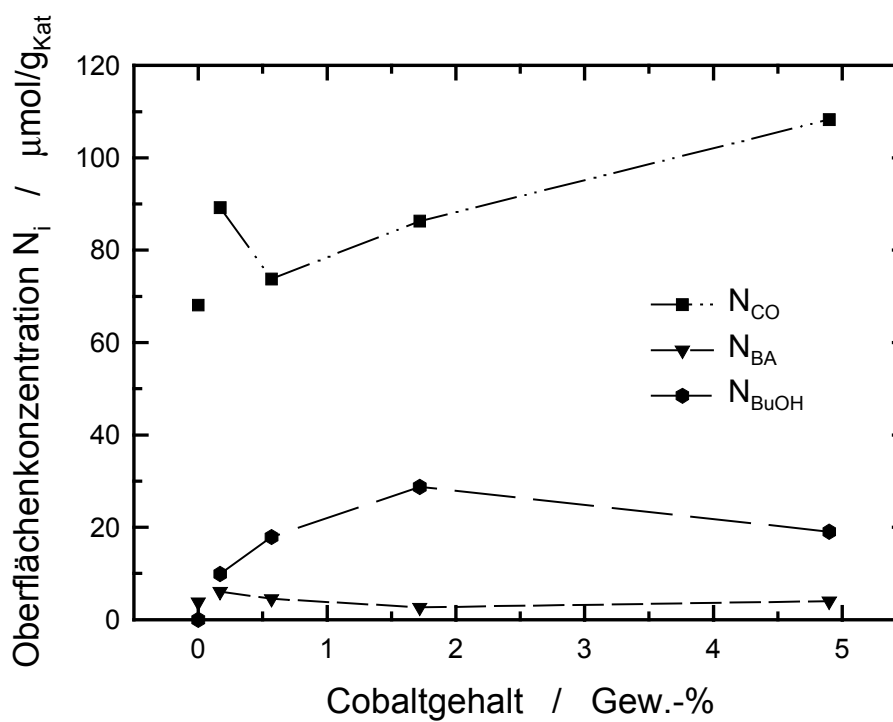


Bild 4.24: Berechnete Oberflächenkonzentrationen an dem Katalysatorsystem mit konstantem Rhodium- und unterschiedlichem Cobaltgehalt.

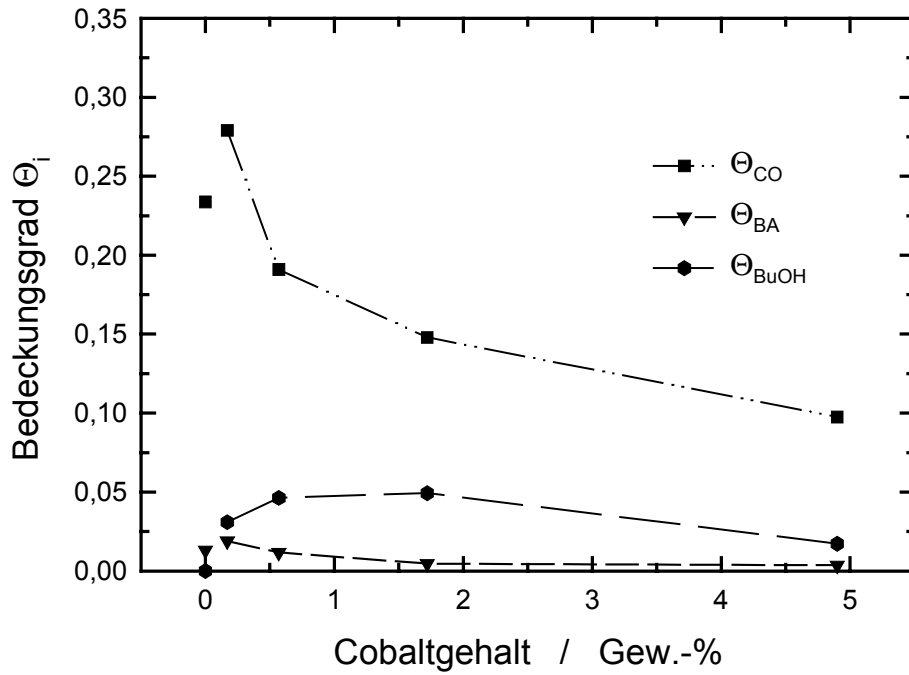


Bild 4.25: Berechnete Bedeckungsgrade an dem Katalysatorsystem mit konstantem Rhodium- und unterschiedlichem Cobaltgehalt.

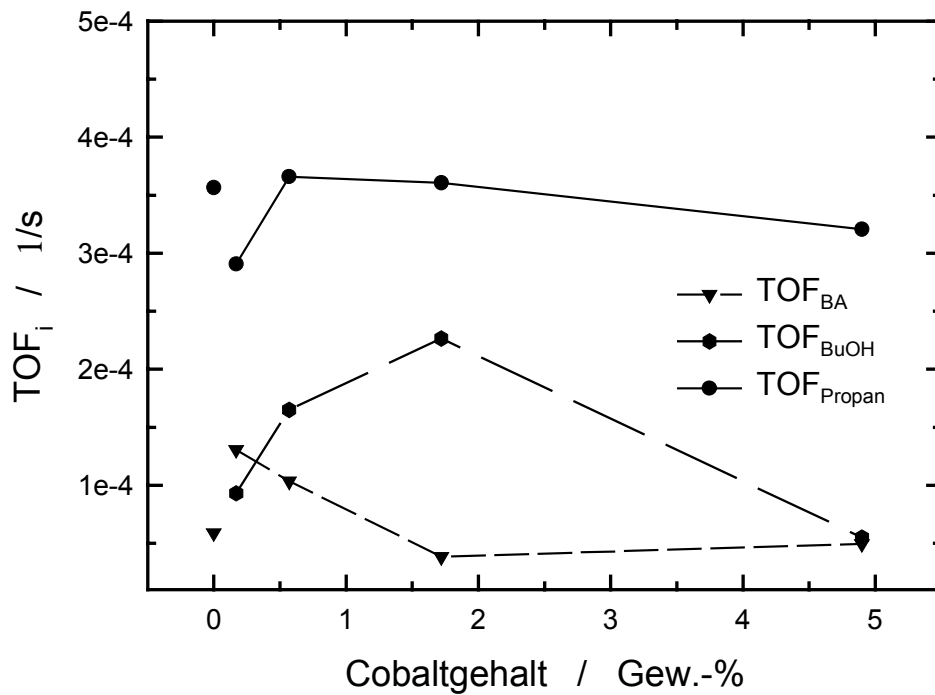


Bild 4.26: Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit an dem Katalysatorsystem mit konstantem Rhodium- und unterschiedlichem Cobaltgehalt.

4.5.3 Veränderung des Gesamtmetallgehalts bei gleichem

$n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde analog zu den katalytischen Umsetzungen der Einfluss des Gesamtmetallgehalts auf die gemessenen und berechneten Werte betrachtet. Die Verweilzeiten der einzelnen Substanzen sind in Bild 4.27 dargestellt. Die Verweilzeit für Kohlenmonoxid nimmt mit zunehmendem Metallgehalt stetig zu. Dies steht im Einklang mit den Adsorptionsmessungen nach der Aktivierung der Katalysatoren. Auch hierbei nimmt der Anteil des adsorbierten Kohlenmonoxids deutlich zu und steigt dadurch von $55 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ bei einem Metallgehalt von ca. 2 Gew.-% auf $107 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ bei einem Metallgehalt von ca. 5 Gew.-% an. Die Verweilzeiten der Aldehyde schwanken leicht, zeigen ansonsten aber keine tendenzielle Änderung. Die Verweilzeiten des Alkohols nehmen mit steigendem Gesamtmetallgehalt stark ab. Diese Veränderung korreliert jeweils mit der Ausbeute von Butanol. Mit zunehmender Ausbeute der Butanole an dem Katalysesystem sinkt die Verweilzeit auf der Oberfläche. Innerhalb dieser Reihe wird mehr Alkohol gebildet. Hierdurch wird vermutlich auch dessen Desorption begünstigt. Denn wie nachfolgend zu sehen nimmt die Gesamtzahl der adsorbierten Alkoholmoleküle zu (Bild 4.28).

Aufschlussreicher sind die Werte für die Oberflächenkonzentration (Bild 4.28) und den Bedeckungsgrad (Bild 4.29) in Abhängigkeit vom Gesamtmetallgehalt. Diese beiden Messwerte sind für Butyraldehyd fast konstant. Dies bestätigt die Umsätze und deutet darauf hin, dass durch mehr Metall auf der Katalysatoroberfläche nicht automatisch mehr aktive Zentren für die Hydroformylierung gebildet werden. Diese Reaktion wird in diesem Bereich also kaum durch den Gesamtmetallgehalt beeinflusst. Im Gegensatz dazu nimmt die Zahl der Butanolmoleküle auf der Oberfläche mit steigendem Metallgehalt stetig zu. Analog nimmt auch der Bedeckungsgrad zu, wobei aber bei über 4 Gew.-% Metall eine Sättigung eintritt. Mehr als 5 % Bedeckung der Zentren mit den Alkoholmolekülen ist offensichtlich nicht möglich, wobei durchaus sterische Gründe eine Rolle spielen könnten.

Einen positiven Effekt auf die Gesamtreaktion, also die Bildung aller Oxo-Produkte, hat ein steigender Gesamtmetallgehalt deshalb, weil mehr Kohlenmonoxid auf der Oberfläche adsorbiert wird. Vermutlich gilt dies auch für den Wasserstoff. Somit sind mehr Eduktmoleküle auf der Oberfläche vorhanden, die zu den gewünschten Produkten reagieren können.

Die Gesamtoberflächenkonzentration, also die Summe der gemessenen Oberflächenkonzentrationen von Kohlenmonoxid, Butyraldehyd und Butanol, steigt in demselben Maße wie die Ausbeute zu den Oxo-Produkten. Dies bedeutet, dass die Gesamtoberflächenkonzentration um den Faktor 0,8 größer wird, wenn man den Metallgehalt verdoppelt.

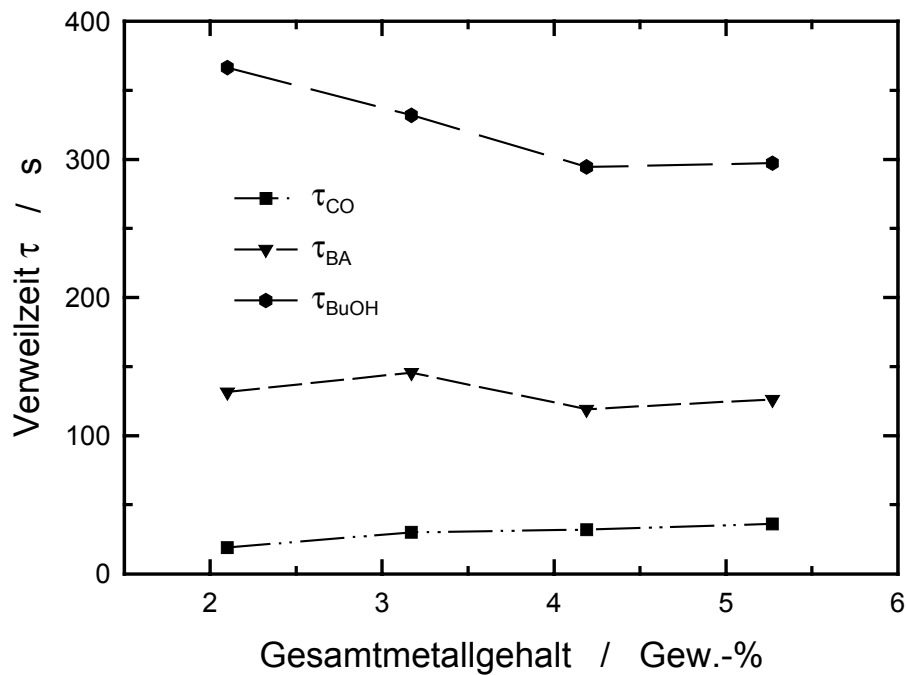


Bild 4.27: Gemessene Verweilzeiten an dem Katalysatorsystem mit konstantem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis und unterschiedlichem Gesamtmetallgehalt.

