

# **Selektivoxidation von Alkoholen an Platinträgerkatalysatoren in kohlendioxidreichen Reaktionsphasen**

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

vorgelegt von  
**Matthias Schmidt**  
aus Mühlacker

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp  
Mitberichter: Professor Dr. rer. nat. G. Becker

Tag der mündlichen Prüfung:  
06.07.2006

Institut für Technische Chemie  
der Universität Stuttgart  
2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Februar 2001 bis Juni 2005 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Überlassung des Themas und für die Möglichkeit, die ausgezeichnete Ausstattung des Instituts zu nutzen.

Herrn Professor Dr. rer. nat. G. Becker danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen herzlichsten Dank möchte ich Herrn Dr. rer. nat. R. Gläser für die Betreuung meiner Arbeit, die kameradschaftliche Arbeitsatmosphäre und das entgegengebrachte Vertrauen aussprechen.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Technische Chemie danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Im Besonderen danke ich Herrn Dr. rer. nat. R. Josl für die geleistete Vorarbeit in der Selektivoxidation von Alkoholen während seiner Diplomarbeit, Herrn Dr. rer. nat. R. Rakoczy für die Einführung in die Welt der mikroporösen Molekularsiebe während meines Forschungspraktikums und Herrn Dr. rer. nat. R. Klingmann für die Unterstützung bei der Inbetriebnahme des Microclave-Reaktors.

Den technischen Angestellten des Instituts danke ich für die stets gute Zusammenarbeit, besonders der mechanischen Werkstatt und unseren Glasbläsern.

Herr Professor Dr. C.A. Eckert, Georgia Institut of Technology, Atlanta, Georgia, USA, und seinem gesamten Arbeitskreis danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des Programms "Projektbezogener Personenaustausch mit den USA". Herrn Dr. D. Bush und Herrn Dr. M.J. Lazzaroni und ihren Familien danke ich für die freundliche Aufnahme während meiner Aufenthalte in Atlanta.

Mein Dank gilt aber auch meiner Familie, allen voran meinem Vater und meiner Tante Elfriede, die mich während meines Studiums immer unterstützt haben

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	IV
Formelzeichen	V
Indices	VI
Nomenklatur der Katalysatoren	VIII
<b>1 Abstract</b>	<b>1</b>
<b>2 Zusammenfassung</b>	<b>9</b>
<b>3 Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>12</b>
<b>4 Literaturübersicht</b>	<b>16</b>
<b>4.1 Präparation und Charakterisierung von Edelmetallträgerkatalysatoren</b>	<b>16</b>
4.1.1 Mikro- und mesoporöse Molekularsiebe	16
4.1.1.1 Mikroporöse Molekularsiebe	17
4.1.1.2 Mesoporöse Molekularsiebe	18
4.1.2 Aufbringen von Edelmetallsalzen und nachfolgende Reduktion	21
4.1.3 Charakterisierung von Edelmetallen auf porösen Trägermaterialien	24
4.1.3.1 Oberflächencharakterisierung durch Chemisorption	26
4.1.3.2 Bestimmung der Edelmetallpartikelgröße	28
4.1.3.3 Temperaturprogrammierte Reduktion / Oxidation	29
<b>4.2 Selektivoxidation von Alkoholen in flüssiger Phase</b>	<b>31</b>
4.2.1 Selektivoxidation von Alkoholen an Edelmetallträgerkatalysatoren	31
4.2.2 Weitere Katalysatoren für die Selektivoxidation von Alkoholen	36
<b>4.3 Selektivoxidation von Alkoholen in überkritischem Kohlendioxid</b>	<b>38</b>
4.3.1 Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel in der heterogenen Katalyse	38

4.3.2	Anwendung von überkritischen Kohlendioxid in heterogen katalysierten Selektivoxidationen	44
4.3.2.1	Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen	44
4.3.2.2	Selektivoxidation von Alkoholen an Edelmetallträgerkatalysatoren	46
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>49</b>
<b>5.1</b>	<b>Präparation und Charakterisierung der Edelmetallträgerkatalysatoren</b>	<b>49</b>
5.1.1	Übersicht über die hergestellten Katalysatoren	49
5.1.2	Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren	49
5.1.3	Synthese der porösen Trägermaterialien	52
5.1.3.1	Mikroporöse Trägermaterialien	52
5.1.3.2	Mesoporöse Trägermaterialien	52
5.1.4	Herstellung der Platinträgerkatalysatoren	55
<b>5.2</b>	<b>Experimentelle Bestimmung und Berechnung von Hochdruckphasengleichgewichten</b>	<b>56</b>
5.2.1	Durchführung der Messungen	56
5.2.2	Berechnung der Phasengleichgewichte	57
<b>5.3</b>	<b>Durchführung der katalytischen Experimente</b>	<b>59</b>
5.3.1	Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser	59
5.3.2	Selektivoxidation von Alkoholen in kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln	62
5.3.3	Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid	64
5.3.4	Gaschromatographische Analytik	66
5.3.5	Auswertung der katalytischen Experimente	67
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>69</b>
<b>6.1</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung der Platinträgerkatalysatoren</b>	<b>69</b>
6.1.1	Platin auf makroporösen Trägermaterialien	69
6.1.2	Platin auf mesoporösen Trägermaterialien	76
6.1.3	Platin auf mikroporösen Trägermaterialien	80

<b>6.2</b>	<b>Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser</b>	<b>84</b>
6.2.1	Einleitung und Vorversuche	84
6.2.2	Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie	86
6.2.3	Einfluss der spezifischen Platinoberfläche auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit	89
<b>6.3</b>	<b>Selektivoxidation von Alkoholen in kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln</b>	<b>93</b>
6.3.1	Einleitung und Vorversuche	93
6.3.2	Einfluss des Kohlendioxid- und des Sauerstoffdrucks	95
6.3.3	Wiederverwendung des Katalysators 5,0Pt/C in der Selektivoxidation von 2-Pentanol	102
6.3.4	Einfluss des Lösungsmittels	103
6.3.5	Selektivoxidation reiner Alkohole	105
<b>6.4</b>	<b>Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid</b>	<b>108</b>
6.4.1	Einleitung und Vorversuche	108
6.4.2	Umsetzung an silikatischen Platinträgerkatalysatoren	114
6.4.2.1	Makroporöse Trägermaterialien	114
6.4.2.2	Mesoporöse Trägermaterialien	119
6.4.2.3	Mikroporöse Trägermaterialien	125
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>128</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>130</b>

## Abkürzungen

2-Pn-ol	2-Pentanol
2-Pr-ol	2-Propanol
Bz-ol	Benzylalkohol
CH <sub>x</sub> -ol	Cyclohexanol
EA	elektrostatische Adsorption
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure, Röntgenabsorptionsspektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
ICP-AES	Ion Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
Kat	Katalysator
KI	Kapillarimprägung
KP	Kritischer Punkt
MCM	Mobil's Composition of Matter
Me	Metallatom
n.b.	nicht bestimmt
MSU	Michigan State University
OMS	Octahedral Molecular Sieve
PI	Druckanzeige
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Small Angle X-ray Spectroscopy, Röntgenkleinwinkelstreuung
sc CO <sub>2</sub>	überkritisches Kohlendioxid
spez.	spezifisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TI	Temperaturanzeige
TIC	Temperaturanzeige und -steuerung
TP	Tripelpunkt
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR / O	Temperaturprogrammierte Reduktion / Oxidation
w.E.	willkürliche Einheiten

XRD	Röntgendiffraktometrie
Zentr	Zentrum
ZSM	Zeolite Socony Mobil

## Formelzeichen

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
<i>a</i>	-	Reaktionsordnung
<i>a</i>	m <sup>2</sup>	Querschnittsfläche
<i>a<sub>T</sub></i>	-	Temperaturabhängiger Parameter in der Patel-Teja-Gleichung
<i>a</i>	-	Konstante in der Gaußfunktion
<i>b</i>	-	Konstante in der Gaußfunktion
<i>b</i>	-	Stoffkonstante in der Patel-Teja-Gleichung
<i>A</i>	m <sup>2</sup>	Fläche
<i>A</i>	-	Fläche eines gaschromatographischen Peaks
<i>A</i>	-	Häufigkeitsfaktor in der Arrheniusgleichung
<i>c</i>	-	Stoffkonstante in der Patel-Teja-Gleichung
<i>c</i>	mol m <sup>-3</sup>	Konzentration
<i>C</i>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Wärmekapazität
<i>d</i>	m	Abmessung
<i>D</i>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diffusionskoeffizient
<i>D</i>	-	Dispersion
<i>E<sub>A</sub></i>	J mol <sup>-1</sup>	Aktivierungsenergie
<i>f</i>	-	Korrekturfaktor für gaschromatographischen Detektor
<i>G</i>	-	Gerätekonstante für Gaschromatographen
<i>I</i>	-	Intensität
<i>k</i>	wechselnde Einheiten	Geschwindigkeitskonstante
<i>k</i>	-	Formkonstante in der Scherrergleichung
<i>K</i>	wechselnde Einheiten	Gleichgewichtskonstante
<i>m</i>	g	Masse
<i>M</i>	g mol <sup>-1</sup>	Molmasse
<i>n</i>	-	Anzahl der Gitterebenen in der Scherrergleichung
<i>n</i>	mol	Stoffmenge
<i>N</i>	-	Teilchenzahl
<i>N<sub>0</sub></i>	mol <sup>-1</sup>	Avogadrokonstante

$p$	Pa	Druck
$r$	wechselnde Einheiten	Reaktionsgeschwindigkeit
$R$	$\text{min}^{-1}$	Rührerdrehzahl
$R$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
$S$	-	Selektivität
$S$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	spezifische Oberfläche
$t$	h	Zeit
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$TOF$	$\text{h}^{-1}$	Turnover Frequency, Umlauffrequenz
$TON$	-	Turnover Number, Umlaufzahl
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$\dot{V}$	$\text{m}^3 \text{min}^{-1}$	Volumenstrom
$WF^{-1}$	$\text{g h mol}^{-1}$	modifizierte Verweilzeit
$x$	-	Variable in der Gaußfunktion
$x$	-	Stoffmengenanteil
$x_0$	-	Konstante in der Gaußfunktion
$X$	-	Umsatz
$y$	-	Variable in der Gaußfunktion
$y_0$	-	Konstante in der Gaußfunktion
$Y$	-	Ausbeute
$\beta$	$^{\circ}$	Halbwertsbreite eines Diffraktometriereflexes
$\Delta$	-	Differenz
$\eta$	Pa s	Viskosität
$\theta$	$^{\circ}$	Winkel
$\kappa$	$\text{Pa}^{-1}$	Kompressibilität
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\lambda$	$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$	Wärmeleitfähigkeit
$\nu$	$\text{m}^3 \text{g}^{-1}$	spezifisches Volumen
$\nu$	-	stöchiometrischer Faktor
$\rho$	wechselnde Einheiten	Dichte

## Indices

0	Standard, zum Zeitpunkt $t = 0$
2-Pn-ol	2-Pentanol
2-Pr-ol	2-Propanol
akt	aktiv / aktives

aus	dem Reaktor abgeführt
BET	bestimmt nach der Methode von Brunauer, Emmet, Teller
Bz-ol	Benzylalkohol
CH <sub>x</sub> -ol	Cyclohexanol
Cs	Chemisorption
ein	dem Reaktor zugeführt
FID	Flammenionisationsdetektor
ges	gesamt
hkl	Millersche Indices
i	bezogen auf die Komponente i
i, j, k	Laufvariablen
k	kritisch
Kat	Katalysator
l	Flüssigphase
LN	auf die Länge eines Partikels bezogen
Lsgm	Lösungsmittel
m	atomar
max	maximal
Me	Metall
n, x, y, z	Variable
ox	Oxidation
P	Pore
p	Isobar
Pt	Platinpartikel
R	Reaktion
r	reduzierte Formelgröße
red	reduziertes Metall, reduzierender Gasstrom
spez	spezifisch
S	Oberfläche
t	zum Zeitpunkt t
T	Isotherm
VA	auf das Volumen bezogen
XRD	röntgendiffraktometrisch bestimmt
‡	Aktivierung

## **Nomenklatur der Katalysatoren**

Die Benennung der Katalysatoren erfolgt so, dass vor der Bezeichnung des Trägermaterials die Elementsymbole der jeweils enthaltenen Metalle angegeben sind. Vor dem Elementsymbol des Metalls ist der Anteil des Metalls in Ma.-% der Trockenmasse des Katalysators angegeben. So handelt es sich z.B. bei dem Katalysator 1,0Pt/Silicalit-1 um einen Platinkatalysator mit einem Platinanteil von 1,0 Ma.-% auf einem mikroporösen Trägermaterial des Typs Silicalit-1.

## 1 Abstract

The selective oxidation of alcohols to the corresponding oxo-compounds is an important step in the industrial manufacture of specialty and fine chemicals. Up to now, this reaction is achieved by the use of stoichiometric amounts of transition metal-containing oxidants. To avoid the generation of transition metal waste, a catalytic oxidation with molecular oxygen as the oxidizing agent would be preferred. Favorably, a stable solid catalyst for the selective oxidation of alcohols in high yields to the corresponding aldehydes, ketones and carbonic acids should be used [1].

The oxidation of alcohols with molecular oxygen in the liquid phase over platinum catalysts on carbon or other carriers is well described in the literature [2]. However, the applicability of this reaction is often limited due to oxygen mass-transport limitations and due to deactivation of the catalyst. To overcome the limitation by the mass-transport of oxygen, supercritical carbon dioxide can be used as a solvent. In a supercritical reaction phase, oxygen is completely miscible with carbon dioxide. By-products of the reaction, *e.g.*, carbon monoxide, which will block the active sites, can be extracted from the catalyst surface by supercritical carbon dioxide [3].

The preparation and characterization of platinum catalysts on porous carriers was a first topic of this thesis. Platinum particles of a well defined size are difficult to produce, and a reliable characterization of the particle size distribution on solid supports is not straight-forward [4]. Here, hydrogen chemisorption and the line broadening of the Pt (111) reflection in an X-ray diffractogram of the supported catalyst were used to determine the size of the platinum particles on the carriers.

In this work, catalysts with different platinum loadings on macroporous, amorphous silica gel, mesoporous silica (MCM-41, MCM-48) and microporous, crystalline silica (silicalite-1, all-silica zeolite Beta) were prepared and characterized. To deposit the platinum on the various porous carriers either an electrostatic adsorption or a dry impregnation with  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  was used [5, 6]. Different platinum dispersions, *i.e.*, the fraction of platinum atoms on the outer particle surface with respect to all platinum

atoms on the carrier, were achieved by different pretreatment procedures of the catalyst precursors in air before the reduction in hydrogen.

The specific platinum surface area on the amorphous macroporous silica gel strongly depends on the temperature of the oxidative pretreatment of the catalyst precursor. In the case of the ion-exchanged catalyst, the specific platinum surface area measured by hydrogen chemisorption decreases with the temperature of the oxidative pretreatment from  $S_{\text{Pt, Cs}} = 424.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  at an oxidation temperature of 130 °C to  $137.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  at an oxidation temperature of 580 °C. This effect can be attributed to the sintering of the platinum species at the high temperatures during the oxidation step.

The specific platinum surface area measured by hydrogen chemisorption on the 1.0Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by impregnation and activated at 130 °C in air was  $38.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . At an oxidation temperature of 250 °C, this value increased to  $142.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . It is possible that, during the dry impregnation, the platinum salt agglomerates on the carrier. The resulting platinum salt clusters must be dispersed during an oxidation step at elevated temperatures in order to achieve a high platinum dispersion.

The highest specific platinum surface area for catalysts prepared by impregnation were measured for silica carriers with ordered mesoporous structures (1.3Pt/MCM-41,  $T_{\text{ox}} = 130 \text{ °C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 162.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ;  $T_{\text{ox}} = 450 \text{ °C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 146.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). The high specific surface area of these carriers favors the formation and stabilization of small platinum particles even at a pretreatment temperature of 450 °C. Due to this stabilization, the platinum surface area is nearly unaffected by the pretreatment temperature.

To compare the influence of the pore structure, two mesoporous silica carriers, *i.e.*, MCM-41 (one-dimensional hexagonal pore system) and MCM-48 (three-dimensional cubic pore system) were loaded with the same amount of platinum. From the similar characterization results of these catalysts, an influence of the structure of the pore system on the platinum dispersion can be excluded.

The influence of the oxidative pretreatment temperature on the specific platinum surface area of catalysts based on microporous carriers such as silicalite-1 and the all-silica zeolite Beta was similar to that found for catalysts based on the macroporous silica. The specific platinum surface area was  $57.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for 1.0Pt/silicalite-1 and  $53.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for 1.0Pt/Beta after a pretreatment at  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . At a pretreatment temperature of  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , the specific platinum surface area measured for 1.0Pt/silicalite-1 was four times higher ( $S_{\text{Pt, Cs}} = 208.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Maybe, the platinum precursor has to be dispersed in a pretreatment step in order to achieve a high specific platinum surface area.

The highest specific platinum surface area has been achieved by electrostatic adsorption on macroporous silica gel. This deposition procedure requires stability of the support towards an alkaline aqueous medium. If impregnation is used to deposit the platinum precursor on the support, an oxidative pretreatment at temperatures around  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  before reduction in hydrogen results in the highest specific platinum surface areas.

In another part of this thesis, the selective oxidation of 2-propanol to acetone in water was studied over various platinum catalysts supported on macro-, meso- and microporous materials. By addition of  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  to the reaction mixture, a poisoning effect of  $\text{Pt}^{2+}$  cations was observed. The reaction order with respect to 2-propanol was determined to be 0.7. The oxidation of 2-propanol to determine the reaction order was performed at a reaction temperature of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  over a commercially available 5.0Pt/C catalyst and over 1.0Pt/SiO<sub>2</sub>. Obviously, the alcohol slightly inhibits the reaction. This inhibiting effect can be explained by the formation of by-products which may poison the catalyst. The activation energy for the selective oxidation of 2-propanol in water was determined to be  $35.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  on 5.0Pt/C. With the platinum catalyst supported on macroporous silica (1.0Pt/SiO<sub>2</sub>), the activation energy was  $45.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . These results show that the activation energy of the selective oxidation of 2-propanol is neither strongly influenced by the nature of the support nor by the platinum loading.

The influence of the specific platinum surface area on the initial reaction rate of the 2-propanol oxidation in water was determined using platinum catalysts on various porous supports. The initial reaction rate only depended on the

available platinum surface area irrespective of the support or the specific platinum surface area. However, the overall acetone yield obtained at the end of an experiment strongly depended on the platinum dispersion. The larger the platinum particles, the lower were the acetone yields.

The oxidation of various alcohols with molecular oxygen over the commercially available 5.0Pt/C catalyst was also examined in carbon dioxide-rich, "expanded" organic solvents such as toluene, acetone or 1,4-dioxane. Due to the expansion of the solvents under carbon dioxide pressure, the solubility and the diffusivity of gases in the liquid phase are increased [7, 8]. The level of expansion and the concentration of carbon dioxide in the liquid organic phase were determined using a high-pressure view cell. These experiments were carried out during a research stay at the Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA. To calculate the composition of the liquid phase, the Patel-Teja equation-of-state and a cubic mixing rule were used [9, 10].

Among several alcohols tested in liquid toluene as a solvent, *e.g.*, 1-pentanol, 2-pentanol or cyclohexanol, benzyl alcohol was the most reactive. Nevertheless, the following experiments in expanded toluene were carried out with 2-pentanol as the substrate, because 2-pentanol is, like 2-propanol, a non-cyclic secondary alcohol. In the oxidation of 2-pentanol in carbon dioxide-expanded toluene, 2-pentanone was the only product observed. The yield of 2-pentanone decreased with an increase of the carbon dioxide pressure at constant oxygen pressure. This can be explained by the alcohol dilution due to the volume increase of the liquid phase as a result of increasing volume expansion. The same 2-pentanone yield was obtained in non-expanded liquid toluene at the same dilution as with carbon dioxide expansion. Thus, it was proven that the influence of the solvent expansion in the platinum-catalyzed alcohol oxidation is merely due to a dilution of the reactant alcohol. On the other hand, these results show that organic solvents for the heterogeneously catalyzed alcohol oxidation can be partly replaced by carbon dioxide. Consequently, the amount of environmentally harmful, organic solvent needed for these conversions can be reduced.

In the 2-pentanol oxidation in expanded toluene, the oxygen pressure had a minor effect on the 2-pentanone yield. However, it increased with the oxygen

pressure at constant carbon dioxide pressure until a certain overall oxygen concentration is reached. Above this oxygen pressure, no increase in the 2-pentanone yield was observed.

Moreover, it was shown that the activity of the 5.0Pt/C catalyst is higher after use in carbon dioxide-expanded toluene than after use in non-expanded, liquid toluene. A potential explanation for this result is an improved extraction of poisons from the catalysts surface by the carbon dioxide-rich organic solvent.

The influence of the organic solvent was investigated for the selective oxidation of cyclohexanol over the same 5.0Pt/C catalyst. For this study, acetone, toluene, 1,4-dioxane and *tert.*-butanol were selected as solvents. The initial volume of the organic solvents before expansion by carbon dioxide was kept constant. Due to the different solubility of carbon dioxide in the organic solvents, the volumes of the liquid reaction phases after expansion by carbon dioxide were different. However, the highest yield of cyclohexanone was achieved in *tert.*-butanol as a solvent. The noble metal catalyzed oxidation of alcohols obviously benefits from polar protic solvents like water or *tert.*-butanol. Therefore, the reaction is faster in these solvents than in aprotic or less polar solvents.

The selective alcohol oxidation in the carbon dioxide-expanded liquid phase was also carried out in the absence of an additional organic solvent, *i.e.*, with the alcohol as both solvent and reactant. A "solvent-free" alcohol oxidation by oxygen would pose a severe safety risk due to potentially explosive gas phases. These risks are avoided by the addition of carbon dioxide to the gas phase. The experiments were carried out with 2-pentanol and benzyl alcohol over 5.0Pt/C at 50 °C.

As expected, the amount of 2-pentanone produced per mole of platinum in the reactor increased in the "solvent-free" reaction by ten times compared to the conversion in carbon dioxide-expanded toluene. To study the effect of the carbon dioxide expansion, the experiments were also conducted with nitrogen added to the reaction mixture under the same conditions. The rate of benzyl alcohol oxidation was enhanced by the carbon dioxide expansion, that of 2-pentanol was not. This finding can be explained by the higher oxygen

concentration in the carbon dioxide-expanded liquid alcohol phase. Thus, the platinum can be oxidized more easily to inactive oxides during the reaction. A beneficial effect of the carbon dioxide expansion is only detectable, if the alcohol is reactive enough to re-reduce the platinum surface before an irreversible formation of these platinum oxides occurs. This is obviously the case for benzyl alcohol, whereas 2-pentanol is converted too slowly.

The beneficial effects of supercritical carbon dioxide as a medium for heterogeneously catalyzed oxidations are well known. These include enhanced mass-transfer rates, solubility of oxygen and organic substrates as well as inertness under typical oxidation conditions [11]. Also, the selective oxidation of alcohols with molecular oxygen over noble metal catalysts was previously carried out in supercritical carbon dioxide [3]. In the present work, the influence of the platinum dispersion and the effect of the porosity of silica carriers were examined in the selective oxidation of 2-propanol with molecular oxygen.

First, an apparatus for reactant dosing and continuous sampling during the catalytic experiments was designed, built and tested. The catalytic experiments were carried out in the batch mode in a high-pressure stirred tank reactor with 50 cm<sup>3</sup> volume. It contained a stirrer and a catalyst basket (Berty-type reactor). Preliminary experiments showed that there was no influence of pore diffusion and mass-transfer limitations on the rate of the 2-propanol oxidation at the selected reaction conditions ( $T_R = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 120 - 140\text{ bar}$ ). Calculations of the phase behavior of the reaction mixture by the Patel-Teja equation-of-state showed that no phase separation occurs during the conversion. Oxygen was added in slight excess over 2-propanol ( $n_{\text{O}_2} / n_{2\text{-Pr-ol}} = 1.2$ ) to ensure that the conversion can, in principle, go to completion.

In the case of a platinum catalyst on silica gel prepared by electrostatic adsorption (1.0Pt/SiO<sub>2</sub>), the initial reaction rate and the final yield of acetone increase with the available specific platinum surface area of the catalyst. On platinum catalysts on silica gel prepared by incipient wetness impregnation, the highest acetone yield and initial reaction rate are reached with a catalyst which was pretreated at 250 °C in air. This catalyst also had the highest specific platinum surface area. For platinum catalysts prepared by incipient

wetness impregnation, the initial reaction rate and the final yield of acetone increase with the available specific platinum surface area. In experiments with 2.0Pt/SiO<sub>2</sub> as the catalyst, it was shown that unreduced Pt<sup>2+</sup> ions poison the active platinum sites.

On the catalysts with the ordered mesoporous MCM-41 as the support, the acetone yields are much higher than with the silica gel-based catalysts. One reason for this observation may be the higher specific platinum surface area on the latter catalysts. Additionally, the high specific surface area of the support may stabilize the platinum particles against overoxidation during the reaction. Moreover, the alcohol may be more strongly adsorbed on the support and, therefore, be oxidized more quickly.

Interestingly, higher reaction rates and acetone yields after 3 h are found for MCM-41-based catalysts pretreated at 450 °C than for the same catalyst pretreated at 250 °C ( $T_{\text{ox}} = 250 \text{ °C}$ ,  $r_0 = 22.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $Y_{\text{acetone}} (3 \text{ h}) = 46.3 \%$ ;  $T_{\text{ox}} = 450 \text{ °C}$ ,  $r_0 = 26.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $Y_{\text{acetone}} (3 \text{ h}) = 57.0 \%$ ). Both the higher platinum dispersion and a smaller average particle size may be responsible for this effect. A stabilization of the platinum particles towards overoxidation by the ordered mesoporous support is also conceivable.

To compare the effect of the structure of the mesopore system, platinum catalysts supported on MCM-48 with the same pore diameter, but a three-dimensional pore system were also studied. For catalysts pretreated at similar temperatures, the results in the 2-propanol oxidation are quite comparable with those for platinum catalysts supported on MCM-41. It can, therefore, be concluded that the structure of the mesopore system of the support has little or no influence on the activity of the platinum catalysts during the alcohol oxidation in supercritical carbon dioxide.

Three platinum catalysts on microporous, crystalline silica supports were tested in the selective oxidation of 2-propanol in supercritical carbon dioxide. With silicalite-1 as the support, the initial reaction rate increases with the specific platinum surface area and the temperature of the oxidative pretreatment ( $T_{\text{ox}} = 130 \text{ °C}$ ,  $r_0 = 18.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $Y_{\text{acetone}} (3 \text{ h}) = 28.5 \%$ ;  $T_{\text{ox}} = 250 \text{ °C}$ ,  $r_0 = 28.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $Y_{\text{acetone}} (3 \text{ h}) = 44.4 \%$ ). As

for the mesoporous supports, the microporous carriers appear to protect the platinum particles against overoxidation.

With a platinum catalyst supported on the large-pore, all-silica zeolite Beta, the acetone yield and the initial reaction rate are almost equal to those obtained with silicalite-1 as the support. ( $T_{\text{ox}} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $r_0 = 11.0 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}\text{ min}^{-1}$ ,  $Y_{\text{acetone}}(3\text{ h}) = 22.3\%$ ). Again, the selective oxidation of alcohols by platinum catalysts on microporous supports is unaffected by the structure of the pore system. This may, however, be due to the fact that the platinum particles are located on the outer surface of the zeolite crystals only.

In this work, the heterogeneously catalyzed alcohol oxidation in environmentally benign solvents like water or supercritical carbon dioxide was studied. When water or supercritical carbon dioxide were used as solvents, the available specific platinum surface area influenced the rate of the alcohol oxidation. It was also shown that carbon dioxide-expanded organic solvents are beneficial for the alcohol oxidation with molecular oxygen over platinum on carbon.

## 2 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die edelmetallkatalysierte Selektivoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff in flüssiger und überkritischer Phase an Platin auf porösen Trägermaterialien untersucht. Als Lösungsmittel wurden Wasser, kohlendioxidreiche, "expandierte" organische Lösungsmittel und überkritisches Kohlendioxid verwendet. Je nach angewandtem Druck und Lösungsmittel wurde die Reaktion in einer Glasapparatur bei Atmosphärendruck oder in einem Hochdrucksatzreaktor durchgeführt. Für die Untersuchungen in überkritischem Kohlendioxid wurde ein Hochdrucksatzreaktor mit festem Katalysatorkorb (Berty-Rührergeometrie) und kontinuierlicher Probennahme verwendet.

Zunächst wurden Platinkatalysatoren auf mikro-, meso- und makroporösen Trägermaterialien hergestellt. Hierbei wurde durch unterschiedliche Methoden für das Aufbringen von  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf die Trägermaterialien sowie durch die Temperatur der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung des Katalysatorvorläufers die Edelmetalldispersion gezielt variiert. Die Edelmetalloberfläche wurde durch Röntgenbeugung und Wasserstoffchemisorption bestimmt. Trägermaterialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer geordneten Porenstruktur begünstigten eine hohe Platindispersion. Platinkatalysatoren, bei denen das Platinsalz durch elektrostatische Adsorption aufgebracht wurde, hatten eine deutlich höhere spezifische Edelmetalloberfläche als Platinkatalysatoren, die durch Kapillarimprägnierung hergestellt wurden.

Der Einfluss der unterschiedlichen Platindispersionen wurde zunächst für die Selektivoxidation von 2-Propanol mit molekularem Sauerstoff bei Atmosphärendruck in Wasser untersucht. In diesen Untersuchungen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der zugänglichen Platinoberfläche auf dem Katalysator und der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Alkoholorxidation gefunden. Ein Einfluss der Porenstruktur, des Porendurchmessers und der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials auf den Reaktionsverlauf konnte nicht beobachtet werden.

Die Eigenschaften von kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln in der Selektivoxidation von aliphatischen und aromatischen Alkoholen mit molekularem Sauerstoff an Platin auf Kohle wurden ebenfalls untersucht. Hierbei wurde beobachtet, dass das organische Lösungsmittel zu einem großen Teil (ca. 50 %)

durch in der Flüssigphase gelöstes Kohlendioxid ersetzt werden kann. Der Reaktionsverlauf wird dadurch nicht beeinträchtigt. Die positiven Eigenschaften von kohlendioxidreichen organischen Lösungsmitteln, wie erhöhte Löslichkeit von Gasen und ein höherer Diffusionskoeffizient in der expandierten Flüssigphase, können also ohne Verlust an Katalysatoraktivität z.B. für Selektivoxidationen mit Sauerstoff gezielt genutzt werden.

Zudem wurden kohlendioxidreiche Alkohole in Abwesenheit weiterer organischer Lösungsmittel mit molekularem Sauerstoff umgesetzt. Durch die Zugabe von Kohlendioxid zu einer Alkohol / Sauerstoff-Mischung können explosive Mischungen in der Gasphase vermieden werden. Dadurch wird eine Oxidation von Alkoholen in hoher Konzentration in der Flüssigphase ermöglicht. In diesen Umsetzungen war die Katalysatoraktivität um das Zehnfache höher als bei der Alkoholorxidation in kohlendioxidreichen organischen Lösungsmitteln.

Um den Kohlendioxidanteil in der Flüssigphase und die Menge an gelöstem Sauerstoff in den kohlendioxidreichen organischen Lösungsmitteln zu bestimmen, wurden Untersuchungen zum Hochdruckphasenverhalten der Reaktionsmischungen durchgeführt. In diesen Untersuchungen wurde aus Sicherheitsgründen Argon als Ersatz für Sauerstoff verwendet. Es zeigte sich, dass bei gleichem Argondruck in der Gasphase der Stoffmengenanteil von Argon in einem kohlendioxidreichen organischen Lösungsmittel deutlich höher ist als der Sauerstoffanteil bei gleichem Sauerstoffdruck in dem kohlendioxidfreien Lösungsmittel.

In einem letzten Teil der Arbeit wurde die Selektivoxidation von 2-Propanol an Platinkatalysatoren mit unterschiedlicher Edelmetalldispersion und verschiedener Porosität des Trägermaterials in überkritischem Kohlendioxid untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der zugänglichen Edelmetalloberfläche abhängt. Bei Verwendung von Platin auf silikatischen Trägermaterialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer geordneten Porenstruktur wie Silicalit-1 (mikroporös) oder MCM-41 (mesoporös) verlief die Reaktion deutlich schneller als bei Platin auf amorphem, makroporösem Kieselgel. Da bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel kein Effekt des Trägermaterials auf den Reaktionsverlauf gefunden wurde, deutet dieser Befund auf einen besonderen Einfluss des überkritischen Kohlendioxids als Lösungsmittel hin. Dieser könnte in

veränderten Adsorptionskapazitäten oder Stofftransportgeschwindigkeiten von Edukten und Produkten an den Edelmetallkatalysatoren bestehen.

### 3 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Selektivoxidation von Alkoholen (Bild 1) in flüssiger Phase ist eine wichtige Reaktion in der organischen Synthese. In der Industrie gewinnt die Herstellung von Feinchemikalien durch selektive Alkoholorxidation zunehmend an Bedeutung. Ein Beispiel ist die Synthese von Vitamin C aus Glucose [1, 12]. Heute werden für die Alkoholorxidation noch vielerorts stöchiometrische Mengen an Oxidationsmitteln verwendet [13]. Dies können schwermetallhaltige Salze, z.B.  $K_2Cr_2O_7$  oder  $KMnO_4$ , sein. Aus ökologischen Gründen ist diese Verfahrensweise nicht mehr zu verantworten, weil dabei größere Mengen an schwermetallhaltigem Abfall anfallen. Aufgrund der verfahrenstechnischen Vorteile der heterogenen Katalyse wächst der Bedarf an festen Katalysatoren, die bei milden Bedingungen mit umweltfreundlichen Oxidationsmitteln Alkohole selektiv zu den entsprechenden Oxoverbindungen umsetzen können. Als Oxidationsmittel sollte molekularer Sauerstoff oder Luft benutzt werden, da andere Oxidationsmittel, z.B. Peroxide, umweltschädlich und / oder für die industrielle Anwendung zu teuer sind.

Edelmetalle auf Trägern sind seit langem als feste Katalysatoren in der Selektivoxidation von Alkoholen bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben [2]. An diesen Katalysatoren werden Alkohole mit molekularem Sauerstoff selektiv zu Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren oxidiert. Jedoch sind die für diese katalytische Umsetzung benötigten Mengen an Edelmetall sehr hoch. Weiterhin deaktivieren diese Edelmetallkatalysatoren bei der Selektivoxidation von Alkoholen zum Teil sehr schnell. Die Reaktionsgeschwindigkeit von edelmetallkatalysierten Selektivoxidationen von Alkoholen in flüssiger Phase ist sehr oft stofftransportlimitiert, da der Sauerstoff über die Gas-Flüssig-Phasengrenze zum festen Katalysator transportiert werden muss. Es ist bekannt, dass eine hohe Edelmetalloberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht [2]. Eine eingehende Untersuchung der Auswirkungen der Edelmetallpartikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Selektivoxidation von Alkoholen in flüssiger Phase wurde noch nicht durchgeführt. Bisher wurden noch keine Untersuchungen über die Auswirkungen der Porosität und der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials auf die Selektivoxidation von Alkoholen durchgeführt.

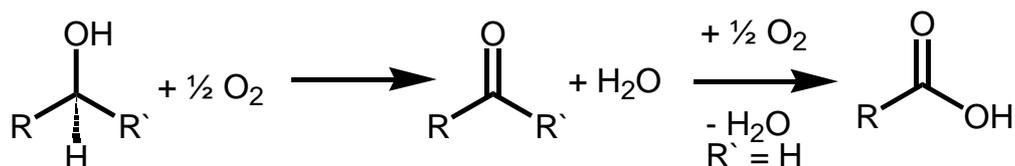


Bild 1: Allgemeines Schema der Selektivoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff.

Kohlendioxidreiche Medien als Lösungsmittel für die edelmetallkatalysierte Alkoholoxidation sind eine interessante Alternative zu organischen Lösungsmitteln und Wasser [3, 11]. Die Vorteile von überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel sind:

- Meist liegt ein einphasiges Reaktionsgemisch ohne Phasengrenze vor.
- Gase sind in überkritischem Kohlendioxid vollständig löslich.
- Die Geschwindigkeit der Diffusion in überkritischem Kohlendioxid liegt im selben Größenordnungsbereich wie in der Gasphase. Dadurch können Katalysatorgifte, z.B. CO, leichter von der Edelmetalloberfläche entfernt werden.

Um die Selektivoxidation von Alkoholen in überkritischem Kohlendioxid durchzuführen, sind jedoch hohe Drücke von mehr als 100 bar nötig. Diese hohen Drücke sind erforderlich, um bei den angewandten Reaktionstemperaturen von 50 – 100 °C den überkritischen Zustand zu erreichen. Auch die Löslichkeit von Alkoholen in überkritischem Kohlendioxid ist begrenzt. Um sowohl die Eigenschaften von organischen Lösungsmitteln als auch die positiven Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid gleichzeitig zu nutzen, können kohlendioxidreiche organische Lösungsmittel verwendet werden [7]. Hierbei handelt es sich um organische Flüssigkeiten mit einem Kohlendioxidanteil von 10 – 80 Vol.-%. Um diesen Kohlendioxidanteil in der Flüssigphase zu erreichen, werden je nach organischem Lösungsmittel und Temperatur Kohlendioxiddrücke von 20 – 100 bar benötigt. Diese sog. "expandierten" Flüssigkeiten werden seit einigen Jahren erfolgreich in der Selektivoxidation von Alkoholen mit metallorganischen Komplexkatalysatoren verwendet. Eine Verwendung dieser kohlendioxidreichen Lösungsmittel in der Selektivoxidation von Alkoholen an Edelmetallen auf Trägermaterialien wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Ziel dieser Arbeit war es, die edelmetallkatalysierte Selektivoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff in kohlendioxidreichen Reaktionsmedien zu erforschen. Im Besonderen sollten die Auswirkungen der Edelmetalldispersion und der Porosität der Trägermaterialien auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkoholorxidation untersucht werden. In einem ersten Schritt sollten Platinkatalysatoren auf Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern und -geometrien präpariert und charakterisiert werden. Als Trägermaterialien wurden mikro- und mesoporöses  $\text{SiO}_2$  mit einer geordneten Porenstruktur und makroporöses, amorphes  $\text{SiO}_2$  verwendet. Die Präparation sollte so erfolgen, dass systematisch bestimmte Edelmetalldispersionen auf den Trägermaterialien eingestellt werden. Mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie und Wasserstoffchemisorption sollten die so erzeugten Edelmetallkatalysatoren untersucht werden.

Die präparierten Katalysatoren sollten zunächst in der Oxidation von 2-Propanol zu Aceton in wässriger Phase untersucht werden. Hierbei war vor allem die Auswirkung der Edelmetalldispersion auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Alkoholorxidation von Interesse. Zudem sollten die Edelmetallkatalysatoren in der 2-Propanolorxidation mit Sauerstoff in überkritischem Kohlendioxid untersucht werden. Die Ergebnisse aus diesen Umsetzungen sollten mit denen der Versuche in wässriger Phase verglichen werden.

Schließlich sollte das Potential kohlendioxidreicher, expandierter organischer Lösungsmittel in der Selektivoxidation von aliphatischen und aromatischen Alkoholen an einem Edelmetallträgerkatalysator untersucht werden. Die Auswirkungen unterschiedlicher Kohlendioxidanteile in der Flüssigphase und die Effekte von verschiedenen Sauerstoffdrücken auf die Ausbeuten und Selektivitäten bei Umsetzungen der unterschiedlichen Alkohole sollte ebenfalls untersucht werden. Es sollten außerdem Umsetzungen der Alkohole unter Kohlendioxiddruck, jedoch ohne weitere Zugabe organischer Lösungsmittel erprobt werden.

Um die bei den katalytischen Experimenten in den kohlendioxidreichen Lösungsmitteln vorliegenden Phasen zu charakterisieren, wurden zusätzliche Experimente und Berechnungen durchgeführt. Neben der allgemeinen Zusammensetzung der bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen koexistierenden Phasen war vor allem auch die Löslichkeit von Sauerstoff in den kohlendioxidreichen organischen Lösungsmitteln von Interesse. Auf der Grundlage der

Hochdruckphasengleichgewichte sollten geeignete Versuchsbedingungen gefunden und die Ergebnisse der katalytischen Umsetzungen in expandierten Flüssigkeiten interpretiert werden.

## 4 Literaturübersicht

### 4.1 Präparation und Charakterisierung von Edelmetallträgerkatalysatoren

Edelmetalle auf Trägern finden als feste Katalysatoren in einer Vielzahl von chemischen Umsetzungen Verwendung. So werden sie z.B. in der katalytischen Abgasreinigung, bei Hydrierungen, bei Isomerisierungen, beim katalytischen Reformieren oder beim Hydrocracken von höhersiedenden Erdölfractionen verwendet. Auf die Bedeutung von Edelmetallträgerkatalysatoren in der aeroben Selektivoxidation von Alkoholen wird in Kapitel 4.3 gesondert eingegangen.

Die Größenverteilung der Edelmetallpartikel auf dem Trägermaterial ist dabei von entscheidender Bedeutung für den Umsatz  $X$  und die Selektivität  $S$  von vielen katalytischen Reaktionen. Die Charakterisierung dieser wichtigen Eigenschaft ist nicht trivial. Im Folgenden soll auf die Präparation von Edelmetallträgerkatalysatoren näher eingegangen werden. Dazu werden zunächst mikro- und mesoporöse Molekularsiebe als Trägermaterialien vorgestellt. Anschließend werden die gebräuchlichsten Methoden zum Aufbringen der Edelmetallkomponenten auf feste Trägermaterialien und zur Charakterisierung der Edelmetallträgerkatalysatoren besprochen.

#### 4.1.1 Mikro- und mesoporöse Molekularsiebe

Poröse Feststoffe zeichnen sich, im Gegensatz zu nicht porösen Feststoffen, durch eine große spezifische Oberfläche und ein großes spezifisches Porenvolumen aus. Aufgrund dieser Eigenschaften werden poröse Feststoffe vor allem in der adsorptiven Stofftrennung genutzt. Nach einer Empfehlung der International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) teilt man poröse Feststoffe anhand ihres Porendurchmessers in drei Klassen ein [14]:

- mikroporöse Feststoffe :  $d_p < 2 \text{ nm}$
- mesoporöse Feststoffe :  $2 \text{ nm} \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$
- makroporöse Feststoffe :  $d_p > 50 \text{ nm}$

Bild 2 zeigt die Verteilung der Porendurchmesser einiger ausgewählter poröser Materialien. Vor allem bei den amorphen makroporösen Materialien sind die

Durchmesser der Poren nicht einheitlich. Die mikroporösen Zeolithe, z.B. Zeolith ZSM-5 oder Zeolith Y, zeichnen sich u.a. durch ihre kristalline Struktur, eine dadurch sehr enge Porendurchmesserverteilung und eine uniforme Geometrie der Poren aus [15].

#### 4.1.1.1 Mikroporöse Molekularsiebe

Molekularsiebe sind poröse Feststoffe, die Stoffgemische nach der Molekülgröße der enthaltenen Komponenten trennen können. Moleküle, die kleiner als der Porendurchmesser des Feststoffes sind, können in die Poren hineindiffundieren und dort adsorbiert werden. Größere Moleküle werden dagegen im Poreninneren nicht adsorbiert (Formselektivität). Ein typisches Beispiel für mikroporöse Molekularsiebe sind Zeolithe. Zeolithe werden laut dem Subcommittee on Zeolites der International Mineralogical Association wie folgt definiert [16]:

"Ein Zeolith-Mineral ist eine kristalline Substanz mit einer durch ein Gerüst aus miteinander verbundenen Tetraedern charakterisierten Struktur. Jedes Tetraeder besteht dabei aus vier Sauerstoffatomen, die ein Kation umgeben. Das Gerüst enthält offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen, die normalerweise von Wassermolekülen

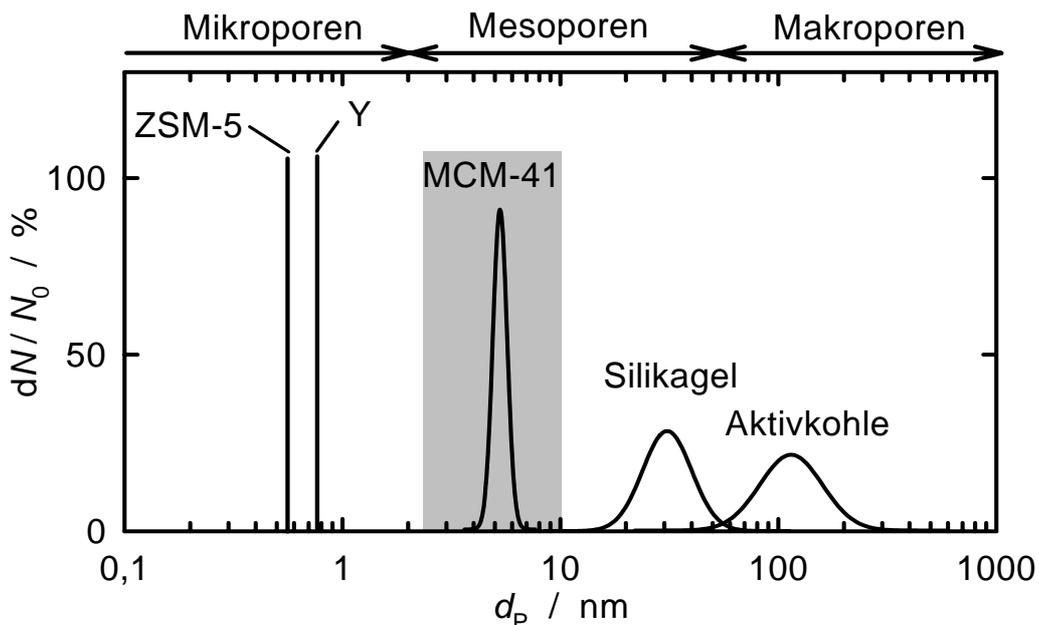


Bild 2: Verteilung der Porendurchmesser verschiedener poröser Feststoffe nach [15]. Die grau unterlegte Fläche gibt den Bereich an, in dem der Porendurchmesser von MCM-41 variiert werden kann.

und Extragerüstkationen, welche häufig ausgetauscht werden können, besetzt sind. Die Kanäle sind groß genug, um Gastverbindungen den Zugang zu erlauben. Bei den hydratisierten Phasen erfolgt die Dehydratisierung meistens bei Temperaturen unterhalb von etwa 400 °C und ist zum größten Teil reversibel. Das Gerüst kann durch eine OH-Gruppe oder ein Fluoratom unterbrochen sein; diese besetzen dann eine Tetraederspitze, die nicht mit den angrenzenden Tetraedern geteilt wird." Die Tetraeder bilden eine dreidimensionale Struktur mit Kanälen, Käfigen und Hohlräumen, die einen Durchmesser von 0,2 - ca. 1,0 nm aufweisen [15]. Als allgemeine Summenformel für Zeolithe kann man angeben:



Zur Kompensation der negativen Ladung der  $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Einheit wird ein Kation benötigt, damit die Elektroneutralität des Kristalls gewährleistet ist. Als Kationen können Metallkationen ( $\text{Me}^{z+}$ ) oder Protonen dienen. In Gleichung (1) gibt  $n$  den Wassergehalt pro Formeleinheit an. Nach der Regel von Löwenstein [17] können niemals zwei  $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraeder direkt benachbart sein, da sich die negativen Ladungen gegenseitig abstoßen würden. Daher muss gelten:  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}} \geq 1,0$ . Zurzeit gibt es 165 von der Strukturkommission der International Zeolite Association (IZA) anerkannte Strukturtypen [18]. Jeder Strukturtyp ist durch einen von der IZA festgelegten Code aus drei Buchstaben gekennzeichnet, z.B. MFI für Zeolith ZSM-5. Bild 3 zeigt den Aufbau von vier unterschiedlichen Strukturtypen. Zeolith Faujasit besteht aus Sodalitheinheiten, die über hexagonale Prismen verknüpft sind. Zeolith ZSM-12 verfügt über ein eindimensionales Porensystem mit 12-Ring-Fenstern. Zeolith ZSM-5 ist aus Pentasileinheiten aufgebaut, die über pentagonale Prismen verknüpft sind und ein dreidimensionales Porensystem mit 10-Ring-Fenstern bilden. Das Porensystem von Zeolith Theta-1 besteht aus parallelen Röhren und ist somit eindimensional.