Der Bedeckungsgrad nimmt bei steigendem Metallgehalt für Butyraldehyd und Kohlenmonoxid ab, für Butanol dagegen zu. Da Butanol hier vermehrt entsteht, kommt es zu einer konkurrierenden Adsorption auf der Oberfläche. Da der Alkohol stärker adsorbiert wird als die beiden anderen Moleküle, sinkt deren Bedeckungsgrad ab und der von Butanol steigt an. Der Bedeckungsgrad aller beteiligten Substanzen bleibt innerhalb gewisser Grenzen nahezu gleich. Größere Metallpartikel haben anscheinend die Eigenschaft, den Alkohol bevorzugt zu binden.

Wie in der Versuchsreihe zuvor korrelieren auch hier die Werte für die *turnover frequency* der ermittelten Substanzen in Bild 4.30 mit der Selektivität derselben Verbindungen bei den katalytischen Umsetzungen. Man könnte aus den SSITKA-Messungen direkt auf die Selektivitäten schließen.

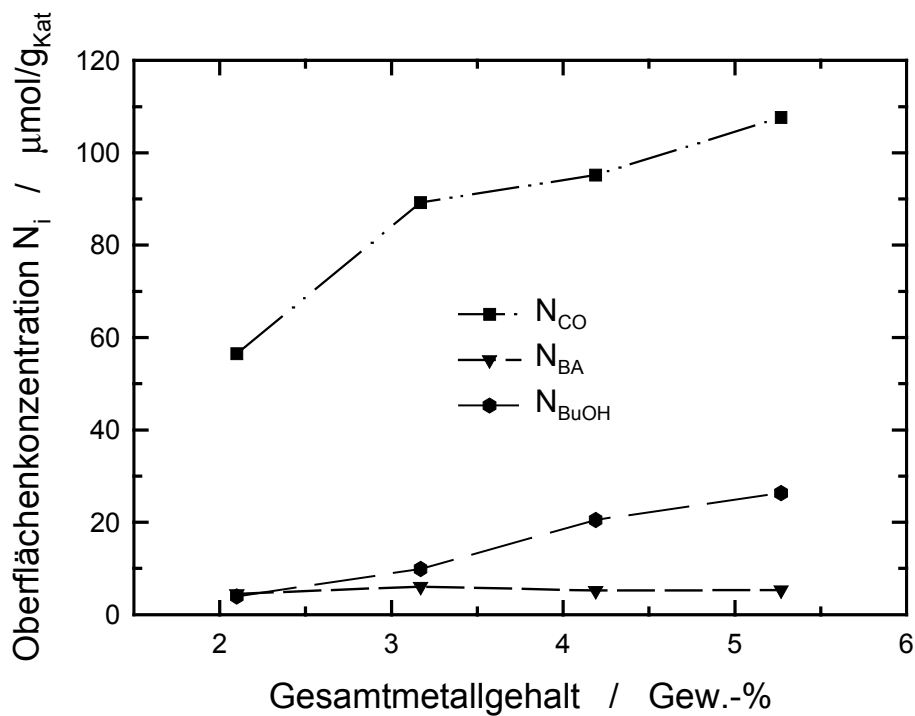


Bild 4.28: Berechnete Oberflächenkonzentrationen an dem Katalysatorsystem mit konstantem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis und unterschiedlichem Gesamtmetallgehalt.

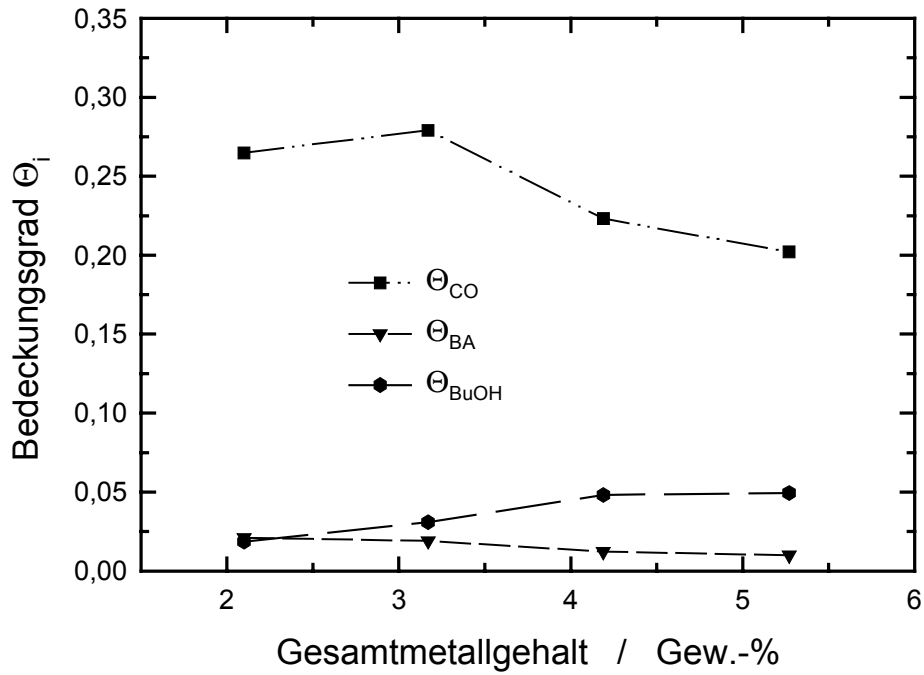


Bild 4.29: Berechnete Bedeckungsgrade an dem Katalysatorsystem mit konstantem n_{Rh}/n_{Co} -Stoffmengenverhältnis und unterschiedlichem Gesamtmetallgehalt.

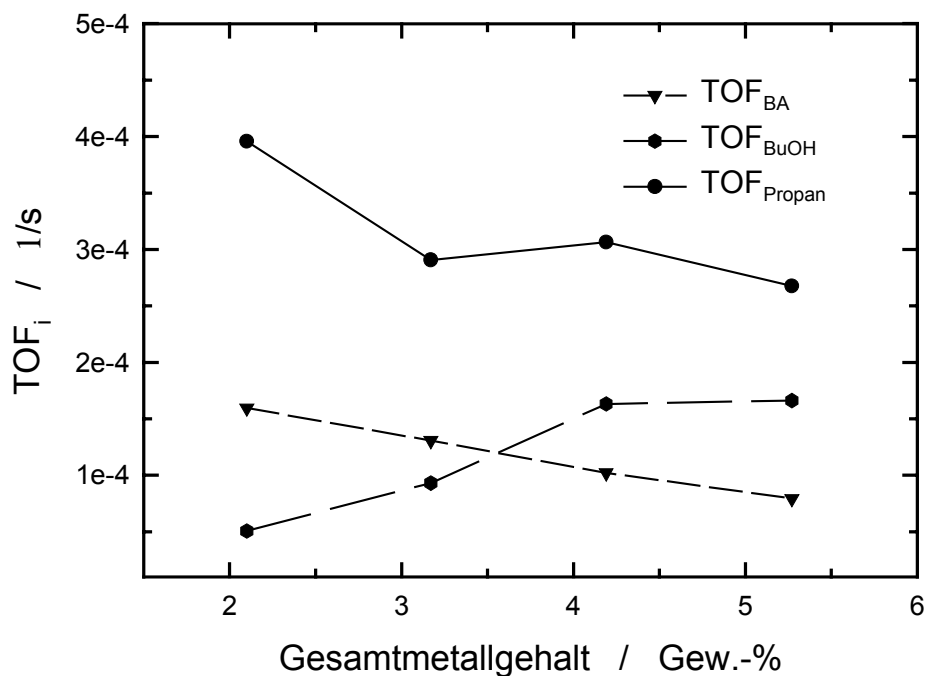


Bild 4.30: Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit an dem Katalysatorsystem mit konstantem n_{Rh}/n_{Co} -Stoffmengenverhältnis und unterschiedlichem Gesamtmetallgehalt.

4.5.4 Variation des $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnisses bei konstantem Gesamtmetallgehalt

Da bei dieser Versuchsreihe ein Schwerpunkt auf gleiche Herstellung und identische Aktivierungs- und Reaktionsbedingungen gelegt wurde, ergaben sich stetige Kurven in Abhängigkeit vom $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis.

Bild 4.31 zeigt die Verweilzeiten der drei Substanzen Kohlenmonoxid, Butyraldehyd und Butanol auf dem Träger. Die Schwankungsbreite ist beim Kohlenmonoxid am geringsten. Sie nimmt aber in Richtung des abnehmenden Rhodiumgehaltes ebenfalls ab. In derselben Art, aber wie man leicht erkennt mit viel größeren absoluten Werten und auch Veränderungen, nimmt auch die Verweilzeit der Butyraldehyde ab. Dies bedeutet, dass sich die Wechselwirkungen auf der Katalysatoroberfläche zwischen dem Aldehyd und den aktiven Zentren mit zunehmendem Cobaltgehalt verringern. Nachdem der Alkohol erstmals auftritt, nimmt dessen Verweilzeit ebenfalls stetig ab. Lediglich für den Katalysator mit dem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 steigt der Wert wieder an. Dies ist vermutlich auf den steigenden Stoffmengengehalt an Metall auf dem Träger zurückzuführen. Dieser wird durch die geringere Molmasse des Cobalts im Vergleich zu Rhodium begründet.

In Bild 4.32 sind die Oberflächenkonzentrationen dieser Substanzen abgebildet. Jede der drei Kurven geht durch ein Maximum. Der Katalysator, an dem dies jeweils der Fall ist, also zum Beispiel derjenige mit 98 % Rhodiumstoffmengenanteil für Butyraldehyd, ist auch derjenige, an dem die höchste Selektivität zu dieser Substanz zu beobachten ist (vgl. Bild 4.15). Dies gilt auch für Butanol und etwas überraschend auch für Kohlenmonoxid. In diesem Falle ist der Katalysator, welcher die höchste Oberflächenkonzentration und auch den höchsten Bedeckungsgrad zeigt, identisch mit demjenigen, an welchem die höchste Selektivität zu den Oxo-Produkten insgesamt auftritt.

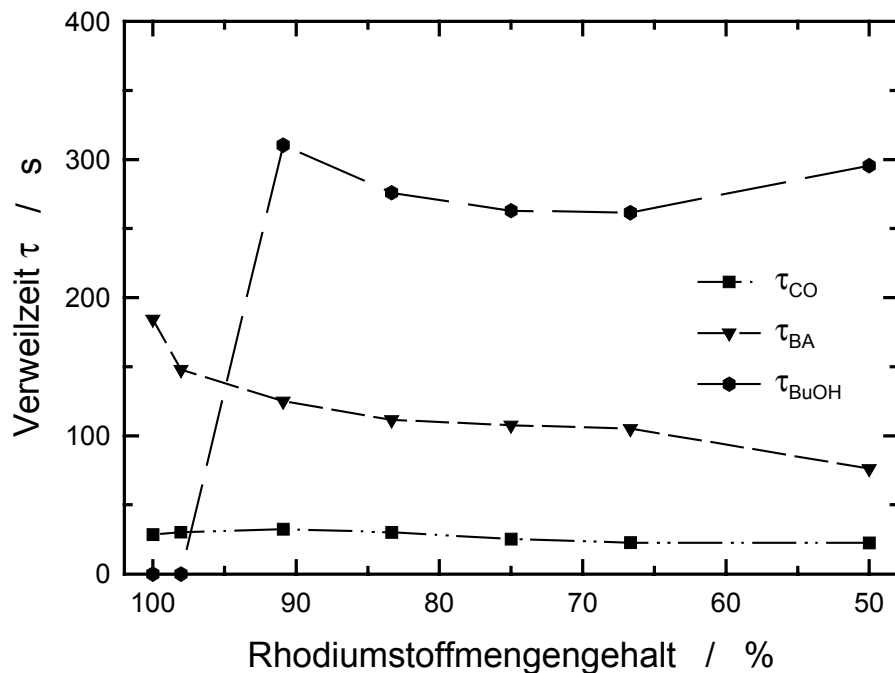


Bild 4.31: Gemessene Verweilzeiten an dem Katalysatorsystem mit konstantem Gesamtmetallgehalt und unterschiedlichem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis.