#### **4.1.1.2 Mesoporöse Molekularsiebe**

Mesoporöse Molekularsiebe weisen eine regelmäßige Anordnung von Poren auf, die je nach Synthesemethode einen Durchmesser von 1,5 - ca. 10,0 nm besitzen können [19, 20]. Anfang der neunziger Jahre wurden silikatische Materialien des Typs M41S von der Firma Mobil entdeckt [21, 22]. Zu den von Mobil entwickelten mesoporösen Molekularsieben gehören [23, 24]:

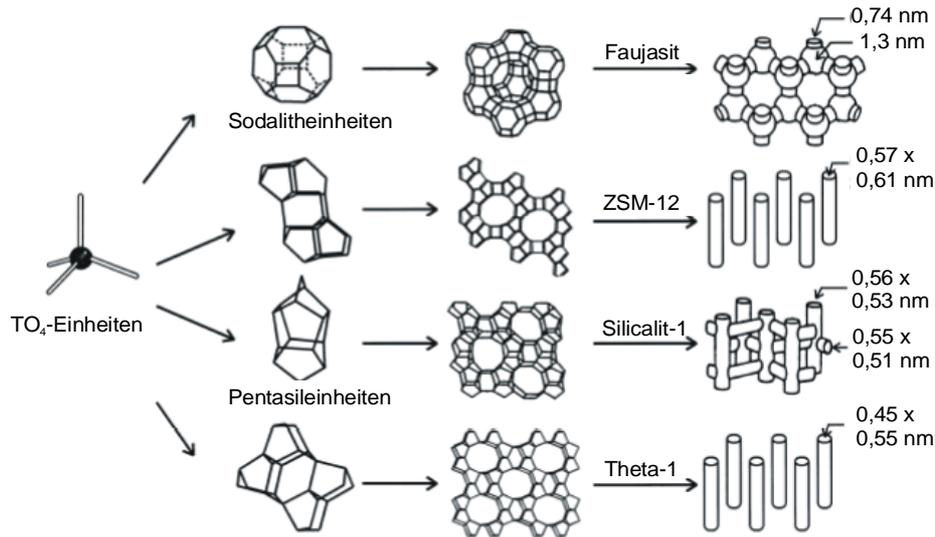


Bild 3: Aufbau der Porensysteme ausgewählter Zeolithe nach [15].

- MCM-41 (Mobil's Composition of Matter), eine Phase mit hexagonaler Anordnung von parallel verlaufenden Poren,
- MCM-48, eine kubische Phase, die über ein dreidimensional verzweigtes Porensystem verfügt,
- MCM-50, eine lamellare Phase, die jedoch nicht temperaturstabil ist.

Neben diesen Molekularsieben werden in der Literatur noch weitere geordnete, mesoporöse, silikatische Phasen beschrieben, z.B. HMS-1 (Hexagonal Mesoporous Silica) oder MSU-1 (Michigan State University) [19, 25].

### *Synthese von mesoporösen Molekularsieben*

Seit den ersten Publikationen zu Beginn der neunziger Jahre erschienen einige Übersichten zur Synthese mesoporöser Materialien [19, 25, 26]. Der Mechanismus, der zur Bildung der geordneten, mesoporösen Phasen führt, ist derzeit noch strittig. Nachfolgend soll beispielhaft kurz auf den Bildungsmechanismus von MCM-41 eingegangen werden.

Als strukturbildende Additive werden bei der Synthese von mesoporösen Molekularsieben häufig n-Alkyltrimethylammoniumhalogenide (Tenside) zugegeben. Diese langkettigen Moleküle ordnen sich ab einer bestimmten Konzentration in wässriger Lösung selbstständig zu größeren Einheiten, den Micellen, an. Bei Zunahme der Tensidkonzentration entstehen zuerst Kugeln, dann zylindrische Micellen, die bei

weiterer Konzentrationszunahme flüssigkristalline Phasen mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Überstruktur bilden (Bild 4) [27].

Wie es zur Entstehung der hexagonalen Silikatphase von MCM-41 kommt, wird in mehreren Arbeiten diskutiert. Eine Möglichkeit ist, dass die zylinderförmigen Micellen mit Silikat belegt werden, und dass sich diese "ummantelten Stäbchen" spontan zu einer hexagonalen Struktur anordnen. Diese Struktur ist noch nicht stabil. Die Stabilisierung erfolgt in der Regel durch Kondensation bei thermischer Behandlung [28]. Eine andere Bildungsweise für MCM-41 ist, dass zunächst eine silikatische Doppelschicht ausgebildet wird. Aus dieser Doppelschicht entsteht bei fortschreitender Kondensation eine hexagonale Phase, da die Ladungen zwischen den kationischen Tensidschichten und den anionischen Silikatschichten so besser ausgeglichen werden können [29]. Eine Gegenüberstellung beider Bildungsmechanismen zeigt Bild 5. Neben der klassischen Syntheseroute über kationische Tensidmoleküle werden in der Literatur auch Synthesen mit anionischen [30] oder neutralen [31] Tensiden beschrieben.

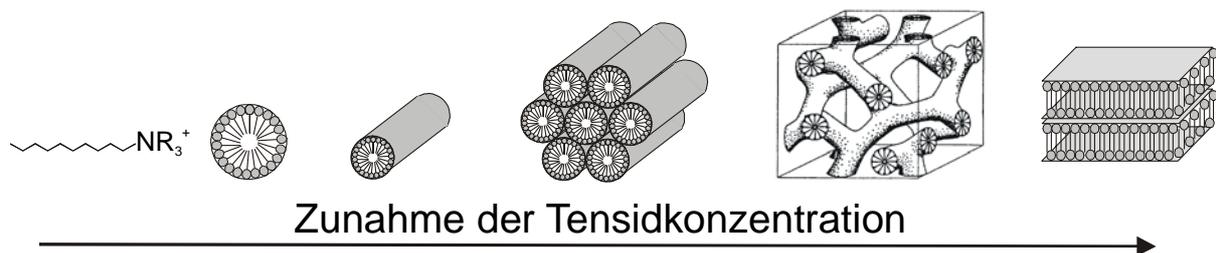


Bild 4 : Selbstorganisation von Tensidmolekülen bei zunehmender Konzentration in wässriger Lösung nach [27].

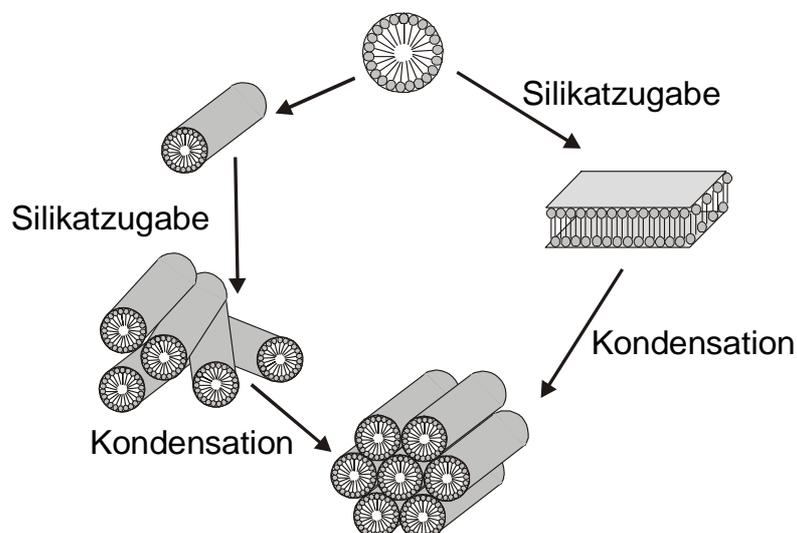


Bild 5 : Schema der möglichen Bildungsmechanismen von MCM-41 nach [25].

#### **4.1.2 Aufbringen von Edelmetallsalzen und nachfolgende Reduktion**

Die reproduzierbare Präparation von Edelmetallkatalysatoren mit hoher Dispersion ist trotz jahrzehntelanger Bemühungen immer noch ein Problem. Die wichtigste Methode zur Herstellung von Edelmetallkatalysatoren ist die Imprägnierung eines Trägermaterials mit einer wässrigen Edelmetallsalzlösung. Hierbei wird zwischen der Kapillarimprägnierung und der Diffusionsimprägnierung unterschieden. Bei der Kapillarimprägnierung wird die Edelmetallsalzlösung durch Kapillarkräfte in die Poren des Trägermaterials eingebracht. Bei der Diffusionsimprägnierung diffundieren die Edelmetallionen in die mit Flüssigkeit gefüllten Poren des Trägermaterials ein. Die Kapillarimprägnierung ist von weitaus größerer Bedeutung als die Diffusionsimprägnierung [32].

Das Edelmetall wird meist aus dem aufgetragenen Salz durch Behandlung des erhaltenen Feststoffs bei erhöhten Temperaturen in einem reduzierenden Gasstrom erhalten. Die Temperatur der Behandlung und die Zusammensetzung des Gasstromes haben entscheidenden Einfluss auf die Größenverteilung der entstehenden Edelmetallpartikel. Von Bedeutung sind auch die chemischen Eigenschaften des jeweiligen Edelmetalls. So können bei der Reduktion in Wasserstoff Metallhydride gebildet werden, die auf der Trägeroberfläche mobil sind. Auch haben die chemische Natur des Edelmetallsalzes und die Art des Trägermaterials einen Einfluss auf die Größenverteilung der gebildeten Edelmetallpartikel. Da in der vorliegenden Arbeit Edelmetalle auf porösen Silikaten oder auf Aktivkohle als Trägermaterial verwendet wurden, soll im Weiteren auf diese Katalysatoren näher eingegangen werden.

In der neueren Literatur gibt es mehrere Arbeiten, die sich mit dem Aufbringen von Edelmetallen auf silikatische Trägermaterialien befassen [5, 6]. In diesen Arbeiten wird die Herstellung von Platinpartikeln auf Kieselgel als Trägermaterial beschrieben. Besondere Aufmerksamkeit widmen die Autoren der Art und Weise, mit der das Platinsalz, in diesem Fall  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Daneben spielt auch die Temperatur einer vor der Reduktion durchgeführten oxidativen Vorbehandlung eine wichtige Rolle. Tabelle 1 zeigt die Auswirkung einer solchen oxidativen Vorbehandlung für  $2,0\text{Pt}/\text{SiO}_2$  und  $1,0\text{Pt}/\text{SiO}_2$  [5].

Tabelle 1: Einfluss der Präparation (EA: elektrostatische Adsorption, KI: Kapillarimprägnierung) und der oxidativen Vorbehandlung bei  $T_{\text{ox}}$  auf die durch Wasserstoffchemisorption bestimmte Dispersion von Pt/SiO<sub>2</sub> mit unterschiedlichem Platingehalt nach [5].

$m_{\text{Pt}} / m_{\text{Kat}} /$ Ma.-%	Methode	$T_{\text{ox}} / ^\circ\text{C}$	$D_{\text{Pt, Cs}}$ / %
1,0	EA / KI	100	100 / 85
1,0	EA / KI	250	92 / 53
1,0	EA / KI	400	61 / 41
1,0	EA / KI	600	13 / 10
2,0	EA / KI	100	n.b. / 51
2,0	EA / KI	250	72 / 29
2,0	EA / KI	400	47 / 24
2,0	EA / KI	600	11 / 9

Nachfolgend werden verschiedene Methoden der Präparation eines Edelmetallkatalysatorvorläufers beschrieben [32]. Neben der Imprägnierung mit wässrigen Lösungen (s.o.) kann ein Edelmetallvorläufer auch durch elektrostatische Adsorption (EA) aufgebracht werden, wenn das Trägermaterial ein Kationen- oder Anionenaustauscher ist. Bei amorphem SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial werden zur elektrostatischen Adsorption die Oberflächensilanolgruppen in einem stark sauren oder stark basischen Milieu protoniert bzw. deprotoniert. An diesen können dann Edelmetallspezies wie PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> oder Pt<sup>2+</sup> angelagert werden. Durch Imprägnierung werden geringere Edelmetalldispersionen erzielt als durch elektrostatische Adsorption. Die elektrostatisch gebundenen Platinionen haben eine geringere Tendenz, zu größeren Partikeln zu sintern als die durch Imprägnierung aufgebrachten [33]. Schreier und Regalbuto [6] weisen darauf hin, dass im Falle von amorphem SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial statt "Ionenaustausch" der treffendere Begriff "elektrostatische Adsorption" verwendet werden sollte.

Doudah et al. [34] untersuchten den Einfluss des Trägermaterials in der Imprägnierung mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Die Autoren fanden, dass mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial eine höhere Platindispersion als mit Aktivkohle oder SiO<sub>2</sub> erzielt wurde. Dies wurde auf die starke Wechselwirkung zwischen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und dem Hexachloroplatinatanion zurückgeführt. In einigen Arbeiten wurde gezeigt, dass größere Porendurchmesser des Trägermaterials zu einer geringeren Platindispersion führen können, da in Poren mit größerem Durchmesser größere Platinpartikel Platz finden [35, 36]. Weiterhin begünstigt generell eine höhere Beladung des Trägermaterials mit Edelmetallsalz die

Bildung von größeren Metallpartikeln [36, 37]. Den größten Einfluss auf die spezifische Metalloberfläche haben jedoch die Bedingungen der Metallvorläuferreduktion oder ggf. eine Vorbehandlung des Katalysatorvorläufers mit einem Inertgas oder Luft bzw. Sauerstoff. Mehrere Arbeiten bestätigen, dass eine oxidative Vorbehandlung [5] und längere Reduktionszeiten [37, 38] die Metallpartikelgröße deutlich erhöhen können.

Mesoporöse Molekularsiebe wurden ebenfalls als Trägermaterialien für Edelmetallkatalysatoren verwendet [39]. Neben den erwähnten Methoden der Imprägnierung und der elektrostatischen Adsorption kann ein Edelmetallsalz auch bereits bei der Präparation des Molekularsiebs zugesetzt werden. Wird mesoporöses  $\text{SiO}_2$  des Typs MCM-41 durch Fällung in Gegenwart eines Platinsalzes, z.B.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , hergestellt (Co-Fällung), so bildet sich hochdisperses Platin direkt nach der Entfernung des strukturbildenden Tensides durch Calcination [40]. Die Methode der Co-Fällung findet auch bei makroporösen Trägermaterialien Anwendung. Ein nachträgliches Aufbringen des Edelmetalls ist aber vorzuziehen, da die Synthese eines geordneten mesoporösen Molekularsiebs in Gegenwart eines Edelmetallsalzes nicht einfach ist [41, 42]. Zur Herstellung von Platinkatalysatoren auf mesoporösen silikatischen Trägermaterialien wird eine thermische Behandlung in Luft vor der Reduktion in Wasserstoff empfohlen, um eine möglichst hohe spezifische Platinoberfläche zu erhalten [43].

Die Beladung von aluminiumhaltigen Zeolithen mit Edelmetallen erfolgt zumeist durch Ionenaustausch [44]. Für aluminiumfreie Zeolithe gelingt ein Ionenaustausch jedoch nicht. Hierfür ist die Konzentration freier Silanolgruppen für die Protonierung bzw. Deprotonierung zu gering. Platinkatalysatoren auf mikroporösen Trägermaterialien, die durch Aufbringen von Platinsalzen, die das Kation  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  enthalten, hergestellt wurden und ohne eine oxidative Vorbehandlung in Wasserstoff reduziert wurden, besitzen geringe Platinoberflächen [45, 46]. Dies wird auf die Bildung von Platinhydriden, z.B.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2$ , zurückgeführt, die auf der Trägeroberfläche zu größeren Partikeln agglomerieren können [47, 48]. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu denen, die in Untersuchungen zum Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung von Platinsalzen auf makroporösem  $\text{SiO}_2$  erhalten wurden [5].

Bei einer oxidativen Vorbehandlung werden die Ammoniakliganden des Platinkations  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  abgespalten. Bei hohen Oxidationstemperaturen ( $T_{\text{ox}} > 350\text{ °C}$ ) kann das

Pt<sup>2+</sup>-Kation zu Platinoxiden oxidiert werden [47]. Eine thermische Vorbehandlung in einem Inertgas, z.B. Helium, führt zur partiellen Autoreduktion des Platinsalzes. Hierbei wird das im Komplex enthaltene Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt. Der entstehende Wasserstoff kann zur Bildung von Platinhydriden führen [45, 48].

### 4.1.3 Charakterisierung von Edelmetallen auf porösen Trägermaterialien

Neben dem Oxidationszustand und der lokalen Koordination der Edelmetallatome auf porösen Trägermaterialien ist bei Edelmetallkatalysatoren vor allem die für die Reaktanden zugängliche spezifische Metalloberfläche von Bedeutung. Quantitativ wird diese durch die Dispersion  $D$  des Edelmetalls beschrieben. Sie ist definiert als die Anzahl der Metallatome an der Oberfläche  $N_S$  geteilt durch die Gesamtzahl der Metallatome  $N_0$  (2). Die Dispersion ist demnach ein Maß für die mittlere Größe der Edelmetallpartikel auf dem Trägermaterial. Der mittlere Partikeldurchmesser kann auf zwei Arten angegeben werden:

1.  $d_{LN}$ , auf den Durchmesser der Metallpartikel bezogen (3),
2.  $d_{VA}$ , auf das Volumen der Metallpartikel bezogen (4).

Die Gleichungen (3) - (6) gelten für kugelförmige Partikel. Zur Berechnung der Dispersion werden die spezifische Oberfläche des Edelmetalls  $S_{Me}$  auf dem Trägermaterial (5) oder der mittlere Partikeldurchmesser  $d_{VA}$  (6) benötigt, wobei  $v_m$  das Atomvolumen und  $a_m$  die Querschnittsfläche eines Atoms bezeichnen. Tabelle 2 zeigt exemplarisch einige zur Berechnung der Dispersion wichtige Daten von Platin, Palladium und Nickel [4].

$$D = \frac{N_S}{N_0} \quad (2)$$

$$d_{LN} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

$$d_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (4)$$

$$D = \frac{M S_{\text{Me}}}{N_0 a_m} \quad (5)$$

$$D = \frac{6v_m}{a_m d_{\text{VA}}} \quad (6)$$

Tabelle 2: Zur Dispersionsberechnung wichtige Daten für Platin, Palladium und Nickel [4].

Metall	$a_m / \text{nm}^2$	$M / \text{g mol}^{-1}$	$v_m / \text{nm}^3$
Platin	0,0807	195,08	0,01506
Palladium	0,0793	106,42	0,01470
Nickel	0,0651	58,69	0,01095

In den Bildern 6 und 7 sind für Platin, Palladium und Nickel die Dispersion bzw. die spezifische Metalloberfläche gegen den mittleren Partikeldurchmesser aufgetragen [4]. Man erkennt aus diesen Bildern, dass vor allem für Partikel mit Durchmessern unter ca. 4 nm eine Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers zu einem starken Anstieg der spezifischen Oberfläche und damit auch der Metalldispersion führt. Die Geschwindigkeit vieler edelmetallkatalysierter Reaktionen nimmt mit der zur Verfügung stehenden Metalloberfläche zu. Eine Abnahme der Dispersion während der Reaktion, z.B. durch Sintern, führt häufig zu einer Desaktivierung des Katalysators [38].

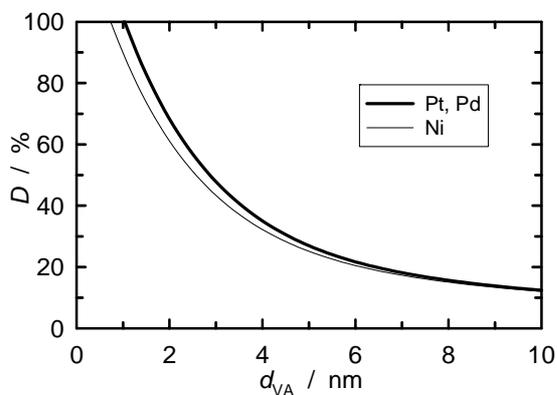


Bild 6: Abhängigkeit der Dispersion vom Partikeldurchmesser.

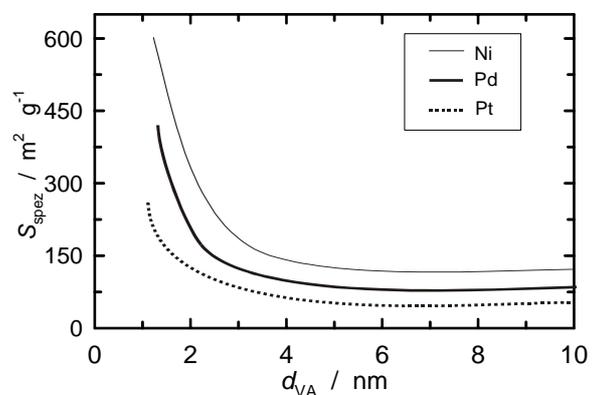


Bild 7: Abhängigkeit der spezifischen Metalloberfläche vom Partikeldurchmesser.

Über die Bestimmung der spezifischen Edelmetalloberfläche gibt es viele Arbeiten in der Literatur [4]. Besonders sei auf die Übersichten [49, 50] hingewiesen. Die Schwierigkeit einer reproduzierbaren Dispersionsmessung kann aus Projekten wie der europaweiten Zusammenarbeit von verschiedenen Laboratorien zur gegenseitigen Überprüfung ihrer Messmethoden bei der Charakterisierung des Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators EURO-Pt-1 ersehen werden [51].

Die Bestimmung der Edelmetalldispersion erfolgt meist durch die Ermittlung der spezifischen Oberfläche des Metalls. Dies kann durch Chemisorption geeigneter Messgase oder die Ermittlung des Partikeldurchmessers durch spektroskopische, mikroskopische oder diffraktometrische Methoden erreicht werden. Die Edelmetallvorläufer können durch temperaturprogrammierte Reduktion bzw. Oxidation (TPR / TPO) charakterisiert werden.

#### **4.1.3.1 Oberflächencharakterisierung durch Chemisorption**

Bei der Chemisorption ist die Wahl eines geeigneten Adsorptivs (Messgas) von Bedeutung. Vorwiegend werden hierfür Wasserstoff oder Kohlenmonoxid verwendet. Beide Gase unterscheiden sich in der Art der Bindung, die sie mit den Oberflächenmetallatomen eingehen. Wasserstoff chemisorbiert in der Regel dissoziativ, während Kohlenmonoxid nicht dissoziativ koordiniert. Ein Kohlenmonoxidmolekül kann aber durch Brückenbindungen bis zu drei Metallatome gleichzeitig koordinieren. In den meisten Fällen nimmt man jedoch eine lineare Bindung des Kohlenmonoxidmoleküls an die Metallatome an (Bild 8) [50]. Eine gute Möglichkeit zur Unterscheidung der verschiedenen Bindungsarten von adsorbiertem Kohlenmonoxid bietet die Infrarot-Spektroskopie (IR). Hierbei kann die Abnahme der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsstärke bei zunehmender Zahl von koordinierenden Metallatomen verfolgt werden. Die Quantifizierung dieser Daten ist jedoch schwierig [52, 53].

Die Stöchiometrie der Edelmetall-Wasserstoff-Bindung ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Bei Platin nimmt man in den meisten Fällen  $n_{\text{Pt}}/n_{\text{H}} = 1$  an [54, 55]. Durch gezielte Zugabe von bekannten Mengen des Adsorptivs wird eine Monoschicht auf der Edelmetalloberfläche erzeugt. Danach wird die für diese Belegung benötigte Stoffmenge an Adsorptiv ermittelt. Zur Bestimmung dieser Stoffmenge gibt es unterschiedliche Methoden. Bei der sog. Puls-Flow-Methode [56, 57] werden dem

Katalysator über einen Inertgasstrom genau bekannte Stoffmengen an Adsorptiv zugegeben. Die nicht adsorbierte Menge des Adsorptivs wird mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors oder eines Massenspektrometers ermittelt. Aus der gemessenen adsorbierten Stoffmenge des adsorbierten Gases kann die spezifische Edelmetalloberfläche bestimmt werden. Vorteile dieser Messmethode sind ein geringer experimenteller Aufwand und die vergleichsweise einfache Quantifizierung der adsorbierten Stoffmenge. Der Nachteil ist, dass das Adsorptiv auch am Trägermaterial gebunden werden kann. Dadurch wird eine scheinbar zu hohe Dispersion bestimmt. Außerdem sind große Probenmengen gerade bei geringen Edelmetallbeladungen nötig.

Häufig wird die statische Chemisorption [58, 59] zur Bestimmung der Edelmetalldispersion verwendet. Hierzu wird die Probe in einer Apparatur bekannten Volumens zuerst unter Vakuum erhitzt und anschließend eine definierte Menge eines Messgases, zumeist Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, zugegeben. Der sich einstellende Gleichgewichtsdruck über der Probe wird gemessen, und daraus wird die adsorbierte Messgasstoffmenge berechnet. Nach dieser Methode wird eine Adsorptionsisotherme aufgenommen und auf  $p_{\text{Messgas}} = 0 \text{ Pa}$  extrapoliert. Der Ordinatenabschnitt dieser Extrapolation gibt diejenige Menge an Messgas an, die zur Ausbildung einer Monoschicht auf der Metalloberfläche benötigt wird. Der Nachteil dieser Messmethode ist der hohe Zeitaufwand für eine Bestimmung der spezifischen Edelmetalloberfläche.

Bei der Verwendung von Wasserstoff als Messgas wird von einigen Autoren eine Titration von Platin-Sauerstoff-Spezies mit Wasserstoff empfohlen (Bild 9) [54, 55]. Die zur Reduktion der oxidierten Oberfläche benötigte Menge an Wasserstoff ist um das Dreifache höher als bei einer Adsorption an einer metallischen Platinoberfläche und daher mit höherer Genauigkeit detektierbar. Problematisch ist jedoch, dass die Probe mit Sauerstoff vorbehandelt werden muss. Dies könnte eine Veränderung der Metalloberfläche zur Folge haben. Zudem kann entstehendes Wasser den Detektor stören. Neben der Möglichkeit, oxidierte Proben mit Wasserstoff zu titrieren, kann man auch mit Wasserstoff vorreduzierte Proben mit Sauerstoff als Messgas untersuchen.

Zur Bestimmung unterschiedlicher Wasserstoffspezies auf der Metalloberfläche bietet sich die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) an [59, 60]. Hierbei wird eine zuvor mit Wasserstoff beladene Probe in einem Inertgasstrom langsam aufgeheizt und die desorbierte Wasserstoffmenge gemessen. Die Desorptionstemperatur der einzelnen Wasserstoffspezies gibt einen Hinweis auf die Bindungsstärke der Platin-Wasserstoff-Bindung.

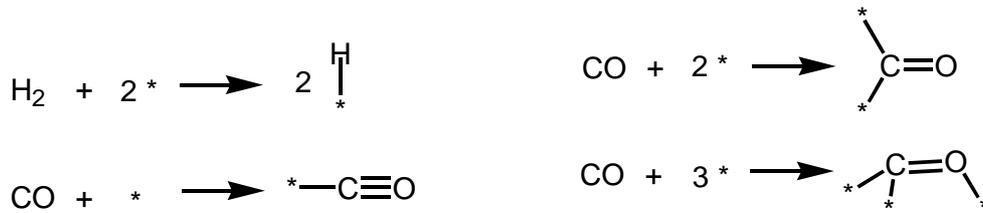


Bild 8: Schematische Darstellung der Koordination von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Metalloberflächen (\*: Metallatom an der Oberfläche).

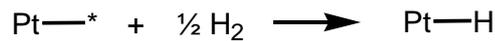


Bild 9: Stöchiometrie der Pt-O-Titration mit Wasserstoff nach [55].

#### 4.1.3.2 Bestimmung der Edelmetallpartikelgröße

Die diffraktometrische Bestimmung der Partikelgröße [49] basiert auf der Scherrergleichung (7). Die Formkonstante  $k$  ergibt sich aus der Berechnung der Halbwertsbreite eines charakteristischen Reflexes  $\beta$ . Wird  $\beta$  aus der vollen Breite bei halber Höhe des Reflexes berechnet, so ergibt sich  $k$  zu 0,9. Wird die Fläche des Reflexes zur Berechnung herangezogen, so ist  $k = 1,33$ . Außerdem ist  $k$  noch von der angenommenen Morphologie des Edelmetallkristalls abhängig. Allgemein geht man bei Metallpartikeln von einer Kugelform aus. Die diffraktometrische Methode ist einfach und schnell anwendbar. Es gibt aber auch einige Nachteile. So werden z.B. Partikel, die kleiner als 1 nm sind, von der Methode nicht erfasst, da die Linienbreite dann zu groß ist. Da der mit dieser Methode bestimmte Kristallitdurchmesser nur ein Durchschnittswert ist, erhält man keinen Hinweis auf die Kristallitgrößenverteilung. Die natürliche Linienbreite des Diffraktometers muss in einem Vorversuch bestimmt werden. Sie ist eine Gerätekonstante des Diffraktometers und gibt die Linienbreite eines Reflexes bei einem unendlich großen Kristall an.

$$nd_{\text{hkl}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\text{max}}} \quad (7)$$

Eine weitere diffraktometrische Methode zur Bestimmung der Dispersion von Edelmetallen ist die Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering,

SAXS) [49, 61]. Bei dieser Methode wird die Streustrahlung eines auf die Probe treffenden Röntgenstrahls detektiert. Durch Fourier-Transformation der Gleichung zur Berechnung der Streustrahlungsintensität erhält man eine Funktion, die Aussagen über die Größe und die Oberfläche der streuenden Edelmetallpartikel ermöglicht. Nachteile dieser Messmethode sind der aufwändige Messaufbau und die ausreichend Erfahrung erfordernde Durchführung und Auswertung der Messungen.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine aufwändige, dafür aber eine genaue Methode zur Bestimmung der Größe von Metallpartikeln auf Trägermaterialien [49, 62]. Bei dieser Methode durchdringt ein Elektronenstrahl die Probe, und das entstandene Bild wird rechnerisch visualisiert. Die Auflösung eines TEM-Bildes liegt im Bereich von unter einem Nanometer. Durch die Visualisierung der Probe auf fast atomarem Niveau ist es möglich, Aussagen über die Gestalt, die Größe und die Größenverteilung der Edelmetallpartikel zu machen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Nahordnung des Metalls ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). Bei dieser Methode wird die Feinstruktur der Röntgenabsorption betrachtet, um Rückschlüsse auf die lokale Umgebung der Metallatome zu gewinnen [35, 63]. Ein Vorteil dieser Messmethode ist, dass genaue Informationen nicht nur über die Größe eines Edelmetallpartikels gewonnen werden können, sondern auch über Struktur, Morphologie und Atomabstände. Nachteile dieser Methode sind eine sehr aufwändige Messmethodik (Synchrotronstrahlung wird benötigt), sowie die teils komplexe und langwierige Auswertung und Interpretation der Messergebnisse.

#### **4.1.3.3 Temperaturprogrammierte Reduktion / Oxidation**

Eine weitere Untersuchungsmethode für Edelmetalle auf Trägermaterialien ist die temperaturprogrammierte Reduktion / Oxidation [64, 65] (Bild 10). Bei dieser Methode wird nicht die Metalloberfläche untersucht, sondern die Reduzierbarkeit / Oxidierbarkeit des Edelmetallvorläufers bzw. des reduzierten Edelmetalls. Hierzu wird ein Gasgemisch aus Wasserstoff oder Sauerstoff und einem Intergas über die Probe geleitet. Dabei wird die Temperatur der Probe langsam erhöht und der Verbrauch an Wasserstoff bzw. Sauerstoff mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor oder einem Massenspektrometer gemessen (Bild 10). Anhand der Lage der

Peakmaxima und anhand der Peakflächen kann die Menge an Messgas ermittelt werden, die bei einer bestimmten Temperatur verbraucht wurde.

Diese Methode ähnelt der temperaturprogrammierten Desorption von Wasserstoff. Durch den Vergleich der untersuchten Proben mit Referenzmaterialien können Aussagen über die relative Reduktions- bzw. Oxidationsbeständigkeit der Edelmetallkomponenten gemacht werden. Weiterhin kann man aus der Menge an verbrauchtem Messgas auf die Oxidationsstufe der Metallvorläufer schließen. Vorteile dieser Methode sind der relativ einfache apparative Aufbau und die einfache Quantifizierung der Messdaten. Nachteile sind die schwierige Interpretation der Peaklagen und deren Abhängigkeit von den jeweiligen Messbedingungen. Durch diese Methode sind nur relative Angaben bezüglich der Reduktions- bzw. Oxidationsbeständigkeit der Edelmetallvorläufer möglich.

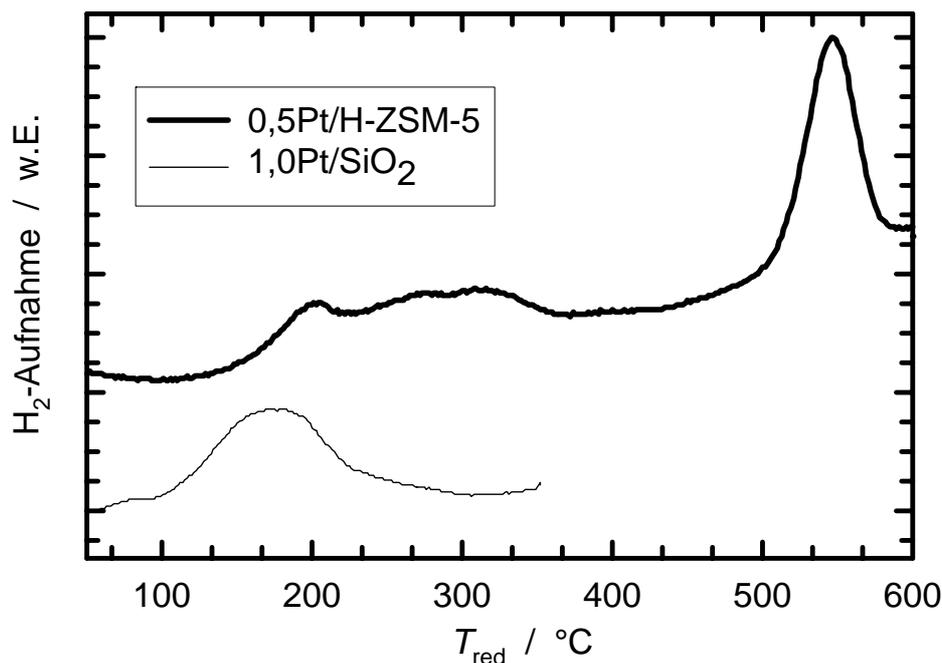


Bild 10: TPR-Profile von Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> auf amorphem SiO<sub>2</sub> oder Zeolith H-ZSM-5 als Trägermaterialien. Messgas: 10 Vol.-% Wasserstoff in Argon ( $m_{\text{Probe}} = 250 \text{ mg}$ ,  $\dot{V}_{\text{Messgas}} = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , Aufheizrate:  $3 \text{ °C min}^{-1}$ ) [66].

## **4.2 Selektivoxidation von Alkoholen in flüssiger Phase**

### **4.2.1 Selektivoxidation von Alkoholen an Edelmetallträgerkatalysatoren**

Die platinkatalysierte Selektivoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff zu Aldehyden oder Ketonen an festen Katalysatoren in wässriger Phase ist seit über einhundertfünfzig Jahren bekannt [67]. Die Reaktion wird zumeist in flüssiger Phase überwiegend mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt [68]. Als Oxidationsmittel haben sich Luft oder Sauerstoff bewährt, andere Oxidationsmittel, wie z.B. Peroxide, sind aus Kostengründen für eine industrielle Anwendung uninteressant [68]. Im Folgenden soll eine Übersicht über den derzeitigen Wissensstand der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation mit molekularem Sauerstoff in flüssiger Phase gegeben werden. Auf die Totaloxidation von Alkoholen an Edelmetallkatalysatoren soll hier nicht näher eingegangen werden. In der neueren Literatur gibt es einige Übersichten zur aeroben Selektivoxidation von Alkoholen in flüssiger Phase [13, 69]. Die umfassenden Arbeiten von Mallat und Baiker [2, 68] sind hierbei besonders zu erwähnen.

Die edelmetallkatalysierte Alkoholorxidation wird meist im Temperaturbereich von 20 - 90 °C durchgeführt [68]. Die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Arbeiten geben Temperaturen zwischen 30 und 60 °C an. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff wird vor möglichen Explosionen gewarnt [70]. Als Katalysatoren für die Alkoholorxidation in wässriger Phase werden vor allem die Platinmetalle Platin, Palladium oder Rhodium verwendet. Um die Ausbeute an den Zielprodukten zu erhöhen oder die Desaktivierung des Katalysators zu verhindern, werden den Edelmetallkatalysatoren oft Promotoren wie Blei, Bismut oder Cadmium zugesetzt [69]. Trägermaterialien sind meist Oxide, wie  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oder auch Aktivkohle [2]. Durch den Zusatz von Basen, z.B. NaOH, wird die Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem bei der Oxidation von Zuckern, deutlich erhöht [68].

Bei der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation handelt es sich um eine typisch elektrochemische Reaktion, bei der die Metalloberfläche als Elektronenüberträger fungiert [71]. Die mechanistischen Aspekte dieser Reaktion, vor allem die Oxidationszahl des Edelmetalls während der katalytischen Umsetzung, werden auch heute noch intensiv diskutiert. Keine Zweifel bestehen allerdings daran, dass eine Reduktion des Edelmetallkatalysators vor Reaktionsbeginn eine deutlich höhere

Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat [68, 70]. Eine Erhöhung der spezifischen Metalloberfläche führt auch zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit [71].

Es gibt zwei wesentliche Wege des Sauerstofftransports bei der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation in flüssiger Phase. Der Sauerstoff kann entweder direkt aus in der Flüssigkeit verteilten Gasblasen zum Katalysatorpartikel transportiert werden, oder er kann sich in der Flüssigphase lösen und erst dann zum Katalysator gelangen. Verfahrenstechnische Untersuchungen und Modellierungen des Reaktionsverlaufs haben gezeigt, dass die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser zu gering ist, um die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkoholorxidation in wässriger Phase zu erklären. Folglich muss der überwiegende Anteil des Sauerstoffs direkt aus der Gasphase zur Katalysatoroberfläche transportiert werden [70].

In der Literatur werden drei Reaktionsmechanismen für die Selektivoxidation von Alkoholen an Edelmetallkatalysatoren diskutiert [2]. In dem zuerst erläuterten Mechanismus wird die Alkoholorxidation als Dehydrierung des adsorbierten Alkohols, (Bild 11), hier als Mechanismus A bezeichnet, beschrieben [72, 73]. Im ersten Reaktionsschritt wird der Alkohol an einem aktiven Zentrum der Metalloberfläche (\*) adsorbiert und die OH-Bindung gespalten. Durch den elektronenziehenden Effekt des Sauerstoffatoms wird die  $\beta$ -C-H-Bindung des Alkohols geschwächt und ein  $\beta$ -Wasserstoffatom abgespalten [74]. Diese Abspaltung gilt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion. Die entstandene Oxoverbindung desorbiert von der Edelmetalloberfläche. Die adsorbierten Wasserstoffatome werden durch die an der Edelmetalloberfläche adsorbierten Sauerstoffspezies zu Wasser oxidiert. Dieser Mechanismus konnte durch Röntgenabsorptionsspektroskopie und elektrochemische Studien belegt werden [73, 75]. Durch Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde auch festgestellt, dass die an der Oberfläche befindlichen Edelmetallatome bei der Reaktion die Oxidationszahl 0 besitzen [75, 76]. Auch kann der Sauerstoff, der nach diesem Mechanismus nur als Wasserstoffakzeptor wirkt, durch einen anderen Wasserstoffakzeptor, z.B. ein Alken, ausgetauscht werden [77]. Man erhält bei einigen Oxidationsreaktionen Hydrierungsprodukte des Alkohols, z.B. n-Propylbenzol bei der Umsetzung von Zimtalkohol [78]. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, weil nach diesem Mechanismus die Oberfläche zum Teil mit Wasserstoff belegt ist, und die verwendeten Edelmetallkatalysatoren hydrieraktiv sind.

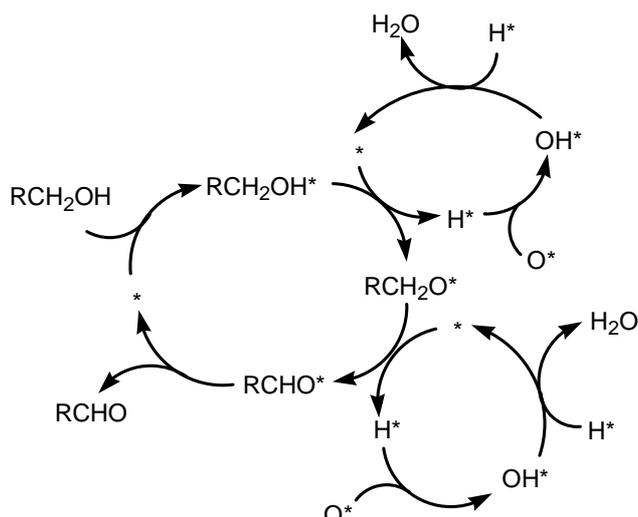


Bild 11 : Mechanismus der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation mit Abspaltung des  $\beta$ -Wasserstoffatoms als geschwindigkeitsbestimmendem Teilschritt (Mechanismus A) nach [2].

Im Gegensatz hierzu sind bei einem weiteren Mechanismus (Mechanismus B, Bild 12), die an der Edelmetalloberfläche gebundenen Sauerstoffspezies - dies sind Sauerstoffatome und / oder -moleküle - direkt am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt [79, 80]. Demnach fungieren die an der Metalloberfläche gebundenen Sauerstoffspezies als Akzeptoren der vom Alkoholmolekül abgespaltenen Wasserstoffatome. Untersuchungen mittels Cyclovoltametrie [81, 82] weisen auf eine partiell oxidierte Edelmetalloberfläche hin. Kinetische Untersuchungen belegen, dass sich der Reaktionsverlauf gut mit dem Langmuir-Hinshelwood-Modell beschreiben lässt [82]. Dies bedeutet, dass mehr als nur eine Reaktandenspezies an der Katalysatoroberfläche adsorbiert ist und in dieser adsorbierten Form reagiert [81, 83]. Sowohl eine partiell oxidierte Edelmetalloberfläche als auch die Konsistenz der Reaktionskinetik mit einem Langmuir-Hinshelwood-Modell stützen Mechanismus B.

Im Jahre 2002 stellten Keresszegi et al. [78] einen weiteren Mechanismus der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation vor (Bild 13), welcher hier als Mechanismus C bezeichnet wird. Ähnlich wie bei Mechanismus A wird auch bei diesem Mechanismus angenommen, dass Sauerstoff, auch in adsorbierter Form, nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Vielmehr befreit der adsorbierte Sauerstoff die Metalloberfläche von Katalysatorgiften durch Oxidation und wirkt so der Desaktivierung des Katalysators entgegen. Bei Oxidationen von besonders

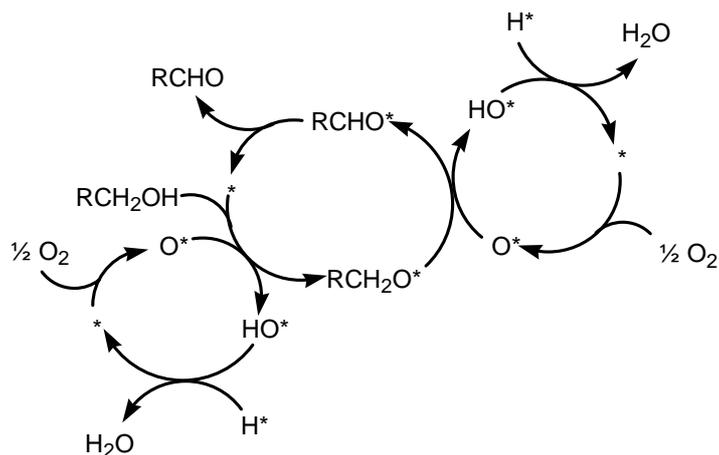


Bild 12: Mechanismus der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation mit direkter Beteiligung von adsorbierten Sauerstoffspezies am geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt (Mechanismus B) nach [2].

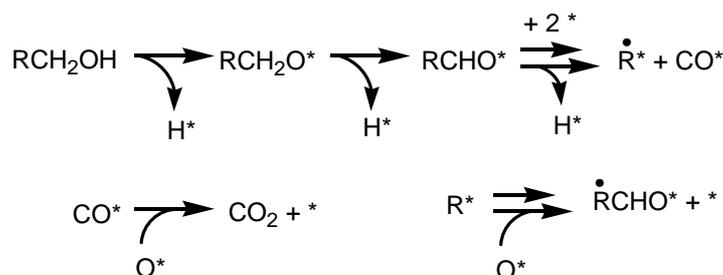


Bild 13: Mechanismus der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation mit Bildung von adsorbiertem Kohlenmonoxid als Katalysatorgift und Oxidation dieses Katalysatorgifts durch adsorbierte Sauerstoffspezies (Mechanismus C) nach [2].

reaktiven Alkoholen, z.B. Zimtalkohol oder von Alkoholen, bei denen sich leicht Kohlenmonoxid abspalten lässt, z.B. 2-Phenylethanol, kann es also erforderlich sein, dass die Metalloberfläche partiell mit Sauerstoff besetzt ist. Der Sauerstoff dient dann dazu, um Nebenprodukte, die am Katalysator gebunden sind, z.B. Kohlenmonoxid, zu entfernen [84].

Der Zustand der Edelmetalloberfläche bei der Alkoholorxidation ist in hohem Maße von der Art der Reaktionsführung und der Natur der umgesetzten Alkohole abhängig. Ein Überschuss an Sauerstoff und / oder ein wenig reaktiver Alkohol führen zu einer Oxidation des Edelmetalls. Im Gegensatz hierzu ist bei Sauerstoffmangel oder Umsetzung eines reaktiven Alkohols die Edelmetalloberfläche frei von Sauerstoffspezies.

Betrachtet man die edelmetallkatalysierte Alkoholoxidation vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit, so fällt das in vielen Umsetzungen hohe Verhältnis von  $m_{\text{Edelmetall}} / m_{\text{Reaktand}}$  auf [68]. Bei einer Hydrierung beträgt dieses Verhältnis ungefähr 0,0005, und der Katalysator kann mehrmals wieder verwendet werden. Bei der aeroben Selektivoxidation von Alkoholen beträgt dieses Verhältnis dagegen 0,05 - 0,5. Eine Wiederverwendung des Katalysators ist nur bedingt möglich. Aus diesem Grund müssen die Desaktivierungsmechanismen geklärt werden. In einem Übersichtsartikel von Mallat und Baiker [2] wurde die Desaktivierung von Edelmetallkatalysatoren bei der Alkoholoxidation hauptsächlich auf vier Ursachen zurückgeführt:

- Überoxidation des Edelmetalls zu weniger oder nicht aktiven Oberflächenoxiden,
- Blockierung von aktiven Zentren durch Nebenprodukte (Vergiftung),
- Agglomeration des Edelmetalls zu größeren Partikeln (Sintern),
- Austrag von Edelmetall in die Reaktionslösung (Leaching).

Bei der Überoxidation liegt ein Überschuss an Sauerstoff an der Edelmetalloberfläche vor [78, 85]. Durch die Überoxidation werden die aktiven Edelmetallzentren in weniger aktive Oxide überführt [69]. Die Oxidationsbeständigkeit des Katalysators wird durch die Art des Edelmetalls [69], das Trägermaterial [86, 87] sowie einen eventuell vorhandenen Promotor beeinflusst [69]. Kleinere Edelmetallpartikel werden schneller oxidiert als größere. Dies ist wohl auf die höhere spezifische Edelmetalloberfläche und einen dadurch erleichterten Angriff des Sauerstoffs zurückzuführen [69]. Wird der Sauerstofftransport zu den aktiven Edelmetallzentren gehemmt, so ist der Katalysator auch bei Sauerstoffüberschuss stabiler [88, 89]. Diese Sauerstofftransportlimitierung kann z.B. durch Porendiffusionshemmung erreicht werden. In vielen Fällen kann durch eine reduzierende Behandlung mit Wasserstoff die Aktivität eines durch Überoxidation desaktivierten Katalysators teilweise wieder hergestellt werden [85].

Neben der Überoxidation kann auch die Blockierung der aktiven Zentren durch Nebenprodukte der Alkoholoxidation zur Desaktivierung des Katalysators führen. So können Kondensations- und Oligomerisationsprodukte des Alkohols oder Abbauprodukte wie Kohlenmonoxid entstehen [90, 91]. Nach Mechanismus C (Bild 13) greift hier der Sauerstoff ein und oxidiert die sorbierten Katalysatorgifte zu Kohlendioxid oder anderen Verbindungen, die keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Zu hohe Sauerstoffkonzentrationen bewirken jedoch eine Überoxidation des

Katalysators. Die den aktiven Zentren zugeführte Sauerstoffmenge muss so gewählt werden, dass eine Vergiftung des Katalysators verhindert, gleichzeitig aber eine Überoxidation vermieden wird.