Ganz allgemein ist der Kurvenverlauf für die Oberflächenkonzentration sowie für den Bedeckungsgrad der beobachteten Substanzen zum Verwechseln ähnlich. Dabei muss man aber berücksichtigen, dass der Stoffmengenanteil des gesamten Metalls inmitten dieser Reihe immerhin um 27 % zunimmt. Wie schon bei den anfänglich beschriebenen Katalysatorreihen ist besonders beim Bedeckungsgrad von Kohlenmonoxid zu beobachten, dass dieser mit zunehmendem Cobaltanteil stark abnimmt, obwohl in derselben Richtung die absolute Zahl der Metallatome auf der Oberfläche zunimmt. Offensichtlich geht in demselben Maße auch die Zahl an aktiven Zentren zurück. Wenn man dies genauer beobachtet, kommt man zu dem Schluss, dass die Zentren für die Adsorption von Kohlenmonoxid mit denen für die Hydroformylierung übereinstimmen. Davon unabhängig gibt es dann noch die aktiven Zentren für die Hydrierungsreaktionen.

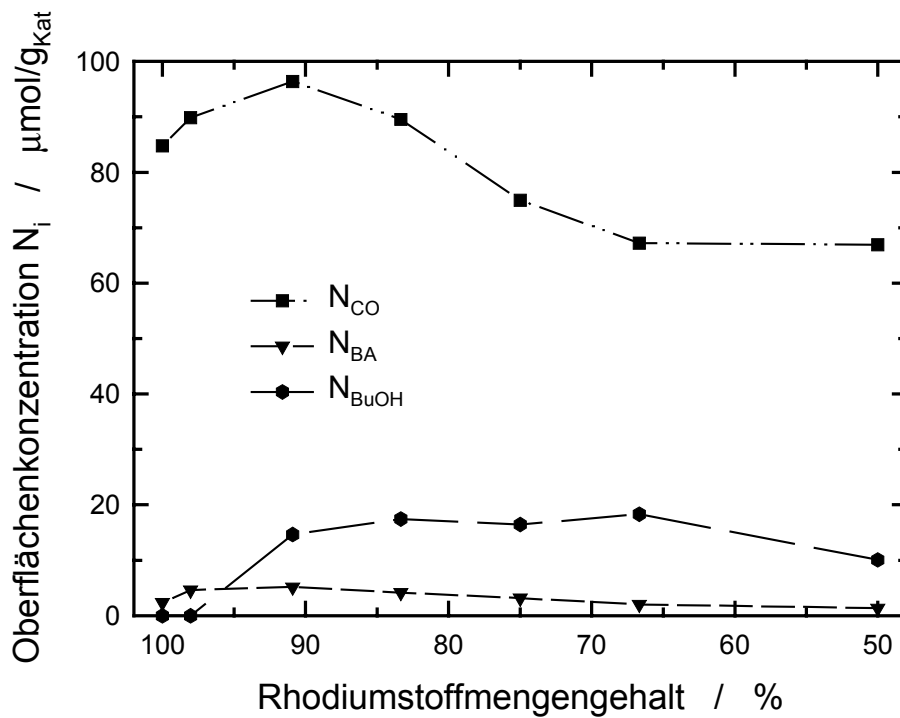


Bild 4.32: Berechnete Oberflächenkonzentrationen an dem Katalysatorsystem mit konstantem Gesamtmetallgehalt und unterschiedlichem n_{Rh}/n_{Co} -Stoffmengenverhältnis.

Die nachfolgend aufgezeichneten Werte für die Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit bedeuten im Prinzip nichts anderes als die Reaktivität zu einem bestimmten Produkt. Je häufiger ein bestimmter Katalysezyklus durchlaufen wird, desto mehr wird von diesem Produkt gebildet. Auf dieser Basis ist es nicht überraschend, dass die Werte für die *turnover frequency* mit den Ergebnissen der Ausbeutekurven (siehe Bild 4.14) in ihrem Verlauf und der relativen Größe untereinander gut übereinstimmen.

Ähnlich wie auch die Kurven der vorhergegangenen Messwerte gehen auch diejenigen der *turnover frequency* mit abnehmendem Rhodiumstoffmengengehalt durch ein Maximum, um danach für noch höhere Cobaltstoffmengen wieder deutlich abzunehmen.

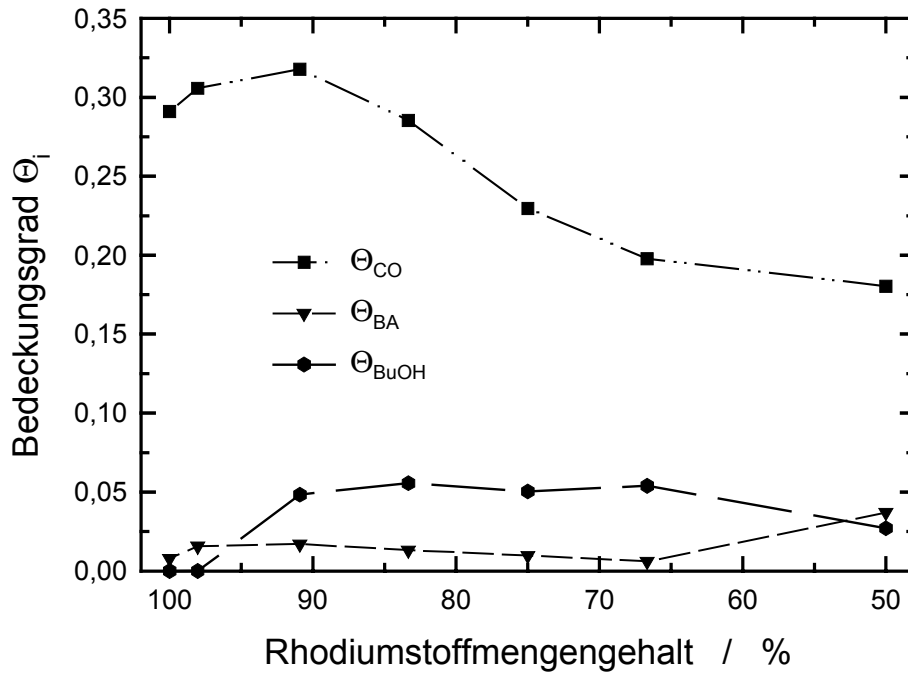


Bild 4.33: Berechnete Bedeckungsgrade an dem Katalysatorsystem mit konstantem Gesamtmetallgehalt und unterschiedlichem n_{Rh}/n_{Co} -Stoffmengenverhältnis.

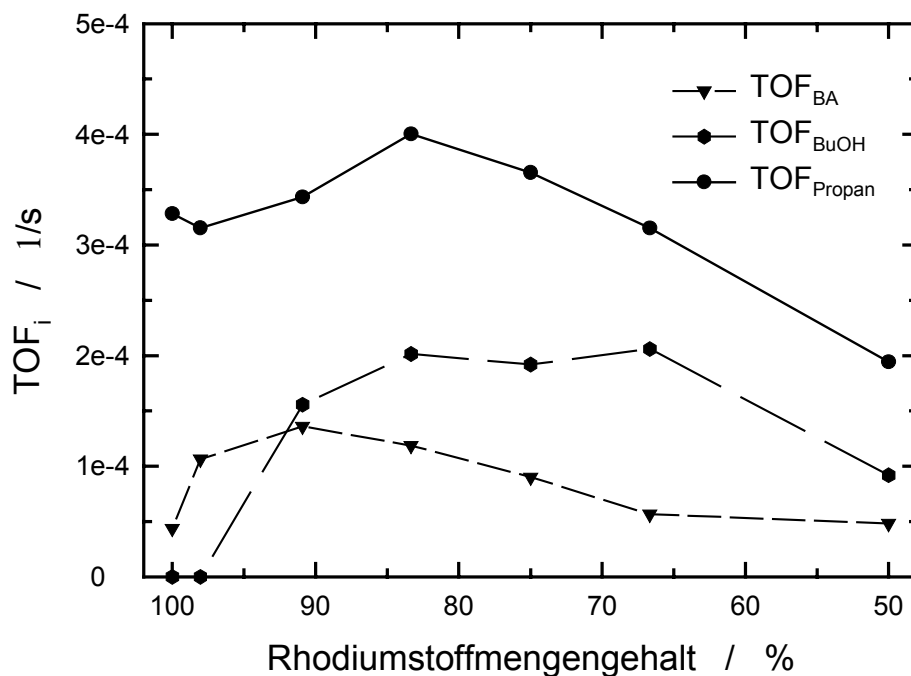


Bild 4.34: Zahl der katalytischen Umläufe pro Zeiteinheit an dem Katalysatorsystem mit konstantem Gesamtmetallgehalt und unterschiedlichem n_{Rh}/n_{Co} -Stoffmengenverhältnis.

4.6 Zusammenfassung der TPR/TPO-Messungen

Eine weitere Untersuchungsmethode, die bei allen Katalysatoren angewandt wurde, war die temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation. Mit ihrer Hilfe sollte es möglich sein, Erkenntnisse darüber zu erhalten, welches die aktive Komponente auf dem Träger ist und wie sich diese bei Änderung des Trägers oder durch die Zugabe eines Promotors, bzw. dessen Konzentration, verändert.

4.6.1 Verhalten der verschiedenen Trägermaterialien

In den folgenden Bildern 4.35 bis 4.39, in denen die Ergebnisse der TPR/TPO-Untersuchungen dargestellt sind, ist jeweils der Wasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Proben wurden nicht aktiviert, sondern lediglich in einem Argonstrom in der Apparatur getrocknet. Die für die katalytischen Experimente bedeutende erste Reduktion ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt. Sie zeigt an, welche Vorgänge bei der Aktivierung in Wasserstoff ablaufen.

Diese erste Reduktion wurde bei Raumtemperatur begonnen. Die Temperaturzunahme betrug immer 2 K/min bis 400 °C. Dann wurde abgekühlt und anschließend im Sauerstoffstrom oxidiert (ebenfalls bis 400 °C), wieder abgekühlt und danach nochmals reduziert. Die Ergebnisse dieser zweiten Messung sind als gestrichelte Linie ebenfalls dargestellt und sollen helfen, eine chemische Veränderung der Metalle während des Reduktions-/Oxidations-/Reduktionsvorgangs aufzuzeigen.

In Bild 4.35 ist links oben (a) der Wasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe 3,0Rh-0,2Co/SiO₂ dargestellt. Dieser Katalysator dient als Standard für die TPR/TPO-Experimente, weil an dieser Probe Umsatz und Ausbeuten für die Hydroformylierung von Propen im Vergleich zu allen anderen eingesetzten Katalysatoren am besten sind. Die TPR-Signale dieser Probe sind identisch mit denjenigen für reines Rhodium auf Siliciumdioxid. Die zusätzlichen 0,2 Gew.-% Cobalt sind nicht von Bedeutung. Dies wird später in Bild 4.37 noch separat angesprochen. In dieser ersten Probe erkennt man, dass die Reduktion sofort nach Beginn des

Experimentes bei 25 °C einsetzt. Der Wasserstoffverbrauch steigt dann bis zu einem ersten Maximum bei 67 °C an, daran anschließend folgt ein größerer Peak mit dem Maximum bei einer Temperatur von 108 °C. Nach ca. 170 °C ist der gesamte Reduktionsvorgang abgeschlossen.

Die beiden Signale stehen für zwei unterschiedliche Formen von Rhodium auf dem Kieselgel. Während der Imprägnierung wird Rhodium(III)-chlorid-Hydrat auf den Träger aufgebracht. Das zweite, stärkere Signal wird von dieser Verbindung verursacht. Dies wird durch die Literatur [112] und ein eigenes Experiment mit Rhodium(III)-chlorid-Hydrat bestätigt. Durch die Reduktion des Salzes entsteht metallisches Rhodium. Ein Teil der Rhodiumionen wird in Anwesenheit von Wasser und Chloridionen während des Reduktionsvorgangs durch den Wasserstoff zu einwertigem Rh^+ reduziert. Diese Kationen können durch vorhandene Hydroxylgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche stabilisiert werden. Dies entspricht dann Rhodylionen $(\text{RhO})^+$, welche bei 70 °C zum Metall reduziert werden [124].

Cobalt(II)-chlorid wird bis zu einer Temperatur von ca. 270 °C in diesem System nicht reduziert. Dies zeigt sich an einer Probe, welche nur mit der entsprechenden Stoffmenge Cobalt beladen wurde (Bild 4.35 b). Das Ergebnis dieser temperaturprogrammierten Reduktion ist in dem Schaubild rechts oben abgebildet. Eine Reduktion des Cobalt(II)-chlorid-Hydrats erfolgt in einem weiten Bereich von 285 °C bis 375 °C. Dieser Katalysator ist bei der Hydroformylierung nicht aktiv.