Der Einfluss des Trägermaterials auf die edelmetallkatalysierte Selektivoxidation von Alkoholen wurde in verschiedenen Arbeiten beschrieben. Aktivkohle wird von einigen Autoren als Trägermaterial für Platin bei der Oxidation von D-Glucose empfohlen [83]. Ebenso sind die Ausbeuten bei der Selektivoxidation von 1-Methoxy-2-propanol an einem Pd-Bi/C-Katalysator höher als an Pd-Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [92]. Bei der Selektivoxidation von anderen Alkoholen, z.B. 2-Propanol, zeigte sich, dass Trägermaterialien wie SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Produktausbeuten der edelmetallkatalysierten Selektivoxidation erhöhen [68, 72, 73]. Eine Untersuchung des Einflusses der Trägermaterialporosität auf den Reaktionsverlauf der Selektivoxidation von Alkoholen an Edelmetallen auf Trägermaterialien wurde bisher nicht beschrieben.

Wie bereits erwähnt führt eine große Edelmetalloberfläche zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Zu kleine Edelmetallpartikel werden jedoch rasch oxidiert und verlieren so an katalytischer Aktivität [68]. Bei der Oxidation von 2-Propanol wurde gefunden, dass die Aktivität des verwendeten Katalysators nur von der Dispersion des Edelmetalls abhängt, unabhängig vom verwendeten Trägermaterial [71]. Dies zeigt, dass die Kenntnis der Größe und der Größenverteilung der katalytisch aktiven Edelmetallpartikel bei der Selektivoxidation von Alkoholen von großer Wichtigkeit ist.

#### **4.2.2 Weitere Katalysatoren für die Selektivoxidation von Alkoholen**

Neben den klassischen Edelmetallen auf Trägern findet man in der Literatur einige interessante neue Feststoffkatalysatoren für die Selektivoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff [2]. Tabelle 3 zeigt die Aktivitäten verschiedener Katalysatoren bei der Selektivoxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd bei Temperaturen von 22 - 100 °C. Die Arbeitsgruppe von Suib erforschte die katalytische Wirkung der sog. oktaedrischen Molekularsiebe (OMS) [93, 94]. Diese auf MnO<sub>x</sub> basierenden Molekularsiebe sind seit den neunziger Jahren bekannt, wobei vorwiegend das Molekularsieb vom Typ OMS-2 als Katalysator für die Alkoholoxidation verwendet wurde [95, 96]. K-OMS-2 hat die chemische Zusammensetzung KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>•nH<sub>2</sub>O. Kantenverknüpfte MnO<sub>6</sub>-Einheiten sind die

primären Bauelemente der Struktur von OMS-2. Diese Struktur ist durch parallel verlaufende Mikroporen ( $d_p = 0,49$  nm) gekennzeichnet. Neuere Ergebnisse weisen darauf hin, dass der katalytische Zyklus der OMS-2-katalysierten Alkoholoxidation nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus verläuft [93]. Für eine Flüssigphasenreaktion ist ein solcher Mechanismus jedoch ungewöhnlich.

Die katalytische Wirkung von  $\text{RuO}_2$  und  $\text{Ru}^{n+}$  in der Alkoholoxidation wird von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben. Als katalytisch aktiv gelten  $\text{Ru}^{3+}$ -Kationen auf Hydrotalciten [97], auf Hydroxyapatiten [98], elementares Ruthenium auf Aluminiumoxid [99],  $\text{RuO}_2$  [100, 101], und Ru-Mischoxide, z.B.  $\text{MnFe}_{1,5}\text{Ru}_{0,35}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_4$  [102, 103]. In allen Untersuchungen wird als aktive Spezies ein Rutheniumoxid oder ein  $\text{Ru}^{n+}$ -Kation angenommen. Im Verlauf der Reaktion wird vermutlich am Katalysator eine Rutheniumalkoxyspezies gebildet [2]. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass als Nanopartikel in Zeolith X eingebrachtes  $\text{RuO}_2$  eine deutlich höhere katalytische Aktivität aufweist als reines  $\text{RuO}_2$  [100]. Außerdem bietet das Einbringen der katalytisch aktiven Spezies in die Poren eines Molekularsiebes die Möglichkeit zur formselektiven Katalyse. Oxide anderer Metalle, z.B.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , V- oder Mo-haltige Polyoxometallate, z.B.  $\text{Na}_5\text{PMo}_2\text{V}_2\text{O}_{40}$  oder immobilisierte Metallkomplexe wie  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  werden ebenfalls in der heterogen katalysierten Selektivoxidation von Alkoholen mit Sauerstoff verwendet [2].

Tabelle 3: Vergleich der Umlauffrequenz (*TOF*) verschiedener Katalysatoren in der Selektivoxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd nach [2].

<b>Katalysator</b>	$T_R / ^\circ\text{C}$	<b>Lösungsmittel</b>	$TOF / \text{h}^{-1}$
0,5Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	80	sc $\text{CO}_2$	1585
0,3Pd/Hydroxyapatit	90	$\text{PhCF}_3$	500
1,4Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	83	$\text{PhCF}_3$	40
10,0RuO <sub>2</sub> /Faujasit	80	$\text{PhCH}_3$	8,5
$\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}/\text{C}$	100	$\text{PhCH}_3$	4,5
$\text{Ru}_{0,35}\text{MnFe}_{1,5}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_x$	22	$\text{PhCH}_3$	3,4
$\text{Ru}^{3+}$ -Hydroxyapatit	80	$\text{PhCH}_3$	2,0
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	80	$\text{PhCH}_3$	1,4
Ru-Mg-Al-Hydrotalcit	60	$\text{PhCH}_3$	1,1
H, K-OMS-2	110	$\text{PhCH}_3$	0,5

Goldkatalysatoren werden vor allem für die Oxidation von Kohlenmonoxid bei Temperaturen  $< 50\text{ °C}$  verwendet [104, 105]. In neueren Arbeiten wird auch über die Anwendung von Gold auf Trägern als Katalysator für die Selektivoxidation von Alkoholen mit Sauerstoff berichtet [106, 107]. Als aktives Zentrum für die Kohlenmonoxidoxidation wurde eine Hydroxylgruppe an der Goldoberfläche diskutiert [104, 108]. Feste Silber- und Kupferkatalysatoren werden in der Flüssigphasenoxidation von Alkoholen mit Sauerstoff nur selten verwendet [109, 110]. Die Ausbeuten betragen z.B. bei der Oxidation von Benzylalkohol an Kupferkatalysatoren maximal 25 %.

### **4.3 Selektivoxidation von Alkoholen in überkritischem Kohlendioxid**

#### **4.3.1 Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel in der heterogenen Katalyse**

In der Literatur findet man einige Übersichten zur Verwendung von überkritischen Fluiden in der heterogenen Katalyse [111, 112]. Den besonderen Eigenschaften von überkritischen Fluiden in der Katalyse wurde in der Zeitschrift Chemical Reviews eine ganze Ausgabe gewidmet [113].

Ein Fluid gilt dann als überkritisch, wenn der kritische Druck  $p_k$ , die kritische Temperatur  $T_k$  und die kritische Dichte  $\rho_k$  überschritten sind. Das typische Phasenverhalten eines reinen Fluids ist in Bild 14 dargestellt. Am kritischen Punkt (KP) liegt nur eine einzige, überkritische Phase vor. Den Gesetzen der Thermodynamik zufolge ist der kritische Punkt nach Gleichung 8 definiert. Am kritischen Punkt verschwindet die Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, und das System geht in den überkritischen Zustand über.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V}\right)_T = 0 \quad (8)$$

In Tabelle 4 sind die kritischen Daten einiger Stoffe zusammengefasst, die als überkritische Lösungsmittel in der heterogenen Katalyse verwendet werden. Wie daraus ersichtlich ist, ist der kritische Punkt von Kohlendioxid experimentell leicht

erreichbar. Überkritisches Kohlendioxid bietet außerdem als Medium für chemische Umsetzungen einige Vorteile, weil

- Kohlendioxid nicht toxisch und nicht brennbar ist,
- Kohlendioxid in großen Mengen verfügbar und kostengünstig ist,
- Kohlendioxid bei den meisten Umsetzungen inert ist,
- Kohlendioxid durch Entspannen aus dem Reaktionsgemisch entfernt und ohne großen Aufwand wieder verwendet werden kann,
- Gase wie Wasserstoff oder Sauerstoff in überkritischem Kohlendioxid vollständig löslich sind.

Am kritischen Punkt steigt die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  mit dem Druck stark an. Dadurch können durch geringe Änderungen des Drucks die Dichte und damit die Lösungsmiteigenschaften eines überkritischen Fluids stark variiert werden. Dies kommt auch in den Eigenschaften von überkritischen Fluiden im Druck- und Temperaturbereich um den kritischen Punkt, also bei  $T_r \approx 1,0 - 1,1$  und  $p_r \approx 1,0 - 2,0$  zum Ausdruck (Bild 15). Wie Tabelle 5 zeigt liegen die Dichte, die Viskosität und der Diffusionskoeffizient von überkritischen Fluiden zwischen denen von Flüssigkeiten und Gasen.

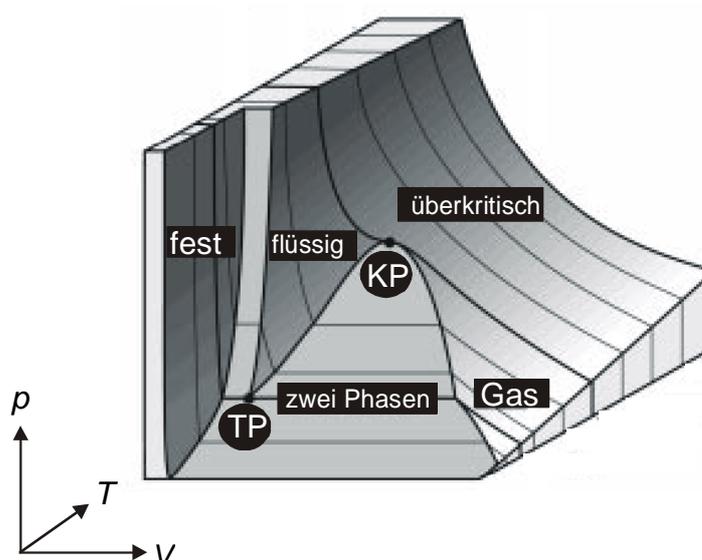


Bild 14 : Phasenverhalten reiner Substanzen (KP: kritischer Punkt, TP: Tripelpunkt) nach [111].

Tabelle 4: Vergleich der kritischen Daten einiger Substanzen nach [11].

Substanz	$p_k / \text{bar}$	$T_k / ^\circ\text{C}$	$\rho_k / \text{mol dm}^{-3}$
Wasser	220,6	373,9	17,9
Ammoniak	113,5	132,3	13,8
Kohlendioxid	73,8	30,9	10,6
Ethan	48,8	32,2	7,2

Tabelle 5: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden nach [11].

Physikalische Eigenschaft	Gas <sup>a)</sup>	überkritisches Fluid	Flüssigkeit
$\rho / \text{g dm}^{-3}$	0,6 - 2	200 - 500	600 - 1600
$\eta / \text{mPa s}$	0,01 - 0,3	0,01 - 0,03	0,2 - 3,0
$D / 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	10 - 40	0,07	0,0002 - 0,002

a) Bei  $p_{\text{Gas}} = 1 \text{ bar}$

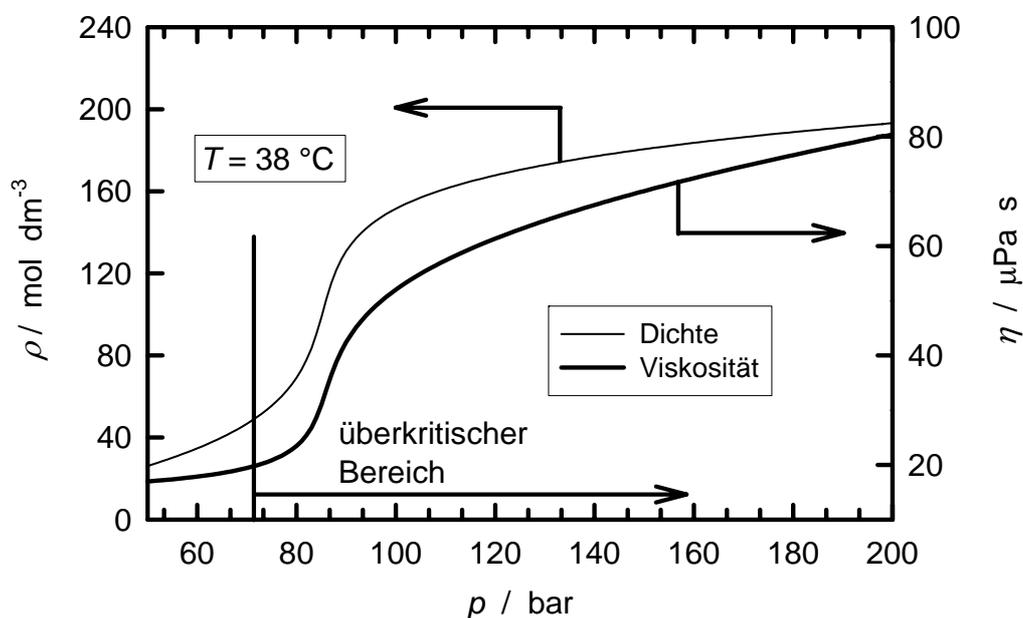


Bild 15: Abhängigkeit der Dichte und der Viskosität vom Druck für Kohlendioxid nach [114].

Bild 16 zeigt, dass die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid in der Nähe des kritischen Punktes stark ansteigen [115, 116]. Überkritische Fluide sind daher für eine effiziente Wärmeabfuhr von einem festen Katalysator bei exotherm verlaufenden Reaktionen besonders geeignet. Wie der Wärmetransport ist auch die Diffusion in überkritischen Fluiden schneller als in Flüssigkeiten, so

dass diffusionslimitierte Reaktionen in überkritischen Fluiden rascher ablaufen können (Tabelle 5) [117, 118]. Durch den Wegfall der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit gibt es bei überkritischer Reaktionsführung keine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransport von Reaktanden über Flüssig-Gas-Phasengrenzen hinweg (Bild 17).

Eine überkritische Reaktionsführung setzt häufig einen erhöhten Druck voraus. Daher ist die Auswirkung des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung [119]. Nach Gleichung 9 ist die Gleichgewichtskonstante  $K$  vom Druck abhängig.  $\Delta V_R$  ist die Änderung des molaren Reaktionsvolumens. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Gleichung 10) ist nach der Theorie des Übergangszustands vom Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  abhängig. Für homogene Reaktionen in der Gas- oder Flüssigphase liegt das Aktivierungsvolumen typischerweise zwischen  $-30$  und  $+30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Im Bereich des kritischen Punkts liegen die Werte für  $\Delta V^\ddagger$  deutlich höher, da die partiellen molaren Volumina der am Übergangszustand beteiligten Spezies hohe negative Werte annehmen können.

Für eine gezielte Reaktionsführung im überkritischen Bereich muss das Phasenverhalten der Reaktionsmischung bei höherem Druck bekannt sein. Wie Untersuchungen zum Phasenverhalten der Reaktionsmischung für die Oxidation von Cyclohexan [120] oder Limonen [121] gezeigt haben, kann sich das Phasengleichgewicht während einer chemischen Reaktion stark verändern. Dies betrifft u.a. auch die Löslichkeit der Reaktanden und Produkte im überkritischen Fluid.

Das Hochdruckphasenverhalten von Mischungen, die polar-protische Verbindungen und Kohlendioxid enthalten, kann nur sehr schwer vorhersagt werden [122, 123]. Über das für diese Arbeit wichtige Phasenverhalten von aliphatischen [124, 125] und aromatischen [126] Alkoholen und Kohlendioxid gibt es jedoch zahlreiche Veröffentlichungen. So wurde z.B. das System Ethanol / Kohlendioxid eingehend untersucht (Bild 18). Wie aus Bild 18 ersichtlich erstreckt sich das Zweiphasengebiet bei höheren Temperaturen über einen weiten Zusammensetzungsbereich. Bei Temperaturen, die für chemische Umsetzungen benötigt werden, sind also höhere Drücke erforderlich, wenn eine einphasige Reaktionsführung angestrebt wird. Das ternäre System n-Butanol / Kohlendioxid / Wasser wurde ebenfalls untersucht [127]. Hierbei wurde festgestellt, dass schon geringe Mengen an Wasser ( $x_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \%$ ) zur Bildung einer zweiten Phase führen.

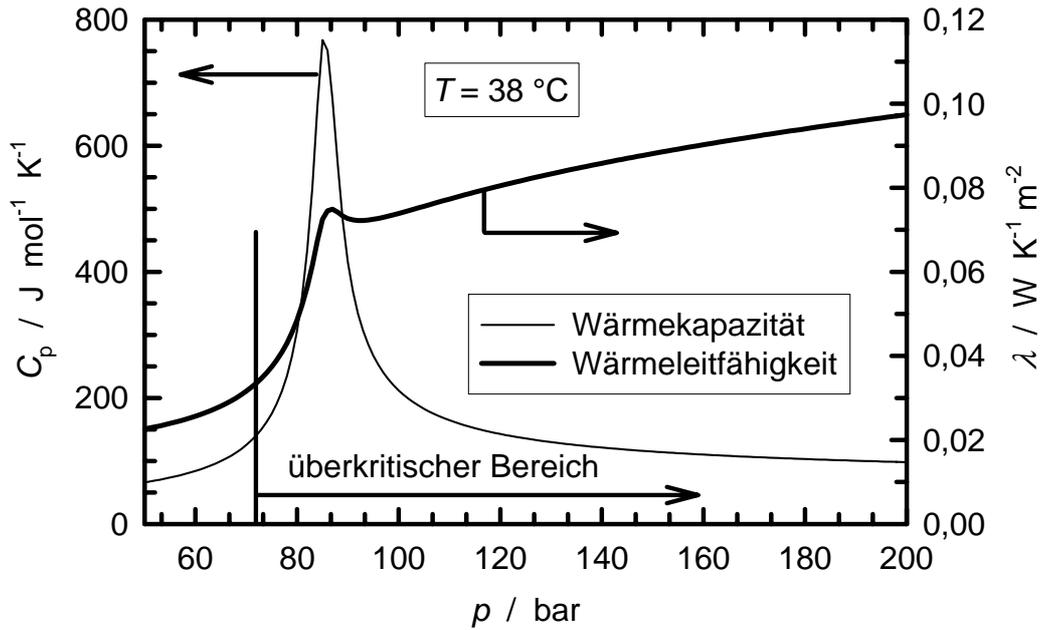


Bild 16 : Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der Wärmekapazität  $C_p$  vom Druck für Kohlendioxid nach [114].

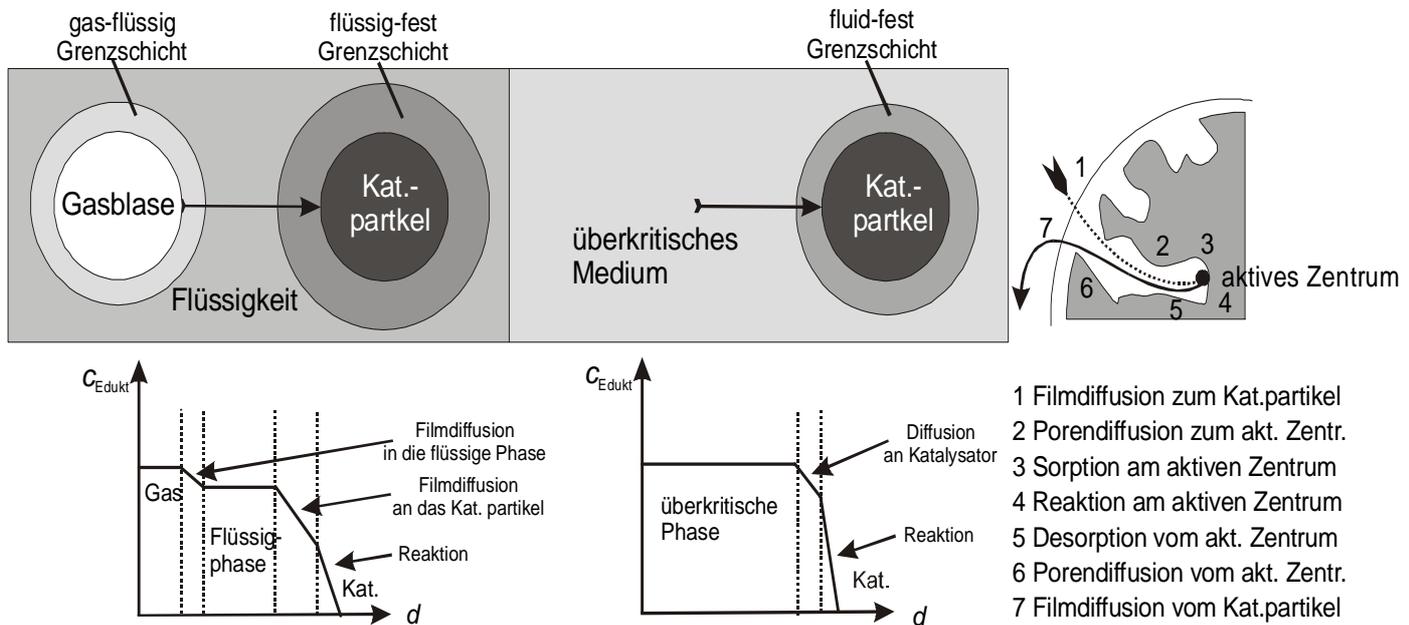


Bild 17: Darstellung des Stofftransports und der Konzentration des Edukts einer heterogenen katalysierten Reaktion in einem dreiphasigen Reaktionssystem im Vergleich zur Reaktionsführung in einem überkritischen Medium [111].

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V_R}{RT} \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (10)$$

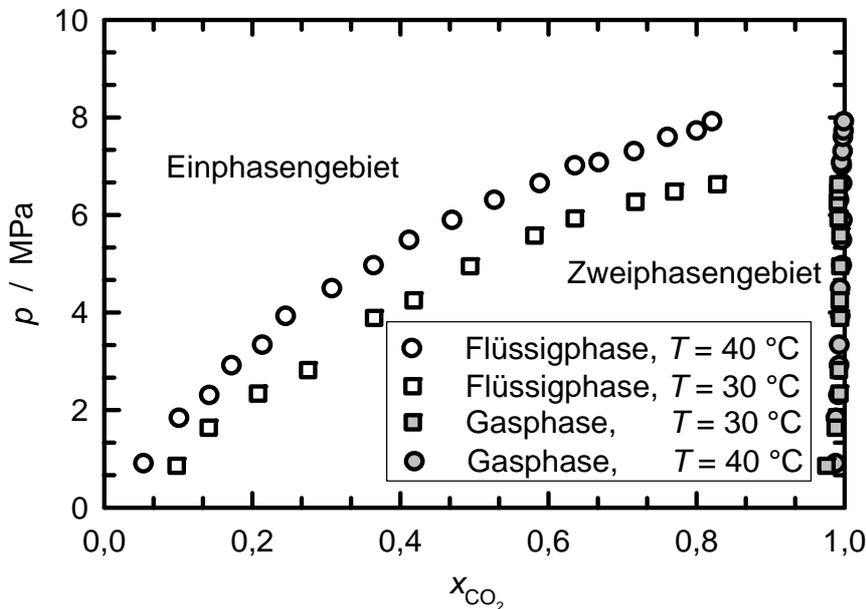


Bild 18: Phasendiagramm des Zweikomponentengemisches Kohlendioxid / Ethanol nach [125].

Organische Lösungsmittel mit einem Stoffmengenanteil an Kohlendioxid von 10 - 80 % ("kohlendioxidexpandierte" Lösungsmittel) werden seit einigen Jahren als Lösungsmittel für katalytische Umsetzungen untersucht [7]. Das gelöste Kohlendioxid ändert die Eigenschaften des organischen Lösungsmittels und ermöglicht so eine Reaktionsführung, welche die Vorteile von organischen Solvenzien und überkritischem Kohlendioxid miteinander vereint. Die Drücke, bei denen sich Kohlendioxid in organischen Lösungsmitteln in den angegebenen Mengen löst, sind allgemein niedriger als jene, die für eine einphasige, überkritische Reaktionsführung erforderlich sind. Weiterhin sind kohlendioxidexpandierte, organische Lösungsmittel als Reaktionsmedien für chemische Umsetzungen interessant, weil

- Gase wie Wasserstoff oder Sauerstoff in expandierten organischen Lösungsmitteln eine höhere Löslichkeit besitzen als in nicht expandierten organischen Lösungsmitteln [128],
- die Löslichkeit von polaren Reaktanden in einem kohlendioxidreichen organischen Lösungsmittel höher ist als in überkritischem Kohlendioxid, aber niedriger als im nicht expandierten Lösungsmittel [8],

- die Diffusionskoeffizienten der organischen Moleküle in kohlendioxidreichen organischen Lösungsmitteln höher sind als in nicht expandierten organischen Lösungsmitteln, aber nicht so hoch wie in überkritischem Kohlendioxid [129],
- spezifische chemische Wechselwirkungen zwischen organischem Lösungsmittel und Reaktand genutzt werden können, um hohe Umsätze und Selektivitäten zu erreichen [7, 8].

Wei et al. [128] berichten über die Selektivoxidation von Cyclohexen mit Sauerstoff in kohlendioxidreichem Acetonitril ( $p = 90$  bar,  $T_R = 80$  °C) an Eisenkomplexen als Katalysatoren. Hierbei wurden Umsätze von 55 % im Vergleich zu 5,5 % in überkritischem Kohlendioxid erzielt ( $p = 345$  bar,  $T_R = 80$  °C). Musie et al. [8] vergleichen die Selektivoxidation von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol zu 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon an Kobaltkomplexen mit molekularem Sauerstoff in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 207$  bar,  $T_R = 70$  °C) und kohlendioxidexpandiertem Methylenchlorid ( $p = 62$  bar,  $T_R = 70$  °C). In überkritischem Kohlendioxid wurde bei einem Umsatz von 80 % eine Selektivität von 70 % erzielt, in expandiertem Methylenchlorid betragen Ausbeute und Selektivität jeweils 98 % [8].

### **4.3.2 Anwendung von überkritischem Kohlendioxid in heterogen katalysierten Selektivoxidationen**

#### **4.3.2.1 Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen**

Die Selektivoxidation von organischen Verbindungen in überkritischem Kohlendioxid und kohlendioxidreichen Phasen mit molekularem Sauerstoff war Gegenstand von zwei Übersichten [8, 130]. Darin wird auf die bereits erwähnten Vorteile einer einphasigen Reaktionsführung hingewiesen (Kap. 4.2.2.1). Neben der Anwendung in der Selektivoxidation finden sich in der neueren Literatur auch Beispiele für die Nutzung von überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel für die Friedels-Crafts-Alkylierung an sauren Zeolithen [131, 132], die Hydrierung von Aldehyden oder Carbonsäuren an Pt/MCM-48 [133], Pd/C [134] oder Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [135, 136], die Hydrierung von Nitrobenzol an Pt/C [137], die Aldolkondensation an MgO [138] sowie die Hydroformylierung von 1-Hexen an Rh/SiO<sub>2</sub> [139].

Die heterogen katalysierte Umsetzung von Cyclohexan oder Cyclohexen mit molekularem Sauerstoff in dichtem Kohlendioxid wird von verschiedenen

Autoren beschrieben. Sahle-Demessie et al. [140] berichten über die Oxidation von Cyclohexen an Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 100 °C, 4,8 bar Sauerstoffpartialdruck und 207 bar Gesamtdruck. Wurde ein löslicher Eisenkomplex als Katalysator verwendet, betrug der Umsatz des Kohlenwasserstoffs ca. 4 %. Als Hauptprodukt wurde 2-Cyclohexen-1-ol mit einer Selektivität von 58 % gebildet. Bei heterogener Katalyse wurden nur 0,17 % an Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 0,43 % an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des Cyclohexens umgesetzt. Die Selektivoxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon war Gegenstand einer Untersuchung, bei der Metalloxide, wie CoO oder MnO<sub>2</sub>, auf porösen Trägermaterialien als Katalysatoren verwendet wurden. Die erzielten Ausbeuten lagen im Bereich von 1 - 5 % (Tabelle 6) [141].

Die heterogen katalysierte Oxidation von Propan zu Acrylsäure an (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit Luft ist wenig selektiv [142, 143]. Bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C, einem Gesamtdruck von 80 bar und Stoffmengenanteilen von 0,01 für Propan bzw. 0,14 für Luft betrug  $X_{\text{Propan}} \approx 80\%$ , bei  $S_{\text{Essigsäure}} = 3\%$  und  $S_{\text{Acrylsäure}} = 0,6\%$ . Das restliche Propan wurde zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt.

Nach den bisher in der Literatur beschriebenen Ergebnissen gilt, dass die Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Kohlendioxid nur in seltenen Fällen zufrieden stellende Selektivitäten bei hohen Umsätzen liefert. Hier bedarf es noch weiterer Untersuchungen, um geeignete Katalysatoren zu finden.

Tabelle 6: Umsatz und Selektivitäten bei der heterogen katalysierten Oxidation von Cyclohexan in überkritischem Kohlendioxid bei 230 °C,  $p_{\text{ges}} = 165$  bar,  $x_{\text{Cyclohexan}} = 0,01$ ,  $x_{\text{Luft}} = 0,05$ ,  $t = 240$  min nach [141].

Katalysator	$X_{\text{Cyclohexan}} / \%$	$S_{\text{Cyclohexanol}} / \%$	$S_{\text{Cyclohexanon}} / \%$
5,0MnO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	38,1	4,4	7,4
5,0CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	24,6	6,0	12,1
5,0FeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	11,5	11,1	22,2
5,0CoO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	10,9	13,3
CoO <sub>x</sub> /Mordenit <sup>a)</sup>	31,8	3,5	9,4
CoO <sub>x</sub> /AlPO <sub>4</sub> -34	17,9	6,1	11,7
CoO <sub>x</sub> /[Al]-MCM-41	10,6	-	4,2

a)  $t = 360$  min

### 4.3.2.2 Selektivoxidation von Alkoholen an Edelmetallträgerkatalysatoren

Überkritisches Kohlendioxid wird als Lösungsmittel für die Selektivoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff erst seit wenigen Jahren untersucht. In den ersten Arbeiten wurden aliphatische Alkohole bei Temperaturen von 80 - 140 °C und Drücken von 60 – 140 bar umgesetzt [144, 145]. Als Katalysatoren wurden Platin oder Palladium auf Aktivkohle oder Alumina verwendet, die in einem Festbett von der Reaktionsmischung durchströmt wurden. Wie aus Bild 19 hervorgeht, steigt der Umsatz von 1-Octanol bei der Oxidation an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der Temperatur, während die Selektivität für 1-Octanal wegen der Bildung von 1-Octansäure sinkt.

Bei der Umsetzung von 2-Octanol nimmt die Ausbeute von 2-Octanon mit steigendem Gesamtdruck zu (Bild 20). Dies wird auf eine Zunahme der Löslichkeit des Alkohols mit zunehmender Dichte des Kohlendioxids zurückgeführt. Ebenso ist in Bild 20 der Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Reaktionsmischung aufgetragen. Wie auch in der Flüssigphasenoxidation führt eine zu hohe Sauerstoffkonzentration zu einer Abnahme der Ausbeute. Dies kann wiederum auf eine Überoxidation des Katalysators zurückgeführt werden. Gläser et al. [146] fanden bei der Umsetzung von 1- und 2-Propanol an 5,0Pt/C

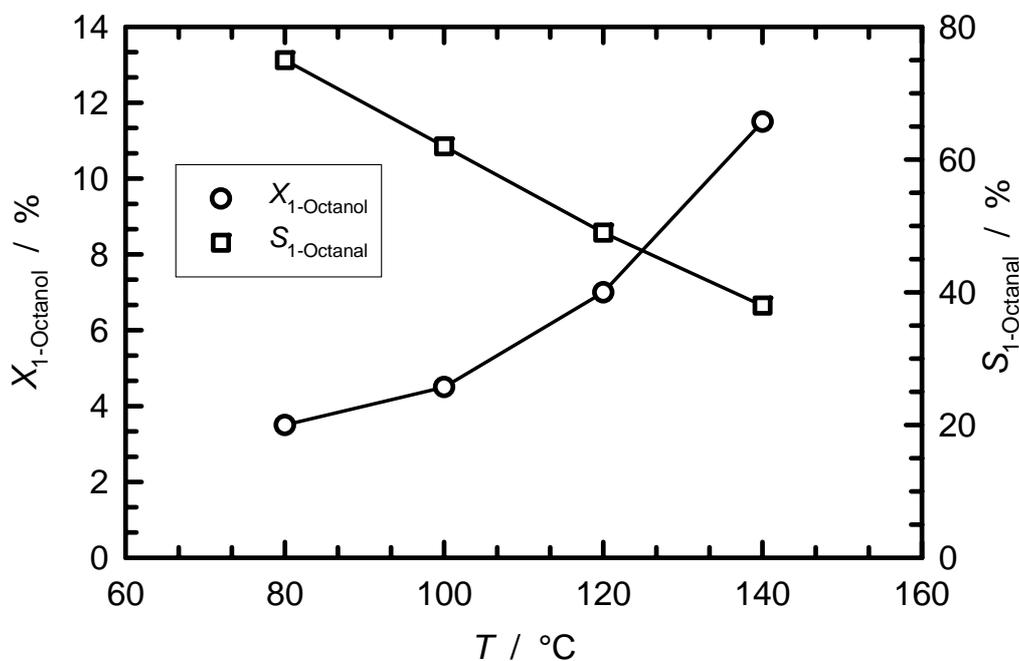


Bild 19: Umsetzung von 1-Octanol als Funktion der Temperatur in der Oxidation von 1-Octanol mit Sauerstoff an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $p_{\text{ges}} = 110 \text{ bar}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 0,06$ ,  $x_{1\text{-Octanol}} = 0,03$ ,  $m_{\text{Kat}} = 5 \text{ g}$ ,  $W / F = 1,02 \text{ g h mol}^{-1}$ ) nach [145].

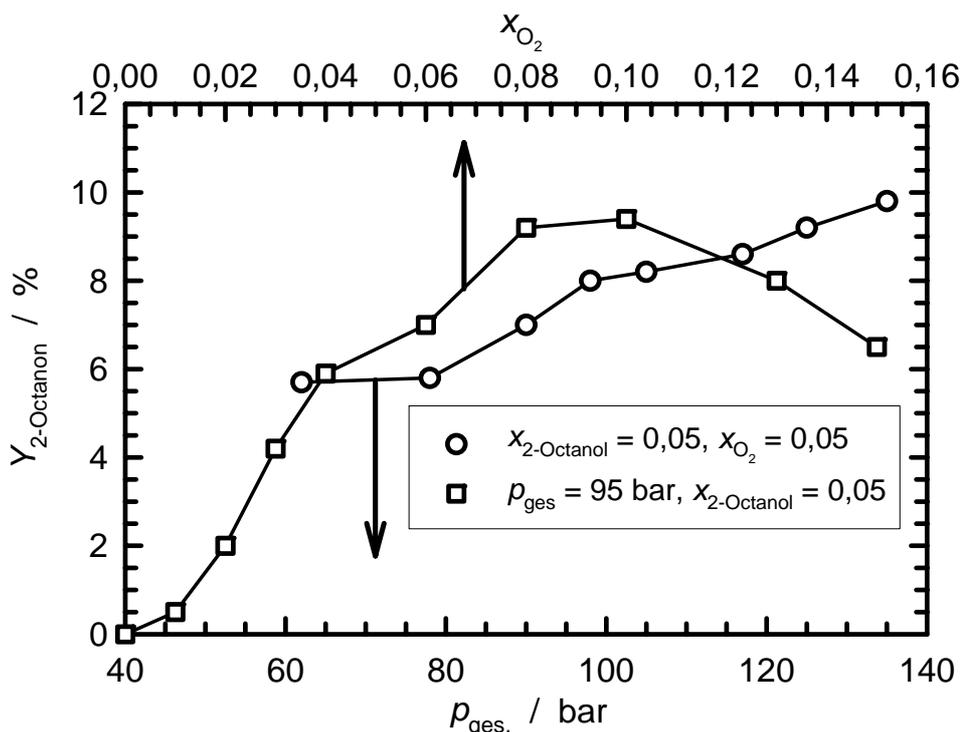


Bild 20: Ausbeute an 2-Octanon als Funktion des Sauerstoffanteils und des Gesamtdrucks in der Oxidation von 2-Octanol mit Sauerstoff an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m_{\text{Kat}} = 5 \text{ g}$ ,  $W / F = 1,02 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{R}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nach [145].

einen ähnlichen Zusammenhang zwischen der Sauerstoffkonzentration und der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 7). Die Reaktionsordnung bezüglich 2-Propanol wurde zu 0,75 bestimmt. Die Desaktivierung des Katalysators ist in überkritischem Kohlendioxid weniger stark als in Wasser.

Jenzer et al. [147] berichten, dass bei der Umsetzung von Benzylalkohol mit Sauerstoff zu Benzaldehyd an 0,5Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Umsätzen von 8 - 10 % Selektivitäten von über 95 % erzielt wurden. Die katalytischen Experimente wurden in einem Rohrreaktor durchgeführt, wobei der Gesamtdruck 95 bar, die Reaktionstemperatur 60 - 80 °C und die modifizierte Verweilzeit 1 g h mol<sup>-1</sup> betragen. Im Bereich von  $x_{\text{O}_2} = 0,0 - 8,0 \%$  und bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C wurde ermittelt, dass der Umsatz an Benzylalkohol bei  $x_{\text{O}_2} = 0,02$  auf 5 % ansteigt. Bei einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffanteils blieb der Umsatz konstant. Steele et al. [148] berichten über die Oxidation von Benzylalkohol und 9-Anthrylmethanol bei 65 °C und einem Druck von 150 bar an 5,0Pd/C. Hierbei wurde 9-Anthrylmethanol vollständig zum Aldehyd umgesetzt.

Tabelle 7: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von 2-Propanol zu Aceton an 5,0Pt/C ( $p_{\text{CO}_2} = 130 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,25 \text{ g}$ ,  $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $T_{\text{R}} = 40 \text{ °C}$ ) nach [146].

$p / \text{bar}$	$\rho / \text{mol dm}^{-3}$	$x_{\text{O}_2} / \%$	$r_0 / 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}$
137	16,2	0,6	4,32
140	16,3	1,1	6,58
150	16,6	2,8	8,10
155	16,7	3,6	6,55
165	17,0	5,1	6,13

Die Arbeitsgruppe von Baiker befasste sich mit der Charakterisierung der aktiven Zentren von edelmetallhaltigen Katalysatoren bei der Alkoholorxidation in überkritischem Kohlendioxid durch In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor [3, 149, 150]. Hierbei wurde gefunden, dass die Oberfläche des Edelmetallkatalysators zumindest zum Teil mit Sauerstoff belegt ist. Bei einem Stoffmengenanteil über  $x_{\text{O}_2} = 0,08$  im Reaktionsgemisch kommt es jedoch zu einer Überoxidation des Katalysators. Ein einphasiges Reaktionsgemisch steigert den Umsatz bei der Selektivoxidation von Benzylalkohol um 20 % auf  $X_{\text{Bz-ol}} = 95 \%$  [3]. Hierbei wurde mit  $1585 \text{ h}^{-1}$  die höchste bisher in der Selektivoxidation von Benzylalkohol an festen Katalysatoren erzielte *TOF* erreicht (vgl. Tabelle 3).

In der Selektivoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff in überkritischem Kohlendioxid an Edelmetallträgerkatalysatoren wurden insgesamt sehr hohe Selektivitäten für die Zielprodukte erreicht. Die Alkoholumsätze liegen je nach Katalysator und Reaktionsführung im Bereich von 10 - 100 %. Die Desaktivierung der Katalysatoren ist gegenüber konventionellen Lösungsmitteln, z.B. Wasser, deutlich verringert. Dies macht den Einsatz von kohlendioxidreichen Phasen bei der Selektivoxidation von Alkoholen zu einem viel versprechenden Forschungsgebiet.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Präparation und Charakterisierung der Edelmetallträgerkatalysatoren

#### 5.1.1 Übersicht über die hergestellten Katalysatoren

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren zeigt Tabelle 8. Die Reduktionstemperatur der Katalysatoren betrug 280 °C, wenn nicht anders angegeben. Als Platinvorläufer wurden  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (Chempur, 99,5 Ma.-%) und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Chempur, 99,5 Ma.-%) verwendet. Kieselgel 62 (Sigma Aldrich) diene als makroporöses Trägermaterial. Außerdem wurde ein Katalysator 5,0Pt/C (60 Ma.-% Wasser,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $S_{\text{BET}} = 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) von der Firma Chempur bezogen. Dieser Katalysator wurde ohne weitere Vorbehandlung in den katalytischen Experimenten verwendet.

#### 5.1.2 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren

##### *Röntgenpulverdiffraktometrie*

Die Diffraktogramme wurden unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung an einem Siemens D5000-Diffraktometer (30 mA, 40 kV) aufgenommen. Zur Berechnung der Platinpartikeldurchmesser wurden die Halbwertsbreite und der Beugungswinkel am Intensitätsmaximum des Pt (111)-Reflexes in die Scherrer-Gleichung eingesetzt. Hierzu wurde die Schrittweite der diffraktometrischen Messung auf  $0,02^\circ$  reduziert und die Messzeit pro Messwinkel auf 20 s erhöht. Zur genauen Bestimmung der Halbwertsbreite und des Beugungswinkels am Intensitätsmaximum wurde der Pt (111)-Reflex mit einer Gaußfunktion (Gleichung 11) angepasst. Die Berechnung der Halbwertsbreite  $\beta$  erfolgte nach Gleichung 12.

$$y = y_0 + ae^{-\frac{(x-x_0)^2}{2b^2}} \quad (11)$$

$$\beta = 2\sqrt{2\ln 2}b \quad (12)$$

Tabelle 8: Übersicht über die hergestellten Katalysatoren.

Katalysator	Aufbringen von Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>ox</sub> / °C	Katalysator	Aufbringen von Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>ox</sub> / °C
1,0Pt/SiO <sub>2</sub>	EA	130	1,3Pt/MCM-41	KI	450
1,0Pt/SiO <sub>2</sub>	EA	250	2,0Pt/MCM-41 <sup>d)</sup>	Co-Fällung	500
1,0Pt/SiO <sub>2</sub>	EA	450	3,4Pt/MCM-41	KI	250
1,0Pt/SiO <sub>2</sub>	EA	580	4,0Pt/MCM-41 <sup>d)</sup>	Co-Fällung	500
1,0Pt/SiO <sub>2</sub>	KI	130	1,0Pt/MCM-48	KI	130
1,0Pt/SiO <sub>2</sub>	KI	250	1,0Pt/MCM-48	KI	250
1,0Pt/SiO <sub>2</sub>	KI	450	1,0Pt/MCM-48	KI	450
2,0Pt/SiO <sub>2</sub>	KI	130	1,0Pt/Beta	KI	130
2,0Pt/SiO <sub>2</sub>	KI	250	1,0Pt/Beta	KI	250
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	KI	450	1,0Pt/Beta	KI	450
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	KI	-	1,0Pt/Silicalit-1	KI	130
3,4Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	KI	350	1,0Pt/Silicalit-1	KI	250
1,3Pt/MCM-41	KI	130	1,0Pt/Silicalit-1	KI	450
1,3Pt/MCM-41	KI	250	1,5Pt/Silicalit-1 <sup>b)</sup>	KI	350

a) T<sub>red</sub> = 300 °C, b) KI mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, c) T<sub>red</sub> = 500 °C, d) T<sub>red</sub> = 400 °C.

### *Rasterelektronenmikroskopie*

Die Größe und Morphologie von Zeolithkristallen wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) an einem CAM SCAN 44 ermittelt.

### *Chemische Analyse*

Zur Bestimmung des Plattingehalts der Katalysatoren wurden 100 mg des Katalysators in einem Gemisch aus 50 Vol.-% Flusssäure (Fluka, 40 Ma.-% in Wasser) und 50 Vol.-% Salzsäure (Fluka, 37 Ma.-% in Wasser) bei Raumtemperatur gelöst. Der Plattingehalt der Lösung wurde mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES, Perkin Elmer, Plasma 400) bestimmt.

### *Thermogravimetrie*

Der Wassergehalt der Proben wurde durch thermogravimetrische Analyse an einem Gerät des Typs TG-DTA 92 (Firma Setaram) bestimmt. Die Messungen wurden in Luft bei einer Aufheizrate von 20 °C min<sup>-1</sup> und mit einer

Probenmenge von ca. 10 mg durchgeführt. Bei allen Messungen wurde bis zu einer Temperatur von 600 °C aufgeheizt.

#### *Physisorption von Stickstoff*

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen wurden bei – 196 °C an einem Gerät der Firma Micromeritics, Typ ASAP 2010, Programmpaket ASAP 2010 Physisorp 4.0, aufgenommen. Die Proben wurden zuvor bei einer Temperatur von 350 °C und einem Druck von < 1 Pa für 12 h evakuiert.

#### *Chemisorption von Wasserstoff*

Die Wasserstoffchemisorptionsisothermen wurden bei  $T = 30$  °C an einem Gerät der Firma Micromeritics, Typ ASAP 2010C, Programmpaket ASAP 2010C Chemisorp 3.0, aufgenommen. Die Proben wurden zuvor bei einer Temperatur von 350 °C und einem Druck von < 1 Pa für 2 h evakuiert. Es wurden zwei Wasserstoffisothermen aufgenommen. Die aufgenommene Wasserstoffmenge bei der ersten Isotherme entsprach der Stoffmengensumme aus physisorbiertem und chemisorbiertem Wasserstoff. Nach einer Evakuierung bei Raumtemperatur wurde eine zweite Isotherme aufgenommen. Die aufgenommene Wasserstoffmenge dieser Isotherme entsprach der Menge an physisorbiertem Wasserstoff. Die Differenz der beiden Wasserstoffisothermen ergibt die Wasserstoffchemisorptionsisotherme. Zur Überprüfung der Methode wurde die spezifische Platinoberfläche eines Referenzkatalysators (2,0Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zur Verfügung gestellt von Dipl.-Chem. E. Bus, ETH Zürich) bestimmt. Der gemessene Wert von 207 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit dem für die Probe angegebenen Wert von 201 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> überein.

#### *Temperaturprogrammierte Reduktion*

Untersuchungen mittels temperaturprogrammierter Reduktion wurden in einem Katalysatorcharakterisierungsgerät vom Typ AMI-1 (Firma Altamira) durchgeführt. Als Messgas wurde ein Wasserstoff / Argon-Gemisch (10 Vol.-% H<sub>2</sub>) mit einem Volumenstrom von 15 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> verwendet. Mit einer Aufheizrate von 3 °C min<sup>-1</sup> wurde die Temperatur bis auf 500 °C erhöht. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von 100 °C in einem Argongasstrom von 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> vorbehandelt. Die Probenmasse betrug je nach Platinbeladung der Probe zwischen 0,2 und 0,6 g.

### **5.1.3        Synthese der porösen Trägermaterialien**

#### **5.1.3.1      Mikroporöse Trägermaterialien**

##### *Synthese von Silicalit-1 (MFI) [151]*

In einem Becherglas werden 4,3 g Tetrapropylammoniumbromid (Fluka, 98 Ma.-%) und 7,4 g Ammoniumfluorid (Fluka, 99 Ma.-%) in 72,0 g demineralisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 12,0 g Cab-osil M5 (Riedel-de Haën). Diese Mischung wird 10 min lang homogenisiert. Das erhaltene Gel wird in einen Edelstahlautoklaven mit einem Volumen von 300 cm<sup>3</sup> überführt. Die Kristallisation erfolgt bei 200 °C unter statischen Bedingungen innerhalb von 2 Tagen. Das feste Produkt wird abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 550 °C 12 h lang in Luft calciniert. Bild 21 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von calciniertem Silicalit-1.

##### *Synthese von aluminiumfreiem Zeolith Beta (\*BEA) [152]*

38,2 g einer Tetraethylammoniumhydroxidlösung (Fluka, 40 Ma.-% in Wasser), 11,7 g demineralisiertes Wasser, 40,0 g Tetraethylorthosilikat (Fluka) und 5,2 g Flusssäure (Merck, 40 Ma.-% in Wasser) werden in einem Polypropylenbecher unter Rühren vereint. Das entstehende Ethanol wird durch vorsichtiges Erwärmen auf 40 °C entfernt. Nach 45 min wird das erhaltene Gel in einen Edelstahlautoklaven ( $V = 300 \text{ cm}^3$ ) mit Polytetrafluoretheneinsatz gegeben. Die Kristallisation erfolgt unter Rühren bei 160 °C innerhalb von 4 Tagen. Das abfiltrierte Produkt wird mit demineralisiertem Wasser gewaschen und das organische Templat durch Calcinierung bei 450 °C innerhalb von 24 h in Luft entfernt. Bild 21 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des calcinierten Zeoliths Beta.