Wird diese Probe bis 400 °C oxidiert, bildet sich Cobaltoxid, welches bei der zweiten Reduktion durch ein extrem breites Signal mit einem Maximum bei 360 °C identifiziert werden kann. Dieses breite Signal in Bild 4.35 a ist der Beweis für die Anwesenheit des Cobalts in der zuvor beschriebenen Probe $3,0\text{Rh}-0,2\text{Co}/\text{SiO}_2$. Erst nachdem das Chlorid zum Oxid umgesetzt wurde, kann man ein TPR-Signal von Cobalt erkennen. Aus der zweiten Reduktion wird auch ersichtlich, dass das metallische Rhodium fast vollständig zu Rhodiumoxid oxidiert wird. Diese Verbindung ist verantwortlich für das deutliche Signal bei 55 °C in Bild 4.35 a. Die Oxidation verläuft anscheinend nicht ganz vollständig, da noch ein kleines Reduktionssignal bei 125 °C ersichtlich ist. Ein Hinweis dafür, dass dies noch vorhandene dreiwertige Rhodiumkationen sein könnten, ist die um ca. 10 % geringere Fläche unter den beiden Kurven. Diese Fläche ist jeweils der Stoffmenge an verbrauchtem Wasserstoff proportional.

Die übrigen Teilbilder c) bis h) innerhalb von Bild 4.35 sind Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion an den eingesetzten Proben, die auf zeolithischen Trägern basieren. Es fällt auf, dass sich die Kurven zum Teil grundlegend voneinander unterscheiden. Die Messungen geben einen Hinweis darauf, welchen großen Einfluss das Alumosilicatgerüst auf die elektronische und sterische Umgebung der Metallatome, und damit auf deren Reduzierbarkeit, ausübt.

Besonders hervorzuheben ist die Probe von Zeolith ZSM-5 (Bild 4.35 c), da hierbei ein ganz neues Signal auftritt. Dieser Peak bei 250 °C ist vermutlich durch die Reduktion von Rhodiumionen entstanden, welche innerhalb des 10-Ring-Porensystems von ZSM-5 eingelagert sind. Durch die passende sterische Umgebung entsteht eine gute Abschirmung gegenüber dem Reduktionsmittel. Die Lage innerhalb der 10-Ring-Poren stellt vermutlich einen Energiegewinn gegenüber der Oberfläche dar. Deshalb muss für die Reduktion eine erhöhte Temperatur angewandt werden. Wird bis zu 200 °C aktiviert, so werden die Kationen innerhalb des Systems nicht reduziert. Dies erklärt die geringe Aktivität in der Hydroformylierung sowie das im Vergleich zu Siliciumdioxid unveränderte *n/iso*-Verhältnis.

Zeolith Na-Y wurde im Gegensatz zu den anderen dargestellten Proben nicht imprägniert, sondern durch Ionenaustausch hergestellt. Auf Grund der erhaltenen Signale bei der temperaturprogrammierten Reduktion (Bild 4.35 d) kann man annehmen, dass das Rhodium ähnlich wie auf Siliciumdioxid vorliegt. Dadurch erklärt sich die Eigenschaft des Katalysators, die Hydroformylierung von Propen zu katalysieren. Dass die Reaktion innerhalb der Gerüststruktur abläuft, zeigt sich in der Produktverteilung. Die Superkäfige sind allerdings zu groß, um einen nennenswerten Einfluss ausüben zu können. Die viel höhere Aktivität beruht indessen, wie schon vermutet, nicht auf der Metallkomponente, sondern sie begründet sich auf die zusätzlich vorhandenen Aluminium-, Natrium und Wasserstoffionen und zeigt sich erst nach der Behandlung mit Kohlenmonoxid. Auch Rh/MCM-41 zeigt eine katalytische Aktivität. Dazu passt das Signal bei der temperaturprogrammierten Reduktion in Bild 4.35 e. Die einzelnen Substanzen sind zwar nicht deutlich voneinander unterscheidbar, aber die Temperaturen bei denen die Reduktion stattfindet, stimmen mit Siliciumdioxid als Träger überein.

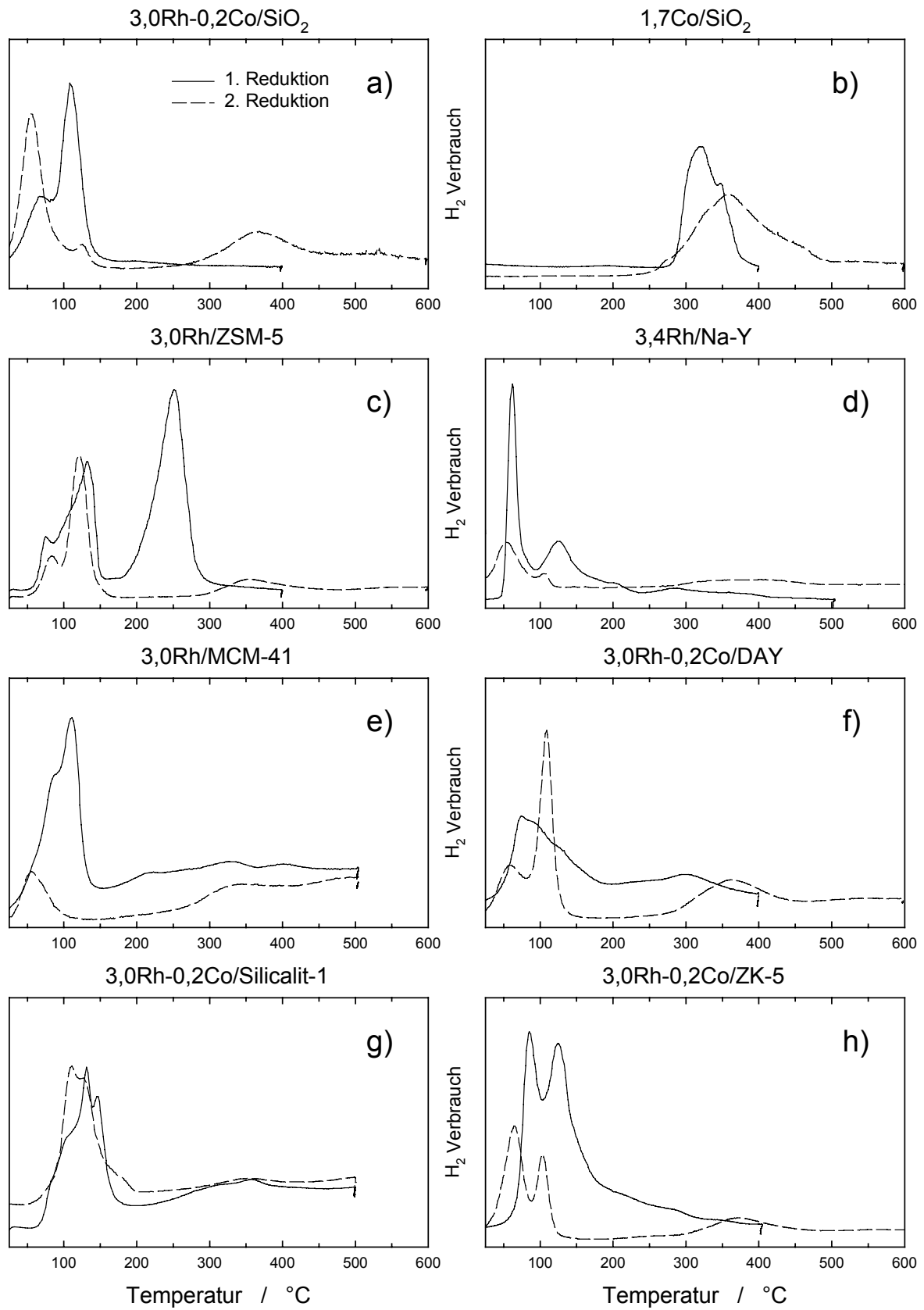


Bild 4.35: Temperaturprogrammierte Reduktion von Rhodium und Cobalt auf unterschiedlichen Trägermaterialien.

Die Signale von Rhodium und Cobalt auf dealuminiertem Zeolith Y (DAY), Silicalit-1 und ZK-5 (Bild 4.35 f - h) sind untereinander und im Vergleich zu Siliciumdioxid sehr verschieden. Der Einfluss dieser Systeme ist deutlich sichtbar und führt zu unterschiedlichen elektronischen Umgebungen. Somit bilden sich auch während der Aktivierung andere Cluster oder Carbonyle, welche dann auch in der Katalyse abweichend reagieren. Schon dadurch wird die fehlende Hydroformylierungsaktivität verständlich.

Im nächsten Bild 4.36 sind die Ergebnisse der TPR-Untersuchungen an den restlichen untersuchten Trägern aufgeführt. Auf der linken Seite sind die Ergebnisse der imprägnierten Proben mit Quarz (a), Siliciumcarbid (c) und Titandioxid (e), an denen eine geringe katalytische Aktivität zu den Oxo-Produkten auftrat, dargestellt. Auf der rechten Seite von Bild 4.36 sind die TPR-Kurven der beiden Aluminiumoxide (b, d), welche nur die Hydrierung und die Bildung von Nebenprodukten bewirken, und Magnesiumoxid (f), welches ebenfalls eine geringe Hydroformylierungsaktivität aufweist, abgebildet.

Aufschlussreich sind die Untersuchungen der beiden zuerst angesprochenen Proben, 3,0Rh-0,2Co/Quarz und 3,0Rh-0,2Co/SiC, die in Bild 4.36 a) und c) dargestellt sind. Bei beiden Trägern gibt es sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Reduktion jeweils nur ein sehr schmales Reduktionssignal. Es entsteht bei einer Temperatur von 126 °C bzw. 146 °C für die erste Reduktion und 154 °C bzw. 164 °C für die zweite Reduktion. Der Grund für dieses deutliche Signal in einem sehr kleinen Temperaturbereich liegt in der hohen Kristallinität der Proben. Die äußere Oberfläche ist sehr homogen und weist kaum Fehlstellen, Kanten oder Poren auf. Bei Kieselgel sind genau solche Unregelmäßigkeiten der Grund für SiOH-Gruppen an der Oberfläche, die wiederum dafür verantwortlich sind, dass sich eine weitere Rhodiumspezies bildet. Über den Sauerstoff wird das einwertige Rhodiumkation koordiniert und somit stabilisiert. Da diese Möglichkeit an einem geordneten Siliciumdioxid wie Quarz und an Siliciumcarbid nicht gegeben ist, ist Rhodium nur als Chlorid oder als Metall vorhanden. Das Reduktionssignal bei 65 °C fehlt.