#### **5.1.3.2      Mesoporöse Trägermaterialien**

##### *Synthese von MCM-41 ( $d_p = 2,3 \text{ nm}$ ) [153]*

32,0 g Tetradecyltrimethylammoniumbromid (Acros Chemicals, 95 Ma.-%) werden in 105,0 g demineralisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 37,4 g Natronwasserglas (Merck, 25,5 - 28,5 Ma.-% SiO<sub>2</sub>, 7,5 - 8,5 Ma.-% Na<sub>2</sub>O) gegeben. Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von 2,0 g Schwefelsäure (Merck, 98 Ma.-% in Wasser) in 20,0 g demineralisiertem Wasser zugetropft. Das erhaltene Gel wird in einen Edelstahlautoklaven mit

einem Volumen von  $300 \text{ cm}^3$  überführt und unter statischen Bedingungen bei  $140 \text{ °C}$  für 15 h hydrothermal behandelt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ethanol extrahiert und bei  $120 \text{ °C}$  in Luft getrocknet. Danach wird das getrocknete Produkt bei  $550 \text{ °C}$  für 40 h zuerst in Stickstoff dann 10 h in Luft calciniert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des calcinierten Materials MCM-41 ist in Bild 22 dargestellt.

*Synthese von MCM-48 ( $d_p = 2,4 \text{ nm}$ ) [154, 155]*

1,0 g Natriumhydroxid und 2,4 g Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Fluka, 95 Ma.-%) werden in 54,0 g demineralisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,9 g Ethanol (Fluka, 96 Ma.-%) und 3,0 g Cab-osil M5 (Riedel-de Haën) hinzugefügt. Nach 2 h Rühren wird das erhaltene Gel in einen Edelstahlautoklaven ( $V = 300 \text{ cm}^3$ ) mit Polytetrafluoretheneinsatz überführt. Das Gel wird 6 h bei  $150 \text{ °C}$  unter statischen Bedingungen hydrothermal behandelt. Das Produkt wird, wie für MCM-41 beschrieben, aufgearbeitet und calciniert.

*Synthese von platinhaltigem MCM-41 ( $d_p = 2,4 \text{ nm}$ ) durch Co-Fällung [156]*

In 12,4 g einer wässrigen Hexadecyltrimethylammoniumchloridlösung (Sigma Aldrich, 25 Ma.-%) werden 0,25 g  $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 1 h Rühren werden zu dieser Lösung rasch 1,5 g Cab-osil M5 (Riedel-de Haën) gegeben und anschließend eine Lösung von 2,2 g Natronwasserglas (Merck, 25,5 - 28,5 Ma.-%  $\text{SiO}_2$ , 7,5 - 8,5 Ma.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) in 12,3 g demineralisiertem Wasser zugetropft. Das resultierende Gel wird für 1 h gerührt und in einem Polypropylenbehälter ( $V = 100 \text{ cm}^3$ ) 3 Tage lang bei  $90 \text{ °C}$  behandelt. Die Aufarbeitung und Calcinierung erfolgen wie oben für MCM-41 angegeben. Nach der chemischen Analyse werden 40 % des eingesetzten Platins in dem erhaltenen Feststoff wieder gefunden.

Tabelle 9 zeigt die aus den Stickstoffadsorptionsisothermen ermittelten Werte für die spezifischen Oberflächen  $S_{\text{BET}}$ , die Porendurchmesser  $d_p$  und die spezifischen Porenvolumina  $V_p$  der porösen Trägermaterialien sowie ausgewählter Katalysatoren.

Die spezifische Oberfläche der Materialien wurde nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller bestimmt [157]. Das spezifische Porenvolumen

und die Porendurchmesser der geordneten mesoporösen Materialien wurden nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda aus den Daten der Stickstoffadsorptionsisothermen berechnet [158]. Nach der Methode von Lippens und de Boer [159] bzw. von Hovarth und Kawazoe [160] wurden die spezifischen Porenvolumina und die Porendurchmesser der mikroporösen Materialien bestimmt. Die deutlich geringere spezifische Oberfläche des Katalysators 1,3Pt/MCM-41 im Vergleich zu dem calcinierten Trägermaterial kann auf die mechanische Belastung bei der Pelletisierung des Katalysators zurückgeführt werden [153].

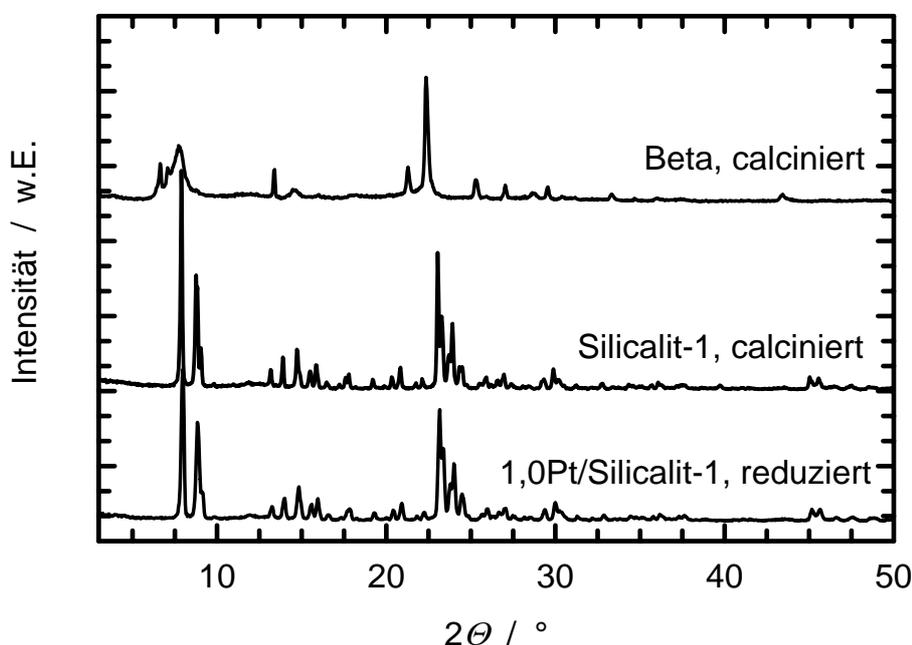


Bild 21: Röntgenpulverdiffraktogramme von aluminiumfreiem Zeolith Beta und Silicalit-1 nach Calcinierung und von 1,0Pt/Silicalit-1 nach Reduktion.

Tabelle 9: Spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumen  $V_p$  der porösen Trägermaterialien und ausgewählter Platinkatalysatoren bestimmt durch Stickstoffadsorption.

	Kieselgel 62	MCM-41	1,3Pt/MCM-41	Silicalit-1	1,0Pt/Silicalit-1
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	288,2	1409,8	1187,1	373,4	356,9
$d_p / \text{nm}$	12,8	2,4	2,3	0,5	0,6
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	1,3	1,1	0,9	0,2	0,2

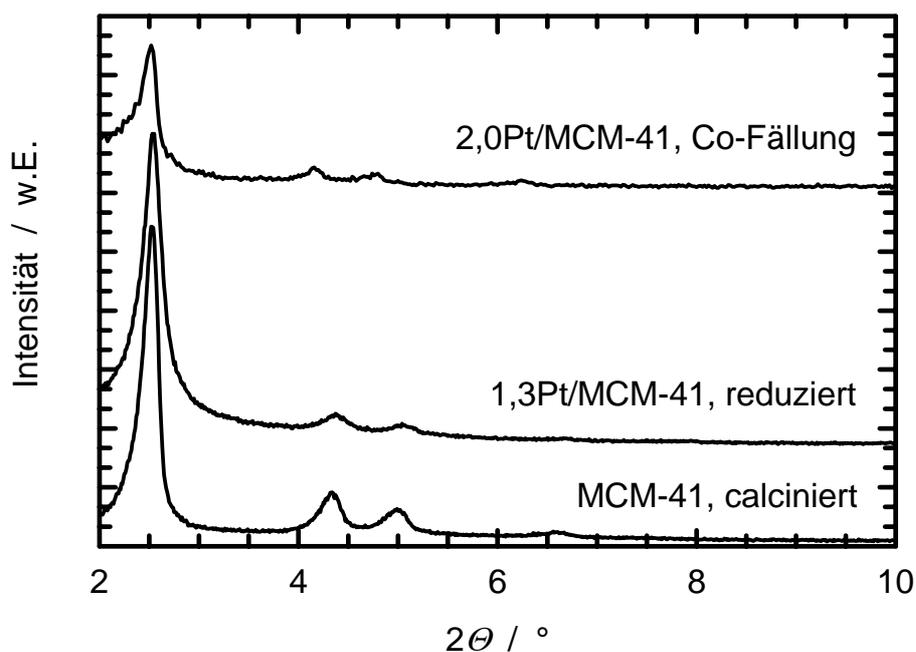


Bild 22: Röntgenpulverdiffraktogramme der Katalysatoren 2,0Pt/MCM-41, hergestellt durch Co-Fällung und 1,3Pt/MCM-41 nach Reduktion. Zum Vergleich ist auch das Röntgenpulverdiffraktogramm des Trägermaterials MCM-41 mit aufgenommen.

#### 5.1.4 Herstellung der Platinträgerkatalysatoren

##### *Elektrostatistische Adsorption*

1 g des makroporösen Kieselgels 62 (Sigma Aldrich, Tabelle 9) wird in 10 g demineralisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wird mit einer wässrigen 1 M Ammoniaklösung versetzt bis der  $pH$  10 beträgt. Diese Suspension wird für 2 h gerührt und dabei der  $pH$  durch weitere Zugabe von wässriger 1 M Ammoniaklösung konstant gehalten. Zu dieser Mischung wird eine wässrige 0,1 M  $Pt(NH_3)_4Cl_2$ -Lösung getropft, bis die zur Beladung des Trägermaterials nötige Platinmenge zugegeben ist. Diese Mischung wird eine weitere Stunde gerührt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 80 °C an Luft getrocknet. Dieses Verfahren ist für die Herstellung platinhaltiger MCM-41- und MCM-48-Materialien ungeeignet, da eine Schädigung der mesoporösen Struktur auftritt. Das Aufbringen von  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  auf Silicalit-1 und aluminiumfreien Zeolith Beta ist nach diesem Verfahren aufgrund der geringen Konzentration an freien Silanolgruppen der kristallinen Molekularsieve ebenfalls nicht möglich.

### *Kapillarimprägnierung*

1 - 2 g Trägermaterial werden in einem Abdampfschälchen vorgelegt. Die zur Kapillarimprägnierung nötige Masse an  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  wird in einem zuvor bestimmten Volumen demineralisierten Wassers gelöst und unter stetigem Rühren mit einem Spatel dem Trägermaterial zugetropft. Die Aufnahmekapazität des jeweiligen porösen Trägermaterials für Wasser wird vor jeder Kapillarimprägnierung neu bestimmt. Dies erfolgt, indem zu einer abgewogenen Menge an Trägermaterial Wasser zugetropft wird, bis die Poren vollständig gefüllt sind. Der so erhaltene Katalysatorvorläufer wird anschließend bei 80 °C an Luft getrocknet.

### *Oxidation / Reduktion der Katalysatorvorläufer*

Die Katalysatorvorläufer werden bei einem Druck von 200 MPa (20 MPa für die mesoporösen Trägermaterialien) zu Tabletten gepresst, zermahlen und die Partikelfraktion mit  $d = 1,1 - 1,6$  mm ausgesiebt. Für die Oxidation werden ca. 0,5 g des pelletisierten Materials im Luftstrom ( $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) mit einer Aufheizrate von  $1 \text{ °C min}^{-1}$  auf Temperaturen im Bereich von 130 - 580 °C erhitzt. Die Temperatur wird 3 h lang gehalten. Für die anschließende Reduktion werden 0,5 g des pelletisierten Materials im Wasserstoffstrom ( $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ °C min}^{-1}$  auf Temperaturen im Bereich von 280 - 500 °C erhitzt. Die Temperatur wird 2 h lang gehalten.

## **5.2 Experimentelle Bestimmung und Berechnung von Hochdruckphasengleichgewichten**

### **5.2.1 Durchführung der Messungen**

Die experimentellen Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten von kohlendioxidreichen Gemischen bei höheren Drücken wurden während eines Forschungsaufenthalts in der Arbeitsgruppe von Prof. C.A. Eckert am Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA, durchgeführt. Die Phasengleichgewichte von kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln wurden bei einer Temperatur von 50 °C in einer thermostatisierten Hochdrucksichtzelle untersucht. Der Messaufbau und die Durchführung der Messungen sind in [161] beschrieben. In Experimenten zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in den kohlendioxidexpandierten Flüssigkeiten wurde aus sicherheitstechnischen Gründen Argon als Ersatz für Sauerstoff verwendet.

Die Bestimmung des Phasenverhaltens eines Gemisches aus 2-Propanol, Argon und Kohlendioxid ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{Argon}} = 0,016 \text{ mol}$ ) bei  $100 \text{ °C}$  wurde in einer thermostatisierten Hochdrucksichtzelle mit variablem Volumen vorgenommen. Eine solche Gemischzusammensetzung entspricht der bei den katalytischen Experimenten vorliegenden. Der Messaufbau und die Durchführung der Messungen sind in [162] beschrieben.

### 5.2.2 Berechnung der Phasengleichgewichte

Die Anteile von Kohlendioxid und Argon in expandierten Flüssigkeiten, bzw. das Phasenverhalten des Gemisches aus 2-Propanol, Argon und Kohlendioxid wurden nach literaturbekannten Methoden berechnet [161, 163]. Um das komplexe Phasenverhalten der untersuchten Mischungen mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben, wurde eine kubische Zustandsgleichung benutzt. Hierzu wurde die Patel-Teja-Gleichung (Gleichung 13) ausgewählt, da diese Gleichung gute Ergebnisse bei der Berechnung von Dichten und Zusammensetzungen von Mischungen polarer organischer Flüssigkeiten und Kohlendioxid liefert [9]. Um den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten Rechnung zu tragen, muss eine Mischungsregel angewendet werden. Bei Mehrkomponentenmischungen hat sich die von Mathias et al. [10] vorgeschlagene Mischungsregel bewährt (Gleichungen 14 und 15). In Gleichung 13 ist  $a_T$  ein temperaturabhängiger Parameter,  $b$  und  $c$  sind Stoffkonstanten, die sich aus den Stoffkonstanten der reinen Komponenten  $i$  im Verhältnis ihrer Stoffmengenanteile additiv zusammensetzen.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_T}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (13)$$

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (14)$$

$$c = \sum_i c_i x_i \quad (15)$$

In den Bildern 23 und 24 ist die relative Volumenzunahme der Flüssigphase der binären Mischungen Kohlendioxid / Toluol, Kohlendioxid / 2-Pentanol und Kohlendioxid / Benzylalkohol als Funktion des Kohlendioxid drucks gezeigt. Bei Kohlendioxid drücken  $> 70 \text{ bar}$  nimmt das Volumen der Flüssigphase des Gemisches aus Kohlendioxid und Toluol mit dem Druck stark zu. Das System nähert sich dem

einphasigen Bereich. Wie Bild 24 zeigt, ist Kohlendioxid in 2-Pentanol besser löslich als in Benzylalkohol. Daher ist die Volumenzunahme im Gemisch aus Kohlendioxid und 2-Pentanol bei gleichem Kohlendioxiddruck größer als für ein Gemisch aus Kohlendioxid und Benzylalkohol.

Bild 25 zeigt den Stoffmengenanteil von Argon in der Flüssigphase in Abhängigkeit vom Argonpartialdruck in der Gasphase. Dabei wird der Kohlendioxiddruck in der Gasphase konstant gehalten. Zum Vergleich ist der Sauerstoffanteil in flüssigem Toluol in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks in der Gasphase dargestellt [164]. Bei Expansion des Toluols mit Kohlendioxid ist der Stoffmengenanteil von Argon bei gleichem Gasdruck fast doppelt so hoch wie der Sauerstoffanteil bei dem nicht expandierten Toluol. Der Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenanteil an Argon in der Flüssigphase und dem Argondruck in der Gasphase ist bei Toluol und 2-Pentanol fast identisch.

Die Abnahme des Flüssigphasenvolumens eines Gemisches aus Kohlendioxid, Argon und 2-Propanol mit steigendem Gesamtdruck ist in Bild 26 aufgetragen. Die Zusammensetzung des Gemisches ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{Argon}} = 0,016 \text{ mol}$ ) wurde hier so gewählt, dass sie einer typischen Reaktionsmischung für die katalytische 2-Propanoloxidation bei 140 bar Gesamtdruck und 100 °C entspricht.

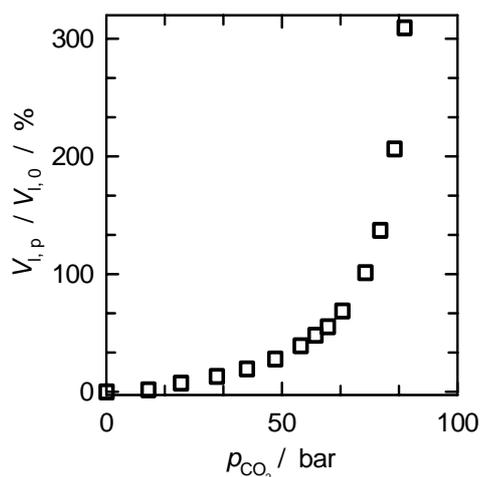


Bild 23: Relative Volumenzunahme eines  $\text{CO}_2$  / Toluol - Gemisches mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Druck bei 50 °C.

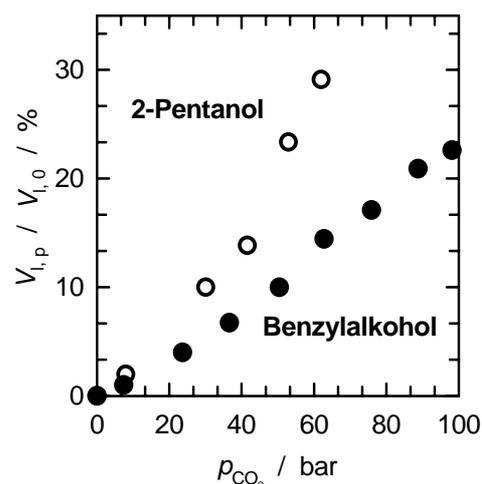


Bild 24: Relative Volumenzunahme eines  $\text{CO}_2$  / Benzylalkohol- und eines  $\text{CO}_2$  / 2-Pentanol-Gemisches mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Druck bei 50 °C.

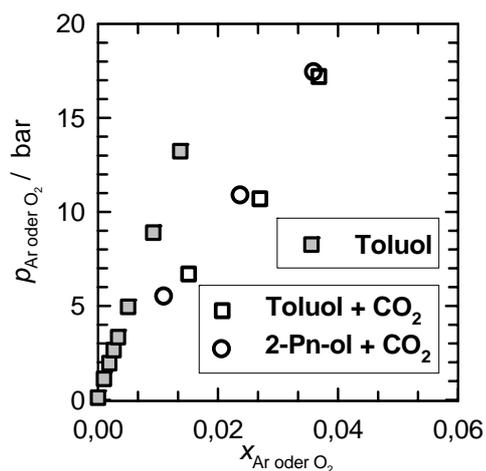


Bild 25: Stoffmengenanteil von Ar und O<sub>2</sub> in der Flüssigphase mit steigendem Ar- / O<sub>2</sub>-Druck in einem CO<sub>2</sub> / Toluol / Ar-, einem CO<sub>2</sub> / 2-Pentanol / Ar- und einem O<sub>2</sub> / Toluol-Gemisch bei 50 °C und einem CO<sub>2</sub>-Druck von 60 bar. O<sub>2</sub> / Toluol-Daten nach [164].

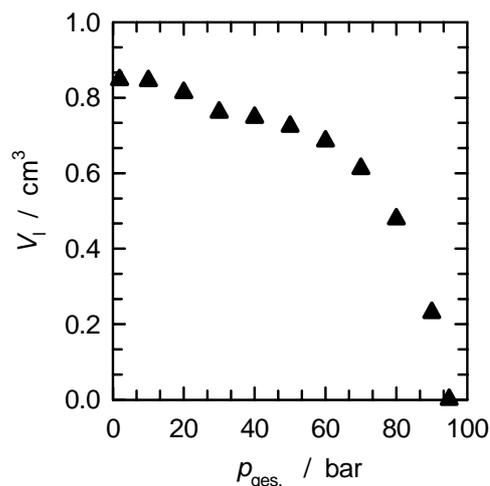


Bild 26: Volumen der Flüssigphase eines CO<sub>2</sub> / 2-Propanol / Ar-Gemisches ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013$  mol,  $n_{\text{Ar}} = 0,016$  mol) bei 100 °C.

### 5.3 Durchführung der katalytischen Experimente

Alle verwendeten Chemikalien wurden von Acros Chemicals bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Gase wurden von der Fa. Westfalen AG bezogen. Bis auf Kohlendioxid (> 99,95 Ma.-%), besaßen sie eine Reinheit von > 99,99 Ma.-%.

#### 5.3.1 Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser

Die Selektivoxidation von 2-Propanol wurde in der in Bild 27 dargestellten Apparatur durchgeführt. In einem Dreihalsrundkolben ( $V = 100$  cm<sup>3</sup>) mit Rückflusskühler und angeschlossenem Seifenblasenströmungsmesser wurde der Katalysator in 20 cm<sup>3</sup> demineralisiertem Wasser vorgelegt und mit Wasserstoff ( $\dot{V}_{\text{H}_2} = 30$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) bei Raumtemperatur unter Rühren für 30 min reduziert. Anschließend wurden der Alkohol und 1,4-Dioxan (interner Standard) in wässriger Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Wasserbad auf die gewünschte Temperatur ( $T_R = 30$  °C, wenn nicht anders angegeben) erhitzt. Die Konzentration an 2-Propanol und 1,4-Dioxan

betrug, wenn nicht anders angegeben,  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  und das Volumen der wässrigen Suspension  $50 \text{ cm}^3$ . Vor Reaktionsstart wurde aus der Reaktionsmischung durch ein Septum mittels einer Spritze eine Probe ( $V = 0,5 \text{ cm}^3$ ) entnommen. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Sauerstoff bis zu einem Druck von 2 bar gestartet. Nach Zugabe des Sauerstoffs wurde wiederum sofort eine Probe entnommen. In regelmäßigen Zeitabständen wurden dem Reaktionsgemisch weitere Proben entnommen. Der Katalysator wurde durch ein Spritzenfilter (Fa. Alltech, Porendurchmesser  $0,45 \mu\text{m}$ ) abgetrennt. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert (siehe Kap. 5.4.1).

### *Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit*

Zur Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  wurden die ersten drei bis fünf Messwerte der Acetonkonzentration  $c_{\text{Aceton}}$  als Funktion der Reaktionszeit mittels einer Ursprungsgeraden angepasst (Bild 28). Unter der Annahme einer vernachlässigbaren Katalysatordeaktivierung zum Zeitpunkt  $t_R = 0$  gibt die Steigung dieser Geraden die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  zu Beginn der Umsetzung wieder (siehe auch nächster Abschnitt).

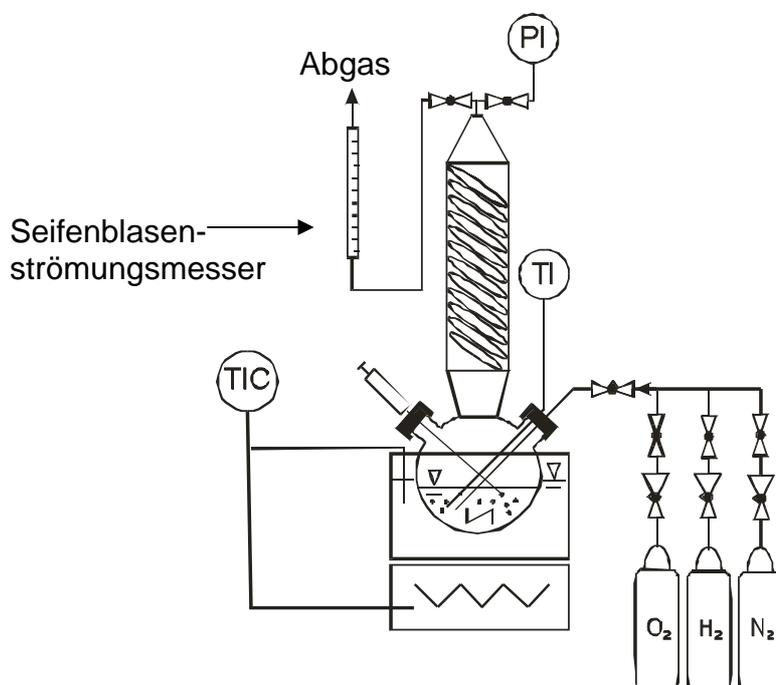


Bild 27: Messaufbau für die katalytischen Experimente zur Selektivoxidation von 2-Propanol mit Sauerstoff in Wasser.

### *Bestimmung der Reaktionsordnung*

Die Auswertung der kinetischen Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung  $a$  bezüglich 2-Propanol erfolgte mit Hilfe der "Initial Rate"-Methode [165]. Das Geschwindigkeitsgesetz kann zu Beginn der Reaktion durch Gleichung 16 ausgedrückt werden. Wenn keine Katalysatordeaktivierung vorliegt, gilt dieses allgemeine Geschwindigkeitsgesetz für den gesamten Verlauf der Reaktion. Tritt jedoch Katalysatordeaktivierung auf, überlagert sich dieser Aktivitätsverlust mit der Kinetik der katalytischen Reaktion. Unter der Annahme, dass zu Beginn der Umsetzung der Katalysator noch nicht deaktiviert ist, wird die zum Zeitpunkt  $t_R = 0$  beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ("Initial Rate") nur durch die katalytische Reaktion bestimmt (Gleichung 17). Logarithmiert man Gleichung 17 so resultiert Gleichung 18.

$$-\left(\frac{dc_i}{dt}\right)_t = k(c_i)^a \quad (16)$$

$$-\left(\frac{dc_i}{dt}\right)_{t=0} = k(c_{i,0})^a \quad (17)$$

$$\log\left(\frac{dc_i}{dt}\right)_{t=0} = a \log(c_{i,0}) + \log k \quad (18)$$

Indem man den Logarithmus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit über den Logarithmus der Anfangskonzentration von 2-Propanol aufträgt, erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Reaktionsordnung in Bezug auf 2-Propanol berechnet werden kann. Aus dem Ordinatenabschnitt erhält man die Geschwindigkeitskonstante der Selektivoxidation von 2-Propanol.

### *Bestimmung der Aktivierungsenergie*

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Selektivoxidation von 2-Propanol erfolgte unter Verwendung der Arrheniusgleichung (19).

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (19)$$

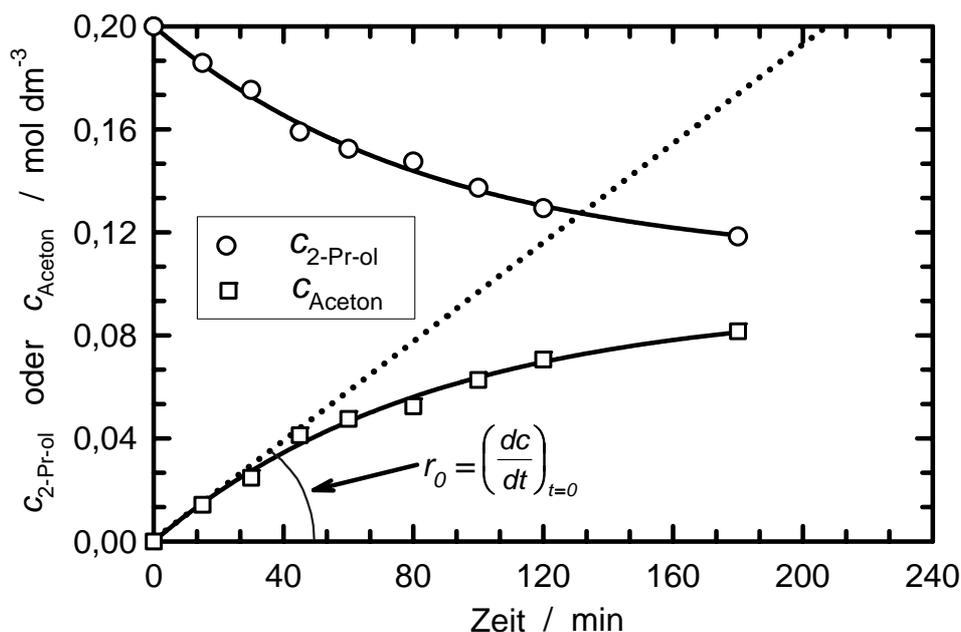


Bild 28: Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für die Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser (Katalysator: 3,4Pt/SiO<sub>2</sub>,  $T_{\text{ox}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{red}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{0, 2\text{-Pr-ol}} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 125 \text{ mg}$ ,  $T_{\text{R}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Um die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wurde die Selektivoxidation von 2-Propanol bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen durchgeführt. Die Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten über die reziproke Reaktionstemperatur nach Gleichung 20 liefert eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie berechnet werden kann.

$$\log k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \quad (20)$$

### 5.3.2 Selektivoxidation von Alkoholen in kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln

Die katalytischen Experimente zur Selektivoxidation von Alkoholen in kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln wurden in einem Hochdruckreaktor mit Polytetrafluoretheneinsatz der Fa. Berghof ( $V = 150 \text{ cm}^3$ ,  $T_{\text{max}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{max}} = 100 \text{ bar}$ ) im Satzbetrieb durchgeführt (Bild 29). Dazu wurden zunächst der Alkohol, der interne Standard (Chlorbenzol), das Lösungsmittel und der Katalysator (5,0Pt/C, siehe Kap. 5.1.1) in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde

verschlossen und mit Kohlendioxid oder Stickstoff gespült, um die eingeschlossene Luft zu entfernen. Hierzu wurde der Reaktor zehnmal mit Kohlendioxid- oder Stickstoffdruck ( $p = \text{ca. } 10 \text{ bar}$ ) beaufschlagt und anschließend auf Umgebungsdruck entspannt. Danach wurde der Reaktor mit dem entsprechenden Inertgas (Kohlendioxid oder Stickstoff) bis zu einem Druck, der ca. 10 bar unterhalb des gewünschten Reaktionsdrucks lag, beaufschlagt und auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht war, wurde Inertgas bis zum gewünschten Druck nachgeführt und das Reaktionsgemisch 1 h lang gerührt. Nun wurde eine Probe aus der Flüssigphase im Reaktor über das Probenentnahmeventil entnommen. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Sauerstoff gestartet. Der Gesamtdruck im Reaktor setzte sich additiv aus dem zunächst vorgelegten Inertgasdruck und dem zusätzlich zugegebenen Sauerstoffdruck zusammen ( $p_{\text{ges}} = p_{\text{Inertgas}} + \Delta p_{\text{O}_2}$ ). Nach Beendigung des Experiments wurde der Reaktorinhalt langsam entspannt ( $2 \text{ bar min}^{-1}$ ) und das Abgas durch eine Kühlfalle bei ca.  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  (Kühlmischung: Trockeneis / Aceton) geleitet. Nach Öffnen des Reaktors wurde aus der verbliebenen Flüssigphase eine weitere Probe entnommen.

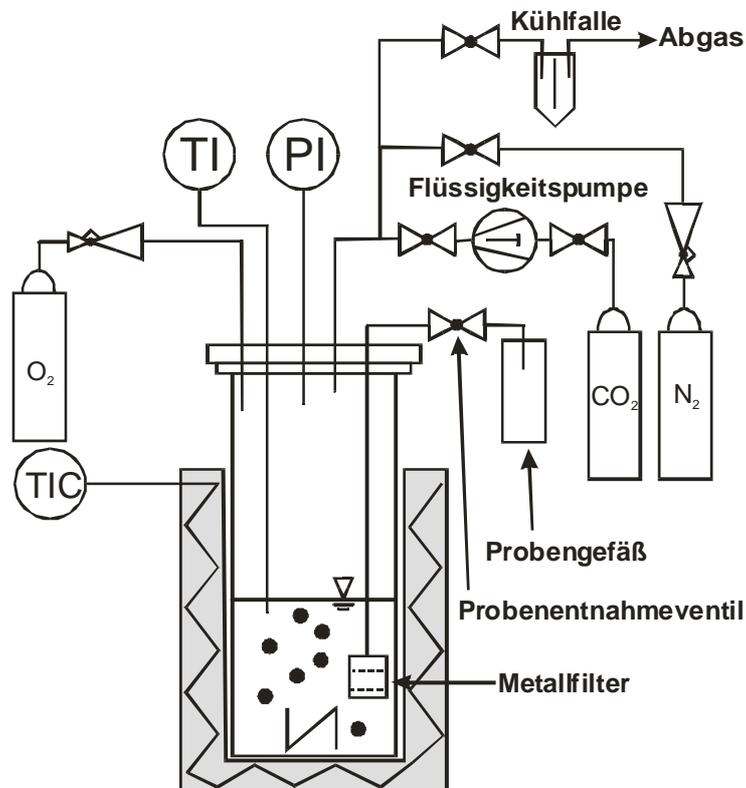


Bild 29: Messaufbau mit Hochdruckreaktor für die katalytischen Experimente zur Selektivoxidation von Alkoholen in kohlendioxidreichen, expandierten Lösungsmitteln.

### 5.3.3 Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid

Der schematische Aufbau der Messapparatur zur Durchführung der Experimente zur edelmetallkatalysierten Selektivoxidation von 2-Propanol mit molekularem Sauerstoff in überkritischem Kohlendioxid ist in Bild 30 gezeigt. Die Hubkolbenpumpe (Isco, Modell 260 D,  $V_{\max} = 260 \text{ cm}^3$ ,  $p_{\max} = 512 \text{ bar}$ , Bezeichnung "A" in Bild 30) wurde mit Kohlendioxid gefüllt, und der Druck in der Pumpe wurde auf 130 bar eingestellt. Der Reaktor (Microclave, Fa. Autoclave Engineers, mit stationärem Katalysatorkorb und "Berty"-Rührergeometrie,  $V = 50 \text{ cm}^3$ ,  $p_{\max} = 345 \text{ bar}$ ,  $T_{\max} = 340 \text{ °C}$ , Bezeichnung "B" in Bild 30) wurde mit Katalysatorpellets ( $d = 1,1 - 1,6 \text{ mm}$ ) befüllt. Um einen Einfluss von unterschiedlichen Füllhöhen des Katalysatorkorbes mit Katalysatorpellets zu vermeiden, wurde mit Kieselgelpellets ( $d = 1,1 - 1,6 \text{ mm}$ ) aufgefüllt. Der Reaktor wurde verschlossen und mit Kohlendioxid aus der Hubkolbenpumpe gespült, um die eingeschlossene Luft zu entfernen. Hierzu wurde zehnmal mit Kohlendioxiddruck ( $p = \text{ca. } 10 \text{ bar}$ ) beaufschlagt und anschließend auf Umgebungsdruck entspannt. Der Reaktor wurde nun mit 50 bar Kohlendioxiddruck beaufschlagt und auf Reaktionstemperatur erhitzt. Das Rührwerk des Reaktors wurde auf eine Drehzahl von  $1000 \text{ min}^{-1}$  eingestellt. Die Probenschleife eines 6-Wege-Ventils ( $V = 1 \text{ cm}^3$ , Bezeichnung "C" in Bild 30) wurde mittels einer Spritze mit 2-Propanol gefüllt. Durch Öffnen des Absperrventils zwischen "A" und "C" und Umschalten des 6-Wege-Ventils "C" wurde der Inhalt der Probenschleife in den Reaktor gespült. Der Druck im Reaktor betrug nun 130 bar. Über einen Reaktorbypass (Bezeichnung "D" in Bild 30) wurde dann mit Hilfe des Entspannungsventils "E" (High Pressure Equipment,  $T_{\max} = 420 \text{ °C}$ ,  $p_{\max} = 4000 \text{ bar}$  mit Feindosierübersetzung) ein Kohlendioxidgasstrom von ca.  $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  am Seifenblasenströmungsmesser "F" eingestellt. Der Reaktorinhalt wurde 1 h lang gerührt. Damit sollte eine homogene Temperaturverteilung im Reaktor erreicht werden.

Danach wurde der Reaktorbypass geschlossen und der Reaktorinhalt über das Entspannungsventil "E" entspannt und einem pneumatisch betriebenen, beheizten 6-Wege-Ventil "G" zugeleitet. Über dieses 6-Wege-Ventil wurden in regelmäßigen Zeitabständen Proben zu einem Gaschromatographen geleitet. Nachdem die durch Gaschromatographie bestimmte 2-Propanolmenge einen konstanten Wert angenommen hatte, wurde die Reaktion durch Zugabe von Sauerstoff ( $\Delta p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{ges}} = 140 \text{ bar}$ ) aus dem Vorratsgefäß "H" gestartet.

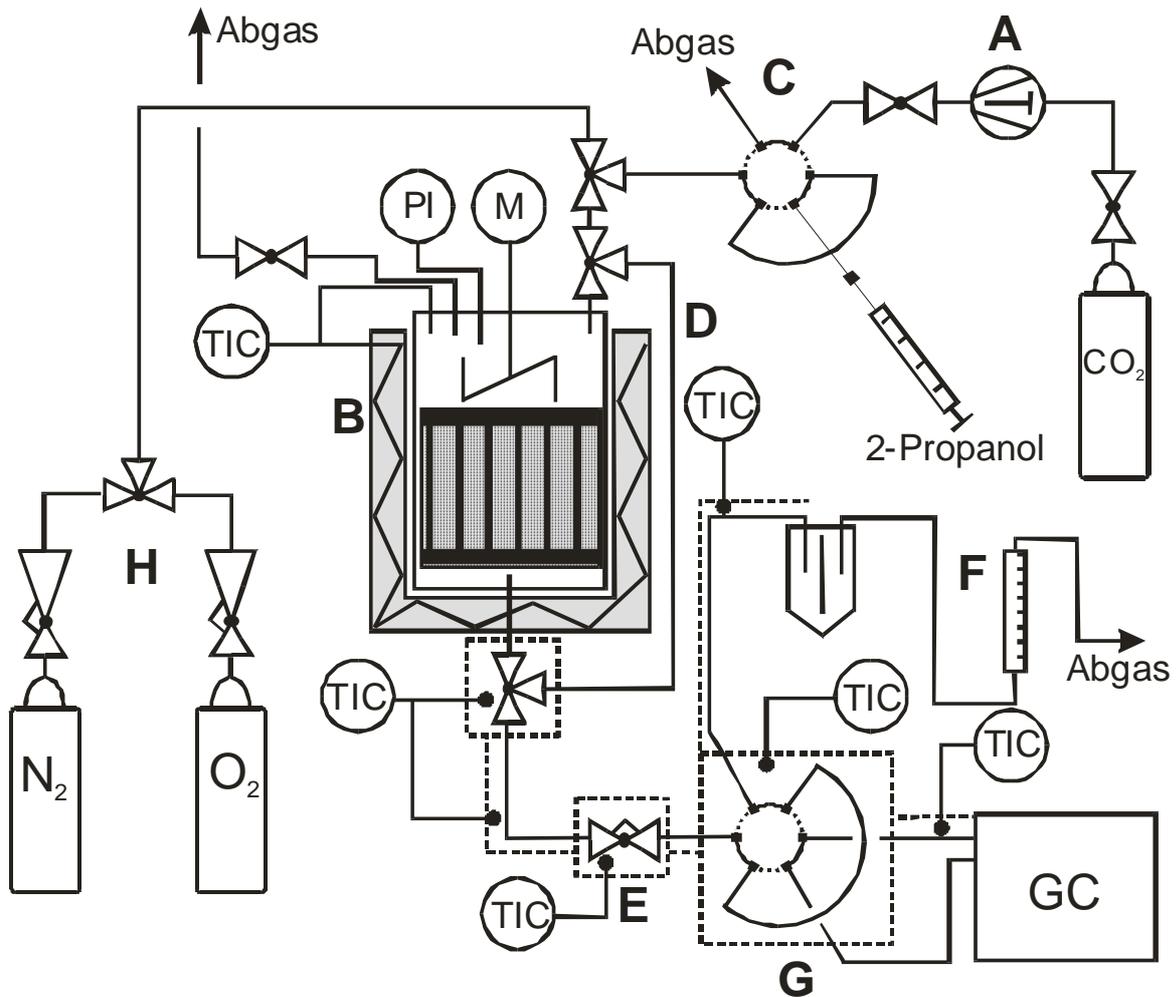


Bild 30: Messaufbau für die katalytischen Experimente zur Selektivoxidation von 2-Propanol mit Sauerstoff in überkritischem Kohlendioxid (A: Hubkolbenpumpe, B: Reaktor, C: 6-Wege-Ventil zur 2-Propanoldosierung, D: Reaktorbypass, E: Entspannungsventil, F: Seifenblasenströmungsmesser, G: pneumatisch betriebenes, beheiztes 6-Wege-Ventil, H: Zuleitung mit Hochdruckminderer für Stickstoff- / Sauerstoffzufuhr).

Der Druck im Reaktor wurde durch ständiges Nachführen von Kohlendioxid über die gesamte Reaktionsdauer konstant gehalten. Nach Beendigung des Experiments wurde die Heizung des Reaktors abgeschaltet und der Reaktorinhalt über einen Zeitraum von ca. 45 min (ca. 3 bar min<sup>-1</sup>) entspannt. Der Rest des Kohlendioxids in der Hubkolbenpumpe wurde ebenfalls abgelassen. Anschließend wurde der Reaktor geöffnet, der Katalysator entnommen und der Reaktor gereinigt.

### 5.3.4 Gaschromatographische Analytik

Die Proben der katalytischen Umsetzungen in Wasser und in kohlendioxidexpandierten organischen Lösungsmitteln wurden mit einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard, Typ 6890 N, analysiert. Für die Trennungen wurde eine Kapillarsäule der Fa. Hewlett Packard, Typ Innowax (60 m x 0,32 mm x 0,5 µm) verwendet. Als Trägergas diente Wasserstoff mit einem konstanten Säulenfluss von 1,8 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Die Ofentemperatur wurde während der Analyse von 100 °C in 13 min auf 200 °C erhöht, und diese Temperatur wurde 10 min lang gehalten. Die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Die Proben der katalytischen Umsetzung von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid wurden mit einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard, Typ 5890 II, analysiert. Für die Trennung wurde eine Kapillarsäule der Fa. Macherey & Nagel, Typ DB Wax (30 m x 0,32 mm x 0,3 µm), verwendet. Wasserstoff diente als Trägergas, der Säulenvordruck betrug 190 kPa. Die Ofentemperatur wurde während der Analyse für 6 min konstant auf 50 °C gehalten. Die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten sind ebenfalls in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Retentionszeiten der für die katalytischen Experimente relevanten Verbindungen.

<b>Substanz</b>	<b><math>t_i</math> / min</b>
2-Propanol	2,9
Aceton	2,6
1,4-Dioxan	3,8
2-Pentanol	2,5
2-Pentanon	4,9
1-Pentanol	4,9
1-Pentanal	2,5
1-Pentansäure	8,9
Cyclohexanol	6,8
Cyclohexanon	5,8
Benzylalkohol	9,0
Benzaldehyd	7,0
Benzoessäure	18,0
Chlorbenzol	3,9

### 5.3.5 Auswertung der katalytischen Experimente

Der Umsatz eines Edukts  $i$  und die Ausbeute eines Produkts  $j$  einer chemischen Reaktion sind für den Satzbetrieb nach den Gleichungen 21 bzw. 22 definiert.

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (21)$$

$$Y_j = \frac{\left| \frac{v_i}{v_j} \right| \frac{n_{j,0} - n_j}{n_{i,0}}}{1} \quad (22)$$

Bei den katalytischen Umsetzungen in Wasser und in kohlendioxidexpandierten organischen Lösungsmitteln wurde dem Reaktionsgemisch ein interner Standard zugesetzt. Mit Hilfe eines Korrekturfaktors  $f_i$  (Gleichung 23), der durch die Analyse einer Mischung mit bekannter Zusammensetzung der Komponente  $i$  und dem Standard bestimmt wurde, konnten nun die Stoffmengen der Komponenten zur Reaktionszeit  $t$  in den einzelnen Proben des Reaktionsgemisches bestimmt werden (Gleichung 24).

$$f_i = \frac{A_{\text{Standard}}}{A_i} \frac{n_i}{n_{\text{Standard}}} \quad (23)$$

$$n_i = f_i \frac{A_i}{A_{\text{Standard}}} n_{\text{Standard}} \quad (24)$$

Da die Stoffmenge an Edukt zum Zeitpunkt  $t = 0$  bekannt ist, können somit durch die aus Gleichung 24 berechneten Stoffmengen der Umsatz und die Ausbeute der Reaktion zum Zeitpunkt  $t$  berechnet werden. Die Korrekturfaktoren  $f_i$  sind in Tabelle 11 angegeben.

Bei Umsetzungen in überkritischem Kohlendioxid wurde dem Reaktionsgemisch kein interner Standard zugesetzt, da eine solche zusätzliche Komponente das Phasenverhalten hätte beeinflussen können. Die Stoffmengen von 2-Propanol und Aceton wurden hier nach Gleichung 25 bestimmt.  $G$  ist eine gerätespezifische Konstante, die nach Einsetzen der Stoffmenge in Gleichung 21 bzw. 22 wegfällt.

$$n_i = \frac{f_i A_i G}{M_i} \quad (25)$$

Tabelle 11: FID-Korrekturfaktoren der für die katalytischen Experimente relevanten Verbindungen.

<b>Substanz</b>	<b><math>f_i</math></b>
2-Propanol	1,43
Aceton	1,42
1,4-Dioxan	1,00
2-Pentanol	1,95
2-Pentanon	1,83
1-Pentanol	1,95
1-Pentanal	1,70
1-Pentansäure	0,62
Cyclohexanol	1,60
Cyclohexanon	1,55
Benzylalkohol	1,67
Benzaldehyd	1,50
Benzoessäure	0,65
Chlorbenzol	1,00

## **6 Ergebnisse und Diskussion**

### **6.1 Herstellung und Charakterisierung der Platinträgerkatalysatoren**

Alle untersuchten Katalysatorvorläufer wurden bei Temperaturen, die zwischen 130 und 580 °C lagen, oxidativ vorbehandelt. Mit dieser Vorbehandlung sollte eine hohe Dispersion des Platins nach Reduktion erzielt werden (Kap. 4.1.2).

#### **6.1.1 Platin auf makroporösen Trägermaterialien**

Die spezifischen Platinoberflächen der hergestellten Katalysatoren wurden durch Wasserstoffchemisorption und röntgendiffraktometrische Untersuchung der Linienverbreiterung des Pt (111)-Reflexes bestimmt (Kap. 4.1.2.2 und Kap. 5.1.2). Die Isothermen von drei unterschiedlich hergestellten 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren sind in Bild 31 dargestellt. Dabei wurden elektrostatische Adsorption und Kapillarimprägnierung für das Aufbringen des Platinsalzes und unterschiedliche Temperaturen bei der oxidativen Vorbehandlung angewendet. Die Diffraktogramme zur Ermittlung der Linienverbreiterung sind in Bild 32 und Bild 33 zu sehen. Die Gaußkurven, die zur Bestimmung der Intensitätsmaxima und der Reflexlinienbreite an die Diffraktogramme angepasst wurden, sind ebenfalls abgebildet. Tabelle 12 zeigt die für die oxidative Vorbehandlung und die Reduktion der Katalysatorvorläufer angewendeten Temperaturen sowie die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung durch Wasserstoffchemisorption und durch Röntgenpulverdiffraktometrie.

Aus den Ergebnissen der Wasserstoffchemisorptionsmessungen und aus den Röntgendiffraktogrammen geht eindeutig hervor, dass die durch elektrostatische Adsorption hergestellten Katalysatoren bei gleichem Plattingehalt eine höhere spezifische Platinoberfläche besitzen als die durch Kapillarimprägnierung erhaltenen Katalysatoren. Miller et al. [5] kommen in ihren Untersuchungen an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> zum gleichen Ergebnis. Eine elektrostatische Adsorption konnte jedoch nicht für die meso- und mikroporösen Trägermaterialien durchgeführt werden. Die mesoporösen Trägermaterialien sind bei dem für die elektrostatische Adsorption benötigten

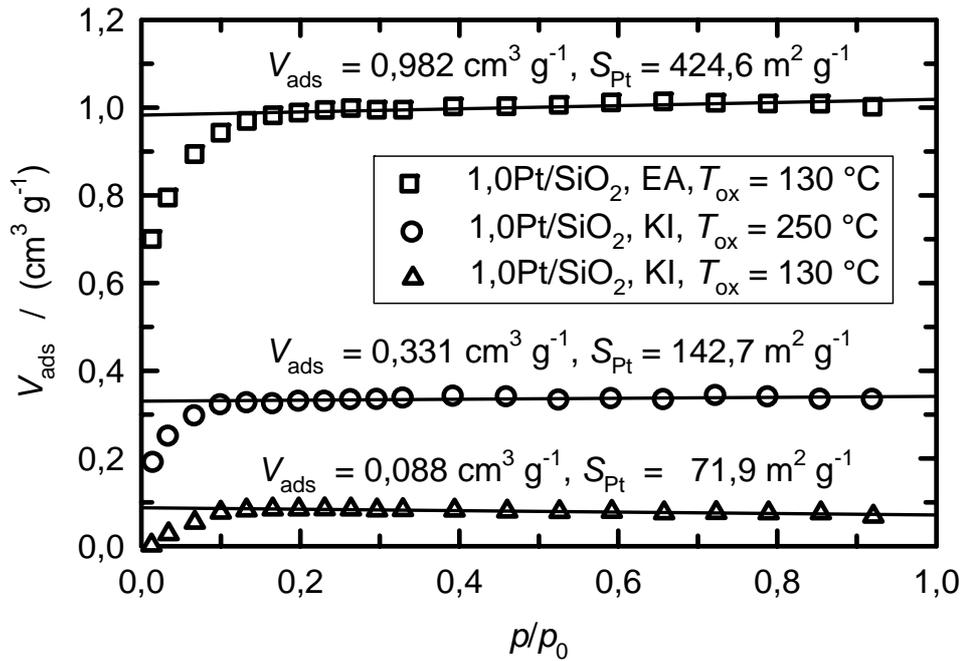


Bild 31: Wasserstoffchemisorptionsisothermen von drei Katalysatoren mit 1,0 Ma.-% Platin auf makroporösem Silica als Trägermaterial.

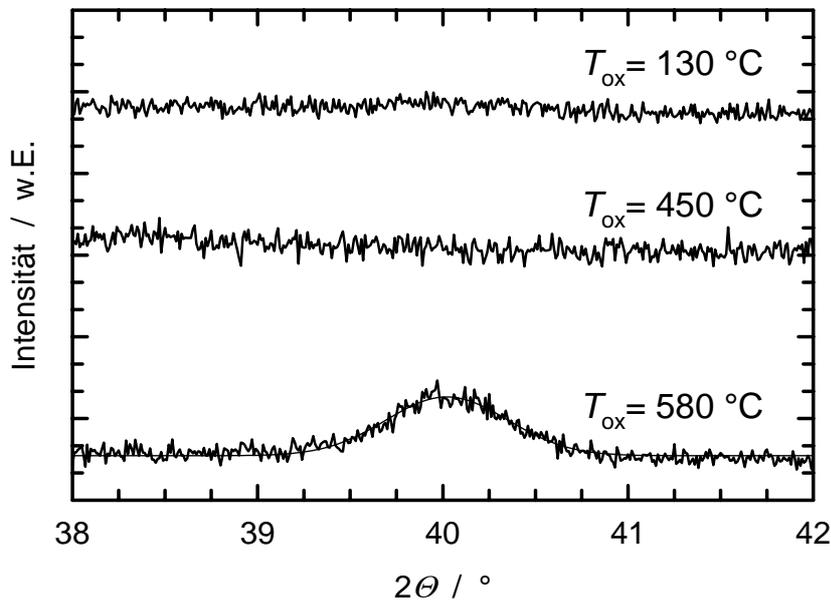


Bild 32: Pt (111)-Reflexe mit angepassten Gaußfunktionen für 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch elektrostatische Adsorption. Die oxidative Vorbehandlung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_{ox}$ .

$pH$  ( $> 9$ ) nicht stabil. Für die angestrebte Platinbeladung ist die Silanolgruppendichte der mikroporösen Trägermaterialien zu gering.

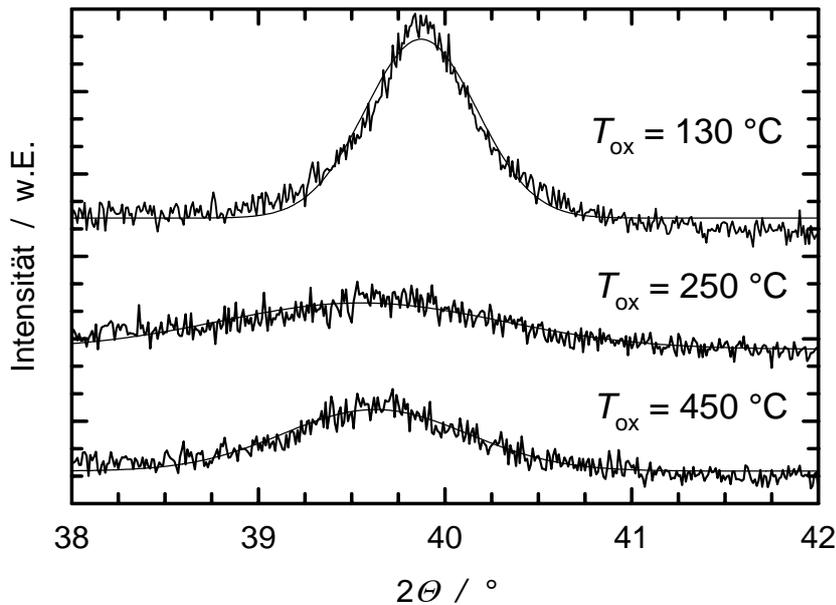


Bild 33: Pt (111)-Reflexe mit angepassten Gaußfunktionen für 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch Kapillarimprägnierung. Die oxidative Vorbehandlung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_{ox}$ .

Das Vorliegen von Platinpartikeln mit Durchmessern  $< 1\text{ nm}$  wird durch das Fehlen eines in den Röntgenpulverdiffraktogrammen eindeutig erkennbaren Pt (111)-Reflexes belegt (Bild 32). Erst bei einer Oxidationstemperatur von  $580\text{ °C}$  kann dieser Reflex beobachtet werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Röntgenpulverdiffraktometrie nehmen mit zunehmender Oxidationstemperatur auch die durch Wasserstoffchemisorption bestimmten Werte für die spezifische Platinoberfläche ab. Eine entsprechende Abnahme der spezifischen Platinoberfläche mit einer von  $250$  auf  $450\text{ °C}$  zunehmenden Oxidationstemperatur wird auch für die durch Kapillarimprägnierung erhaltenen Katalysatoren gefunden. Dagegen resultiert für die bei  $130\text{ °C}$  voroxidierte Probe nach Kapillarimprägnierung eine geringere spezifische Platinoberfläche als für die bei  $250\text{ °C}$  oxidativ vorbehandelte. Hierfür kann die unvollständige Zersetzung der  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplexe während der Oxidation bei  $130\text{ °C}$  verantwortlich gemacht werden. Bei der Reduktion können sich flüchtige Platinaminhydridspezies bilden, die nach Agglomeration und Reduktion zu einer geringeren spezifischen Platinoberfläche führen [46]. Bei den durch elektrostatische Adsorption hergestellten Proben ist eine solche Agglomeration der Platinspezies, vermutlich auch bei unvollständiger Zersetzung der  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplexe, unterdrückt.

Für die durch elektrostatische Adsorption hergestellten und bei  $130$  und  $450\text{ °C}$  voroxidierten Proben wird eine spezifische Platinoberfläche von mehr als  $250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$

Tabelle 12: Spezifische Platinoberfläche bestimmt durch Wasserstoffchemisorption und durch Röntgenpulverdiffraktometrie für unterschiedlich präparierte Platinkatalysatoren auf makroporösem SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial.

<b>Katalysator</b>	$T_{\text{ox}}$ / °C	$T_{\text{red}}$ / °C	$S_{\text{Pt, Cs}}$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{Pt, XRD}}$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , EA	130	280	424,6	-
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , EA	450	280	391,2	-
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , EA	580	280	137,3	12,6
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	130	280	71,9	11,5
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	250	280	142,7	29,1
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	450	280	110,6	19,1
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	130	280	59,6	15,1
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	450	280	75,4	15,8
3,4Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	250	500	99,2	16,9

berechnet. Daraus ergibt sich eine Dispersion über 100 %. Obgleich dies gemäß der Definition der Dispersion (Kapitel 4.1.2) physikalisch nicht sinnvoll ist, werden solche Messergebnisse für hochdisperse Edelmetallkatalysatoren häufig erhalten. So wurde z.B. eine Dispersion von 200 % für einen Platinkatalysator auf einem mikroporösen Trägermaterial (0,5Pt/ZSM-5) gefunden [48]. Üblicherweise werden als Erklärung für diesen Befund eine nicht dissoziative Adsorption des Wasserstoffs an sehr kleinen Platinpartikeln ( $d_{\text{Pt}} < 1 \text{ nm}$ ) oder eine starke Adsorption des Wasserstoffs am Trägermaterial angeführt [47].

In Bild 34 und Bild 35 sind die Wasserstoffaufnahmen der mit Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> beladenen Proben auf makroporösem SiO<sub>2</sub> bei einer Untersuchung mittels temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) gezeigt. Die Katalysatorvorläufer wurden vor der TPR-Analyse bei unterschiedlichen Temperaturen oxidativ vorbehandelt. Bei den jeweiligen Maxima der TPR-Profilen ist die aufgenommene Menge an Wasserstoff pro Masse an Probe in  $\mu\text{mol g}^{-1}$  angegeben. Aus der integrierten Fläche unterhalb eines Maximums eines Profils der temperaturprogrammierten Reduktion wird die aufgenommene Menge an Wasserstoff bezüglich der Probenmasse berechnet. Für die Reduktion von Pt<sup>2+</sup> zu Pt<sup>0</sup> beträgt die berechnete spezifische Wasserstoffaufnahme einer Probe mit 1,0 Ma.-% Platin 51,1  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .

Zum besseren Verständnis der für die Bestimmung der spezifischen Platinoberfläche erzielten Resultate ist eine genauere Betrachtung der TPR-Ergebnisse hilfreich. Die

Wasserstoffaufnahme der unterschiedlich präparierten 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Proben, die bei einer Oxidationstemperatur von 130 °C vorbehandelt wurden, findet in einem Temperaturbereich von 90 - 150 °C statt. Die imprägnierte Probe nimmt bei ca. 90 bzw. 110 °C 29,3 μmol g<sup>-1</sup> Wasserstoff auf (Bild 35). Die durch elektrostatische Adsorption hergestellte Probe weist nur ein Maximum der Wasserstoffaufnahme bei ca. 140 °C auf. Hierbei werden 52,2 μmol g<sup>-1</sup> Wasserstoff aufgenommen. Die deutlichen Unterschiede in der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs deuten daraufhin, dass bei der imprägnierten Probe die Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>-Kationen zu elementarem Platin autoreduziert wurden. Die geringen Temperaturen der Wasserstoffaufnahme bei der imprägnierten Probe deuten auf eine sehr leicht reduzierbare Platinspezies hin. Es könnte sich hierbei um noch nicht zersetztes Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> handeln. Die erheblichen Unterschiede in der aufgenommenen Wasserstoffmenge weisen auf eine teilweise Autoreduktion der imprägnierten Probe hin. Diese könnte zu größeren Platinpartikeln führen. Bei Oxidationstemperaturen von 250 und 450 °C nimmt die durch Kapillarimprägnierung hergestellte Probe nur wenig Wasserstoff auf. Dies kann bedeuten, dass ein größerer Teil des Platinsalzes durch Autoreduktion in elementares Platin überführt wurde (Bild 35). Es könnten jedoch auch PtO<sub>x</sub>-Spezies gebildet worden sein, deren Reduktion über einen weiten Temperaturbereich hinweg erfolgt.

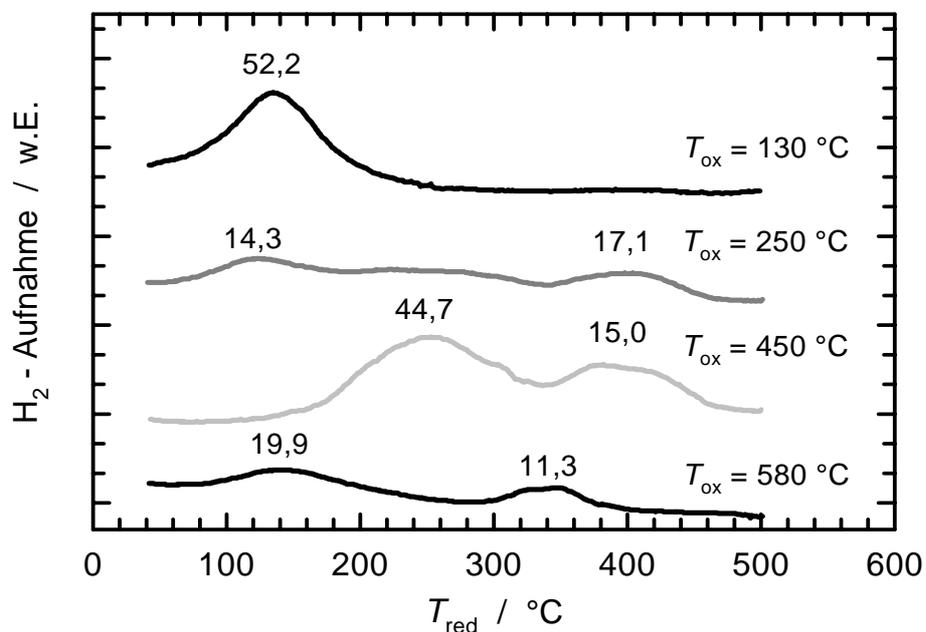


Bild 34: Wasserstoffaufnahme bei einer temperaturprogrammierten Reduktion von 1,0/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch elektrostatische Adsorption und oxidativ vorbehandelt bei 130, 250, 450 und 580 °C. Die Zahlen an den Peaks geben die H<sub>2</sub>-Aufnahme in μmol g<sup>-1</sup> an.

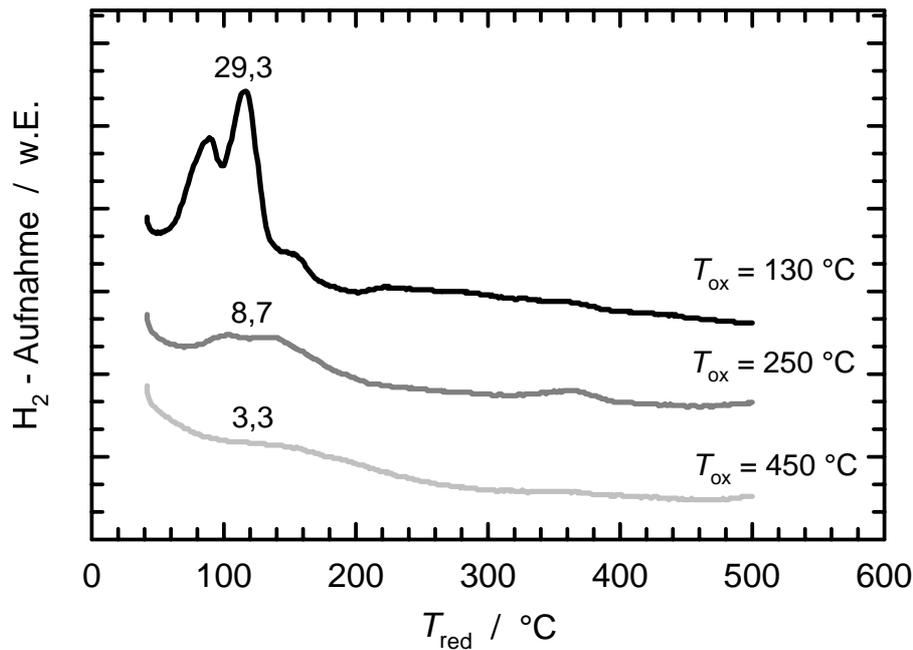


Bild 35: Wasserstoffaufnahme bei einer temperaturprogrammierten Reduktion von 1,0/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch Kapillarimprägnierung und oxidativ vorbehandelt bei 130, 250, 450 °C. Die Zahlen an den Peaks geben die H<sub>2</sub>-Aufnahme in μmol g<sup>-1</sup> an.

Betrachtet man die Wasserstoffaufnahme für die durch elektrostatische Adsorption hergestellte und bei 250 °C voroxidierte Probe, so ist die Wasserstoffaufnahme deutlich geringer (Bild 34). Bei 140 °C werden 14,3 μmol g<sup>-1</sup> Wasserstoff aufgenommen. Auch wird eine Wasserstoffaufnahme über einen breiten Temperaturbereich von 200 - 300 °C beobachtet. Dieser Befund deutet darauf hin, dass ein beträchtlicher Teil des Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> bei einer Oxidationstemperatur von 250 °C zu elementarem Platin autoreduziert wurde [47].

Die durch elektrostatische Adsorption hergestellte und bei 450 °C voroxidierte Probe nimmt bei ca. 250 °C 44,7 μmol g<sup>-1</sup> Wasserstoff auf. Eine weitere Wasserstoffaufnahme erfolgt bei 410 °C (17,1 μmol g<sup>-1</sup>). Dies deutet auf schwer reduzierbare Platinoxide, z.B. PtO oder PtO<sub>2</sub>, hin. Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass bei einer Oxidationstemperatur von 400 °C Platinoxide, z.B. PtO, auf makroporösem SiO<sub>2</sub> gebildet werden [5]. Nach einer Oxidation bei 580 °C nimmt die durch elektrostatische Adsorption hergestellte Probe bei ca. 150 °C und bei ca. 350 °C Wasserstoff auf. Die Wasserstoffaufnahme bei 150 °C kann auf dieselben Platinoxidspezies zurückgeführt werden, die bereits bei einer

Oxidationstemperatur von 250 °C gebildet wurden. Die Wasserstoffaufnahme bei 350 °C könnte wiederum durch Platinoxide, z.B. PtO<sub>2</sub>, erklärt werden

Unter der Annahme, dass durch Röntgenpulverdiffraktometrie nur Platinpartikel mit einem Durchmesser > 1 nm detektiert werden können, lässt sich der relative Beitrag dieser Partikel zur spezifischen Oberfläche aus dem Verhältnis  $S_{\text{Pt, XRD}} / S_{\text{Pt, Cs}}$  berechnen. Für den durch elektrostatische Adsorption hergestellten Katalysator 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> ( $T_{\text{ox}} = 580$  °C) ergibt sich somit, dass Platinpartikel mit  $d > 1$  nm nur 9 % der durch Wasserstoffchemisorption ermittelten spezifischen Gesamtplatinoberfläche ausmachen. Dies wird auch durch die geringe Intensität des Pt (111)-Reflexes im Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt (Bild 32). Die Tatsache, dass auch für hohe Oxidationstemperaturen über 90 % der Platinpartikel auf den durch elektrostatische Adsorption hergestellten Katalysatoren einen Durchmesser von < 1 nm besitzen, deutet auf eine vergleichsweise enge Partikelgrößenverteilung hin.

Im Vergleich zu den durch elektrostatische Adsorption hergestellten Materialien werden für die spezifischen Platinoberflächen von Materialien aus der Kapillarimprägnierung durch Röntgenpulverdiffraktometrie etwas größere Werte gefunden. Da aber zugleich auch die durch Wasserstoffchemisorption bestimmten Werte für die spezifischen Oberflächen an diesen imprägnierten Katalysatoren geringer sind, ergeben sich höhere Anteile für die Platinpartikel mit einem Durchmesser > 1 nm. Sie betragen z.B. für die bei 250 und 450 °C voroxidierten 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> Proben ca. 18 %.

Vergleicht man die aus Kapillarimprägnierung mit Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> erhaltenen Proben bei unterschiedlicher Platinbeladung, so zeigt sich, dass bei höherer Beladung und gleicher oxidativer Vorbehandlung geringere spezifische Platinoberflächen vorliegen. Nach Voroxidation bei 450 °C werden z.B. für 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>  $S_{\text{Pt, Cs}} = 110,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und für 2,0Pt/SiO<sub>2</sub>  $S_{\text{Pt, Cs}} = 75,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt. Bei einem Katalysator mit noch höherer Platinbeladung (3,4 Ma.-%) wurde eine Platinoberfläche von 99,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für eine Oxidationstemperatur von 300 °C gemessen. Ein Vergleich dieses Katalysators mit den anderen durch Kapillarimprägnierung hergestellten Materialien ist jedoch nur bedingt möglich, da die Reduktionstemperatur in diesem Fall 500 °C betragen hat.

Bemerkenswert ist aber, dass trotz der vergleichsweise hohen Beladung und der hohen Reduktionstemperatur nur 17 % der Platinoberfläche großen, röntgendiffraktometrisch erfassbaren Platinpartikeln zugeschrieben werden können. Offenbar haben die Platinbeladung und die Reduktionstemperatur einen geringeren Einfluss auf den Partikeldurchmesser als die oxidative Vorbehandlung.

### 6.1.2 Platin auf mesoporösen Trägermaterialien

In Tabelle 13 sind die spezifischen Platinoberflächen der Katalysatoren auf mesoporösen Trägermaterialien angegeben. Die BET-Oberflächen der mesoporösen Trägermaterialien betragen  $1409 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (MCM-41) und  $1208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (MCM-48). Bild 36 zeigt die Pt (111)-Reflexe von 1,3Pt/MCM-41, vorbehandelt in Luft bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_{\text{ox}}$ . In Bild 37 sind die TPR-Profile von drei durch Kapillarimprägnierung hergestellten 1,3Pt/MCM-41-Katalysatoren gezeigt. Diese drei Katalysatoren wurden vor der Reduktion bei Temperaturen von 130, 250 oder 450 °C in Luft vorbehandelt.

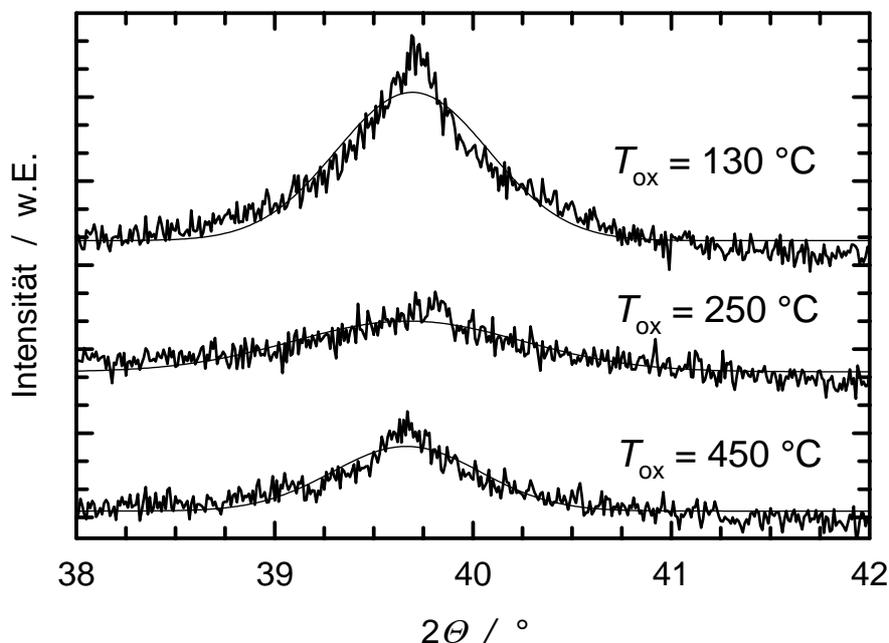


Bild 36: Pt (111)-Reflexe mit angepassten Gaußfunktionen für 1,3Pt/MCM-41, hergestellt durch Kapillarimprägnierung. Die oxidative Vorbehandlung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_{\text{ox}}$ .

Tabelle 13: Spezifische Platinoberfläche bestimmt durch Wasserstoffchemisorption und durch Röntgenpulverdiffraktometrie für unterschiedlich präparierte Platinkatalysatoren auf mesoporösem SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial.

<b>Katalysator</b>	$T_{\text{ox}}$ / °C	$T_{\text{red}}$ / °C	$S_{\text{Pt, Cs}}$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{Pt, XRD}}$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
1,3Pt/MCM-41, KI	130	280	162,1	14,8
1,3Pt/MCM-41, KI	250	280	128,8	23,5
1,3Pt/MCM-41, KI	450	280	146,5	14,8
1,0Pt/MCM-48, KI	130	280	150,7	14,8
1,0Pt/MCM-48, KI	450	280	183,1	14,4
3,4Pt/MCM-41, KI	250	280	83,2	16,9
2,0Pt/MCM-41, Co-Fällung	500	400	85,0	19,3

Nach einer oxidativen Vorbehandlung bei 130 °C liegen die Maxima der Wasserstoffaufnahme eines durch Kapillarimprägnierung von MCM-41 hergestellten Katalysatorvorläufers (Bild 37) und diejenige eines durch Kapillarimprägnierung hergestellten Katalysatorvorläufers auf makroporösem SiO<sub>2</sub> (Bild 35) im selben Temperaturbereich zwischen 100 und 150 °C. Dies legt nahe, dass auf beiden Trägermaterialien ähnliche Platinspezies vorliegen. Das Maximum der Wasserstoffaufnahme liegt für die Katalysatorvorläufer auf MCM-41 um ca. 30 °C über demjenigen für die Katalysatorvorläufer auf makroporösem SiO<sub>2</sub> als Träger. Dies deutet daraufhin, dass die Platinspezies auf MCM-41 gegenüber der Reduktion zum Metall etwas besser geschützt sind als auf dem makroporösen SiO<sub>2</sub>. Dies könnte auf eine Stabilisierung des Platinsalzes durch die höhere spezifische Oberfläche oder durch die Mesoporen von MCM-41 begründet sein. Eine Folge dieser Stabilisierung könnte eine geringere Tendenz zur Bildung größerer Platinpartikel als für makroporöses SiO<sub>2</sub> sein.

Bei den jeweiligen Maxima der TPR-Profile ist die auf die Probenmasse bezogene Menge an aufgenommenem Wasserstoff in  $\mu\text{mol g}^{-1}$  angegeben. Für die Reduktion von Pt<sup>2+</sup> zu Pt<sup>0</sup> beträgt die berechnete spezifische Wasserstoffaufnahme einer 1,3Pt/MCM-41-Probe 66,6  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .

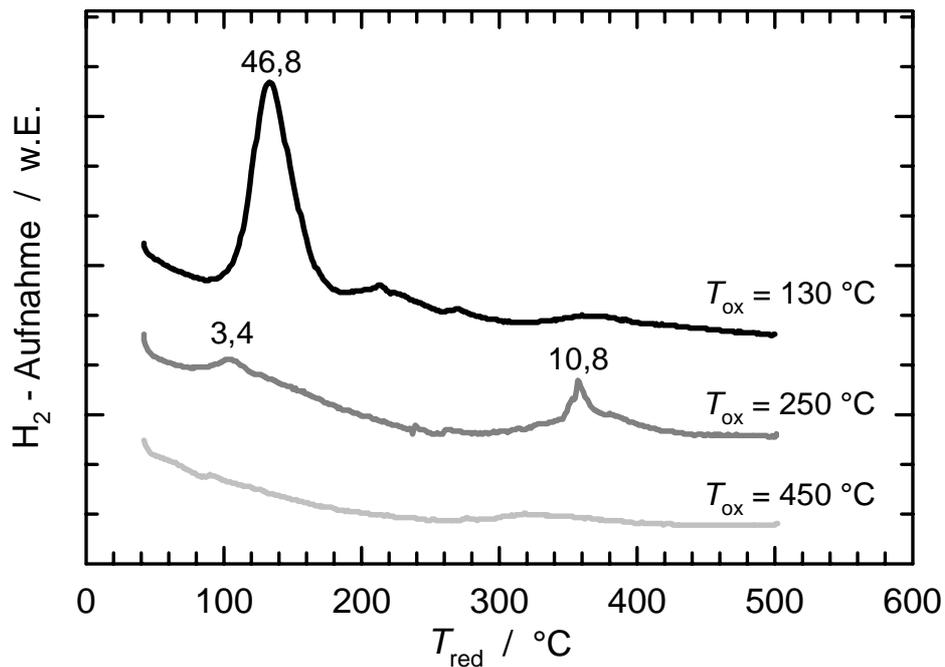


Bild 37: Wasserstoffaufnahme bei einer temperaturprogrammierten Reduktion von 1,3Pt/MCM-41, hergestellt durch Kapillarimprägnierung und oxidativ vorbehandelt bei 130, 250, 450 °C. Die Zahlen an den Peaks geben die H<sub>2</sub>-Aufnahme in  $\mu\text{mol g}^{-1}$  an.

Wie für 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> beobachtet (Bild 35) nimmt auch 1,3Pt/MCM-41 nach oxidativer Vorbehandlung bei 250 °C keinen Wasserstoff mehr auf. Dies weist auf eine Autoreduktion des Platinsalzes zu Platinmetall hin (Bild 37). Im Unterschied zu dem Katalysatorvorläufer auf makroporösem SiO<sub>2</sub> weist das TPR-Profil des MCM-41-basierten Katalysatorvorläufers einen Peak bei ca. 350 °C auf. Diese zusätzliche Wasserstoffaufnahme könnte auf eine oxidische, schwer reduzierbare Platinspezies hindeuten, die eventuell Einfluss auf die Größe der bei der Reduktion entstehenden Platinpartikel hat. In Analogie zu 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> nimmt auch der bei 450 °C oxidierte Katalysatorvorläufer auf MCM-41 keinen Wasserstoff mehr auf.

Die spezifischen Platinoberflächen der Katalysatoren auf mesoporösen Trägermaterialien (Tabelle 13) sind allgemein größer als bei den durch Kapillarimprägnierung hergestellten Platinkatalysatoren auf makroporösem SiO<sub>2</sub> (Tabelle 12). So ist z.B. die spezifische Platinoberfläche bei den Materialien, die bei 450 °C voroxidiert wurden, im Falle des mesoporösen Trägermaterials mit  $146,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  beträchtlich höher als für das makroporöse Trägermaterial ( $110,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Der Grund hierfür kann die wesentlich größere

spezifische Oberfläche der mesoporösen Trägermaterialien sein. Interessant ist jedoch, dass die röntgendiffraktometrischen Reflexe für Pt (111) bei den meso- und makroporösen Trägerkatalysatoren sehr ähnlich sind (Bilder 33 und 36). Bei beiden Katalysatoren nimmt die Intensität des Pt (111) Reflexes mit der Oxidationstemperatur von 130 °C zu 250 °C zunächst ab, dann aber bei einer Temperatur von 450 °C wieder etwas zu. Aus diesem Verlauf der Intensitäten des Pt(111) Reflexes kann auf ähnliche Anteile von Platinpartikeln mit einem Durchmesser  $> 1$  nm auf den makro- und mesoporösen Trägermaterialien geschlossen werden. Die höhere spezifische Platinoberfläche auf den MCM-41-Trägermaterialien ist daher möglicherweise auf einen höheren Anteil an kleineren, nicht durch Röntgendiffraktometrie detektierbaren Platinpartikeln zurückzuführen.

Ob die größere spezifische Platinoberfläche auf mesoporösen Trägermaterialien jedoch nur ein Effekt der hohen spezifischen Oberfläche der MCM-41-Materialien ist oder auch mit der geordneten Struktur der Mesoporen zusammenhängt, konnte bisher nicht geklärt werden. Erwähnenswert ist, dass für MCM-48, einem mesoporösen Trägermaterial mit unterschiedlicher Porenstruktur aber gleichem Porendurchmesser, ähnliche spezifische Platinoberflächen wie für den entsprechenden MCM-41-Katalysator gefunden wurden. Ein Einfluss der Porenstruktur auf den mittleren Platinpartikeldurchmesser ist daher unwahrscheinlich.

Eine höhere Beladung von MCM-41 mit Platin führt erwartungsgemäß zu einer Abnahme der spezifischen Platinoberfläche. Der Einfluss der Beladung ist aber auch hier geringer als der Einfluss der Oxidationstemperatur bei gleichen Reduktionsbedingungen. Der reduzierte Katalysator 3,4Pt/MCM-41 hat eine ähnliche spezifische Platinoberfläche sowohl nach Chemisorption als auch nach röntgendiffraktometrischer Analyse des Pt (111)-Reflexes wie sein makroporöses Gegenstück 3,4Pt/SiO<sub>2</sub>. Ähnliche spezifische Platinoberflächen erhält man auch für den durch Co-Fällung präparierten Katalysator 2,0Pt/MCM-41. In diesem Katalysator liegen demnach die Platinpartikel mit einer ähnlichen Größenverteilung vor wie bei dem Katalysator mit etwas höherem Platininghalt. Die Zugabe des Platinsalzes Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> zum Synthesegel bei der MCM-41-Präparation (Co-Fällung) führt daher nicht zu einer besseren Verteilung des Platins. Dies liegt möglicherweise an der hohen

Temperatur während der Calcinierung von MCM-41 nach der Synthese. Bei diesem Schritt könnten, wie bei einer oxidativen Vorbehandlung bei höherer Temperatur, die Platinspezies bereits agglomerieren.

### 6.1.3 Platin auf mikroporösen Trägermaterialien

Platinkatalysatoren wurden mit zwei kristallinen, mikroporösen Trägermaterialien (Silicalit-1 und aluminiumfreiem Zeolith Beta) hergestellt. In Bild 38 sind der Pt (111)-Reflex von 1,0Pt/Silicalit-1, voroxidiert bei 130 °C, und das Diffraktogramm des Trägermaterials im selben Winkelbereich dargestellt. Bild 39 zeigt die TPR-Profile von drei Katalysatorvorläufern (1,0Pt/Silicalit-1) nach oxidativer Vorbehandlung bei verschiedenen Temperaturen ( $T_{\text{ox}} = 130, 250, 450$  °C). Die für eine Reduktion von  $\text{Pt}^{2+}$  zu  $\text{Pt}^0$  berechnete spezifische Wasserstoffaufnahme beträgt für 1,0Pt/Silicalit-1  $51,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Wie auch für die Katalysatorvorläufer mit makro- und mesoporösen Trägermaterialien beobachtet (Bilder 35 und 37) nimmt die durch Kapillarimprägnierung und Voroxidation bei 130 °C hergestellte Probe 1,0Pt/Silicalit-1 den größten Teil des Wasserstoffs während der TPR-Analyse im Bereich von 100 - 150 °C auf. Dies deutet auf ähnliche Platinspezies auf allen drei Trägermaterialien hin. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Platinspezies um nicht oder nur teilweise zersetztes  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  auf der äußeren Oberfläche der Trägermaterialien. Die Wasserstoffaufnahme des Katalysatorvorläufers auf Silicalit-1 setzt sich jedoch bis ca. 200 °C fort. Bei ca. 270 °C nimmt der Katalysatorvorläufer

Tabelle 14: Spezifische Platinoberfläche bestimmt durch Wasserstoffchemisorption und durch Röntgenpulverdiffraktometrie für unterschiedlich präparierte Platinkatalysatoren auf mikroporösem  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial.

<b>Katalysator</b>	$T_{\text{ox}}$ / °C	$T_{\text{red}}$ / °C	$S_{\text{Pt, Cs}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{Pt, XRD}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1,0Pt/Silicalit-1, KI	130	280	57,6	4,7
1,0Pt/Silicalit-1, KI	250	280	208,0	3,6
1,0Pt/Silicalit-1, KI	450	280	147,6	5,8
1,5Pt/Silicalit-1, KI	350	500	172,5	6,2
4,8Pt/Silicalit-1, KI	250	280	32,2	3,2
1,0Pt/Beta, KI	130	280	53,9	7,4

nochmals etwas Wasserstoff auf. Diese Wasserstoffaufnahme könnte man Platinspezies zuordnen, die sich in den Poren bzw. an den Porenmündern der Mikroporen befinden und deshalb erst bei höheren Temperaturen reduziert werden.

Die Wasserstoffaufnahmen der Katalysatorvorläufer zu 1,0Pt/Silicalit-1, die bei 250 bzw. 450 °C vorbehandelt wurden, sind sehr gering, so dass wie bei den makro- und mesoporösen Trägermaterialien auf eine Autoreduktion des Platinsalzes zu Platinmetall zu schließen ist. Bei dem Vorläufer auf Silicalit-1 sind jedoch nach Voroxidation bei 250 °C zwei Reduktionspeaks bei ca. 100 und bei ca. 200 °C zu erkennen. Diese könnten auf nicht vollständig autoreduzierte Platinspezies in den Mikroporen zurückgeführt werden [47].

Die spezifische Platinoberfläche von 1,0Pt/Silicalit-1 ist nach einer Oxidation bei 130 °C ( $S_{\text{Pt, Cs}} = 57,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Tabelle 14) im Vergleich zu den anderen bei denselben Temperaturen voroxidierten Proben (Tabellen 12 und 13) gering. Für eine Oxidationstemperatur von 250 °C ist die spezifische Platinoberfläche mit  $208,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  jedoch sehr hoch. Nach einer Oxidation bei 450 °C ist sie wie bei den zuvor untersuchten Proben mit makro- und mesoporösen Trägermaterialien wieder geringer ( $S_{\text{Pt, Cs}} = 147,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Die auffällig hohe spezifische Platinoberfläche von 1,0Pt/Silicalit-1 nach oxidativer Vorbehandlung bei 250 °C könnte auf die höhere spezifische Oberfläche und die geordnete Porenstruktur des mikroporösen Trägermaterials zurückzuführen sein. Über eine ähnlich hohe spezifische Platinoberfläche wurde für Silicalit-1 als Trägermaterial auch in einem Patent der UOP berichtet [166].

In Bild 38 sind die Diffraktogramme im Bereich des Pt(111)-Reflexes für 1,0Pt/Silicalit-1 ( $T_{\text{ox}} = 130 \text{ °C}$ ) und das platinfreie Trägermaterial aufgetragen. Die durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmten spezifischen Platinoberflächen der Platinkatalysatoren auf mikroporösen Trägermaterialien sind mit  $S_{\text{Pt, XRD}} < 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sehr gering, d.h. bei allen Katalysatoren liegen sehr große Platinpartikel vor. Diese Platinpartikel tragen jedoch nur zu einem geringen Teil zur gesamten spezifischen Platinoberfläche bei. Dadurch ist eine sehr breite Verteilung der Platinpartikeldurchmesser wahrscheinlich. Denkbar wäre, dass bei einer Oxidationstemperatur von 250 °C ein Teil der Platinpartikel auf der äußeren Oberfläche sintern, während der größere Anteil des Platins in die Mikroporen des

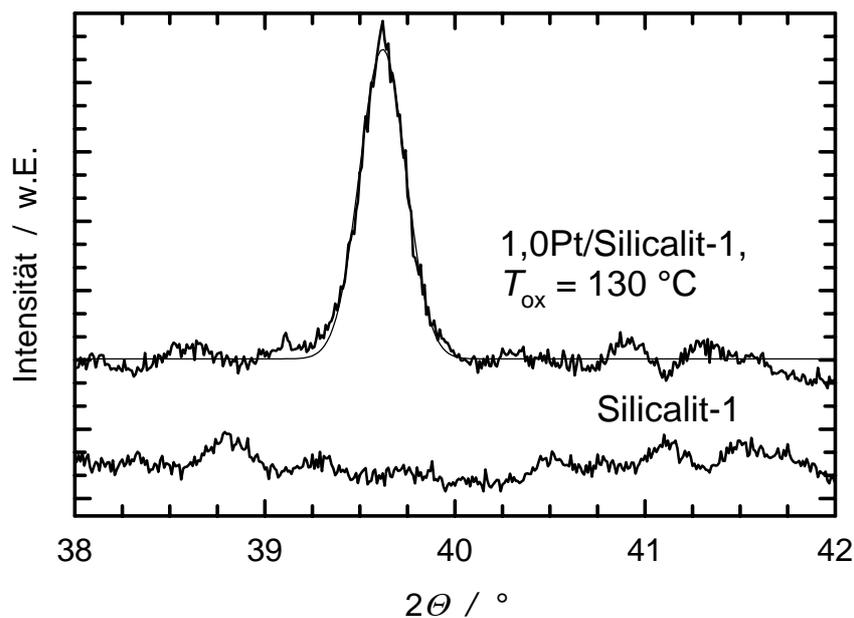


Bild 38: Pt (111)-Reflex mit angepasster Gaußfunktion für 1,0Pt/Silicalit-1, hergestellt durch Kapillarimprägnierung. Die oxidative Vorbehandlung erfolgte bei 130 °C. Zum Vergleich ist das Röntgendiffraktogramm des Trägermaterials (Silicalit-1) dargestellt.

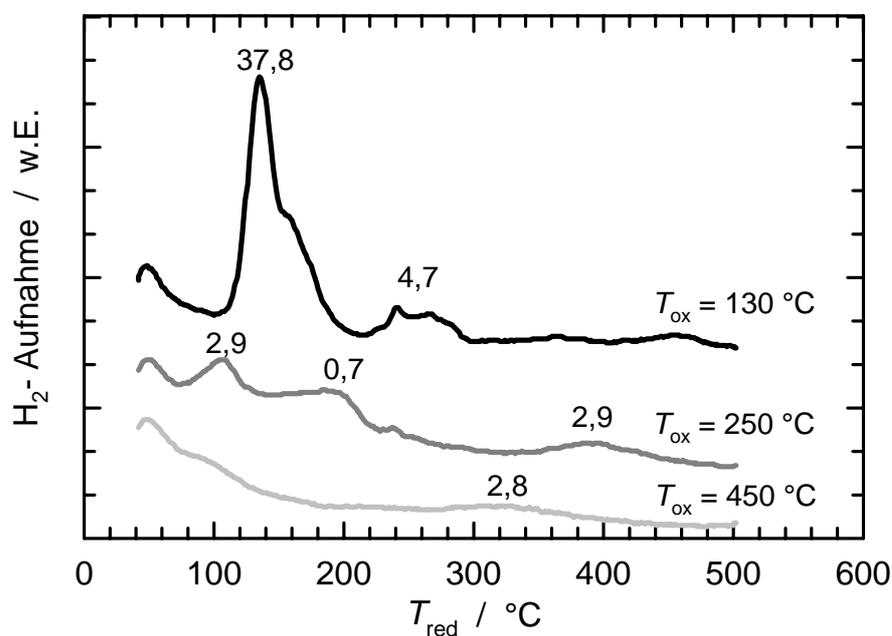


Bild 39: Wasserstoffaufnahme bei einer temperaturprogrammierten Reduktion von 1,0Pt/Silicalit-1, hergestellt durch Kapillarimprägnierung und oxidativ vorbehandelt bei 130, 250, 450 °C. Die Zahlen an den Peaks geben die H<sub>2</sub>-Aufnahme in  $\mu\text{mol g}^{-1}$  an.

Zeolithen wandert und dort dispergiert wird. Bei den durch Kapillarimprägnierung hergestellten 1,0Pt/Silicalit-1-Katalysatoren sinkt die durch Diffraktometrie bestimmte spezifische Platinoberfläche mit steigender Oxidationstemperatur zunächst ab (Tabelle 14). Für eine Oxidationstemperatur von 450 °C wird mittels Diffraktometrie die höchste spezifische Platinoberfläche bestimmt.

Ein 1,5Pt/Silicalit-1-Katalysator, der nach Oxidation bei 350 °C und Reduktion bei 500 °C erhalten wurde, besitzt gemäß Wasserstoffchemisorption eine spezifische Platinoberfläche von  $172,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dieser Wert liegt genau zwischen denjenigen, die für 1,0Pt/Silicalit-1 bei einer Oxidationstemperatur von 250 bzw. 450 °C und einer Reduktionstemperatur von 280 °C bestimmt wurden. Man kann daraus schließen, dass vor allem der Oxidationsschritt die Größe der Platinpartikel auf dem Trägermaterial bestimmt. Bei noch höherer Platinbeladung, nämlich 4,8 Ma.-%, ist die spezifische Platinoberfläche um das 6,5-fache geringer als für einen auf gleiche Weise hergestellten 1,0Pt/Silicalit-1-Katalysator. Auch bei makroporösem  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial wurde beobachtet, dass die spezifische Platinoberfläche bei höherer Platinbeladung abnimmt (Tabelle 12). Allerdings war diese Abnahme wesentlich weniger stark ausgeprägt als für Silicalit-1. Vielleicht blockieren bei dem 4,8Pt/Silicalit-1-Katalysator Platinpartikel auf der äußeren Oberfläche die Eingänge der Mikroporen, so dass der Wasserstoff die Platinpartikel in den Poren nur zum Teil erreichen kann. Ein solcher Effekt wurde bereits in der Literatur beschrieben [47].

Ein Katalysator mit 1,0 Ma.-% Platin auf aluminiumfreiem Zeolith Beta besitzt bei gleicher Herstellung eine nahezu identische spezifische Platinoberfläche wie 1,0Pt/Silicalit-1. Sowohl bei mesoporösen Trägermaterialien (Tabelle 13) als auch bei mikroporösen Trägermaterialien (Tabelle 14) kann somit ein Einfluss der Porenstruktur auf die spezifische Platinoberfläche vernachlässigt werden.

## 6.2 Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser

### 6.2.1 Einleitung und Vorversuche

Durch die katalytischen Experimente zur Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser sollten Erkenntnisse über den Einfluss der zugänglichen spezifischen Platinoberfläche sowie der Porosität der Katalysatorträger gewonnen werden. Die Ergebnisse aus der Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser dienen als Grundlage für einen Vergleich mit den Umsetzungen in überkritischem Kohlendioxid (Kap. 6.4). Die in den Versuchen zur aeroben Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die spezifische Platinoberfläche dieser Katalysatoren konnte überwiegend nur durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden, da die Apparatur zur Messung von Wasserstoffchemisorptionsisothermen noch nicht zur Verfügung stand.

Um sicherzustellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Stofftransportprozesse limitiert ist, wurde der Einfluss der Rührerdrehzahl ( $R$ ) auf die Umsetzung von 2-Propanol an dem Katalysator 3,4Pt/SiO<sub>2</sub> (Tabelle 15) untersucht. Aus Bild 40 geht hervor, dass die Rührerdrehzahl die Reaktionsgeschwindigkeit an 3,4Pt/SiO<sub>2</sub> nicht beeinflusst. Die Reaktionstemperatur und die Menge an Platinkatalysator wurden in diesen Vorversuchen höher als bei den übrigen katalytischen Experimenten gewählt, um so die Geschwindigkeit der Reaktion gegenüber den Stofftransportvorgängen zu steigern. Damit sollte sichergestellt werden, dass bei den sonst üblichen Reaktionsbedingungen ( $n_{\text{Pt}} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ,  $T_{\text{R}} = 30 \text{ °C}$ ) eine Stofftransportlimitierung völlig ausgeschlossen werden kann. Die Unterschiede der Messwerte bei den verschiedenen Rührerdrehzahlen geben die Reproduzierbarkeit der katalytischen Experimente wieder. Sie liegt bei ca. 2 %.

Die Ausbeute an Aceton betrug nach dem Einleiten des Sauerstoffs bereits vier Prozent. Dies zeigt, dass es während des Einleitens des Sauerstoffs zu einer raschen Umsetzung des am Katalysator bereits adsorbierten 2-Propanols kam. Bei der Berechnung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wurde die Umsetzung während der Sauerstoffzugabe nicht berücksichtigt, da sie nicht repräsentativ für den Reaktionsverlauf ist.

Tabelle 15: Katalysatoren für die aerobe Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser.

<b>Katalysator</b>	$T_{\text{ox}}$ / °C	$T_{\text{red}}$ / °C	$S_{\text{Pt, Cs}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{Pt, XRD}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
3,4Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	350	500	n.b.	18,0
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	350	500	224,2	n.b.
1,5Pt/Silicalit-1, KI	350	600	n.b.	12,5
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	-	300	n.b.	28,0
4,0Pt/MCM-41 <sup>b)</sup>	500	400	n.b.	23,3
5,0Pt/C <sup>c)</sup>	-	-	290,0 <sup>d)</sup>	n.b.

a) KI mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, b)Co-Fällung, c) Fa. Chempur, d) Herstellerangabe

Die katalytische Aktivität des Trägermaterials wurde ebenfalls in einem Vorversuch ermittelt ( $T_{\text{R}} = 30 \text{ °C}$ ,  $m_{\text{SiO}_2} = 100 \text{ mg}$ ,  $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,01 \text{ mol}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ). Die Ausbeute an Aceton betrug nach 3 h Reaktionszeit ca. 2 %. Das Trägermaterial kann daher als inaktiv angesehen werden.