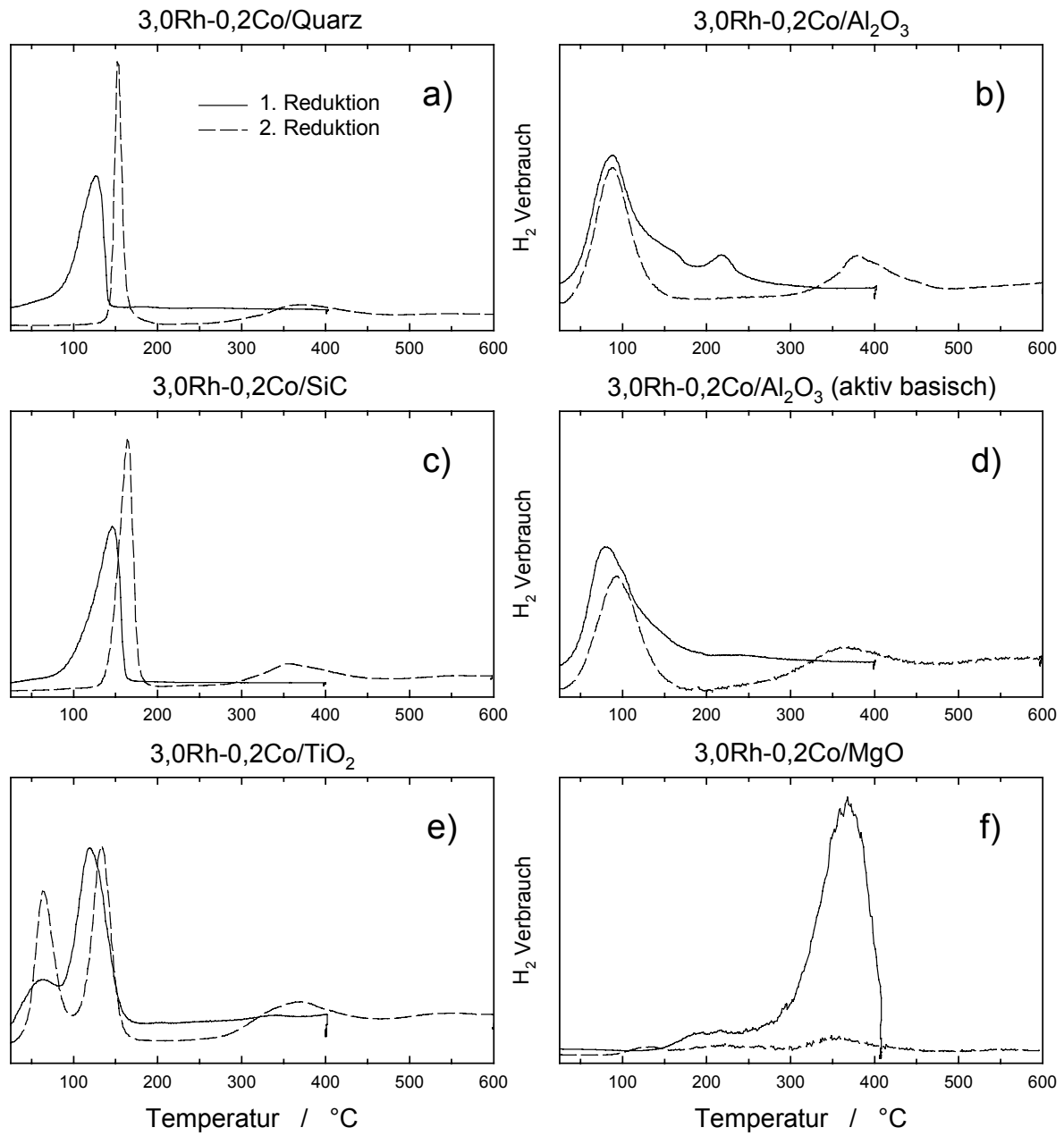


Bild 4.36: Temperaturprogrammierte Reduktion von Rhodium und Cobalt auf unterschiedlichen Trägermaterialien.

Sowohl die Wechselwirkung zwischen dem Rhodium(III)-chlorid und der Trägeroberfläche als auch die Wechselwirkung zwischen dem Rhodiumoxid und der Trägeroberfläche sind bei Siliciumcarbid etwas stärker als bei Quarz. Dies zeigt sich an den um 10 °C höheren Temperaturen, die für die Reduktion der jeweiligen Verbindungen notwendig sind.

An Aluminiumoxid bildet sich nach dem Imprägnieren eine Spezies, welche bei 87 °C reduziert wird (Bild 4.36 b). Nach der Oxidation und neuerlichen Reduktion wird zumindest der größte Teil bei derselben Temperatur umgesetzt. Mit den bisherigen Erkenntnissen kann man davon ausgehen, dass das Rhodium in diesem Fall von Aluminiumoxid koordiniert wird. Die Gegenionen der Rhodiumkationen haben dadurch keinen großen Einfluss mehr auf die Reduzierbarkeit. Diese starke Wechselwirkung mit dem Träger führt zu einer hohen Hydrieraktivität und der Bildung weiterer Produkte, aber nicht zur Bildung von Oxo-Produkten. Auch der zum Vergleich herangezogene Katalysator mit basischem Aluminiumoxid als Träger verhält sich entsprechend.

Der Vollständigkeit halber ist in Bild 4.36 f auch die Probe mit Magnesiumoxid als Träger angeführt. Sie passt aber in kein Schema. Man erkennt, dass innerhalb des Temperaturbereiches, in dem die Aktivierung abläuft, keine Reduktion auftritt. Trotzdem ist eine sehr geringe Hydroformylierung zu beobachten. Oberhalb von 300 °C kommt es zu einer Reduktion. Es hat den Anschein, als ob sich das gesamte Metall wie reines Cobalt verhält.

4.6.2 Einfluss der Cobaltkonzentration

In dieser Versuchsreihe sind die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion bei der Katalysatorreihe mit variablem Cobaltgehalt aufgeführt. Der Rhodiummetallgehalt auf dem Träger war konstant bei 3 Gew.-%. Zusätzlich wurde Cobalt in das System eingebracht mit $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnissen von 10 : 1, 3 : 1, 1 : 1 und 1 : 3. Dies entspricht den angegebenen Gewichtsprozenten von 0,2 %, 0,6 %, 1,7 % bzw. 4,9 %.

Die Proben wurden in die Analysenapparatur eingebracht und wie im experimentellen Teil beschrieben reduziert. Ziel war es, den Einfluss des Cobalts auf die Reduktionstemperatur zu ermitteln und damit Hinweise darauf zu bekommen, wie die einzelnen Metalle auf dem Träger vorliegen. Die Ergebnisse der TPR-Untersuchungen werden in Bild 4.37 gezeigt.

Zwischen den beiden oberen TPR-Kurven der ersten Reduktion von $3,0\text{Rh}/\text{SiO}_2$ und $3,0\text{Rh}-0,2\text{Co}/\text{SiO}_2$ ist kaum ein Unterschied festzustellen. Lediglich bei der zweiten Reduktion in dem Bereich, in dem das Cobaltoxid reduziert wird, sind die beiden unterscheidbar. Wird der Cobaltgehalt weiter erhöht, so verschieben sich die Maxima der TPR-Signale zu höheren Temperaturen. Bei einem Stoffmengenverhältnis von eins zu eins wird aus dem ursprünglichen Peak eine breite Fläche über einen Temperaturbereich von $200\text{ }^\circ\text{C}$. Beim höchsten Cobaltgehalt ist die ganze Fläche noch weiter zu höherer Temperatur verschoben und über einen noch größeren Temperaturbereich verteilt. Die Messung ist die Überlagerung von diesem Plateau mit dem Signal des reinen Cobalts, wie es in Bild 4.35 b dargestellt wurde.

Auch bei der zweiten Reduktion wandern die Peakmaxima mit steigendem Cobaltgehalt zu höheren Temperaturen. Bei der stark beladenen letzten Probe bildet sich sogar ein großes Signal bei $187\text{ }^\circ\text{C}$ mit kleinen breiten Signalen bei höherer und niedrigerer Temperatur. Aus den Untersuchungen der reinen Substanzen auf dem Träger wird ersichtlich, dass diese beiden kleinen Signale den reinen Substanzen auf der Katalysatoroberfläche zuzuordnen sind. Die restlichen TPR-Signale stammen jeweils von einer homogenen Verbindung der beiden Metalle, ähnlich einer Legierung. Durch die höhere Energie, die für die Reduktion des Cobalt im Vergleich zum Rhodium notwendig ist, verschiebt sich das Signal zu höherer Temperatur. Bei einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von $1:1$ oder höher ist die Verteilung der Atome nicht mehr einheitlich, und das Signal wird zunehmend breiter, bis sich schließlich die einzelnen Substanzen unterscheiden lassen.

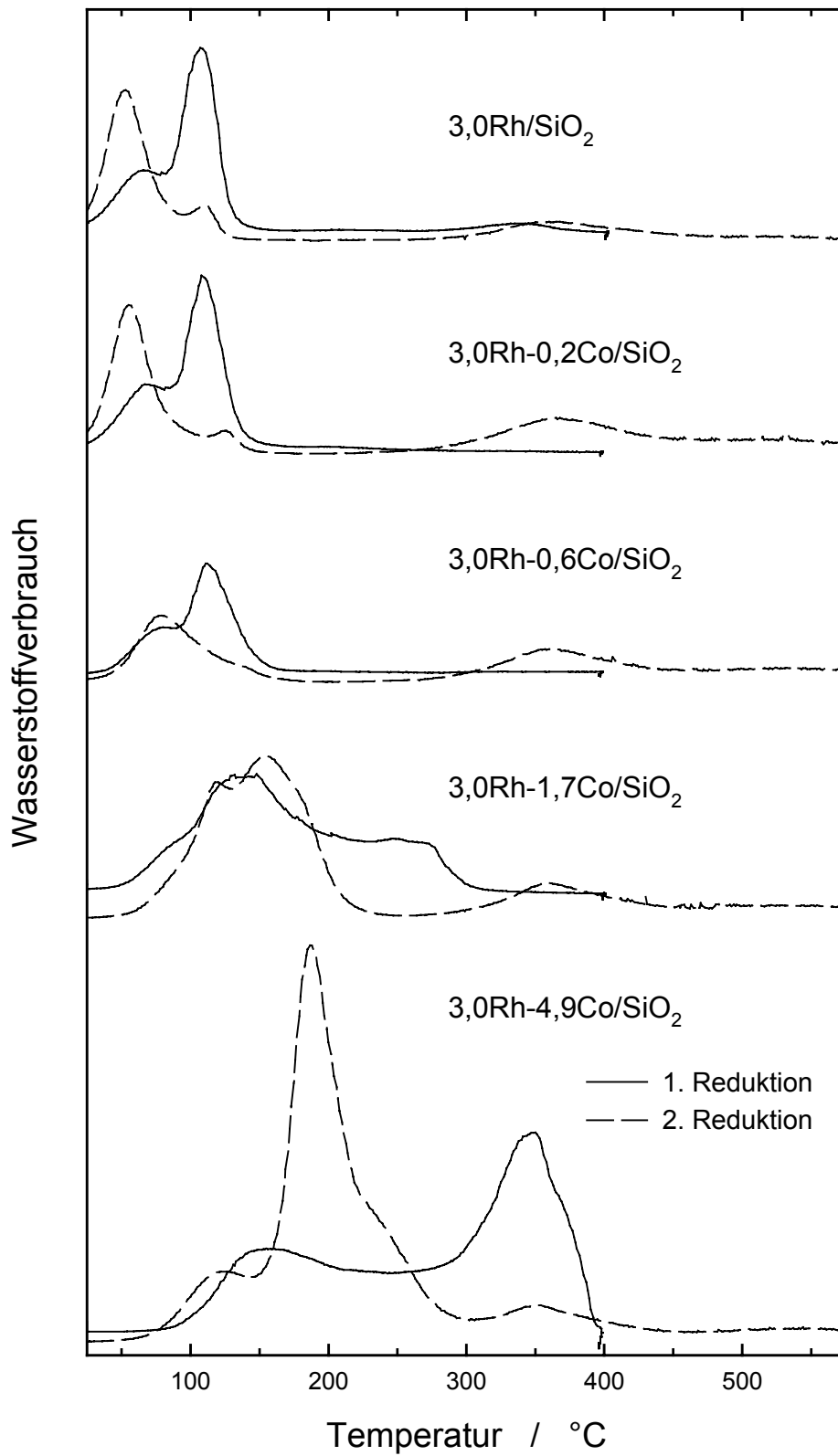


Bild 4.37: Temperaturprogrammierte Reduktion von 3,0Rh-xCo/SiO₂-Proben mit unterschiedlichem Cobaltgehalt.

4.6.3 Einfluss der Gesamtmetallkonzentration

Im nun folgenden Teil der Arbeit wurde die temperaturprogrammierte Reduktion auf die Katalysatorreihe mit demselben $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 aber unterschiedlich hoher Beladung angewendet. Die Reduktionseigenschaften sind in diesem Bereich des Gesamtmetallgehalts nicht von diesem abhängig.

Die Reduktionstemperaturen bleiben gleich, und die Signalfläche korreliert gut mit dem Stoffmengengehalt der Metalle auf dem Kieselgel. Bei allen Proben werden aber nur 90 bis 95 % des eingesetzten Metalls reduziert. Dies ist bei allen bislang untersuchten Proben so gewesen. Ein kleiner Teil wird anscheinend nicht reduziert. Möglich ist dies, wenn sich auf der Oberfläche größere Ansammlungen der Atome bilden, die dann einige Ionen innerhalb dieser Cluster gegen den Wasserstoff abschirmen.