Untersuchungen zur Wiederverwendung des Katalysators 5,0Pt/C ( $T_{\text{R}} = 30 \text{ °C}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,01 \text{ mol}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ) ergaben, dass der Katalysator nach einmaliger Verwendung vollständig deaktiviert. Zur Wiederverwendung wurde der Katalysator durch Filtration vom Reaktionsgemisch abgetrennt, über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und ohne weitere Vorbehandlung wieder in die Reaktionsmischung gegeben. Die Ausbeute an Aceton bei der Umsetzung am wieder verwendeten Katalysator betrug nach 3 h 5 %, im Vergleich hierzu betrug die Ausbeute an Aceton bei Verwendung von frischem Katalysator nach 3 h ca. 15 %.

Schließlich wurde der Einfluss von gelösten Pt<sup>2+</sup>-Kationen auf die Selektivoxidation von 2-Propanol an 3,4Pt/SiO<sub>2</sub> untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass schon geringe Mengen an Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> in der Reaktionslösung ( $n_{\text{Pt(NH}_3)_4\text{Cl}_2} < 10^{-6} \text{ mol}$ ) ausreichen, um die Reaktion zu unterdrücken. Die Ausbeute an Aceton betrug nach ca. 3 h Reaktionszeit lediglich 4 %. Dies ist vermutlich auf eine Katalysatorvergiftung zurückzuführen.

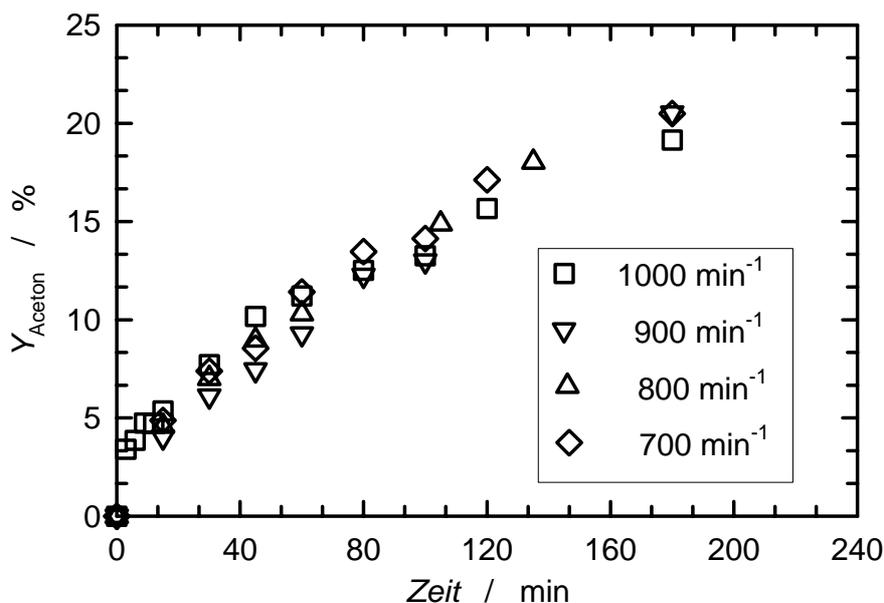


Bild 40: Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser an 3,4Pt/SiO<sub>2</sub> (Tabelle 15,  $T_R = 40\text{ °C}$ ,  $n_{Pt} = 21 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ ,  $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,01\text{ mol}$ ,  $p_{O_2} = 2\text{ bar}$ ,  $V_R = 50\text{ cm}^3$ ).

## 6.2.2 Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie

### *Bestimmung der Reaktionsordnung*

Durch Variation der Anfangskonzentration an 2-Propanol wurde die Reaktionsordnung  $a$  nach der in Kap. 5.3.1 beschriebenen Methode an drei ausgewählten Platinkatalysatoren auf makroporösem SiO<sub>2</sub> und auf Aktivkohle im Konzentrationsbereich von  $c_{0,2\text{-Pr-ol}} = 0,08 - 0,8\text{ mol dm}^{-3}$  bestimmt (Bild 41). Für alle drei Katalysatoren werden nahezu dieselbe Reaktionsordnung und dieselbe Geschwindigkeitskonstante  $k$  erhalten. Bei der untersuchten Temperatur verläuft die Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser offensichtlich unabhängig von der Platinbeladung und von dem verwendeten Trägermaterial. Der Wert für die Reaktionsordnung ( $< 1$ ) deutet auf eine Eduktinhibierung hin.

Die aus der Reaktionsordnung abgeleitete Eduktinhibierung kann damit erklärt werden, dass der Alkohol die Platinoberfläche vollständig belegt und so nur wenig Sauerstoffmoleküle an die Platinoberfläche gelangen können. Dies würde voraussetzen, dass die Selektivoxidation von 2-Propanol nach dem in Kap. 4.2.1 (Bild 12) vorgeschlagenen Mechanismus B abläuft. Eine weitere Erklärung hierfür wäre, dass 2-Propanol zum Teil zu Nebenprodukten, z.B. Kohlenmonoxid, abreagiert, und

diese dann die aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche vergiften. Um eine schnelle Desaktivierung des Katalysators zu vermeiden, müssten diese Gifte durch den Sauerstoff oxidiert werden. Diese Hypothese entspricht dem in Kap. 4.2.1 (Bild 13) vorgeschlagenen Mechanismus C der edelmetallkatalysierten Alkoholorxidation.

Nicoletti und Whitesides [71] geben an, dass die Selektivoxidation von 2-Propanol an Platinkatalysatoren mit molekularem Sauerstoff in wässriger Phase nullter Ordnung bezüglich 2-Propanol und Sauerstoff ist. Dies steht im Widerspruch zu den in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen A - C (siehe Kap. 4.2.1). Bei der Selektivoxidation von Methyl- $\alpha$ -D-glucofuranose [82], von Cyclohexanol [167], von Glucose [83] und von 2-Propanol [168] an Platinkatalysatoren in wässriger Lösung wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung bezüglich des Alkohols ist. Die Reaktionsordnung der Selektivoxidation von 2-Propanol an 5,0Pt/C in überkritischem Kohlendioxid wurde zu 0,75 bezüglich 2-Propanol bestimmt [146].

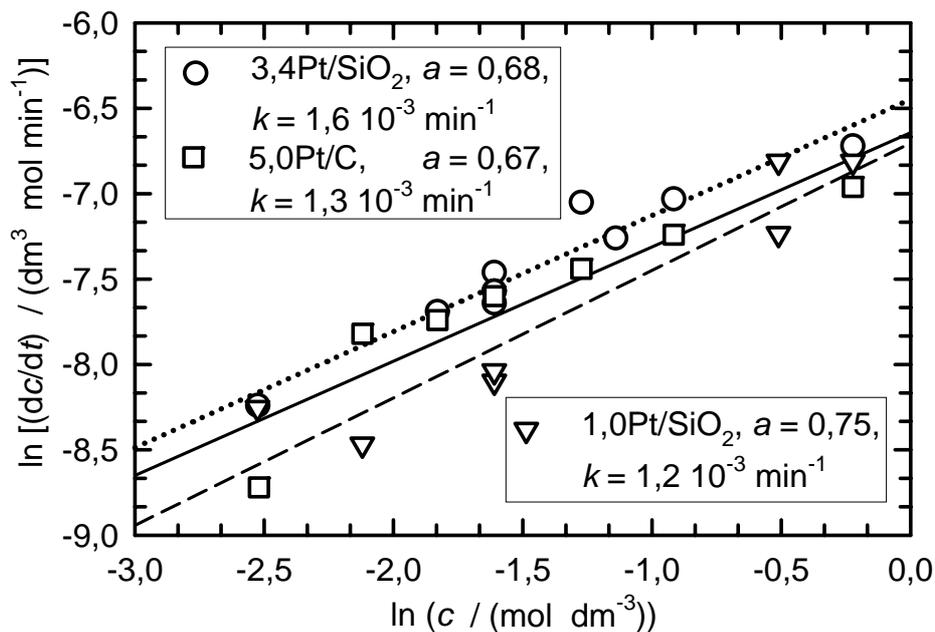


Bild 41: Bestimmung der Reaktionsordnung an drei Platinkatalysatoren ( $T_R = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  für 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>,  $n_{\text{Pt}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  für 5,0Pt/C,  $n_{\text{Pt}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  für 3,4Pt/SiO<sub>2</sub>,  $V_R = 50 \text{ cm}^3$ ).

### Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser an den Katalysatoren 5,0Pt/C und 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> wurde durch Variation der Reaktionstemperatur im Bereich von 15 - 50 °C bestimmt. Die logarithmische Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke

Temperatur zeigen die Bilder 42 und 43. An zwei Chargen des kommerziell erhältlichen Katalysators 5,0Pt/C wurden unterschiedliche Werte für die Aktivierungsenergie gefunden. Mit 35 bzw. 64 kJ mol<sup>-1</sup> (Bild 42) unterschieden sich diese Werte deutlich. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der Präparation der Katalysatoren. Wie der Hersteller der Katalysatoren (Fa. Chempur) mitteilte, betrug zwar die spezifische Platinoberfläche für beide Chargen 290 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, es wurden jedoch verschiedene Produktionsabläufe für die beiden Katalysatorchargen verwendet.

Bei der Selektivoxidation von 2-Propanol an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> wurde die Aktivierungsenergie zu 45 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt (Bild 43). Dieser Wert liegt näher an dem der Charge 1 des 5,0Pt/C-Katalysators. In der Literatur werden für die Alkoholoxidation an Platinkatalysatoren auf makroporösem SiO<sub>2</sub> oder Aktivkohle Aktivierungsenergien von 38 kJ mol<sup>-1</sup> [168] bzw. 37 kJ mol<sup>-1</sup> [71] für die Selektivoxidation von 2-Propanol angegeben. Diese Werte liegen etwas unter denen, die für die Selektivoxidation von Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid ( $E_A = 51$  kJ mol<sup>-1</sup>) [85] angegeben werden.

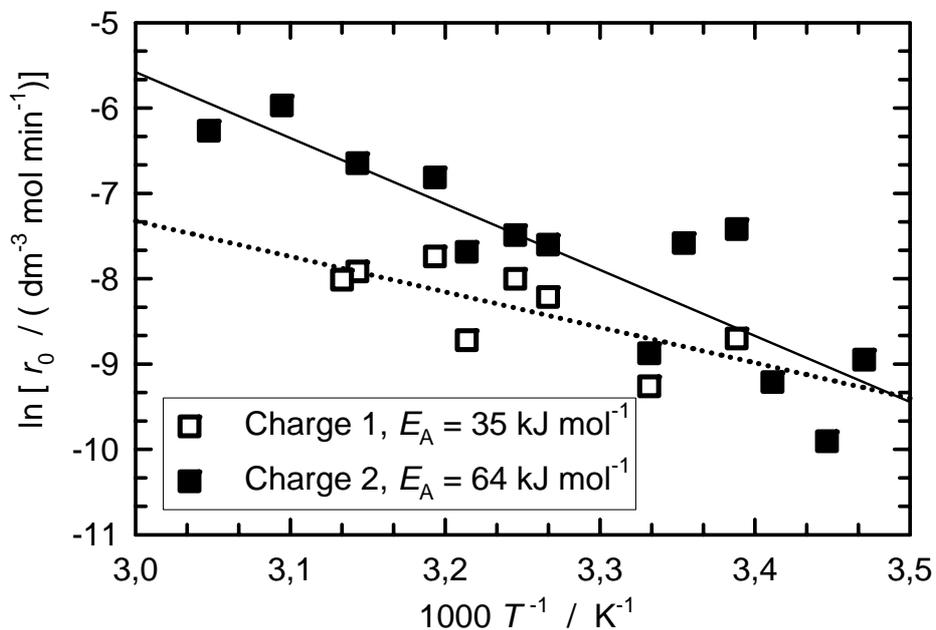


Bild 42: Logarithmierte Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von 2-Propanol in Wasser an 5,0Pt/C als Funktion der reziproken Reaktionstemperatur ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,01$  mol,  $n_{\text{Pt}} = 5 \cdot 10^{-6}$  mol,  $R = 1000$  min<sup>-1</sup>,  $V_R = 50$  cm<sup>3</sup>).

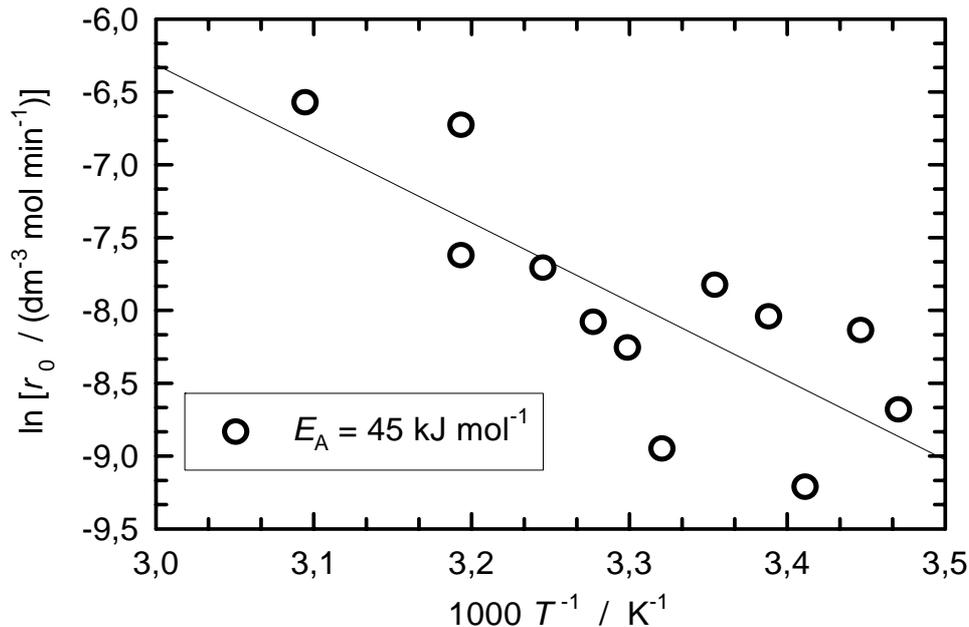


Bild 43: Logarithmierte Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von 2-Propanol in Wasser an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> ( $T_{ox} = 350\text{ °C}$ ,  $T_{red} = 500\text{ °C}$ ) als Funktion der reziproken Reaktionstemperatur ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,01\text{ mol}$ ,  $n_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $V_R = 50\text{ cm}^3$ ).

Betrachtet man die Aktivierungsenergien der Selektivoxidation von 2-Propanol an Charge 1 des Katalysators 5,0Pt/C und an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>, so stellt man fest, dass die Platinbeladung keinen großen Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat. Dieser Befund deckt sich mit den Angaben aus der Literatur [71, 82, 168].

### 6.2.3 Einfluss der spezifischen Platinoberfläche auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

An drei Platinkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien (1,5Pt/Silicalit-1, 3,4Pt/SiO<sub>2</sub>, 5,0Pt/C) wurde die Selektivoxidation von 2-Propanol in Wasser untersucht. Dabei wurde die Gesamtoberfläche des im Reaktor vorliegenden Platins konstant gehalten (Bild 44). Zur Berechnung der Platinoberfläche  $A_{Pt,XRD}$  wurden die Ergebnisse aus der Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet. Wie aus Bild 44 ersichtlich, ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Platinoberfläche praktisch konstant. Während sich an den Katalysatoren auf Kieselgel und Aktivkohle als Trägermaterial mehr Aceton bildet und die Ausbeute an Aceton nahezu identisch ist, desaktiviert der Katalysator 1,5Pt/Silicalit-1 ( $T_{ox} = 350\text{ °C}$ ,  $T_{red} = 600\text{ °C}$ ) schneller. Anhand der Erkenntnisse aus den vorangegangenen

Untersuchungen zur Herstellung von Platinkatalysatoren auf Silicalit-1 (Kap. 6.1.3) kann man schließen, dass auch bei dem hier verwendeten Katalysator kleinere Platinpartikel vorliegen, die sehr schnell durch Überoxidation desaktivieren.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bleibt jedoch sowohl von der Platinpartikelgröße als auch von dem verwendeten Trägermaterial unbeeinflusst. Sie ist nur von der insgesamt zugänglichen Platinoberfläche abhängig. Hierzu wurden weitere Versuche an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>, 2,0Pt/SiO<sub>2</sub>, 3,4Pt/SiO<sub>2</sub>, 1,5Pt/Silicalit-1, 4,0Pt/MCM-41 durchgeführt (Bild 45). Durch Variation der Katalysatormasse und der Platinpartikelgröße auf dem Trägermaterial wurde die zugängliche Platinoberfläche zu Beginn der Reaktion verändert. Dabei ergibt sich ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und der für die Reaktion insgesamt zur Verfügung stehenden Platinoberfläche. Die Werte der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für die Katalysatoren 5,0Pt/C und 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> liegen alle etwas unterhalb der Ausgleichsgeraden. Für diese beiden Katalysatoren wurde die spezifische Platinoberfläche nicht wie bei den übrigen

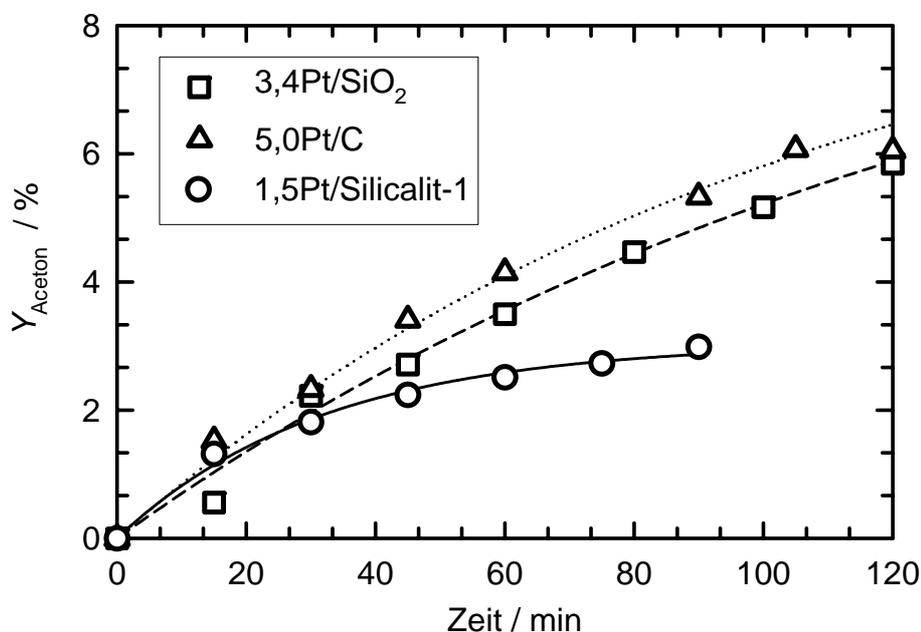


Bild 44: Ausbeute von Aceton in der Umsetzung von 2-Propanol in Wasser an ausgewählten Platinkatalysatoren mit gleicher Platinoberfläche ( $T_R = 30\text{ °C}$ ,  $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,01\text{ mol}$ ,  $V_R = 50\text{ cm}^3$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $n_{\text{Pt},3,4\text{Pt/SiO}_2} = 1,2 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt},1,5\text{Pt/Silicalit-1}} = 1,6 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt},5,0\text{Pt/C}} = 7 \cdot 10^{-7}\text{ mol}$ ,  $A_{\text{Pt,XRD}} = 0,04\text{ m}^2$ ).

durch Röntgendiffraktometrie bestimmt. Es wurden vielmehr Sorptionsmethoden angewandt. Durch diese Methoden werden mehr Platinpartikel erfasst als mit Röntgendiffraktometrie (s. Kap. 4.1.3). Daher liegen die angegebenen Platinoberflächen der durch Röntgendiffraktometrie charakterisierten Katalysatoren eher etwas zu niedrig. Die Abweichung der Katalysatoren 5,0Pt/C und 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> von der Ausgleichsgeraden für die übrigen Katalysatoren erklärt sich somit durch die im Vergleich zu hoch bestimmte Platinoberfläche von 5,0Pt/C und 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>. Das Porensystem, die chemische Natur und die spezifische Oberfläche des Trägermaterials sowie die Größe der Platinpartikel auf dem Trägermaterial haben demnach nur einen geringen Einfluss auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der 2-Propanoloxidation in Wasser.

In den Umsetzungen an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> wurde die Platinoberfläche über den in Bild 45 angegebenen Bereich hinaus bis zu 0,5 m<sup>2</sup> erhöht. Erst bei einer Platinoberfläche über 0,25 m<sup>2</sup> kommt es zu einer Abweichung der Werte für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der oben beschriebenen Ausgleichsgeraden zu höheren Werten. So wurden Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $> 10 \text{ mol min}^{-1} \text{ dm}^{-3}$  erhalten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei solch raschen Umsetzungen die angewandte Methode zur Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit sehr stark fehlerbehaftet ist. Diese Werte wurden daher nicht weiter verwendet.

Nicoletti und Whitesides berichten, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in der Oxidation von 2-Propanol in Wasser bei gleicher Platinmenge im Reaktor an einem 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit einer Dispersion von 23 % höher ist als bei 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> mit einer Dispersion von 10 % [71]. Ein linearer Zusammenhang zwischen der zur Verfügung stehenden Platinoberfläche und der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wurde von diesen Autoren jedoch nicht beobachtet. Die Platinoberflächen bei den in [71] beschriebenen Untersuchungen waren jedoch größer als die in dieser Arbeit verwendeten ( $> 0,2 \text{ m}^2$ ). Der lineare Zusammenhang zwischen der insgesamt für die Umsetzung zur Verfügung stehenden Platinoberfläche und der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit scheint also nur für Platinoberflächen  $< 0,2 \text{ m}^2$  zu gelten.

Eine hohe Dispersion des Platins auf dem Trägermaterial und eine große, spezifische Platinoberfläche führen zu einer höheren Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. In der Literatur wird berichtet, dass kleine, hochdispergierte Platinpartikel schnell durch Überoxidation desaktivieren [68, 82]. In dieser Arbeit wurde jedoch festgestellt, dass große Platinpartikel schneller desaktivieren als kleine (Bild 44). Eventuell lagen auf dem Katalysator 1,5Pt/Silicalit-1 neben den großen, durch Röntgenbeugung detektierbaren Platinpartikeln noch kleinere Platinpartikel vor, die sehr rasch desaktivierten. Für die Totaloxidation von 2-Propanol an Platinträgerkatalysatoren wurde gefunden, dass Katalysatoren mit einer hohen Platindispersion weniger aktiv sind als Platinkatalysatoren mit einer niedrigen Dispersion [169]. Eine hohe spezifische Platinoberfläche auf dem Katalysator scheint die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen, jedoch desaktivieren diese Katalysatoren sehr schnell durch Überoxidation. Daher können in der Selektivoxidation von Alkoholen hochdispergierte Platinträgerkatalysatoren trotz ihrer hohen spezifischen Platinoberfläche geringere Umsätze ergeben als Platinkatalysatoren mit einer niedrigeren Dispersion.

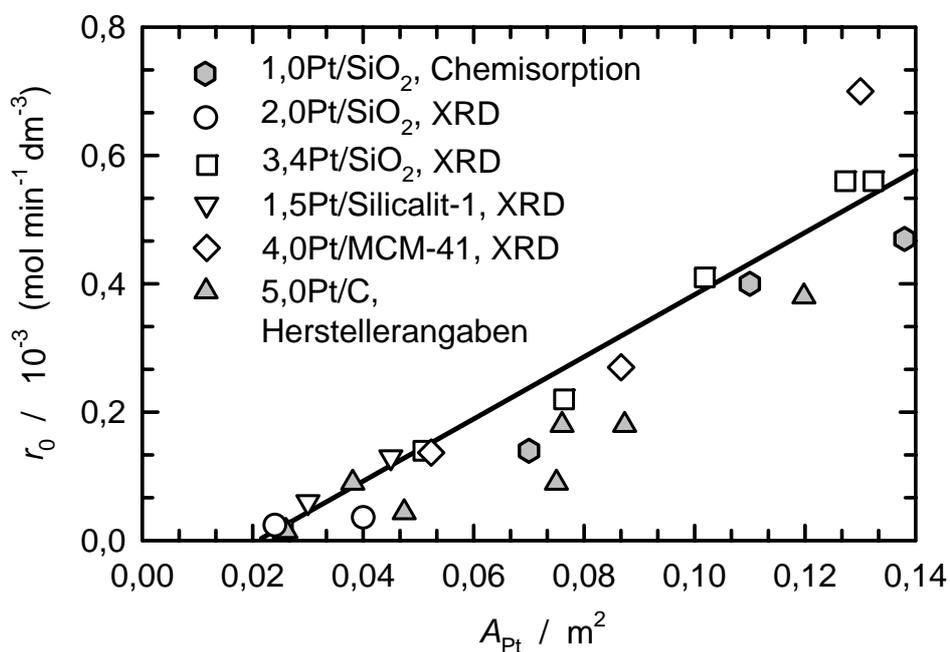


Bild 45: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Platinoberfläche für Katalysatoren mit unterschiedlicher Platinbeladung, Platinpartikelgröße und Trägermaterialien (s. Tabelle 15, Reaktionsbedingungen wie in Bild 44).

## **6.3 Selektivoxidation von Alkoholen in kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln**

### **6.3.1 Einleitung und Vorversuche**

Wie bereits in Kap. 4.3.1 beschrieben, ist für Gase die Löslichkeit höher und die Diffusion rascher in kohlendioxidreichen, expandierten organischen Lösungsmitteln als in konventionellen organischen Flüssigkeiten. Durch die Verwendung von kohlendioxidreichen organischen Lösungsmitteln kann also einer möglichen Stofftransportlimitierung bei der Selektivoxidation von Alkoholen entgegengewirkt werden. Die Eignung von expandierten organischen Lösungsmitteln für die Selektivoxidation von Alkoholen an Platinträgerkatalysatoren sollte hier näher untersucht werden. Hierzu wurden verschiedene primäre und sekundäre Alkohole in ausgewählten organischen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Kohlendioxid- und Sauerstoffdrücken an 5,0Pt/C als Katalysator umgesetzt.

Bild 46 zeigt die Umsätze der Selektivoxidation von verschiedenen Alkoholen an 5,0Pt/C in flüssigem Toluol. Wie daraus ersichtlich, sind die primären Alkohole reaktiver als die sekundären. Benzylalkohol setzt sich fast vollständig zu Benzaldehyd und Benzoesäure um. Cyclohexanol und Diphenylmethanol sind aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen Reste weniger reaktiv.

Als Reaktand für die weiteren Untersuchungen wurde 2-Pentanol ausgewählt, da dieser Alkohol eine ähnliche Struktur wie 2-Propanol besitzt. Dies sollte gewährleisten, dass die Ergebnisse der Selektivoxidation von 2-Propanol in wässriger Phase (Kap. 6.2) und in überkritischem Kohlendioxid (Kap. 6.4) mit den Resultaten der Selektivoxidation in expandierten organischen Lösungsmitteln vergleichbar sind. 2-Propanol war für die Experimente in kohlendioxidreichen organischen Lösungsmitteln nicht geeignet. Die hohe Löslichkeit von 2-Propanol in der kohlendioxidreichen Gasphase hätte zu einer Verarmung der Flüssigphase an 2-Propanol geführt und damit die katalytische Reaktion beeinträchtigt.

Aus Bild 47 ist zu ersehen, dass das entnommene Probenvolumen und die damit verbundene Aufkonzentration des Katalysators in der Reaktionsphase keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Bild 47 gibt auch die Reproduzierbarkeit der Versuche wieder. Der Messfehler beträgt  $\Delta Y_{2\text{-Pentanon}} = \pm 3 \%$ .

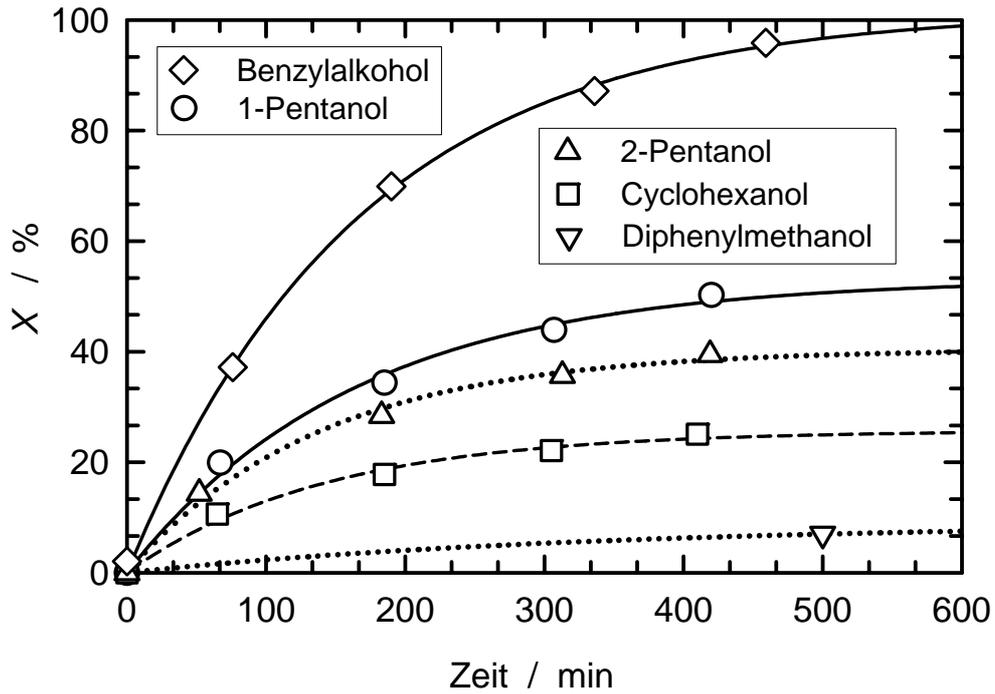


Bild 46: Umsatz bei der Selektivoxidation verschiedener Alkohole an 5,0Pt/C mit molekularem Sauerstoff in Toluol ( $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 25\text{ cm}^3$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10\text{ bar}$ ,  $n_{\text{Alkohol}} = 10^{-2}\text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ ).

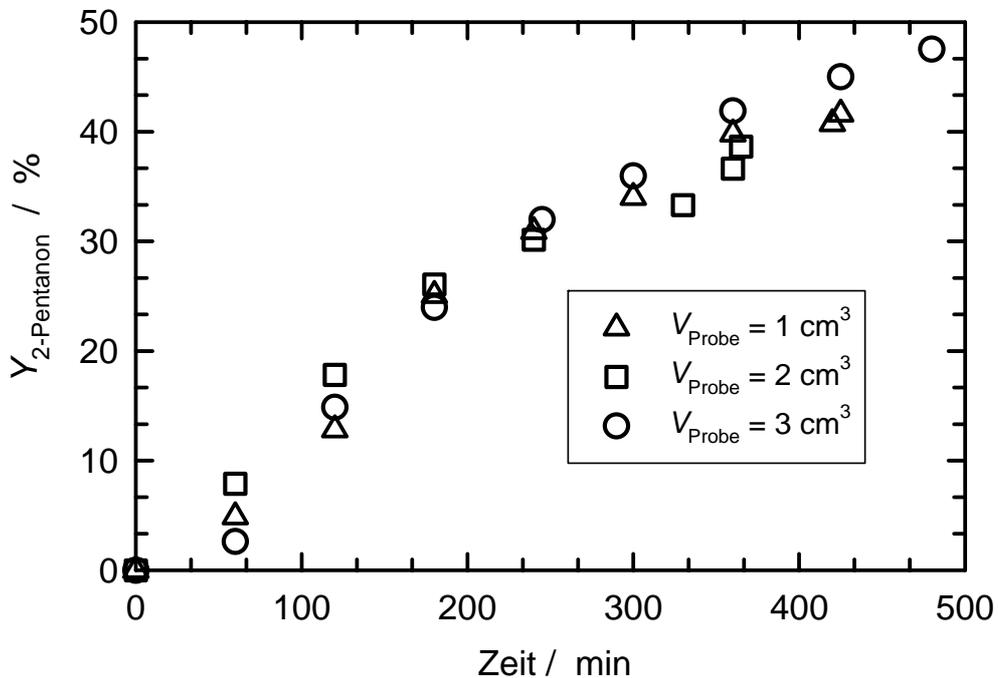


Bild 47: Einfluss des Probennahmenvolumens auf die Ausbeute von 2-Pentanon in der Umsetzung von 2-Pentanol mit molekularem Sauerstoff an 5,0Pt/C (Reaktionsbedingungen wie in Bild 46).

In einem weiteren Vorversuch wurde der Einfluss von Sauerstofftransportvorgängen auf die Oxidation von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in kohlendioxidreichem Toluol ( $T_R = 50\text{ °C}$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 25\text{ cm}^3$ ,  $\Delta p_{\text{O}_2} = 10\text{ bar}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 60\text{ bar}$ ,  $n_{\text{Alkohol}} = 10^{-2}\text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ ) durch die Variation der Rührgeschwindigkeit untersucht. Unter diesen Bedingungen hatte die Rührgeschwindigkeit im Bereich der Rührdrehzahl von 500 - 1500  $\text{min}^{-1}$  keinen Einfluss auf die Ausbeute an 2-Pentanon. Damit ist eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Filmdiffusion am Katalysatorkorn auszuschließen.

### 6.3.2 Einfluss des Kohlendioxid- und des Sauerstoffdrucks

#### *Einfluss des Kohlendioxiddrucks*

Den Einfluss der Zugabe von Kohlendioxid oder eines in der organischen Flüssigkeit weniger löslichen Inertgases auf die Oxidation von 2-Pentanol zeigt Bild 48. Die Ausbeuten an 2-Pentanon sind bei einer Reaktion ohne Inertgaszugabe und einer Umsetzung mit einem zusätzlichen Stickstoffdruck von 65 bar fast identisch. Dies bedeutet, dass der Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Gasphase keinen Einfluss auf die Reaktion hat, wenn ein in der organischen Flüssigphase schlecht lösliches Inertgas verwendet wird. Bei einer Umsetzung mit Kohlendioxid bei gleichem Druck wie zuvor ist die Ketonausbeute deutlich geringer. Ursache hierfür kann die Volumenzunahme der Flüssigphase durch Expansion sein. Dadurch ist die Alkoholkonzentration in der Flüssigphase erniedrigt.

Bild 49 zeigt einen Vergleich der Ausbeuten an Aldehyd bzw. Keton bei der Selektivoxidation von Benzylalkohol, 2-Pentanol und Cyclohexanol in Abwesenheit und in Gegenwart von Stickstoff oder Kohlendioxid als Inertgas. Die Ausbeuten sind für 2-Pentanol und Cyclohexanol bei der Umsetzung in einer reinen Sauerstoffatmosphäre am höchsten. Da das Volumen der flüssigen Reaktionsphase durch Zugabe von Kohlendioxid mit einem Druck von 60 bar von 25  $\text{cm}^3$  auf ca. 40  $\text{cm}^3$  zunimmt, verringert sich die Anfangskonzentration des Alkohols in der expandierten Phase. Durch diese Verdünnung lässt sich die geringere Ausbeute an Keton bei der Umsetzung von 2-Pentanol und Cyclohexanol in kohlendioxidreichem Toluol erklären. Bei Zusatz von Stickstoff als Inertgas wird nach der Reaktion ebenfalls

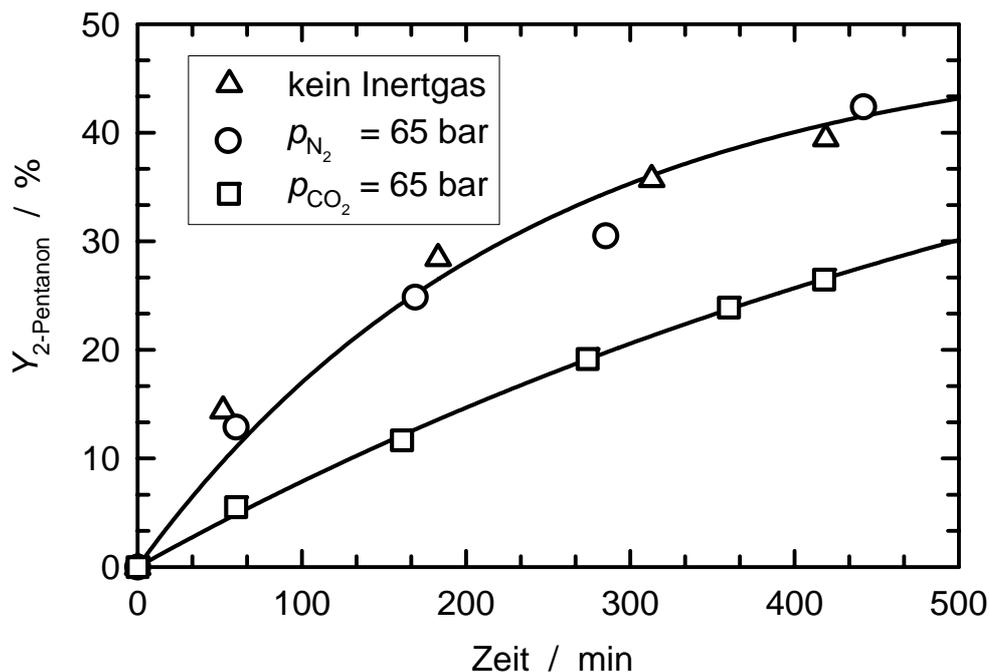


Bild 48: Einfluss der Zugabe von Kohlendioxid oder Stickstoff als Inertgas auf die Ausbeute von 2-Pentanon in der Umsetzung von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in Toluol ( $T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta p_{O_2} = 5 \text{ bar}$ ,  $n_{2\text{-Pn-ol}} = 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $n_{Pt} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 25 \text{ cm}^3$ ).

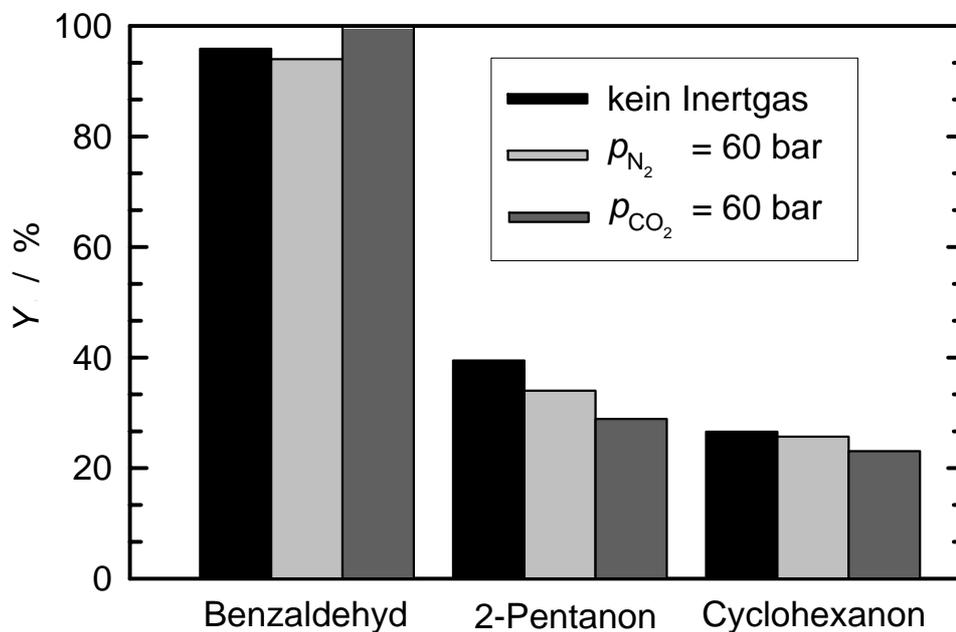


Bild 49: Produktausbeuten der Alkoholoxidation mit Sauerstoff an 5,0Pt/C in Toluol in Abwesenheit und in Gegenwart von Inertgasen ( $T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 25 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta p_{O_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $n_{\text{Alkohol}} = 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $n_{Pt} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $t_R = 450 \text{ min}$ ).

weniger Produkt im Reaktionsgemisch gefunden. Die gegenüber der Umsetzung in reinem Sauerstoff geringere Produktausbeute kann auf die "Verdünnung" des Sauerstoffs durch den Stickstoff in der Gasphase zurückgeführt werden. Bei der in Bild 48 gezeigten Selektivoxidation wurde bei einem Kohlendioxiddruck von 65 bar nach einer Reaktionsdauer von 450 min eine Ketonausbeute von 27 % festgestellt. Das Volumen der Flüssigphase beträgt bei einem Kohlendioxiddruck von 65 bar ca. 44 cm<sup>3</sup>. Vergleicht man die Ketonausbeuten bei einem Kohlendioxiddruck von 60 und 65 bar, so stimmen diese im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Die Umsetzung von Benzylalkohol in mit Kohlendioxid expandiertem Toluol ist vollständig, während die Umsetzung in reinem Sauerstoff und bei Zugabe von Stickstoff nach derselben Reaktionsdauer unvollständig bleibt. Da die Reaktivität von Benzylalkohol in der Selektivoxidation zum Aldehyd besonders hoch ist, kann die erhöhte Sauerstoffkonzentration in einem kohlendioxidreichen Lösungsmittel eine raschere Reaktion begünstigen. Möglicherweise wird in dem expandierten Lösungsmittel auch die Katalysatordeaktivierung verlangsamt.

Wie aus Bild 50 ersichtlich, nimmt die Ausbeute an 2-Pentanon mit steigendem Kohlendioxiddruck ab. Da das Volumen der Flüssigphase mit dem Kohlendioxiddruck zunimmt (siehe Kap. 5.2.2), nimmt gleichzeitig die Alkoholkonzentration in der Flüssigphase ab. Diese Verdünnung kann zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und so zu einer Abnahme der Ketonausbeute führen.

Bestimmt man die Reaktionsordnung der Selektivoxidation von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in unterschiedlich stark expandiertem Toluol, so findet man eine Reaktion erster Ordnung bezüglich 2-Pentanol (Bild 51). Hierbei wurden 0,01 mol 2-Pentanol in 25 cm<sup>3</sup> Toluol vorgelegt und das Flüssigphasenvolumen durch die Zugabe von Kohlendioxid erhöht ( $V_{l, 25 \text{ bar}} = 26 \text{ cm}^3$ ,  $V_{l, 45 \text{ bar}} = 30 \text{ cm}^3$ ,  $V_{l, 65 \text{ bar}} = 44 \text{ cm}^3$ ,  $V_{l, 80 \text{ bar}} = 80 \text{ cm}^3$ ). Die durch die Erhöhung des Flüssigphasenvolumens veränderten Alkoholkonzentrationen wurden zur Ermittlung der Reaktionsordnung genutzt. Bei der Selektivoxidation von 2-Pentanol in expandiertem Toluol ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in erster Ordnung von der Alkoholkonzentration abhängig. Dies bedeutet, dass bei der Selektivoxidation von 2-Pentanol in expandiertem Toluol keine Eduktinhibierung vorliegt. Eine solche Eduktinhibierung wurde für die Selektivoxidation von 2-Propanol für denselben Katalysator in Wasser gefunden (s. Kap. 6.2.2)

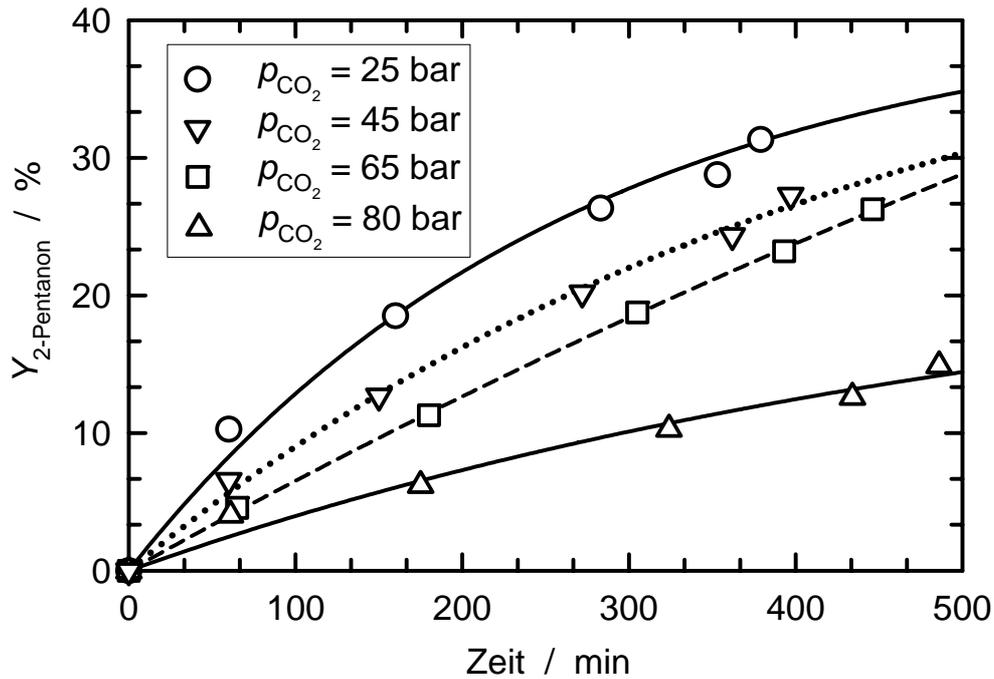


Bild 50: Einfluss des Kohlendioxiddrucks auf die Ausbeute an 2-Pentanon in der Oxidation von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in expandiertem Toluol ( $T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 25 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta p_{\text{O}_2} = 5 \text{ bar}$ ,  $n_{2\text{-Pn-ol}} = 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $V_{1, 25 \text{ bar}} = 26 \text{ cm}^3$ ,  $V_{1, 45 \text{ bar}} = 30 \text{ cm}^3$ ,  $V_{1, 65 \text{ bar}} = 44 \text{ cm}^3$ ,  $V_{1, 80 \text{ bar}} = 80 \text{ cm}^3$ ).

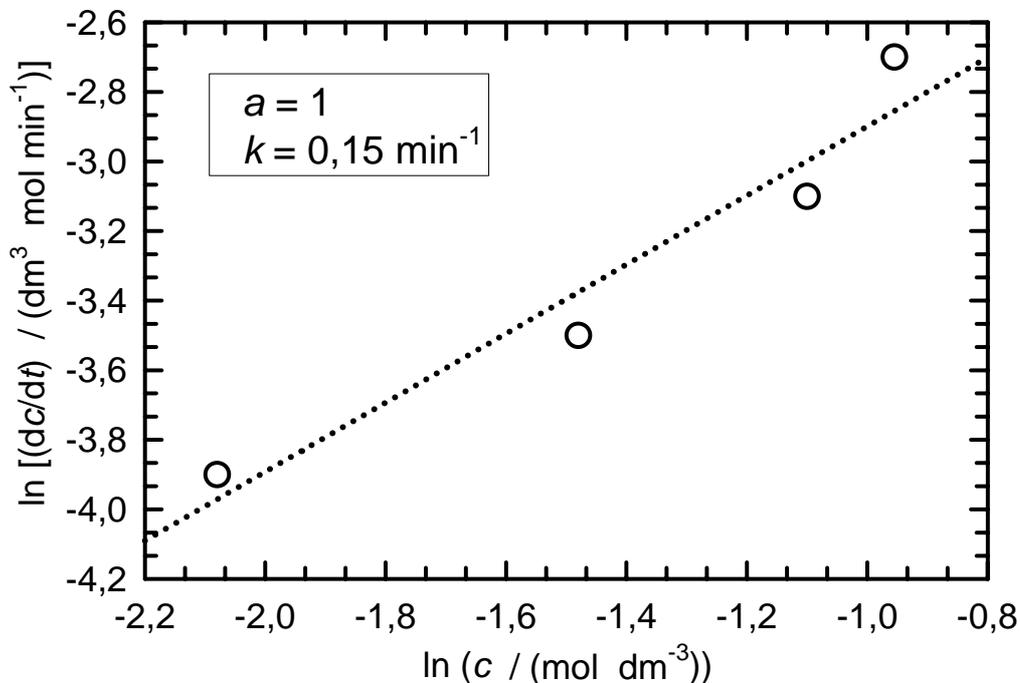


Bild 51: Bestimmung der Reaktionsordnung für die Selektivoxidation von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in unterschiedlich stark expandiertem Toluol (Reaktionsbedingungen wie in Bild 50).

Im weiteren sollte der Einfluss der Reaktionsphasenverdünnung durch die Kohlendioxidzugabe genauer untersucht werden. Hierzu wurden weitere Experimente bei zwei verschiedenen Alkoholkonzentrationen durchgeführt (Bild 52). Dabei wurde für jede der beiden Alkoholkonzentrationen die Verdünnung der Reaktionsphase einmal durch Kohlendioxidzugabe und einmal durch Zugabe von zusätzlichem, flüssigem Toluol eingestellt. Die Zunahme der 2-Pentanonausbeute während der Versuche hängt im Wesentlichen von der 2-Pentanolkonzentration zu Beginn des Versuchs ab. Dabei spielt es eine nur untergeordnete Rolle, ob die Konzentration durch Expansion des Toluols mit Kohlendioxid oder durch weitere Verdünnung mit flüssigem Toluol erniedrigt wurde. Damit ist erwiesen, dass in einer heterogen katalysierten Oxidationsreaktion ein organisches Lösungsmittel zum Teil durch Kohlendioxid ersetzt werden kann, ohne dass dadurch der Verlauf der Reaktion wesentlich beeinflusst wird. Für die Oxidation von Cyclohexen mit löslichen Metallkomplekkatalysatoren in homogener Phase wurde dies bereits von Musie et al. [8] nachgewiesen.

#### *Einfluss des Sauerstoffdrucks*

Durch den Sauerstoffdruck in der Gasphase kann der Stoffmengenanteil an Sauerstoff in der mit Kohlendioxid angereicherten Flüssigphase variiert werden. In Kap. 5.2.2 wurde beschrieben, dass der Argonstoffmengenanteil (in

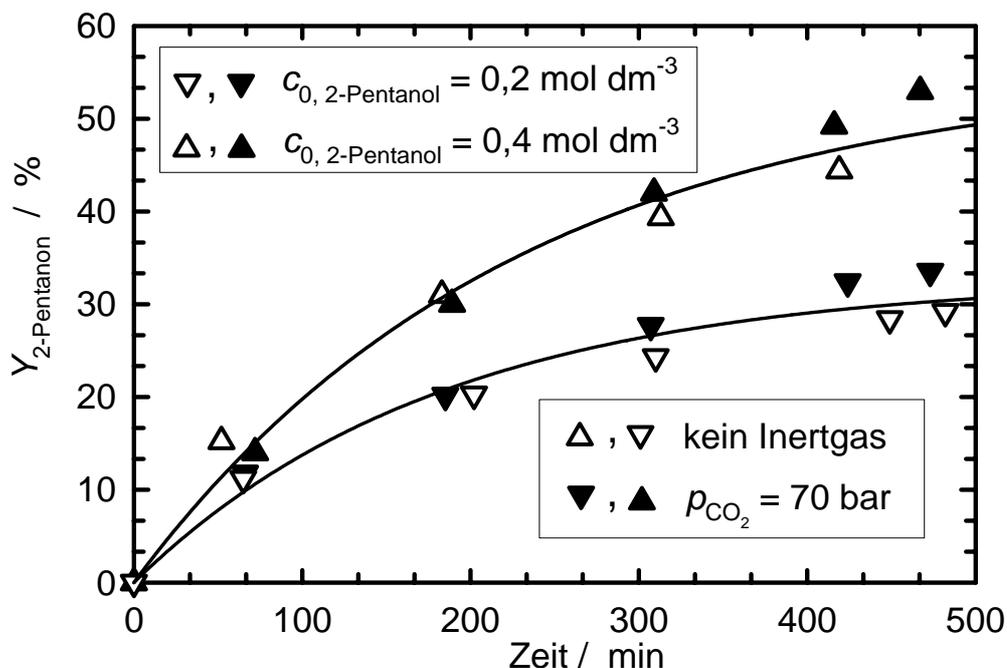


Bild 52: Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Umsetzung von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in flüssigem und mit Kohlendioxid expandiertem Toluol ( $T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $V_1 = 60 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ).

mol-%) in Toluol bei einem Kohlendioxiddruck von 60 bar und einer Temperatur von 50 °C nach Gleichung (26) vom Argondruck in der Gasphase abhängig ist. Unter der Annahme, dass die Löslichkeit von Sauerstoff in der expandierten Flüssigphase durch die von Argon wiedergegeben wird, kann nach dieser Gleichung auch die Sauerstoffkonzentration im expandierten Reaktionsgemisch abgeschätzt werden.

$$x_{O_2} = \frac{(p_{O_2} / \text{bar})}{458} \quad (26)$$

Bild 53 zeigt den Einfluss des Sauerstoffdrucks auf den zeitlichen Verlauf der Ausbeute an 2-Pentanone in der Oxidation von 2-Pentanol an 5,0Pt/C. Mit steigendem Sauerstoffdruck nimmt auch die Ausbeute an Keton zu. Ab einem Sauerstoffdruck von 17 bar ( $x_{O_2} = 0,037$ ) steigt die Ausbeute jedoch nur noch unwesentlich an. Der Stoffmengenanteil an 2-Pentanol in der Flüssigphase beträgt bei 65 bar Kohlendioxiddruck ca. 0,02. Durch den zunehmenden Sauerstoffüberschuss kann es zu einer irreversiblen Überoxidation des Katalysators kommen, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr weiter gesteigert werden kann. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenanteil an Sauerstoff und Umsatz wurde auch in der Selektivoxidation von 1-Octanol in überkritischem Kohlendioxid gefunden [170]. Bei einem Sauerstoffdruck von 5 bar und einem Kohlendioxiddruck von 60 bar ist der Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Flüssigphase geringer als der des Alkohols ( $x_{O_2} = 0,011$ ,  $x_{2-Pn-ol} = 0,020$ ). Dieser Sauerstoffunterschuss hat aber keinen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Ketonausbeute. Die Ausbeuten bei einem Sauerstoffdruck von 5 bzw. 10 bar sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Die Verdünnung des Alkohols durch die Expansion der Flüssigphase wirkt sich demnach viel stärker auf die Geschwindigkeit der Oxidation aus als die Variation der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge.

Die Auswirkung der gleichzeitigen Variation der Drücke von Kohlendioxid und Sauerstoff bei konstantem Gesamtdruck auf den zeitlichen Verlauf der Ketonausbeute ist in Bild 54 zu sehen. Bei einer solchen Variation beider Drücke überlagern sich der Verdünnungseffekt durch das Kohlendioxid und die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine höhere Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase.

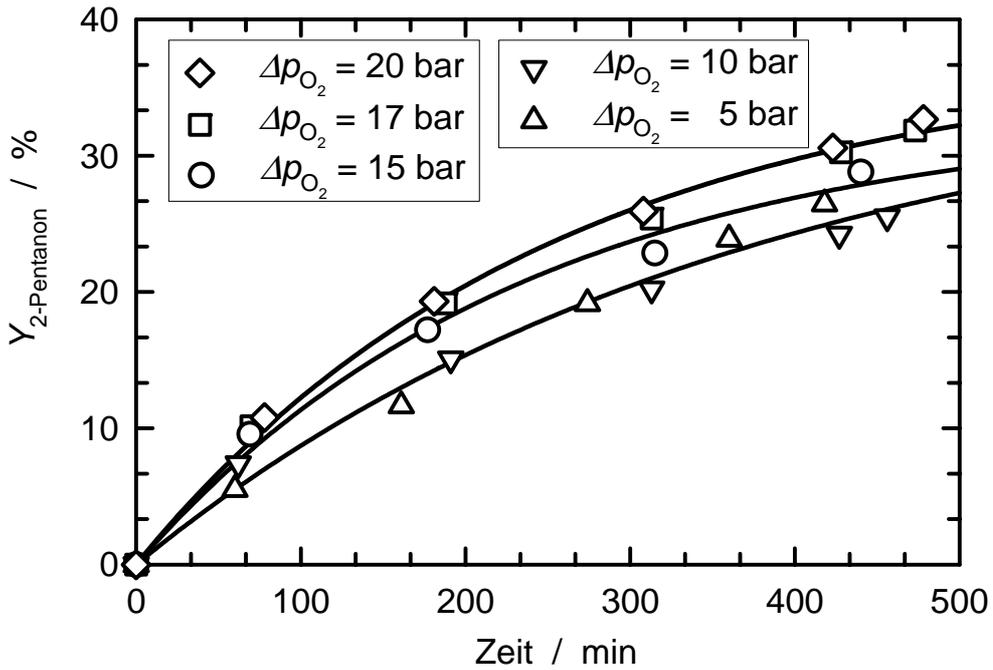


Bild 53: Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die 2-Pentanonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in expandiertem Toluol ( $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 25\text{ cm}^3$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 60\text{ bar}$ ,  $n_{2\text{-Pn-ol}} = 10^{-2}\text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ ).

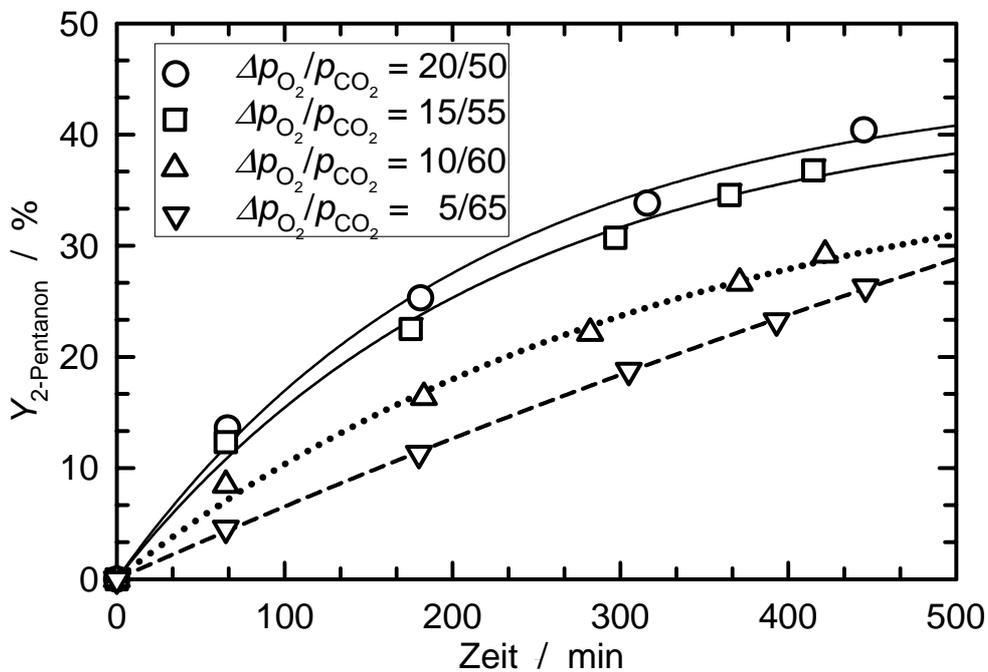


Bild 54: Einfluss der gleichzeitigen Variation von Kohlendioxid- und Sauerstoffdruck auf die Ausbeute von 2-Pentanone in der Selektivoxidation von 2-Pentanol an 5,0Pt/C in expandiertem Toluol ( $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $p_{\text{ges}} = 70\text{ bar}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 25\text{ cm}^3$ ,  $n_{2\text{-Pn-ol}} = 10^{-2}\text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ ).

Die Bilder 52 und 54 zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Selektivoxidation von 2-Pentanol hauptsächlich von der Alkoholkonzentration in der Flüssigphase abhängt. Da die Volumenzunahme der flüssigen Reaktionsphase bei einem Kohlendioxiddruck von 50 bzw. 55 bar vergleichbar ist ( $V_{l, 50 \text{ bar}} = 32 \text{ cm}^3$ ,  $V_{l, 55 \text{ bar}} = 34 \text{ cm}^3$ ), ist die geringfügig höhere Ausbeute bei der Oxidation von 2-Pentanol bei  $\Delta p_{\text{O}_2} / p_{\text{CO}_2} = 20 / 50$  gegenüber  $\Delta p_{\text{O}_2} / p_{\text{CO}_2} = 15 / 55$  auf die Beschleunigung der Reaktion durch die erhöhte Sauerstoffkonzentration zurückzuführen. Bei einem Druckverhältnis  $\Delta p_{\text{O}_2} / p_{\text{CO}_2} = 5 / 65$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit am geringsten. Die Umsetzung kommt jedoch auch nach 400 min Reaktionszeit noch nicht zum Stillstand. Möglicherweise desaktiviert der Katalysator bei dieser geringen Sauerstoffmenge in der Flüssigphase ( $x_{\text{O}_2} = 0,011$ ) langsamer als bei den höheren Sauerstoffmengenanteilen.

### **6.3.3 Wiederverwendung des Katalysators 5,0Pt/C in der Selektivoxidation von 2-Pentanol**

Bild 55 zeigt die Aktivität eines frischen und eines gebrauchten Katalysators 5,0Pt/C in der Selektivoxidation von 2-Pentanol in Toluol mit und ohne Expansion durch Kohlendioxid. Zwischen zwei aufeinander folgenden Experimenten wurde der Katalysator durch Filtrieren vom Reaktionsgemisch abgetrennt und bei Raumtemperatur über Nacht gelagert. Dieser Katalysator wurde anschließend in einem weiteren Experiment unter denselben Bedingungen wie zuvor wieder verwendet. Die Anfangskonzentration an 2-Pentanol wurde in den Experimenten mit expandiertem und nicht expandiertem Lösungsmittel gleich gehalten. Die Verdünnung des Alkohols durch die Expansion mit Kohlendioxid wurde für das nicht expandierte Lösungsmittel durch Zugabe der entsprechenden Menge Toluol ausgeglichen. Wie erwartet ist die Ketonausbeute in den Experimenten mit frischem Katalysator für das expandierte und das nicht expandierte Lösungsmittel vergleichbar (Bild 55). Die 2-Pentanonausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit sind allerdings für den gebrauchten Katalysator aus dem Versuch mit dem expandierten Lösungsmittel höher als bei demjenigen mit dem konventionellen, nicht expandierten Toluol. Dies kann möglicherweise auf eine raschere Extraktion von Katalysatorgiften in die kohlendioxidreiche Flüssigphase zurückgeführt

werden. Auch eine effektivere Ablösung von Katalysatorgiften durch einen höheren Belegungsgrad des Platins mit Sauerstoff in der sauerstoffreicheren, expandierten Flüssigphase kommt als Erklärung für diesen Befund in Betracht. Über erhöhte Katalysatorstandzeiten in der edelmetallkatalysierten Alkoholoxidation in überkritischem Kohlendioxid als Reaktionsphase wurde bereits in der Literatur berichtet [170]. Für kohlendioxidreiche Flüssigphasen wurde eine solche Aktivitätserhöhung bislang jedoch nicht berichtet.

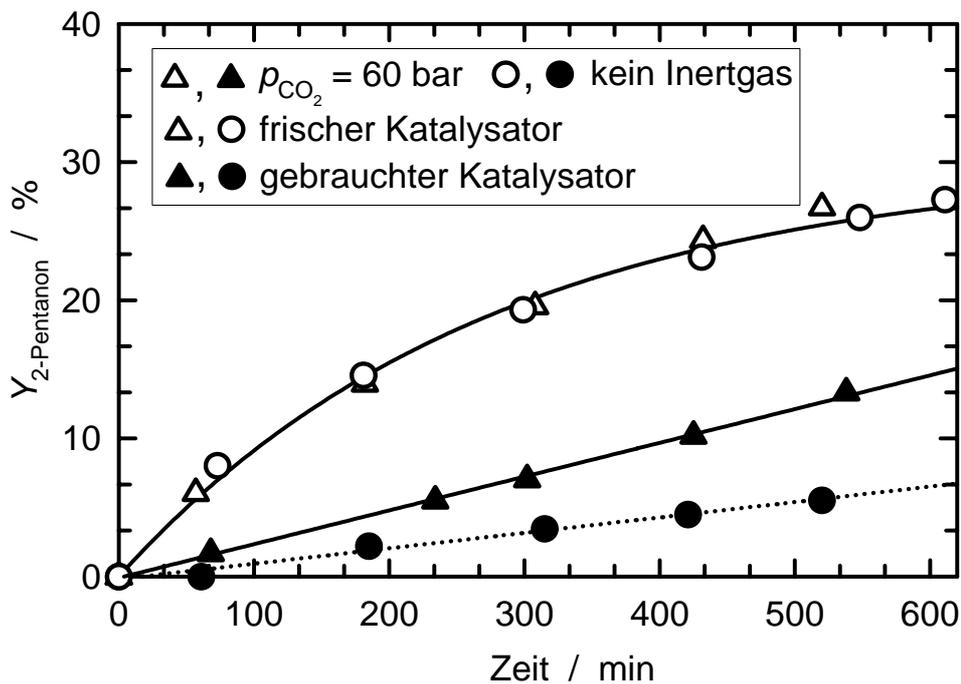


Bild 55: Ausbeute von 2-Pentanone in der Selektivoxidation von 2-Pentanol an frischem und gebrauchtem 5,0Pt/C in expandiertem ( $p_{\text{CO}_2} = 60 \text{ bar}$ ) und nicht expandiertem (kein Inertgas) Toluol ( $T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $\Delta p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $n_{2\text{-Pn-ol}} = 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $V_1 = 44 \text{ cm}^3$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ).

### 6.3.4 Einfluss des Lösungsmittels

Für die Selektivoxidation von Cyclohexanol zu Cyclohexanon an 5,0Pt/C wurden andere polare und polar-protische Lösungsmittel untersucht. Es wurden neben Toluol auch Aceton, 1,4-Dioxan und tert.-Butanol als Lösungsmittel verwendet. Dabei wurde, wie auch schon für die Oxidation von 2-Pentanol in Toluol, die Umsetzung ohne Inertgas mit der nach Stickstoff- oder Kohlendioxidzugabe bei gleichem Druck miteinander verglichen (Bild 56). Die

Volumenzunahme der Lösungsmittel durch Kohlendioxidexpansion bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen [161, 171] ist in Bild 56 angegeben.

Die Cyclohexanonausbeuten bei der Selektivoxidation von Cyclohexanol in den verschiedenen Lösungsmitteln sind von der Art des Inertgases abhängig. Die höchste Ausbeute wird bei Verwendung von expandiertem tert.-Butanol als Lösungsmittel erzielt. Versuche in kohlendioxidreichem Aceton und 1,4-Dioxan ergaben ebenfalls höhere Ausbeuten als die Umsetzungen ohne Kohlendioxidzugabe oder bei Zugabe von Stickstoff.

Mit Toluol als Lösungsmittel wird bei Kohlendioxidzugabe eine geringere Cyclohexanonausbeute gefunden als mit Stickstoff oder ohne jegliches Inertgas. Dies könnte daran liegen, dass Toluol nicht an der Platinoberfläche des Katalysators adsorbiert und deshalb nicht direkt in die Reaktion eingreift. Die anderen polaren Lösungsmittel könnten sich an der metallischen Platinoberfläche anlagern oder die Solvation von Übergangszuständen am Katalysator beeinflussen.

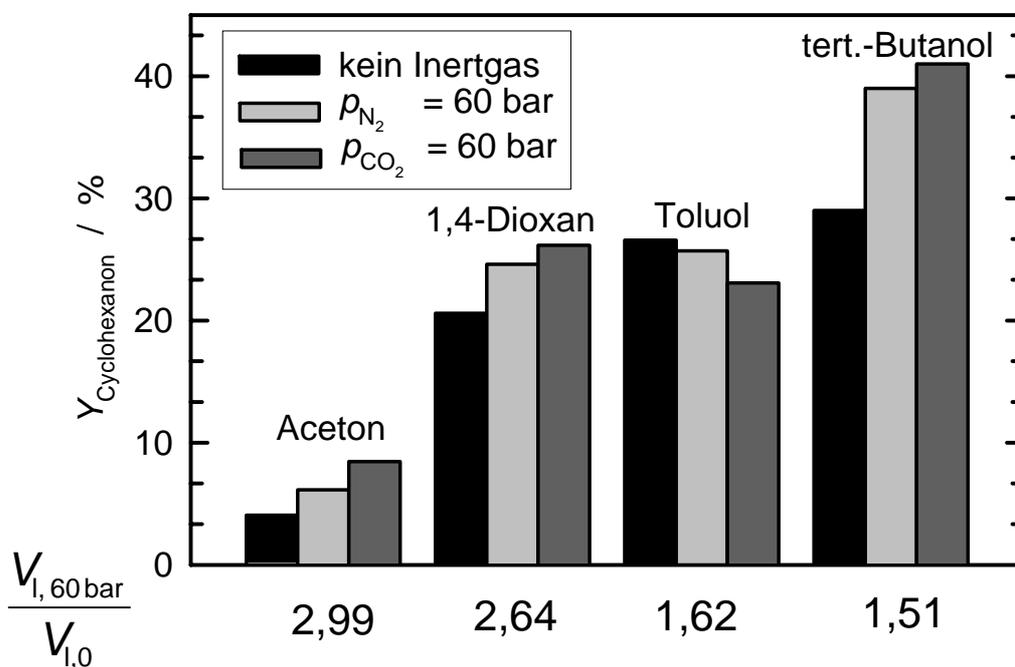


Bild 56: Ausbeute an Cyclohexanon in der Selektivoxidation von Cyclohexanol an 5,0Pt/C in expandierten organischen Lösungsmitteln ( $T_R = 50\text{ °C}$ ,  $V_{Lsgm} = 25\text{ cm}^3$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $\Delta p_{O_2} = 10\text{ bar}$ ,  $n_{CH_2-ol} = 10^{-2}\text{ mol}$ ,  $n_{Pt} = 4 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ ).

### 6.3.5 Selektivoxidation reiner Alkohole

Aufgrund der erhöhten Explosionsgefahr wird vor einer Umsetzung reiner Alkohole mit Sauerstoff an Edelmetallkatalysatoren in flüssiger Phase gewarnt [70]. Bei Verwendung von Kohlendioxid als Inertgas werden die Explosionsgrenzen verschoben, und eine solche Reaktionsführung ist möglich. Im Folgenden sollte der Einfluss der Zugabe von Kohlendioxid auf die Umsetzung von reinen Alkoholen als Lösungsmittel und Edukt erprobt werden.

#### *Oxidation von reinem 2-Pentanol*

In Bild 57 ist für die Oxidation von reinem 2-Pentanol die gebildete Stoffmenge an 2-Pentanon bezogen auf die vorgelegte Stoffmenge an Platin aufgetragen. Das Verhältnis von gebildeter Menge an Keton zu vorgelegter Menge an Platin ist der Umlaufzahl (turnover number, *TON*) proportional. Die pro Platinatom gebildete Menge an 2-Pentanon beträgt in expandiertem Toluol unter den in Bild 49 angegebenen Bedingungen nach 450 min Reaktionszeit nur ca. 110. Bei Verwendung von reinem, kohlendioxidreichem 2-Pentanol wird dagegen in derselben Reaktionsdauer bei gleichem Volumen der expandierten Reaktionsphase deutlich mehr Keton pro vorgelegtem Platinatom gebildet (Bild 57).

Erhöht man die Stoffmengen an reinem 2-Pentanol um 50 %, so nimmt die Ausbeute an Keton noch einmal deutlich zu. Die Aktivität des Katalysators reicht also aus, um bei einem Eduktüberschuss von  $n_{2-Pn-ol} / n_{Pt} = 9024$  die Menge an pro Platinatom gebildetem Produkt nochmals zu steigern. Zum Vergleich: Bei der Umsetzung in Toluol lag nur der 244-fache Überschuss an 2-Pentanol gegenüber Platin vor. Durch die Verwendung von reinem Alkohol wird der Verdünnungseffekt durch die Expansion der flüssigen Reaktionsphase verringert, es resultiert eine höhere Aktivität des Katalysators. Bei einer Erhöhung der vorgelegten Platinmenge um 50 % wird jedoch nur geringfügig mehr Produkt pro vorgelegtem Platinatom gebildet. Möglicherweise desaktiviert der Katalysator bei einem geringeren Alkoholanteil relativ zur vorgelegten Platinmenge rascher. Dies könnte durch eine vermehrte Bildung von Katalysatorgiften erklärt werden.

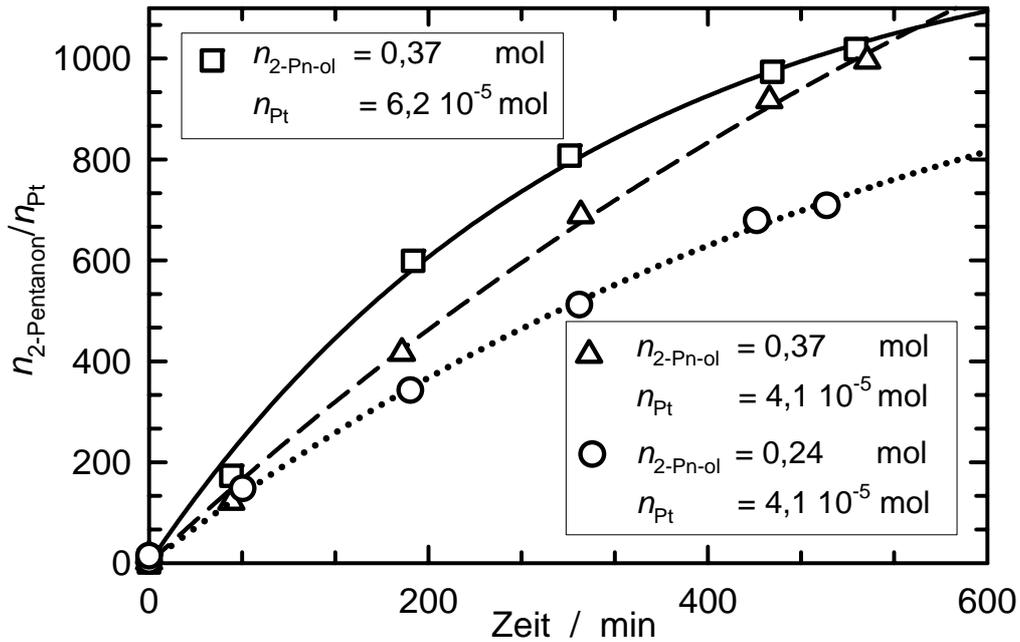


Bild 57: In der Selektivoxidation von reinem 2-Pentanol gebildete Stoffmenge an 2-Pentanone bezogen auf die vorgelegte Stoffmenge an Platin ( $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ,  $\Delta p_{O_2} = 10\text{ bar}$ ,  $p_{CO_2} = 60\text{ bar}$ ,  $V_{1, 60\text{ bar}} (n_{2-Pn-ol} = 0,24\text{ mol}) = 33\text{ cm}^3$ ,  $V_{1, 60\text{ bar}} (n_{2-Pn-ol} = 0,37\text{ mol}) = 57\text{ cm}^3$ ).

#### Oxidation von reinem Benzylalkohol

Bild 58 zeigt das Ergebnis der Selektivoxidation der mit Kohlendioxid expandierten Alkohole 2-Pentanol und Benzylalkohol an 5,0Pt/C. Im Vergleich hierzu ist die gebildete Stoffmenge an Produkt, bezogen auf die vorgelegte Platinmenge während dieser Umsetzung bei Zugabe von Stickstoff als Inertgas angegeben. Benzylalkohol ist erwartungsgemäß in beiden Fällen deutlich reaktiver als 2-Pentanol. Die Umsetzung von 2-Pentanol erfolgt bei Zugabe von Stickstoff als Inertgas schneller als bei einer Expansion der flüssigen Reaktionsphase mit Kohlendioxid. Im Falle der Zugabe von Stickstoff beträgt der Stoffmengenanteil an Sauerstoff in der Flüssigphase 0,011, in mit Kohlendioxid expandiertem 2-Pentanol ist dieser Wert doppelt so hoch ( $x_{O_2} = 0,022$ ). Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Kohlendioxid könnte daher an der Verdünnung des 2-Pentanol ( $V_{1, 60\text{ bar}} / V_{1, 0} = 30\%$ ) liegen.

Bei der Selektivoxidation von Benzylalkohol tritt der umgekehrte Fall auf. Die Reaktion verläuft in Gegenwart des kohlendioxidreichen Gasgemischs schneller und mit höherer Ausbeute als mit Stickstoff als Inertgas. In kohlendioxidreichem Toluol ist der Stoffmengenanteil von Argon höher als der Sauerstoffstoffmengenanteil in reinem Toluol (s. Kap. 5.2.2). Daher ist anzunehmen, dass der Sauerstoffstoffmengenanteil in

kohlendioxidreichem expandiertem Benzylalkohol größer ist als der in Benzylalkohol unter Stickstoffdruck. Die höhere Sauerstoffkonzentration in der expandierten Flüssigphase wirkt sich offensichtlich positiv auf die Reaktion aus. Möglicherweise bleibt das Platin durch die höhere Reaktivität des Benzylalkohols in einem reduzierten aktiven Zustand. Der höhere Sauerstoffanteil in der expandierten Flüssigphase könnte sich nur dann positiv auswirken. Zudem ist die Volumenexpansion, d.h. die Verdünnung des Alkohols durch den Kohlendioxiddruck, für Benzylalkohol ( $V_{1, 60 \text{ bar}} / V_{1, 0} = 15 \%$ ) wesentlich geringer als für 2-Pentanol ( $V_{1, 60 \text{ bar}} / V_{1, 0} = 30 \%$ ).

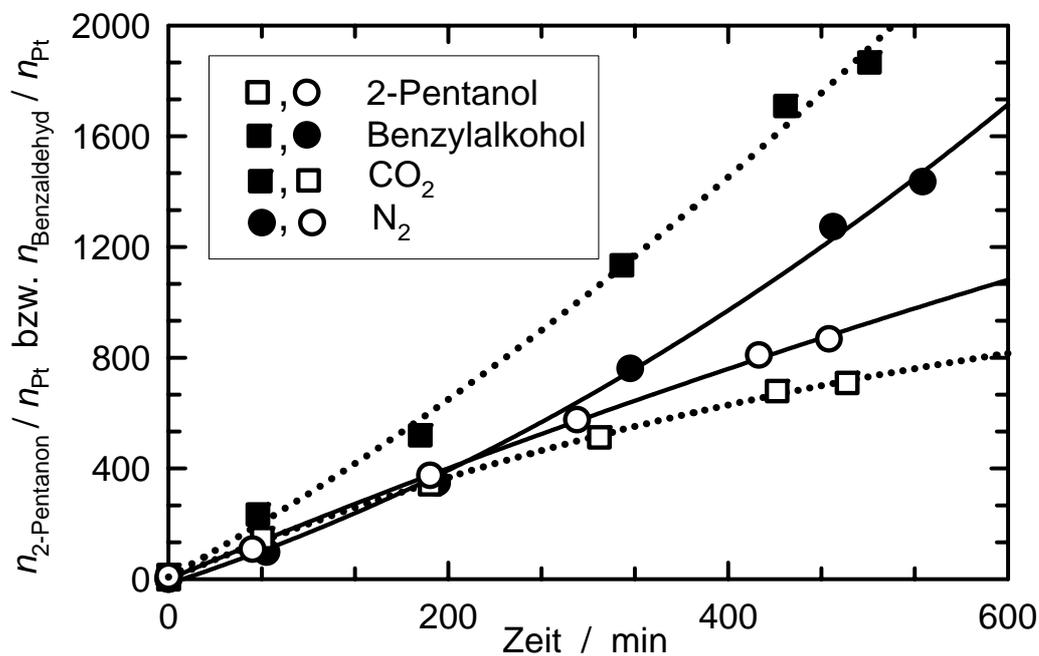


Bild 58: Vergleich der Produktstoffmengen in der Selektivoxidation von reinem 2-Pentanol und reinem Benzylalkohol bei 50 °C mit einem Kohlendioxid / Sauerstoffgasgemisch und mit einem Stickstoff / Sauerstoffgasgemisch an 5,0Pt/C ( $T_R = 50 \text{ °C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $\Delta p_{O_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $n_{\text{Alkohol}} = 0,24 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $p_{\text{Inertgas}} = 60 \text{ bar}$ ).

## **6.4 Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid**

### **6.4.1 Einleitung und Vorversuche**

In den Experimenten zur Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an Platinträgerkatalysatoren wurde der Einfluss der zugänglichen Platinoberfläche und der Platindispersion auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. In weiteren Versuchen wurde geprüft, wie sich der Porendurchmesser und die Struktur des Porensystems der Trägermaterialien auf den Verlauf der Reaktion auswirken.

Für die Untersuchungen zur Selektivoxidation von Alkoholen an Platinkatalysatoren in überkritischem Kohlendioxid wurde 2-Propanol als Edukt ausgewählt. Dieser Alkohol ist in überkritischem Kohlendioxid gut löslich (siehe Kap. 5.2.2). Auch die Analytik der Reaktionsmischung ist einfach, da nur Aceton als Selektivoxidationsprodukt entsteht. In Vorversuchen wurden die angewandte Probenahmetechnik, die Reproduzierbarkeit der 2-Propanoldosierung in den Reaktor und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus den katalytischen Experimenten überprüft.

Zur Entnahme von Proben wurde dem Reaktorinhalt ein kontinuierlicher Strom über das Entspannungsventil entnommen und der gaschromatographischen Analytik zugeführt (s. Bild 30). Es wurde zuerst der Einfluss der Ausströmgeschwindigkeit bestimmt. Dazu wurde in den mit Kohlendioxid gefüllten Reaktor eine definierte Menge Methan gegeben und die Methankonzentration im ausströmenden Gas gaschromatographisch verfolgt (Bild 59). Um den Druck im Reaktor konstant zu halten wurde kontinuierlich Kohlendioxid nachgeführt. Unter der Annahme, dass sich das Methan mit dem gerührten Reaktorinhalt sofort vollständig vermischt, kann so die Verzögerungszeit der Probenentnahme auf eine Konzentrationsänderung im Reaktor ermittelt werden. Wie Bild 59 zeigt, ist bei einer Ausströmgeschwindigkeit ( $\dot{V}_{\text{aus}}$ ) von  $12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  nach 12 min eine konstante Methankonzentration erreicht. Bei einer Auströmgeschwindigkeit von  $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ist dies nach 18 min und bei einer Auströmgeschwindigkeit von  $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  erst nach 24 min der Fall. Eine kontinuierliche Entnahme mit

$12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  würde jedoch zu einer zu starken Verdünnung des Alkohols im Reaktor führen. Die weiteren Versuche wurden daher bei einer Ausströmgeschwindigkeit von  $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  durchgeführt.

Zunächst wurde geprüft, ob mittels der Zudosierung des 2-Propanols über das 6-Wege-Ventil (Bild 30, Bezeichnung C) die erwartete Alkoholmenge in den Reaktor gelangt. Dazu wurde die gaschromatografisch beobachtete Alkoholmenge nach Befüllung des Reaktors über das 6-Wege-Ventil mit der nach manueller Befüllung des Reaktors mit der erwarteten Alkoholmenge verglichen (Bild 60). Die Abweichung der Alkoholflächen liegt mit ca. 11 % in der Nähe der Messgenauigkeit der gaschromatographischen Analytik. Zudem ergaben zwei separate Experimente mit Zudosierung über das 6-Wege-Ventil vergleichbare 2-Propanolkonzentrationen. Die Reproduzierbarkeit der Alkoholdosierung liegt daher im Bereich  $< 10 \%$ . Ebenfalls konnte in diesen Versuchen geprüft werden, in welcher Zeit das 2-Propanol bei einer Ausströmgeschwindigkeit von  $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  detektiert wird. Bei allen drei Versuchen waren die Signale des gaschromatographischen Detektors nach 18 min konstant. Der über die Zeit auftretende Verlust an 2-Propanol durch die Probenentnahme äußert sich in einem langsamen Rückgang der beobachteten Signalfläche  $A_{\text{FID}}$ . In einem weiteren Experiment wurde überprüft ob eine Umsetzung von 2-Propanol mit Sauerstoff ohne Katalysator oder in Gegenwart eines makroporösen Kieselgels (Sigma Aldrich) stattfindet. Bei den für die Experimente mit Platinträgerkatalysatoren angewendeten Reaktionsbedingungen ( $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 130 \text{ bar}$ ,  $\Delta p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $m_{\text{Kieselgel}} = 200 \text{ mg}$ ) betrug die Acetonausbeute nach 4 h Reaktionszeit 3,5 %, im leeren Reaktor ca. 1,5 %.

Der Einfluss des Druckabfalls im Reaktor durch Probenentnahme sowie einer Nachführung von Sauerstoff oder Kohlendioxid zur Erhaltung des Drucks während der Reaktion wurde ebenfalls überprüft. Wie aus Bild 61 ersichtlich, sind die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in allen drei Fällen nahezu identisch. Wird der Druck im Reaktor nicht konstant gehalten, das Reaktionsgemisch also langsam entspannt, so beginnt die Ausbeute an Aceton nach ca. 1 h stark zu schwanken. Dies deutet auf die Ausbildung einer Zweiphasenmischung aufgrund des Druckabfalls im Reaktor hin. In der Folge wird nicht mehr aus einer homogenen Phase entnommen (Kap. 5.2.2, Bild 26).

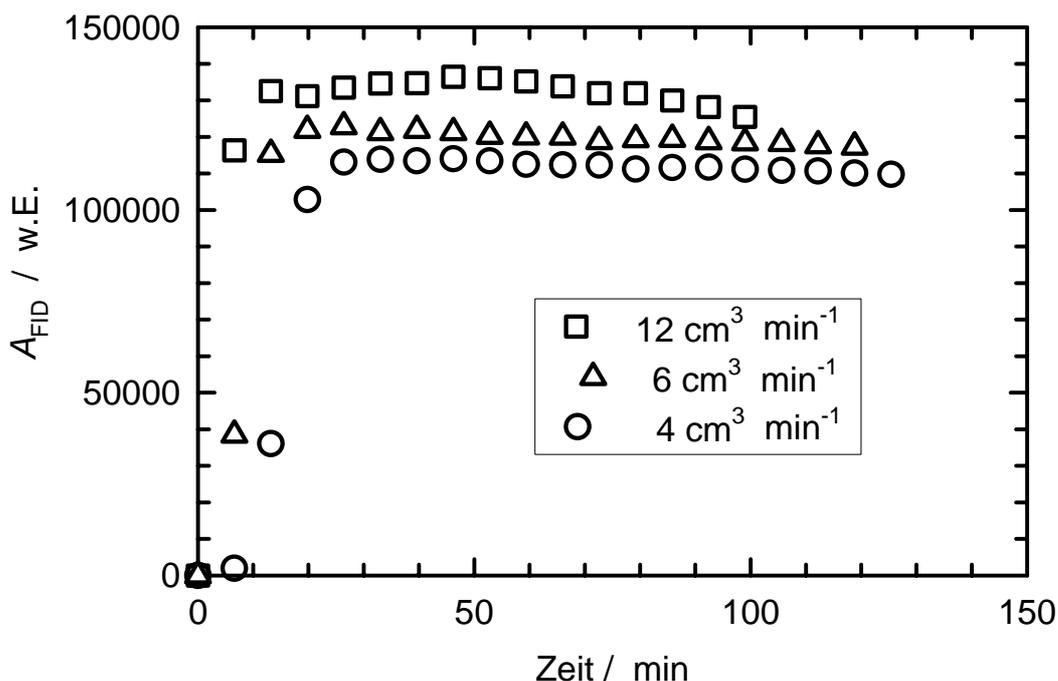


Bild 59: Fläche des FID-Signals von Methan nach Zugabe zu einem mit Kohlendioxid gefüllten Reaktor bei unterschiedlichen Ausströmgeschwindigkeiten zur Probenentnahme ( $p_{\text{CO}_2} = 100 \text{ bar}$ ,  $\Delta p_{\text{CH}_4} = 30 \text{ bar}$ ,  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ).

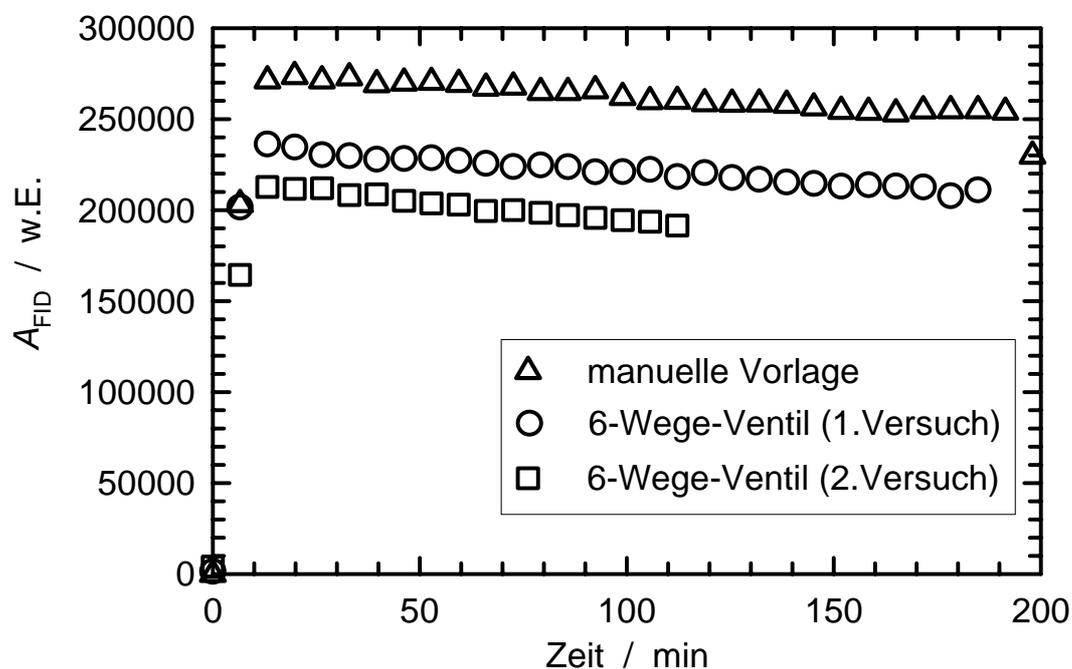


Bild 60: Einfluss der 2-Propanoldosierung in den Reaktor durch manuelle Vorlage vor Verschließen des Reaktors bzw. durch Zugabe über das 6-Wege-Ventil (Bezeichnung C, Bild 30) ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $p_{\text{ges}} = 130 \text{ bar}$ ,  $n_{\text{CO}_2} = 0,32 \text{ mol}$ ,  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ).

Die Schwankung der Acetonausbeute tritt auf, wenn der Druck im Reaktor ca. 95 - 105 bar erreicht hat. Um den Druck im Reaktor konstant zu halten, wurde in einem weiteren Experiment Sauerstoff nachgeführt. Hierbei wird etwas mehr Aceton gebildet als bei einer kontinuierlichen Zugabe von Kohlendioxid. Die Ausbeute steigt nach ca. 2 h Reaktionszeit praktisch nicht mehr an. Dies ist eventuell auf eine Desaktivierung des Katalysators durch den zusätzlich zugeführten Sauerstoff zurückzuführen. Die weiteren Experimente erfolgten daher bei einem konstanten Druck im Reaktor. Ein möglicher Druckverlust durch die kontinuierliche Probenentnahme wurde durch die kontinuierliche Zugabe von Kohlendioxid ausgeglichen.

Die Reproduzierbarkeit der katalytischen Experimente in überkritischem Kohlendioxid wurde bei der Umsetzung von 2-Propanol mit Sauerstoff an einem 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ( $T_{\text{ox}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ , Tabelle 12) überprüft (Bild 62). Die Reproduzierbarkeit der Acetonausbeute bei den katalytischen Experimenten liegt bei  $\pm 2 \%$ .

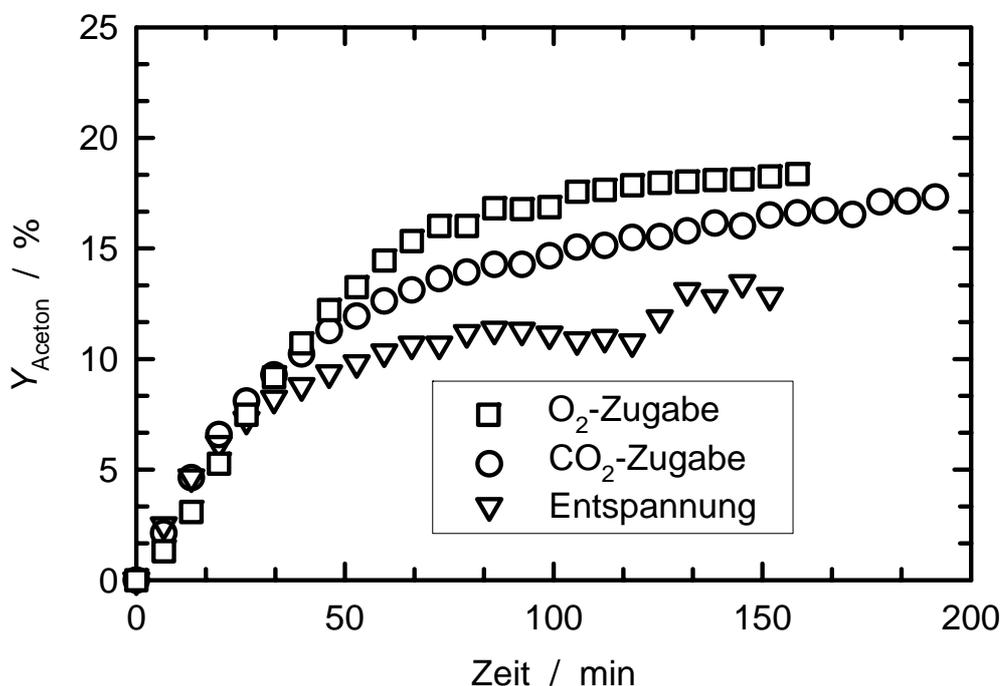


Bild 61: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an 5,0Pt/C bei kontinuierlicher Kohlendioxid- oder Sauerstoffzugabe und bei Entspannung des Reaktionsgemischs während der Reaktion ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 100 \text{ bar}$ ,  $\Delta p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ,  $T_{\text{R}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ).

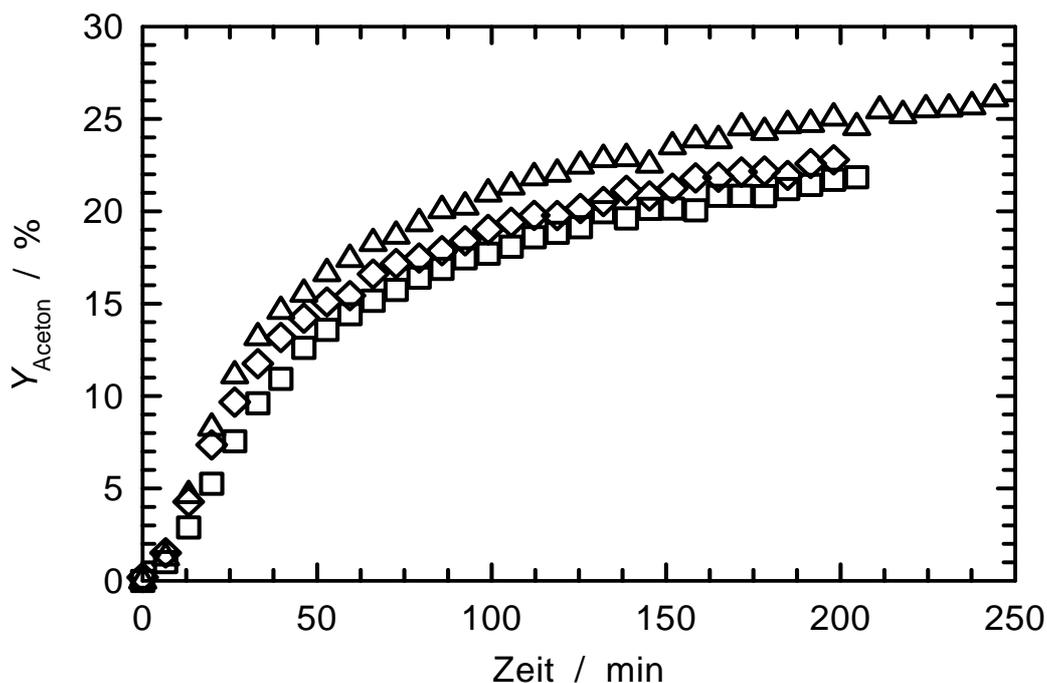


Bild 62: Reproduzierbarkeit der Acetonausbeute in der Oxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an einem durch elektrostatische Adsorption hergestellten Katalysator  $1,0\text{Pt}/\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{ox}} = 130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 424,6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013\text{ mol}$ ,  $p_{\text{ges}} = 140\text{ bar}$ ,  $n_{\text{CO}_2} = 0,32\text{ mol}$ ,  $n_{\text{O}_2} = 0,016\text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 7,2 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ ,  $T_{\text{R}} = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000\text{ min}^{-1}$ ).

Um sicherzustellen, dass die Katalysatorherstellung reproduzierbar ist und auch auf gleiche Weise hergestellte Edelmetallkatalysatoren, die getrennt oxidativ und reduktiv vorbehandelt wurden, die gleiche Aktivität in der Alkoholoxidation besitzen, wurde 2-Propanol an zwei durch elektrostatische Adsorption hergestellten  $1,0\text{Pt}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren umgesetzt (Bild 63). Die Aktivität der beiden Katalysatoren stimmt innerhalb der Reproduzierbarkeit der Experimente überein.