Eine weitere Untersuchungsmethode mit Hilfe der TPR/TPO-Apparatur war die Durchführung einer temperaturprogrammierten Desorption von Wasserstoff zur Bestimmung des adsorbierten Wasserstoffes. Mit diesem Wert und der eingesetzten Stoffmenge lässt sich die Dispersion des Metalls bestimmen. Bei dieser Methode geht man allerdings davon aus, dass jedes Rhodiumatom ein Wasserstoffatom adsorbieren kann. Ist dies der Fall, wäre die Dispersion gleich 100%. Das ist eine Annahme die für Metalle wie Platin meist zutrifft, aber für Rhodium nur mit größter Vorsicht zu verwenden ist.

Führt man die Messung durch, ergibt sich für diese Katalysatorreihe eine Wasserstoffabgabe im Temperaturbereich von 25 °C bis 325 °C von 22,9 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ für die Beladung mit 2 Gew.-% und bis zu 41,2 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ für die Beladung mit 5 Gew.-%. Für die Dispersion erhält man mit der obigen Annahme Werte, die von 24 % stetig auf 18 % abnehmen. Dies bedeutet, dass ungefähr jedes fünfte Rhodiumatom für ein Wasserstoffatom zugänglich wäre. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Metallatome zu größeren Clustern verbinden.

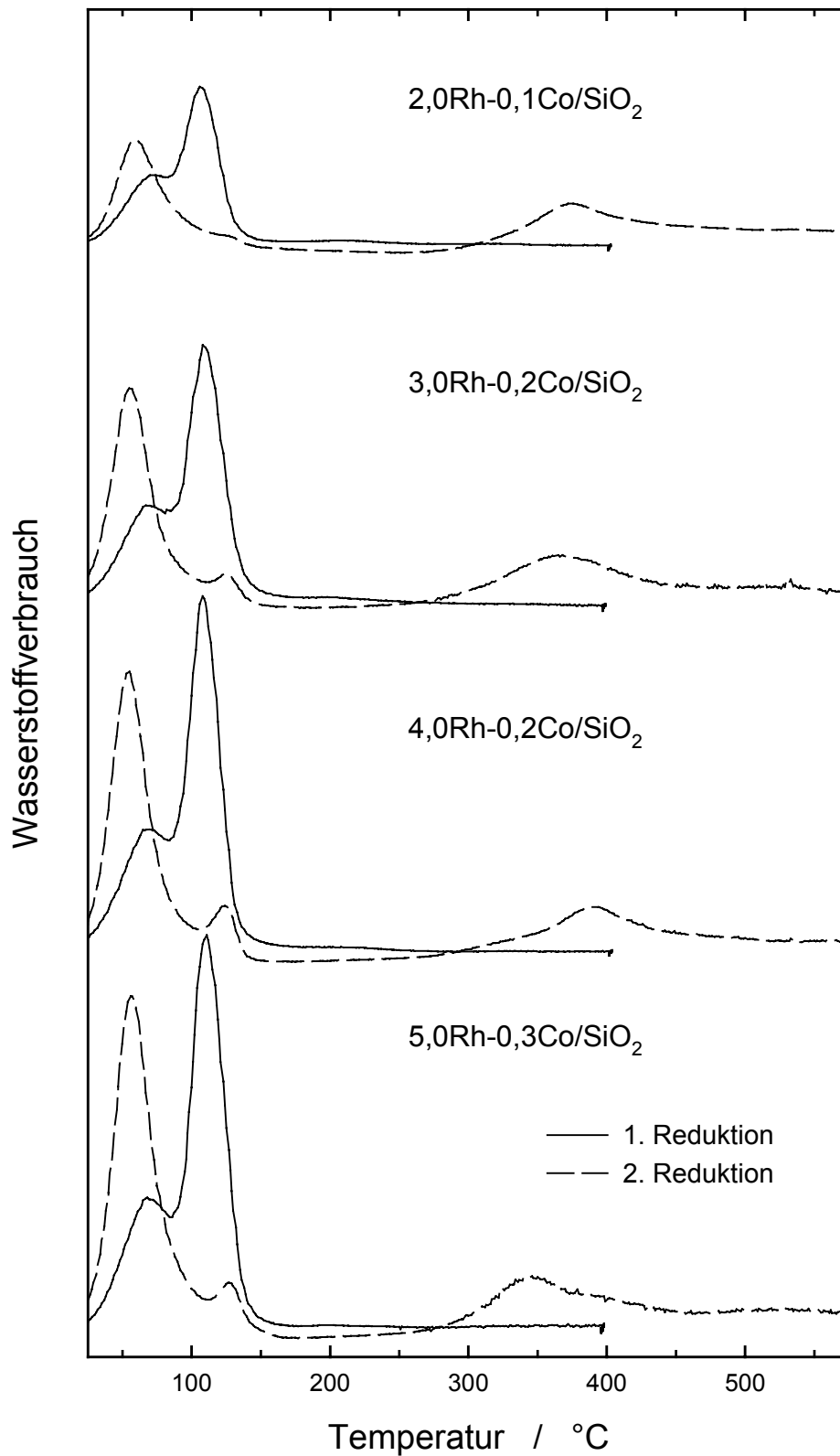


Bild 4.38: Temperaturprogrammierte Reduktion von RhCo/SiO₂-Proben mit gleichem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis und unterschiedlichem Gesamtmetallgehalt.

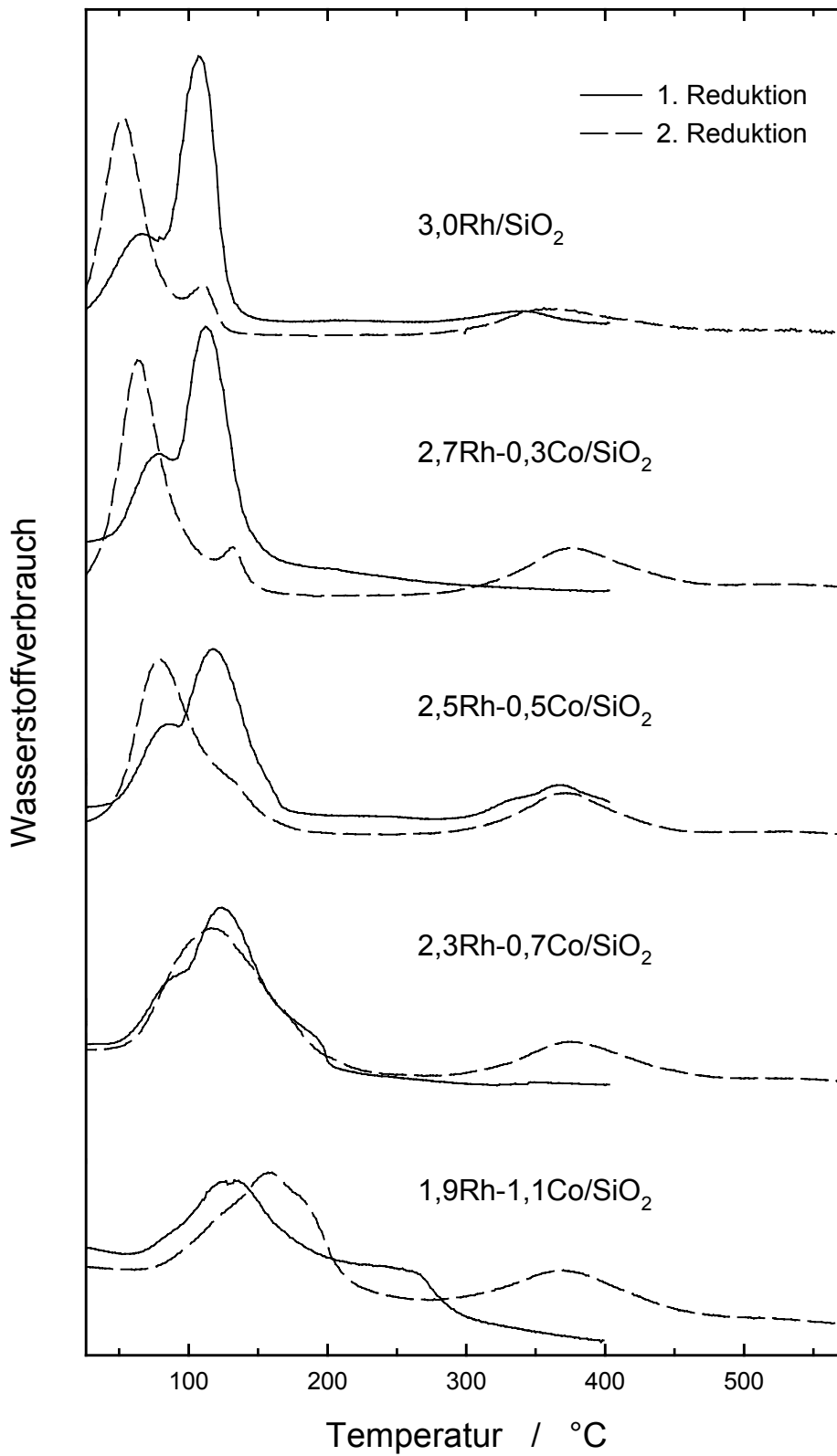


Bild 4.39: Temperaturprogrammierte Reduktion von RhCo/SiO₂-Proben mit identischem Gesamtmetallgehalt und unterschiedlichem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis.

4.6.4 Einfluss des $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnisses

Die in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse ergänzen diejenigen, die im Kapitel 4.6.2 „Einfluss der Cobaltkonzentration“ präsentiert wurden. In diesem Falle ist die Gesamtmetallmenge gleich 3 Gew.-%. Die Summe der Stoffmengen der beiden Metalle steigt dabei leicht an. Das $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis ändert sich von reinem Rhodium bis zu gleichen Anteilen.

Wiederum verschieben sich die Peakmaxima mit steigendem Cobaltgehalt zu höheren Temperaturen, die Signale werden breiter und die unterschiedlichen Spezies sind nicht mehr unterscheidbar. Die immer breiter werdenden Signale bedeuten auch, dass sich die Unterschiede der einzelnen Kationen bezüglich ihrer elektronischen Umgebung, der Koordinierung mit Liganden und der Wechselwirkung mit dem Substrat immer weiter vergrößern.

Anzumerken ist noch, dass bei der Probe mit dem höchsten Cobaltanteil (1,6Rh-1,1Co/SiO₂) die in dem katalytischen Experiment verwendete Aktivierungstemperatur vermutlich nicht ausreichend war, um die gesamten Metallionen zu reduzieren. Dies sollte man beachten, da ja in den katalytischen Ergebnissen ein relativ großer Sprung zwischen dieser und der nächstgelegenen Probe auftritt.

4.6.5 Einfluss von Kohlenmonoxid

Alle bisher durchgeführten temperaturprogrammierten Reduktionen wurden an Katalysatoren, welche zuvor nicht aktiviert worden waren, gemacht. Die Aktivierung in Wasserstoff ist mit der durchgeführten ersten Reduktion vergleichbar. Bei den Katalyseexperimenten folgt danach aber eine Aktivierung in Kohlenmonoxid. In der Katalyseapparatur wurden einige Proben analog zu den katalytischen Umsetzungen aktiviert, indem in einem Wasserstoffstrom von Raumtemperatur auf 200 °C aufgeheizt wurde. Daran anschließend folgte eine Spülung mit Helium für fünf

Minuten. Danach wurde ein Kohlenmonoxidstrom für zwei Stunden bei der Temperatur von 200 °C über den Katalysator geleitet.

Um das TPR/TPO-Experiment durchführen zu können, wurde der Katalysator in dem Kohlenmonoxidstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und dann rasch in das U-Rohr der TPR-Apparatur überführt. Sofort wurde mit dem Messprogramm begonnen. Das Ergebnis eines solchen Experiments ist als Beispiel in Bild 4.40 dargestellt. Bei allen Proben wird in der ersten Reduktion nach der Aktivierung kein Wasserstoff verbraucht. Daraus folgt, dass das gesamte Rhodium auch nach der Behandlung mit Kohlenmonoxid als elementares Rhodium vorliegt, eventuell als Rhodiumcluster. Mit dem vorhandenen Kohlenmonoxid bilden sich dann Rhodiumcarbonyle auf der Oberfläche. Durch Oxidation und neuerliche Reduktion erhält man dieselben Ergebnisse wie in den zuvor angesprochenen Experimenten.

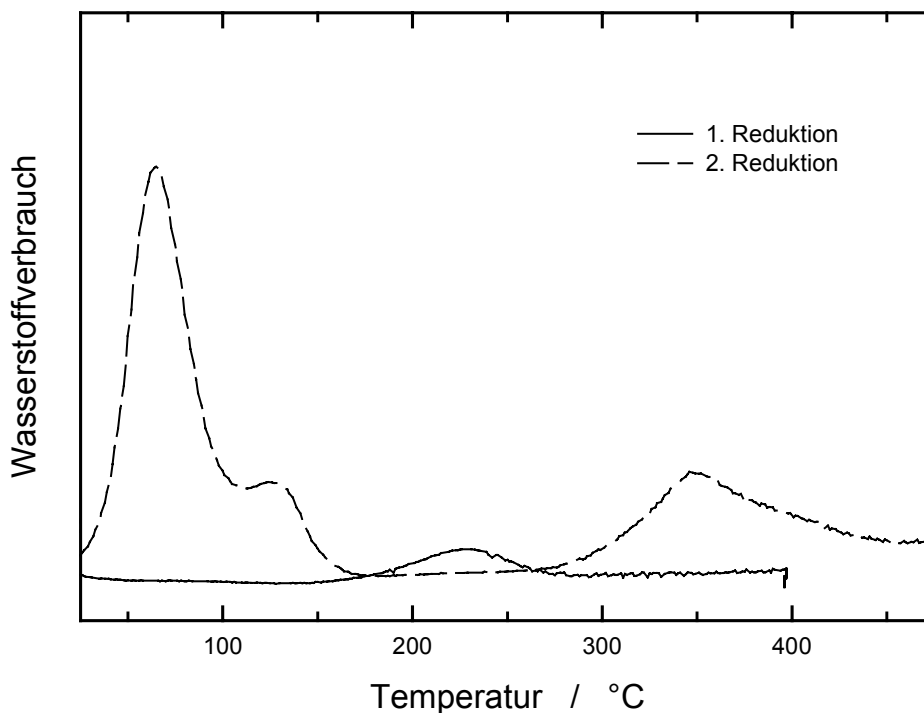


Bild 4.40: Temperaturprogrammierte Reduktion von $3,0\text{Rh}-0,2\text{Co}/\text{SiO}_2$, welches vor der Messung in Wasserstoff und anschließend in Kohlenmonoxid aktiviert wurde.

4.7 Diskussion der Ergebnisse

Wie sich in den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hat, erhält man die besten Umsätze und Ausbeuten bei den verwendeten Proben an einem gemischten Rhodium/Cobalt-Katalysator mit Kieselgel als Träger.

Sonstige verwendete Träger haben einen großen Einfluss auf die Aktivkomponente. Die Reduktionseigenschaften und sicherlich auch die Verteilung der Atome sowie die Wechselwirkung zwischen Träger und Metall werden beeinflusst. Durch die veränderten Bedingungen werden die einzelnen Reaktionsschritte dahingehend beeinflusst, dass die Einschubreaktion, welche durch anschließende Hydrierung die Aldehyde liefert, gehemmt oder sogar blockiert wird. Die Spaltung des Kohlenmonoxids an den Metallatomen wird ermöglicht. Dies führt zu unerwünschten Nebenprodukten. Es ist aber sicherlich möglich, auch einen geeigneten zeolithischen Träger zu finden, mit dem das *n/iso*-Verhältnis beeinflusst werden kann.

Durch die Zugabe von Promotoren wie Cobalt oder Eisen lässt sich die Reaktion stark beschleunigen. Es entstehen vermehrt die Oxo-Produkte, weil die Reaktion durch die zusätzlich stattfindende Hydrierung der Aldehyde zu den Alkoholen auf die Seite dieser Produkte verschoben wird. Andere Übergangsmetalle zeigen diese Wirkung nicht. Eine Erklärung hierfür sind die besonderen Redoxeeigenschaften der beiden Metalle. Sie sind in verschiedenen Oxidationsstufen stabil und können auch in einem solchen Katalysesystem nebeneinander existieren. Die Reduktion bzw. Oxidation zwischen den jeweiligen Oxidationsstufen erfolgt relativ einfach. Eventuell ist dies eine mögliche Erklärung für die Hydrierung der Butyraldehyde zu den Butanolen.

Der Metallgehalt der imprägnierten Katalysatoren sollte nicht über vier Prozent betragen, ansonsten nimmt die Hydrierung des Propens zu Propan stark zu und die Hydroformylierung wird zurückgedrängt. Ein relativ hoher Metallgehalt begünstigt andererseits aber auch die Butanolbildung. Die Ausbeute des Aldehyds wird verringert. Eine weitere Möglichkeit, die Produktzusammensetzung zu beeinflussen, liegt in der Zusammensetzung der beiden Metalle Rhodium und Cobalt. Ist Cobalt

nur in Spuren oder gar nicht vorhanden, bildet sich außer Propan nur der Aldehyd. Eine Weiterhydrierung ist nicht möglich. Durch Erhöhung des Cobaltanteils wird die Aktivkomponente dahingehend beeinflusst, dass sich vermehrt der Alkohol bildet. Dies ist bis zu einem $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Co}}$ -Stoffmengenverhältnis von 2 : 1 sinnvoll. Ist mehr als die angegebene Menge vorhanden, verhält sich ein Teil des Metallgemisches wie reines Cobalt. Es wird bei der Aktivierungstemperatur von 200 °C erst gar nicht reduziert und katalysiert, falls dies durch eine höhere Temperatur erreicht wird, ausschließlich die Hydrierung zu Propan.

Durch die TPR/TPO-Experimente konnte gezeigt werden, dass nach der Aktivierung in Wasserstoff und Kohlenmonoxid das Rhodium als metallisches, nullwertiges Rhodium vorliegt. Vermutlich bildet es mit dem vorhandenen Kohlenmonoxid Rhodiumcarbonyle, welche an der Oberfläche gebunden vorliegen. Das Siliciumdioxidgerüst des verwendeten Kieselgels zeigte in den TPR-Experimenten die Eigenschaft, Rhodium als einwertiges Kation über den Gerüstsauerstoff zu stabilisieren. Man kann deshalb davon ausgehen, dass auch ein Carbonyl mit Rhodium als Zentralatom auf diese Art gebunden werden kann. Dies wäre eine Erklärung dafür, dass Rhodium gut haftet und auch über lange Zeiträume in der Katalyse keine Desaktivierung oder einen Verlust der Metallkomponente zeigt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S.L. Shannon und J.G. Goodwin, Jr., *Chem. Rev.* **95**, 677-695 (1995).
- [2] O. Roelen, *Angew. Chem.* **60**, 62 (1938).
- [3] I. Wender, H.W. Sternberg, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3041-3042 (1953).
- [4] D.W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Use“, 771 S., John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974).
- [5] E. Mantovani, N. Palladino und A. Zanobi, *J. Mol. Catal.* **3**, 285-291 (1977).
- [6] H. Arai und H. Tominaga, *J. Catal.* **75**, 188-189 (1982).
- [7] N. Takahashi, S. Hasegawa, N. Hanada und M. Kobayashi, *Chem. Lett.* 945-948 (1983).
- [8] N. Takahashi, Y. Sato und M. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1067-1068 (1984).
- [9] T. Yashima, Y. Orikasa, N. Takahashi und N. Hara, *J. Catal.* **59**, 53-60 (1979).
- [10] J. Yamanis und K.-C. Yang, *J. Catal.* **69**, 498-501 (1981).
- [11] R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1**, 722-723 (1962).
- [12] N. Takahashi, I. Okura und T. Keii, *J. Mol. Catal.* **4**, 65-74 (1978).
- [13] M. Primet, J.C. Vedrine und C. Naccache, *J. Mol. Catal.* **4**, 411-421 (1978).
- [14] N. Takahashi, H. Matsuo und M. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **80**, 629-634 (1984).
- [15] N. Takahashi, M. Takizawa und Y. Sato, *J. Catal.* **98**, 88-94 (1986).
- [16] N. Takahashi und M. Kobayashi, *J. Catal.* **85**, 89-97 (1984).
- [17] M.E. Davis, E. Rode, D. Taylor und B.E. Hanson, *J. Catal.* **86**, 67-74 (1984).
- [18] E.J. Rode, M.E. Davis und B.E. Hanson, *J. Catal.* **96**, 563-573 (1985).
- [19] E.J. Rode, M.E. Davis und B.E. Hanson, *J. Catal.* **96**, 574-585 (1985).
- [20] F. Lefebvre und Y. Ben Taarit, *Nouv. J. Chem.* **8**, 387-391 (1984).

- [21] R.D. Shannon, J.C. Vedrine, C. Naccache und F. Lefebvre, *J. Catal.* **88**, 431-447 (1984).
- [22] P. Gelin, Y. Ben Taarit und C. Naccache, *J. Catal.* **59**, 357-364 (1979).
- [23] E.J. Rode, M.E. Davis und B.E. Hanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 716-717 (1985).
- [24] N. Takahashi, A. Mijin, H. Suematsu, S. Shinohara und H. Matsuoka, *J. Catal.* **117**, 348-354 (1989).
- [25] E.J. Rode, M.E. Davis und B.E. Hanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1477-1478 (1985).
- [26] M.E. Davis, P.M. Butler, J.A. Rossin und B.E. Hanson, *J. Mol. Catal.* **31**, 385-395 (1985).
- [27] M.E. Davis, J. Schnitzer und J.A. Rossin, *J. Mol. Catal.* **39**, 243-259 (1987).
- [28] J. A. Rossin und M.E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 234-236 (1986).
- [29] R.J. Davis, J.A. Rossin und M.E. Davis, *J. Catal.* **98**, 477-486 (1986).
- [30] J. Hjortkjaer, M.S. Scurell und P. Simonsen, *J. Mol. Catal.* **6**, 405-420 (1979).
- [31] J. Hjortkjaer, M.S. Scurell und P. Simonsen, *J. Mol. Catal.* **10**, 127-132 (1980).
- [32] M. Ichikawa, A.J. Lang, D.F. Shriver und W.M.H. Sachtler, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7216-7218 (1985).
- [33] W.M.H. Sachtler und M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **90**, 4752-4758 (1986).
- [34] Y. Konishi, M. Ichikawa und W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* **91**, 6286-6291 (1987).
- [35] H. Arakawa, N. Takahashi, T. Hanaoka, K. Takeuchi, T. Matsuzaki und Y. Sugi, *Chem. Lett.*, 1917-1918 (1988).
- [36] N. Takahashi, T. Tobise, I. Mogi, M. Sasaki, A. Mijin, T. Fujimoto und M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 2565-2567 (1992).
- [37] S. Naito und M. Tanimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1403-1404 (1989).
- [38] S. Naito und M. Tanimoto, *J. Catal.* **130**, 106-115 (1991).
- [39] S.S.C. Chuang und S.-I. Pien, *J. Mol. Catal.* **55**, 12-22 (1989).
- [40] S.S.C. Chuang und S.-I. Pien, *J. Catal.* **135**, 618-634 (1992).
- [41] S.S.C. Chuang und S.-I. Pien, *J. Catal.* **138**, 536-546 (1992).
- [42] S.S.C. Chuang, G. Srinivas und A. Mukherjee, *J. Catal.* **139**, 490-503 (1993).

- [43] Y. Izumi, K. Asakura und Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1327-1328 (1988).
- [44] Y. Izumi, K. Asakura und Y. Iwasawa, *J. Catal.* **127**, 631-644 (1991).
- [45] Y. Izumi, K. Asakura und Y. Iwasawa, *J. Catal.* **132**, 566-570 (1991).
- [46] G. Srinivas und S.S.C. Chuang, *J. Catal.* **144**, 131-147 (1993).
- [47] M. Lenarda, R. Ganzerla, L. Storaro und R. Zanoni, *J. Mol. Catal.* **78**, 339-350 (1993).
- [48] M. Lenarda, R. Ganzerla, L. Storaro und R. Zanoni, *J. Mol. Catal.* **79**, 243-251 (1993).
- [49] P.B. Rasband und W.C. Hecker, *J. Catal.* **139**, 551-560 (1993).
- [50] R.L. Burwell, Jr. und J.B. Peri, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 131-154 (1964).
- [51] L. Guzci, in: „*Metal Clusters in Catalysis*“, B.C. Gates, L. Guzci und H. Knözinger (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **29**, S. 547 (1986).
- [52] S.C. Davis und K.J. Klabunde, *Chem. Rev.* **82**, 153-208 (1982).
- [53] M. Ichikawa, *Chemtech* **12**, 674-680 (1982).
- [54] H.H. Lamb, *Catal. Today* **18**, 3-19 (1993).
- [55] Y. Iwasawa, *Catal. Today* **18**, 21-72 (1993).
- [56] M. Ichikawa, *J. Catal.* **56**, 127-129 (1979).
- [57] M. Ichikawa, *J. Catal.* **59**, 67-78 (1979).
- [58] M. Kawai, M. Uda und M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **89**, 1654-1656 (1985).
- [59] M.W. Balakos, S.S.C. Chuang und G. Srinivas, *J. Catal.* **140**, 281-285 (1993).
- [60] M. Lenarda, R. Ganzerla, S. Paganelli, L. Storaro und R. Zanoni, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **105**, 117-123 (1996).
- [61] M. Ichikawa, in: "Homogeneous Heterogeneous Catalysis", Y. Yermakov und V. Likhobolov (Hrsg.), S. 1127, VNU Science Press, Utrecht (1986).
- [62] M. Ichikawa, *Polyhedron* **7**, 2351-2367 (1988).
- [63] A. Fukuoka, M. Ichikawa, J.A. Hriljac und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.* **26**, 3643-3645 (1987).
- [64] R. Psaro und R. Ugo, in: „*Metal Clusters in Catalysis*“, B.C. Gates, L. Guzci und H. Knözinger (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **29**, S. 421 (1986).

- [65] C. Dossi, A. Fusi, L. Garlaschelli, D. Roberto, R. Ugo und R. Psaro, *Catal. Lett.* **11**, 335-340 (1991).
- [66] C. Dossi, A. Fusi, L. Garlaschelli, R. Psaro und R. Ugo, in: "Proceedings on the 10th International Congress on Catalysis, Budapest 1992", L. Guzzi, F. Solymosi und P. Tétényi (Hrsg.), S. 2345-2348, Akadémiai Kiadó, Budapest (1992).
- [67] A. Fusi, R. Psaro, C. Dossi, L. Garlaschelli und F. Cozzi, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **107**, 255-261(1996).
- [68] R. Psaro, A. Fusi, C. Dossi und L. Sordelli, in: „Advances in Catalyst Design Vol. 2“, M. Graziani und C.N.R. Rao (Hrsg.), S. 303, World Sc. Publ., Singapore (1993).
- [69] L. Huang, Y. Xu, G. Piao, A. Liu und W. Zhang, *Catal. Lett.* **23**, 87-95 (1994).
- [70] L. Huang, Y. Xu, W. Guo, A. Liu, D. Li und X. Guo, *Catal. Lett.* **32**, 61-81 (1995).
- [71] L. Sordelli, R. Psaro, C. Dossi und A. Fusi, in: "Catalysis and Surface Characterization", T.J. Dines, C.H. Rochester und J. Thompson (Hrsg.), S. 127, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992).
- [72] L. Huang und Y. Xu, *Catal. Lett.* **40**, 203-206 (1996).
- [73] L. Huang und Y. Xu, *Catal. Lett.* **53**, 177-183 (1998).
- [74] L. Huang und Y. Xu, *Catal. Lett.* **55**, 227-234 (1998).
- [75] J. Happel, I. Suzuki, P. Kokayeff und V. Fthenakis, *J. Catal.* **65**, 59-77 (1980).
- [76] J. Happel, *Chem. Eng. Sci.* **33**, 1567-1568 (1978).
- [77] J. Happel: "Isotopic Assessment of Heterogeneous Catalysis", Academic Press Inc., New York (1986).
- [78] P. Biloen, *J. Mol. Catal.* **21**, 17-24 (1983).
- [79] P. Biloen, J.N. Helle, F.G.A. van den Berg und W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **81**, 450-463 (1983).
- [80] C.-H. Yang, Y. Soong und P. Biloen, *J. Catal.* **94**, 306-309 (1985).
- [81] M. de Pontes, G.H. Yokomizo und A.T. Bell, *J. Catal.* **104**, 147-155 (1987).
- [82] T.E. Hoost und J.G. Goodwin, Jr., *J. Catal.* **134**, 678-690 (1989).
- [83] T.E. Hoost und J.G. Goodwin, Jr., *J. Catal.* **137**, 22-35 (1992).
- [84] T. Koerts und R.A. van Santen, *J. Catal.* **134**, 13-23 (1992).

- [85] J.U. Nwalor, J.G. Goodwin, Jr. und P. Biloen, *J. Catal.* **117**, 121-134 (1989).
- [86] C. Mirodatos, *J. Phys. Chem.* **90**, 481-487 (1986).
- [87] J. Happel, S. Kiang, J.L. Spencer, S. Oki und M.A. Hnatow, *J. Catal.* **50**, 429-440 (1977).
- [88] K.P. Peil, J.G. Goodwin, Jr. und G. Marcelin, *J. Catal.* **131**, 143-155 (1991).
- [89] K.P. Peil, J.G. Goodwin, Jr. und G. Marcelin, *J. Catal.* **132**, 556-559 (1991).
- [90] D.M. Stockwell, J.S. Chung und C.O. Bennett, *J. Catal.* **112**, 135-144 (1988).
- [91] J. Happel, E. Walter und Y. Lecourtier, *J. Catal.* **123**, 12-20 (1990).
- [92] C. Mirodatos, *Catalysis Today* **9**, 83-95 (1991).
- [93] S.L. Shannon und J.G. Goodwin, *Appl. Catal. A: General* **151**, 3-26 (1997).
- [94] Y. Soong, K. Krishna und P. Biloen, *J. Catal.* **97**, 330-343 (1986).
- [95] X. Zhang und P. Biloen, *J. Catal.* **98**, 468-476 (1986).
- [96] G. Srinivas, S.S.C. Chuang und M.W. Balakos, *AIChE J.* **39**, 530-532 (1993).
- [97] P. Biloen und W.M.H. Sachtler, *Adv. Catal.* **30**, 165-216 (1981).
- [98] S.S.C. Chuang, Y.H. Tian, J.G. Goodwin, Jr. und I. Wender, *J. Catal.* **96**, 396-407 (1985).
- [99] S.D. Jackson, B.J. Brandreth und D. Winstanley, *J. Catal.* **106**, 464-470 (1987).
- [100] M.W. Balakos und S.S.C. Chuang, *J. Catal.* **151**, 253-265 (1995).
- [101] M.W. Balakos und S.S.C. Chuang, *J. Catal.* **151**, 266-278 (1995).
- [102] M.A. Brundage und S.S.C. Chuang, *J. Catal.* **164**, 94-108 (1996).
- [103] M.A. Brundage, S.S.C. Chuang und S.A. Hedrick, *Catalysis Today* **44**, 151-163 (1998).
- [104] M.A. Brundage und S.S.C. Chuang, *J. Catal.* **174**, 164-176 (1998).
- [105] S.A. Hedrick, S.S.C. Chuang und M.A. Brundage, *J. Catal.* **185**, 73-90 (1999).
- [106] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet und J.W. Jenkins, *J. Catal.* **37**, 424-431 (1975).
- [107] B.A. Lerner, B.T. Carvill und W.M.H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* **77**, 99-108 (1992).
- [108] J. Xue, Y.-J. Huang und J.A. Schwarz, *Appl. Catal.* **42**, 61-76 (1988).

- [109] A.M. Efstathiou, *J. Mol. Catal.* **69**, 41-60 (1991).
- [110] A.M. Efstathiou, *J. Mol. Catal.* **67**, 229-249 (1991).
- [111] A.M. Efstathiou und C.O. Bennett, *J. Catal.* **120**, 118-136 (1989).
- [112] V. Matolín, M.H. Elyakhloufi, K. Masek und E. Gillet, *Catal. Lett.* **21**, 175-182 (1993).
- [113] W.C. Hecker und R.B. Breneman, in: „*Studies in Surface Science and Catalysis*“, A. Crucq und A. Frennet (Hrsg.), **30**, S. 257, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [114] C. Padeste, N.W. Cant und D.L. Trimm, *Catal. Lett.* **28**, 301-311 (1994).
- [115] A. Brenner und D.A. Hucul, *J. Catal.* **61**, 216-222 (1980).
- [116] R.L. Burwell, Jr., *J. Catal.* **86**, 301-314 (1984).
- [117] J.R. Anderson, P.S. Elmes, R.F. Howe und D.E. Mainwaring, *J. Catal.* **50**, 508-518 (1977).
- [118] L. Guzzi, Z. Schay, K. Lázár, A. Vizi und I. Markó, *Surf. Sci.* **106**, 516-519 (1981).
- [119] A. Cerotti, S. Martinengo, L. Zanderighi, C. Tonelli, A. Iannibello und A. Girelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **80**, 1605-1616 (1984).
- [120] H.P. Withers, Jr., K.F. Eliezer und J.W. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 1807-1814 (1990).
- [121] J. Kiviaho, M.K. Niemelä, Y. Morioka und K. Kataja, *Appl. Catal. A: General* **144**, 93-109 (1996).
- [122] J. Kiviaho, M.K. Niemelä, M. Reinikainen, T. Vaara und T.A. Pakkanen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **121**, 1-8 (1997).
- [123] S. Martinengo, P. Chini, V.G. Albano und F. Cariati, *J. Organomet. Chem.* **59**, 379-381 (1973).
- [124] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones und B.D. McNicol, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **24**, 233-309 (1982).
- [125] W.M.H. Sachtler und Z. Zhang, in: „*Advances in Catalysis*“, D.D. Eley, H. Pines und P.B. Weisz (Hrsg.), Bd. **39**, S. 129, Academic Press, San Diego (1993).
- [126] D.C. Tomczak, V.L. Zholobenko, H. Trevino, G-D. Lei und W.M.H. Sachtler, in: "*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, S. 893-900, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokio (1994).
- [127] V. Schünemann, B. Adelman und W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* **27**, 259-265 (1994).

- [128] G. Bergeret, P. Gallezot, P. Gelin, Y. Ben Gelin, F. Lefebvre und R.D. Shannon, *Zeolites* **6**, 392-395 (1986).
- [129] G. Bergeret, P. Gallezot, P. Gelin, Y. Ben Taarit, F. Lefebvre, C. Naccache und R.D. Shannon, *J. Catal.* **104**, 279-287(1987).
- [130] M. Primet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **74**, 2570-2580 (1978).
- [131] F. Solymosi und M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* **89**, 4789-4793 (1985).
- [132] H.F.J. van't Blik, J.B.A.D. van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Konigsberger und R. Prins, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3139-3147 (1985).
- [133] F. Solymosi und M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* **90**, 5312-5317 (1986).
- [134] T.T. Wong, Z. Zhang und W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* **4**, 365-374 (1990).
- [135] H. van Brabant, R.A. Schoonheydt und J. Pelgrims, in: "*Metal Microstructures in Zeolites*", P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, P. Jiru und G. Schulz-Ekloff (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **12**, S. 61-69, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1982).
- [136] L-F. Rao, A. Fukuoka, N. Kosugi, H. Kuroda und M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **90**, 5317-5327 (1990).
- [137] A.D. Logan, E.J. Braunschweig, A.K. Datye und D.J. Smith, *Ultramicroscopy* **31**, 132-134 (1989).
- [138] O. Muller und R. Roy, *J. Less-Common Metals* **16**, 129-133 (1968).
- [139] D.C. Tomczak, G-D. Lei, V. Schünemann, H. Trevino, und W.M.H. Sachtler, *Microporous Materials* **5**, 263-278 (1996).
- [140] T.T.T. Wong, A.Y. Stakheev und W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* **96**, 7733-7740 (1992).
- [141] Y.-D. Xu, A.-M. Liu, D.-M. Li, J.-S. Huang und L. Huang, in: "*New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*", T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima und M. Masai (Hrsg.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **77**, S. 253-256, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokio (1993).
- [142] A. Fukuoka, T. Kimura, N. Kosugi, H. Kuroda, Y. Minai, Y. Sakai, T. Tominaga und M. Ichikawa, *J. Catal.* **126**, 343-450 (1990).
- [143] V. Schünemann, H. Trevino, W.M.H. Sachtler, K. Fogash und J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem.* **99**, 1317-1321 (1995).
- [144] H.F.J. van't Blik und J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal.* **10**, 155-162 (1984).
- [145] E. Leibnitz und G. Struppe: "*Handbuch der Gaschromatographie*", 3. Auflage, S. 420-423, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1984).
- [146] H. Arai, T. Kaneko und T. Kunugi, *Chem. Lett.* 265 (1985).