In Bild 63 ist die Acetonausbeute bei einer Variation der Katalysatormasse aufgetragen. Das  $n_{2\text{-Pr-ol}} / n_{\text{Pt}}$ -Verhältnis wurde von 1800 auf 1080 gesenkt. Bei der größeren Katalysatormasse steigt die Acetonausbeute auf fast das Dreifache an. Die bei der höheren Katalysatormasse gesteigerte Acetonausbeute legt nahe, dass bei der Oxidation von 2-Propanol mit Sauerstoff an  $1,0\text{Pt}/\text{SiO}_2$  in überkritischem Kohlendioxid keine Stofftransportlimitierung vorliegt.

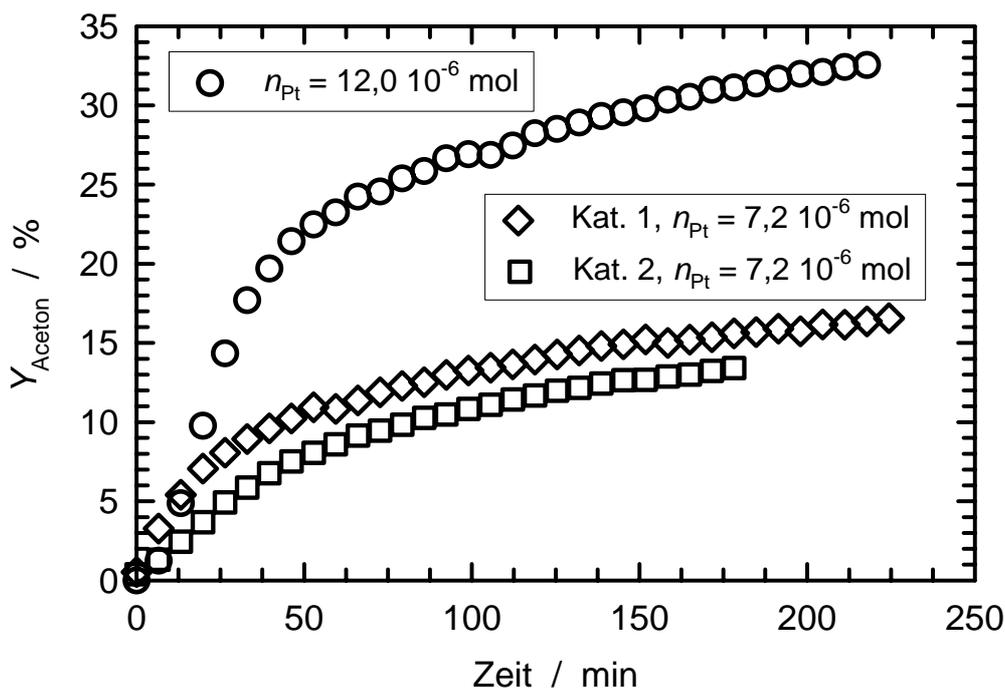


Bild 63: Einfluss der Katalysatorherstellung und der Platinmenge bei der Oxidation von 2-Propanol an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> ( $T_{\text{ox}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $p_{\text{ges}} = 140 \text{ bar}$ ,  $n_{\text{CO}_2} = 0,32 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{O}_2} = 0,016 \text{ mol}$ ,  $T_{\text{R}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ).

Der Einfluss der Porendiffusion auf die Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid wurde an einem kommerziell erhältlichen Platinkatalysator (5,0Pt/C, Chempur) mit SiO<sub>2</sub> (Kieselgel 62, Sigma Aldrich) als Binder untersucht. Eine physikalische Mischung beider Komponenten im Verhältnis  $m_{\text{SiO}_2} / m_{5,0\text{Pt/C}} = 10$  wurde zu Tabletten verpresst. Nach Zermahlen der Tabletten wurden Pellets mit unterschiedlichem Durchmesser ausgesiebt. Die Acetonausbeute bei der Umsetzung von 2-Propanol an diesen unterschiedlich großen Katalysatorpellets zeigt Bild 64. Bei einem Durchmesser der Katalysatorpellets von 1,1 - 1,6 mm bzw. 1,6 - 2,5 mm sind die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und die erzielten Ausbeuten vergleichbar. Im Gegensatz hierzu sind die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Aceton bei einem Durchmesser der Katalysatorpellets von 2,5 - 5,0 mm deutlich geringer. An diesen Katalysatorpellets liegt vermutlich eine Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion vor. Die folgenden Experimente wurden daher mit Katalysatorpellets mit einem Durchmesser von 1,1 - 1,6 mm durchgeführt.

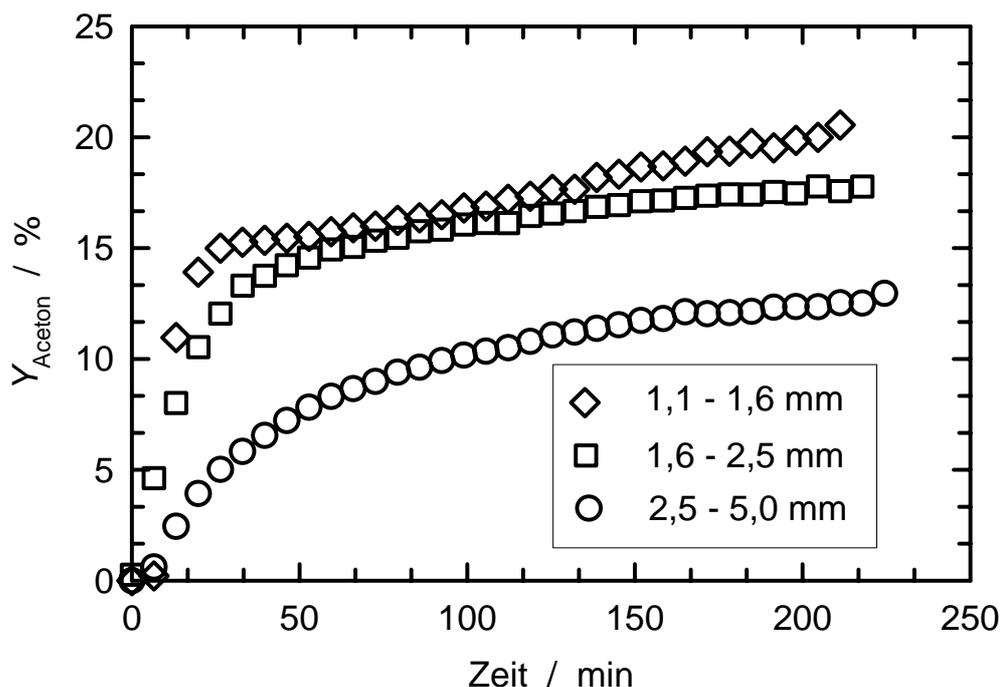


Bild 64: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an 5,0Pt/C mit unterschiedlichem Pelletdurchmesser ( $n_{Pt} = 4,4 \cdot 10^{-6}$  mol, weitere Reaktionsbedingungen wie in Bild 62).

## 6.4.2 Umsetzung an silikatischen Platinträgerkatalysatoren

In Tabelle 16 wird eine Übersicht über die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und die Acetonausbeuten bei der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an porösen Platinträgerkatalysatoren gegeben. Die Ergebnisse der Umsetzungen an den jeweiligen Katalysatoren werden im Folgenden näher dargestellt und diskutiert. Die verwendeten Katalysatoren sind in Kap. 6.1 (Tabellen 12, 13 und 14) näher beschrieben.

### 6.4.2.1 Makroporöse Trägermaterialien

*Umsetzungen an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch elektrostatische Adsorption*

Die Selektivoxidation von 2-Propanol an Platin auf makroporösen Trägermaterialien in überkritischem Kohlendioxid wurde an drei unterschiedlich hergestellten und mit verschiedenen Mengen an Platin beladenen Katalysatoren untersucht. In Bild 65 sind die Acetonausbeuten an

Tabelle 16: Übersicht über die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und die Acetonausbeuten nach 3 h Reaktionszeit der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid ( $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013 \text{ mol}$ ,  $p_{\text{ges}} = 140 \text{ bar}$ ,  $n_{\text{CO}_2} = 0,32 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{O}_2} = 0,016 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{Pt}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ,  $T_{\text{R}} = 100 \text{ °C}$ ,  $R = 1000 \text{ min}^{-1}$ ).

Katalysator	$T_{\text{ox}} /$ °C	$S_{\text{Pt}} /$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$r_0 / 10^{-4}$ $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$Y_{\text{Aceton}} (3 \text{ h})$ / %
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , EA	130	424,6	7,2	21,9
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , EA	450	391,2	2,5	13,4
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , EA	580	137,3	0,2	2,5
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	130	71,9	0,7	3,7
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	250	142,7	2,6	13,6
1,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	450	110,6	1,0	6,6
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	130	59,6	0,8	2,8
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	250	-	2,0	11,8
2,0Pt/SiO <sub>2</sub> , KI	450	75,4	1,6	9,1
1,3Pt/MCM-41, KI	130	162,1	6,0	16,5
1,3Pt/MCM-41, KI	250	128,8	22,0	46,3
1,3Pt/MCM-41, KI	450	146,5	26,0	57,0
3,4Pt/MCM-41, KI	300	83,2	20,0	37,7
2,0Pt/MCM-41, Co-Fällung	500	85,0	0,2	2,8
1,0Pt/MCM-48, KI	130	150,7	6,4	15,0
1,0Pt/MCM-48, KI	250	-	20,0	32,8
1,0Pt/MCM-48, KI	450	183,1	28,0	51,8
1,0Pt/Silicalit-1, KI	130	57,6	18,0	28,5
1,0Pt/Silicalit-1, KI	250	208,0	28,0	44,4
1,0Pt/Beta, KI	130	53,9	11,0	22,3

drei durch elektrostatische Adsorption hergestellten Platinkatalysatoren 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> (Tabelle 12), die bei unterschiedlichen Temperaturen oxidiert wurden, gezeigt. Die Acetonausbeute sowie die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nehmen mit der Oxidationstemperatur des eingesetzten Katalysators ab. Dies kann an der verminderten spezifischen Platinoberfläche liegen. Die gemessene spezifische Platinoberfläche unterscheidet sich für die bei 130 bzw. 450 °C voroxidierten Katalysatoren um nur 14 %. Dennoch wird doppelt so viel Aceton an dem Katalysator gebildet, der bei 130 °C oxidiert wurde. Wahrscheinlich sind bei diesem Katalysator sehr kleine Platinpartikel auf dem Trägermaterial vorhanden, die eine sehr rasche Umsetzung des Alkohols bewirken. Die Aktivität der Katalysatoren steigt mit zunehmender spezifischer Platinoberfläche (s. Tabelle 12).

Es ist jedoch zu beachten, dass die Aktivität des bei 580 °C voroxidierten Katalysators kleiner ist als nach seiner spezifischen Platinoberfläche zu

erwarten wäre. Hierfür sind möglicherweise zwei Effekte verantwortlich: (i) eine rasche Desaktivierung der wenigen, sehr kleinen Platinpartikel und (ii) bei der Reduktion nicht umgesetzte Platinspezies. Das Vorliegen solcher Spezies wurde mittels temperaturprogrammierter Reduktion (Kap. 6.1.1, Bild 34) nachgewiesen. Sie wurden erst bei Temperaturen über 300 °C reduziert, während bei der reduktiven Vorbehandlung der Katalysatoren hier nur 280 °C vorlagen. Diese nicht reduzierten Platinspezies könnten die Umsetzung des 2-Propanols hemmen oder zur Bildung von Katalysatorgiften für die verbleibenden, metallischen Platinpartikel beitragen.

*Umsetzung an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> und 2,0Pt/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch Kapillarimprägnierung*

Auch an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, die durch Kapillarimprägnierung hergestellt wurden, nimmt die Acetonausbeute mit steigender spezifischer Platinoberfläche zu (Bild 66). Die erzielten Acetonausbeuten und die berechneten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den durch elektrostatische Adsorption hergestellten Katalysatoren. Trotz einer ähnlichen spezifischen Platinoberfläche ist die

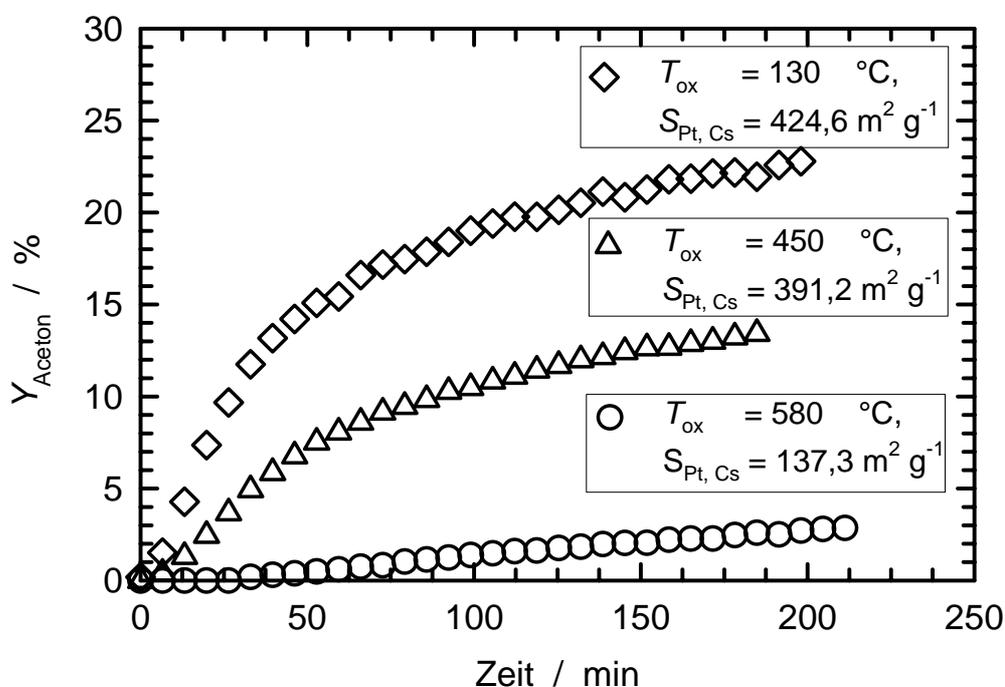


Bild 65: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch elektrostatische Adsorption ( $n_{\text{Platin}} = 7,2 \cdot 10^{-6}$  mol,  $n_{2\text{-Pr-ol}} = 0,013$  mol,  $p_{\text{ges}} = 140$  bar,  $n_{\text{CO}_2} = 0,32$  mol,  $n_{\text{O}_2} = 0,016$  mol,  $T_{\text{R}} = 100$  °C,  $R = 1000$  min<sup>-1</sup>).

Oxidation von 2-Propanol an den durch Kapillarimprägnierung erhaltenen und bei 250 bzw. 450 °C voroxidierten Katalysatoren schneller als bei dem durch elektrostatische Adsorption hergestellten und bei 580 °C oxidierten Katalysator. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass bei hohen Oxidationstemperaturen Platinoxide gebildet werden, die nach Reduktion wenig aktive oder sogar inhibierende Spezies sind.

Beim Vergleich der Umsetzungen an den durch Kapillarimprägnierung hergestellten Katalysatoren fällt auf, dass trotz der offensichtlichen Unterschiede in den spezifischen Platinoberflächen an den bei 130 und 450 °C oxidativ vorbehandelten Katalysatoren nahezu dieselbe Anfangsreaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird. Erst im weiteren Reaktionsverlauf (nach ca. 50 min) ist die höhere Aktivität des Katalysators mit der höheren spezifischen Platinoberfläche ( $T_{\text{ox}} = 450 \text{ °C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 110,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , s. Tabelle 12) erkennbar.

In Gegensatz hierzu wird für den bei 250 °C voroxidierten Katalysator eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, obwohl der Unterschied der spezifischen Platinoberfläche zum bei 450 °C vorbehandelten Katalysator nicht sehr viel höher ist als derjenige zwischen den bei 130 bzw. 450 °C voroxidierten Proben. Zudem fällt auf, dass der bei 250 °C oxidierte Katalysator keiner Desaktivierung unterliegt und die Umsetzung auch nach 250 min noch mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit wie zu Beginn der Reaktion abläuft. Ursache hierfür könnten größere, stabile Platinpartikel auf diesem Katalysator sein.

Ein Indiz für das Vorhandensein solcher nicht reduzierter Platinspezies auf dem bei 130 °C voroxidierten Katalysator ist, dass bei einer temperaturprogrammierten Reduktion eine geringere Wasserstoffmenge aufgenommen wurde als für eine vollständige Umsetzung von  $\text{Pt}^{2+}$  zu  $\text{Pt}^0$  erwartet worden wäre (Kap. 6.1.1, Bild 35). Der bei 450 °C voroxidierte Katalysator nahm während der temperaturprogrammierten Reduktion fast keinen Wasserstoff auf. Genauere Aussagen zu den vorliegenden Platinspezies sind daher schwierig.

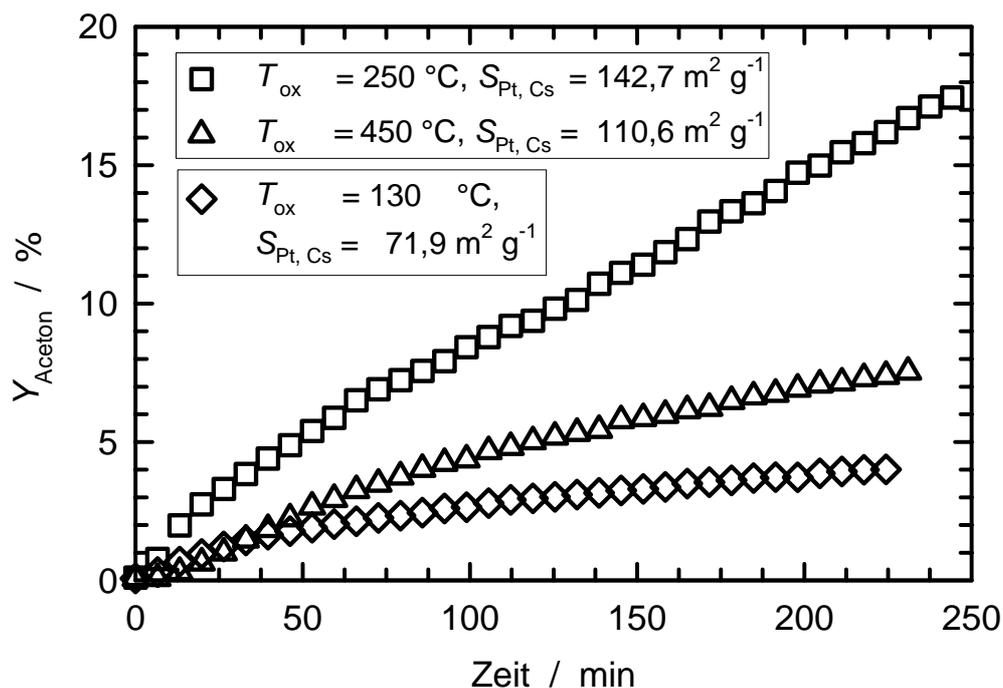


Bild 66: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch Kapillarimprägnierung (Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

Der imprägnierte Platinkatalysator auf makroporösem, amorphem SiO<sub>2</sub> wurde mit zwei unterschiedlichen Beladungen hergestellt. Bild 67 zeigt den Einfluss der Oxidationstemperatur und der spezifischen Platinoberfläche auf die Acetonausbeute bei der Selektivoxidation von 2-Propanol an den durch Kapillarimprägnierung hergestellten 2,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren. Bei der Oxidation an dem bei 250 °C voroxidierten Katalysator konnten die höchste Acetonausbeute und die höchste Anfangsreaktionsgeschwindigkeit erzielt werden.

Acetonausbeute und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit liegen bei der Umsetzung an einem bei 450 °C oxidierten Katalysator etwas niedriger. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen, die bei der Umsetzung von 2-Propanol an durch Kapillarimprägnierung hergestelltem Katalysator 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> gewonnen wurden. Allerdings desaktiviert der bei 250 °C voroxidierte Katalysator 2,0Pt/SiO<sub>2</sub> während der katalytischen Umsetzung. Diese Desaktivierung könnte durch eine breitere Verteilung der Platinpartikeldurchmesser erklärt werden, da sich bei höherer Beladung größere Platinpartikel auf makroporösem SiO<sub>2</sub> bilden [5]. Um die durch

Wasserstoffchemisorption bestimmte spezifische Platinoberfläche zu begründen (Tabelle 12), müssen aber auch sehr kleine Platinpartikel auf dem Trägermaterial vorliegen. Diese kleinen Partikel können sehr schnell durch Überoxidation desaktivieren.

In einem weiteren Versuch wurde dem bei 450 °C oxidierten 2,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator vor der Umsetzung von 2-Propanol eine geringe Menge Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> zugesetzt. In diesem Versuch zeigte der Katalysator eine sehr geringe Aktivität. Man kann also annehmen, dass in dem bei 130 °C voroxidierten 2,0Pt/SiO<sub>2</sub> nicht reduzierte Pt<sup>2+</sup>-Kationen als Katalysatorgifte vorliegen. Das Resultat dieses Experiments erklärt zudem die Erkenntnisse aus der temperaturprogrammierten Reduktion sowie die geringe Aktivität des durch Kapillarimprägnierung hergestellten Katalysator und bei 130 °C voroxidierten Katalysators 1,0Pt/SiO<sub>2</sub> (Bild 66).

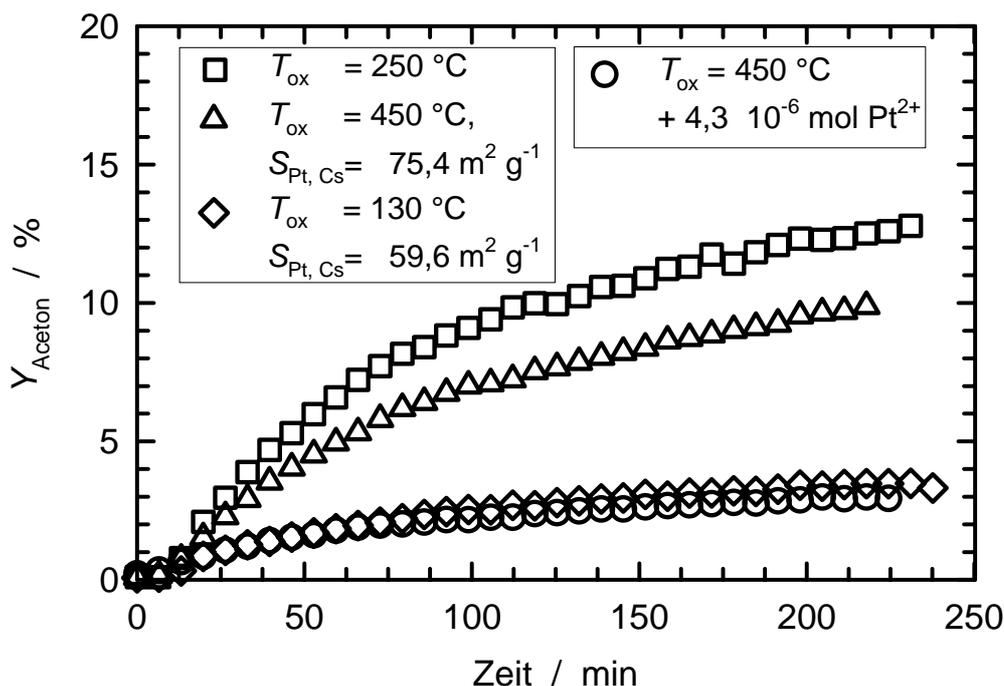


Bild 67: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an 2,0Pt/SiO<sub>2</sub>, hergestellt durch Kapillarimprägnierung (Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

#### 6.4.2.2 Mesoporöse Trägermaterialien

Wie Bild 68 zeigt, sind die Acetonausbeuten bei der 2-Propanoloxidation an 1,3Pt/MCM-41 um bis das Dreifache höher als bei den Umsetzungen an Platin

auf makroporösem  $\text{SiO}_2$  (Kap. 6.4.2.1, Bild 66, 67). Dies ist besonders deswegen unerwartet, weil die spezifische Platinoberfläche  $S_{\text{Pt, Cs}}$  bei den durch Kapillarimprägnierung hergestellten 1,3Pt/MCM-41-Katalysatoren deutlich niedriger ist als bei den durch elektrostatische Adsorption präparierten 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Materialien (Kap. 6.1.1). Offensichtlich hat neben der Platindispersion auch das Trägermaterial einen erheblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf bei der Alkoholorxidation in überkritischem Kohlendioxid. Durch die hohe spezifische Oberfläche von MCM-41 kann mehr Alkohol in der Nähe der aktiven Zentren adsorbiert werden. Dadurch ist einerseits eine raschere Reaktion möglich, und andererseits kann die Platinoberfläche leichter in einem reduzierten Zustand vorliegen. Sie wird dadurch gegen eine Desaktivierung durch Überoxidation geschützt. Zudem könnten die Platinpartikel in den Mesoporen des MCM-41-Trägermaterials besser stabilisiert werden als auf makroporösem SiO<sub>2</sub>. Für Platinkatalysatoren auf Aktivkohle wurde gefunden, dass diffusionsgehemmte Platinkatalysatoren eine höhere Resistenz gegen Desaktivierung durch Überoxidation aufweisen [88, 89]. Im Falle der mesoporösen Trägermaterialien könnten Platinpartikel in den Mesoporen langsamer durch Überoxidation desaktivieren, weil der Sauerstofftransport in den Mesoporen limitiert ist.

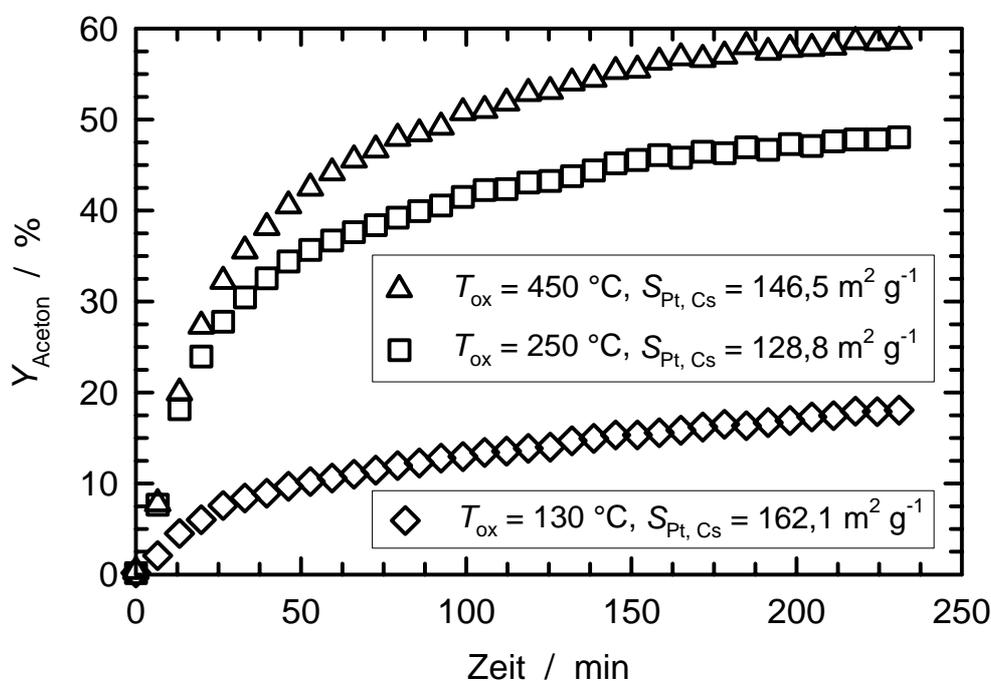


Bild 68: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an 1,3Pt/MCM-41, hergestellt durch Kapillarimprägnierung (Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

Die höchsten Acetonausbeuten werden bei Umsetzungen an den 1,3Pt/MCM-41-Katalysatoren gefunden, die bei 250 bzw. 450 °C in Luft vorbehandelt wurden. An beiden Katalysatoren lag die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei der Alkoholoxidation bei ca.  $26,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ . In der Alkoholoxidation an dem bei 250 °C voroxidierten Katalysator war die Acetonausbeute nach 3 h Reaktion um 10 % geringer als bei dem bei 450 °C vorbehandelten Material. Dies deutet auf eine schnellere Desaktivierung des bei 250 °C vorbehandelten Katalysators hin. Sie könnte in dem höheren Anteil kleinerer Platinpartikel begründet sein (Kap. 6.1.2, Bild 36 und Tabelle 13). Die Acetonausbeute an dem bei 130 °C voroxidierten 1,3Pt/MCM-41-Katalysator betrug trotz der hohen spezifischen Platinoberfläche nach 3 h nur ca. 15 %. Eine Erklärung hierfür könnte eine inhomogene Platinpartikelgrößenverteilung sein. Der hohe Anteil an größeren Partikeln, der durch Röntgendiffraktometrie detektiert wird, deutet darauf hin (Kap. 6.1.2, Bild 36). Die niedrige Voroxidationstemperatur kann eventuell eine unzureichende Verteilung der Platinvorläufer bewirkt haben. Dass durch die hohen Voroxidationstemperaturen, vor allem bei 450 °C, die aktivsten Katalysatoren erhalten werden, ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Katalysatoren mit makroporösem SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial (Bilder 66 und 67). Hier trat bei Voroxidationstemperaturen über 250 °C eine Verringerung sowohl der spezifischen Platinoberfläche als auch der katalytischen Aktivität auf. Die niedrige Acetonausbeute an dem bei 130 °C im Luftstrom voroxidierten 1,3Pt/MCM-41-Katalysator könnte auch an Resten von nicht reduzierten Pt<sup>2+</sup>-Kationen liegen, die den Katalysator vergiften. Dies wird durch die geringe Wasserstoffaufnahme bei der temperaturprogrammierten Reduktion von 1,3Pt/MCM-41 gestützt (Kap. 6.1.2, Bild 37). Befinden sich die Platinsalzagglomerate nach Kapillarimprägnierung teilweise in den Mesoporen des Trägermaterials, so wäre dadurch eine erhöhte Resistenz gegen eine Oxidation bzw. Reduktion erklärbar.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von 2-Propanol an einem MCM-41-Katalysator mit höherer Platinbeladung von 3,4 Ma.-% (3,4Pt/MCM-41, bei 300 °C im Luftstrom oxidiert) lag im Bereich der Werte, die für die 1,3Pt/MCM-41-Katalysatoren bestimmt wurden. Die Acetonausbeute an 3,4Pt/MCM-41 ist jedoch deutlich geringer (Bild 69). Dies kann mit der wesentlich niedrigeren spezifischen Platinoberfläche des höher beladenen Katalysators begründet werden. Allerdings ist auch eine schnellere

Desaktivierung aufgrund einer ungleichmäßigen Platinpartikelgrößenverteilung als Ursache für die geringere Acetonausbeute nach 3 h Reaktionszeit nicht auszuschließen.

Den zeitlichen Verlauf der Acetonausbeute bei der Umsetzung von 2-Propanol an einem durch Co-Fällung des Platinvorläufers mit dem mesoporösen Trägermaterial hergestellten Katalysator sieht man ebenfalls in Bild 69. Sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch Acetonausbeute sind für diesen Katalysator sehr niedrig. Die Reaktionsgeschwindigkeit an dem durch Kapillarimprägnierung hergestellten Katalysator 3,4Pt/MCM-41 ist deutlich höher, obwohl die gemessene spezifische Platinoberfläche an diesen beiden Katalysatoren nahezu identisch ist (Kap. 6.1.2, Tabelle 13). Eine Erklärung hierfür ist, dass sich bei dem durch Co-Fällung hergestellten Katalysator die meisten Platinpartikel an der äußeren Oberfläche befinden. Diese Platinpartikel können sehr leicht durch Überoxidation desaktivieren.

In Bild 70 sind die Acetonausbeuten für die Selektivoxidation von 2-Propanol an Platinkatalysatoren auf mesoporösem MCM-48 dargestellt. Dieses Trägermaterial besitzt ein dreidimensionales System von Mesoporen mit demselben Durchmesser wie die Poren des zuvor besprochenen MCM-41-Materials. Die Acetonausbeuten und Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind für beide mesoporöse Trägermaterialien dann annähernd identisch, wenn die Vorbehandlungstemperatur der Katalysatoren in Luft 130 bzw. 450 °C beträgt. Unterschiede ergeben sich jedoch für eine Voroxidationstemperatur von 250 °C. Dabei ist der 1,0Pt/MCM-48-Katalysator erheblich weniger aktiv als das gleich behandelte Material 1,3Pt/MCM-41. Eine Begründung hierfür ist, dass die Oxidationstemperatur von 250 °C nicht ausreicht, um die Platinsalzagglomerate in dem dreidimensionalen Porensystem des MCM-48-Trägermaterials gleichmäßig zu verteilen. Für das System parallel verlaufender Poren von MCM-41 ist dies offenbar möglich.

In Bild 71 ist der zeitliche Verlauf der Acetonausbeuten für die Umsetzung von 2-Propanol mit Sauerstoff in überkritischem Kohlendioxid an einem frischen und an einem gebrauchten 1,3Pt/MCM-41-Katalysator zu sehen. Nach der ersten Umsetzung wurde der Katalysator vom Reaktionsgemisch abgetrennt, aus dem Reaktor entnommen und bei Raumtemperatur an Luft über Nacht gelagert. Wie Bild 71

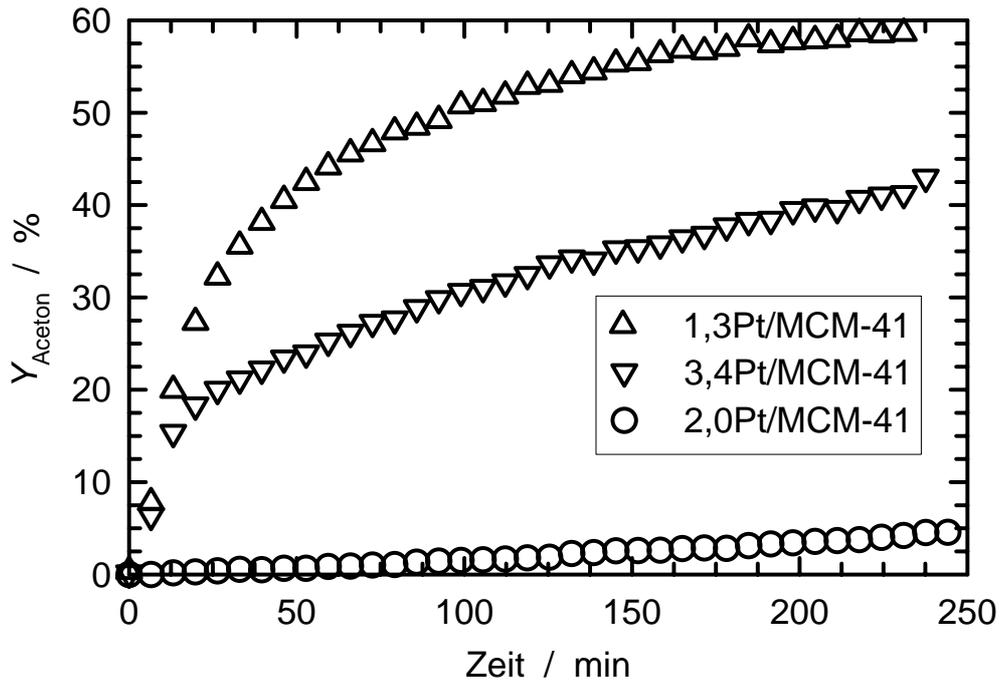


Bild 69: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an Platinkatalysatoren, hergestellt durch Kapillarimprägnierung (1,3Pt/MCM-41,  $T_{\text{ox}} = 450\text{ °C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 146,5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ; 3,4Pt/MCM-41,  $T_{\text{ox}} = 300\text{ °C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 85,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) oder Co-Fällung (2,0Pt/MCM-41,  $T_{\text{ox}} = 500\text{ °C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 83,2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) (Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

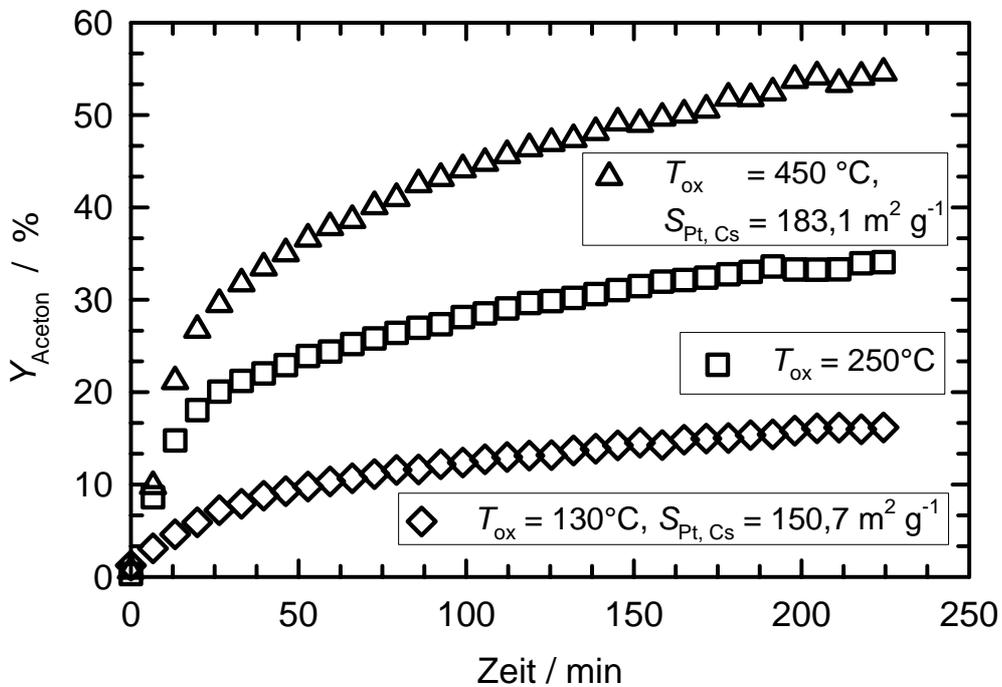


Bild 70: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an 1,0Pt/MCM-48, hergestellt durch Kapillarimprägnierung (Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

zeigt, nimmt die Aktivität des Katalysators nach einer ersten Verwendung in überkritischem Kohlendioxid nur geringfügig ab. Bei einer weiteren Wiederverwendung wird nach 3 h Reaktionszeit nur noch eine Acetonausbeute von 31,5 % erreicht (Tabelle 17). Der sukzessive Rückgang der Katalysatoraktivität bei wiederholter Verwendung spiegelt sich auch in der ermittelten Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wider (Tabelle 17). Eine vollständige Desaktivierung des Katalysators, wie bei den Umsetzungen in Wasser als Lösungsmittel (Kap. 4.2), tritt hier jedoch nicht auf. Durch die Reaktionsführung in überkritischem Kohlendioxid kann also dieser drastische Aktivitätsverlust verhindert werden. Dies könnte an einem verbesserten Abtransport von Katalysatorgiften von der Katalysatoroberfläche in die überkritische Reaktionsphase liegen. Einen weiteren Beitrag zu der erhöhten Stabilität der Katalysatoren mit mesoporösen Trägermaterialien könnte aber auch die oben bereits angesprochene Adsorption des Alkohols in den Poren des Katalysators leisten. Durch die hohe Alkoholkonzentration in der Nähe der Platinpartikel bleiben die katalytisch aktiven Metallzentren in reduzierter Form. Die erhöhte Stabilität der Platinkatalysatoren auf mesoporösen Trägermaterialien basiert demnach auf den besonderen Adsorptionseigenschaften unter überkritischen Reaktionsbedingungen.

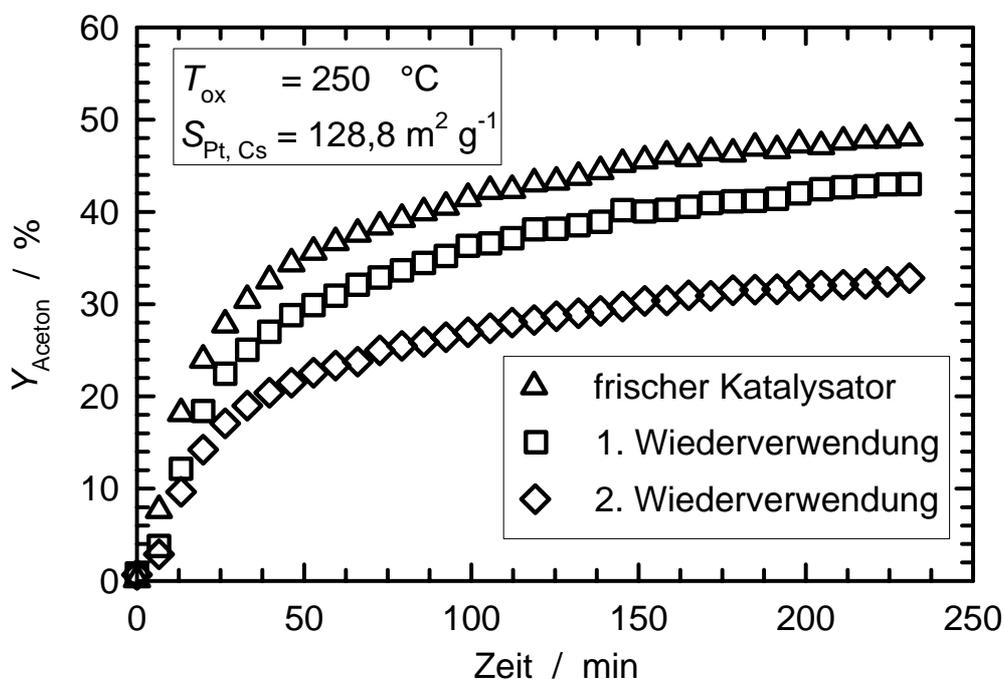


Bild 71: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an frischem und gebrauchtem 1,3Pt/MCM-41, hergestellt durch Kapillarimprägnierung (Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

Tabelle 17: Vergleich von Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und Acetonausbeute bei der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an frischem und gebrauchtem 1,3Pt/MCM-41, hergestellt durch Kapillarimprägnierung ( $T_{\text{ox}} = 250 \text{ °C}$ ,  $S_{\text{Pt, Cs}} = 128,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , (Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

<b>Katalysator</b>	$r_0 / 10^{-4}$ $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$Y_{\text{Aceton, (3 h)}} / \%$
frischer Katalysator	26	46,3
1. Wiederverwendung	20	41,1
2. Wiederverwendung	14	31,5

### 6.4.2.3 Mikroporöse Trägermaterialien

Das Ergebnis der Selektivoxidation von 2-Propanol an Platinkatalysatoren auf mikroporösen, kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porensystemen zeigt Bild 72. Die höchste Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und Acetonausbeute werden an 1,0Pt/Silicalit-1, voroxidiert bei  $250 \text{ °C}$ , erzielt. Die im Vergleich zu den Platinkatalysatoren auf makroporösem  $\text{SiO}_2$  hohe Katalysatoraktivität liegt wahrscheinlich an der hohen spezifischen Platinoberfläche von  $208,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (s. Tabelle 14). Allerdings liegt die spezifische Platinoberfläche dieses Katalysators unter derjenigen der durch elektrostatische Adsorption hergestellten Katalysatoren auf makroporösem  $\text{SiO}_2$ . Dennoch ist der 1,0Pt/Silicalit-1-Katalysator deutlich aktiver. Dies mag - wie auch schon für die mesoporösen Katalysatorträgermaterialien diskutiert - an einer gegenüber makroporösem  $\text{SiO}_2$  höheren Adsorptionskapazität der mikroporösen Katalysatorträgermaterialien für den Alkohol liegen.

Es fällt zudem auf, dass die Acetonausbeute nach einem zunächst starken Anstieg mit der Reaktionszeit nur noch wenig zunimmt oder sogar konstant bleibt. Diese offensichtliche Desaktivierung der Katalysatoren tritt bei dem bei höherer Temperatur voroxidierten Katalysator später ein (nach ca. 50 min) als bei den beiden bei tieferer Temperatur voroxidierten Proben (nach ca. 30 min). Hierfür kann eventuell ein größerer Anteil von Platinpartikeln mit sehr geringem Durchmesser verantwortlich sein. Diese Partikel könnten in den Mikroporen des Trägermaterials lokalisiert und so besser gegen eine Überoxidation geschützt sein. Über eine höhere Standzeit von Platinpartikeln, die im Inneren der Katalysatorpartikel lokalisiert sind, berichten van Dam et

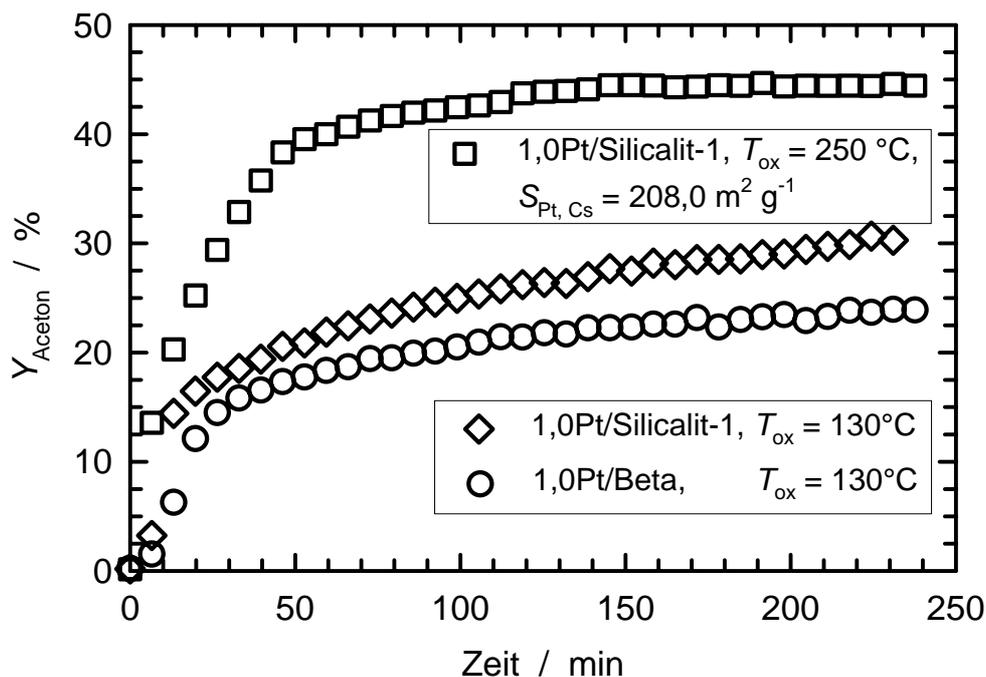


Bild 72: Acetonausbeute in der Selektivoxidation von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid an 1,0Pt/Silicalit-1 und 1,0Pt/Beta, hergestellt durch Kapillarimprägnierung ( $S_{Pt, Cs}$  (1,0Pt/Silicalit-1,  $T_{ox} = 130\text{ °C}$ ) =  $57,6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,  $S_{Pt, Cs}$  (1,0Pt/Beta,  $T_{ox} = 130\text{ °C}$ ) =  $53,9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , Reaktionsbedingungen wie in Bild 65).

al. [88] und Gangwal et al. [89]. Die starke Ausprägung der Desaktivierung bei dem hochdispergierten, bei 250 °C oxidativ vorbehandelten Katalysator kann aber dennoch durch eine Überoxidation der kleineren Platinpartikel in den Mikroporen erklärt werden. Über eine solche Desaktivierung durch Überoxidation kleiner Platinpartikel wurde bereits bei der Selektivoxidation von Alkohol an Edelmetallträgerkatalysatoren in Wasser berichtet [68].

Die bei 130 °C voroxidierten Katalysatoren 1,0Pt/Silicalit-1 und 1,0Pt/Beta zeigen bei der Umsetzung von 2-Propanol in überkritischem Kohlendioxid vergleichbare Aktivitäten (Bild 72). Ein Einfluss der Porengeometrie oder des Porendurchmessers von mikroporösen Trägermaterialien ist also auszuschließen. Beide Katalysatoren sind jedoch deutlich weniger aktiv als der bei 250 °C vorbehandelte. Dieser Befund kann auf die um 70 % geringere spezifische Platinoberfläche ( $S_{Pt, Cs}$  (1,0Pt/Silicalit-1) =  $57,6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) als bei dem bei höherer Temperatur voroxidierten Material zurückgeführt werden. Er deutet daraufhin, dass die Platinvorläufer auf dem mikroporösen Trägermaterial bei einer Oxidationstemperatur von 130 °C nicht stark dispergiert werden. Dennoch sind die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und

die Acetonausbeute höher als bei dem auf gleiche Weise hergestellten 1,0Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator (Bild 66). Hierfür könnte wiederum die stärkere Adsorption des Alkohols auf dem mikroporösen Trägermaterial verantwortlich sein.

## 7           **Ausblick**

In dieser Arbeit wurden Platinkatalysatoren auf Trägermaterialien mit definierter Porosität und mit unterschiedlicher spezifischer Platinoberfläche gezielt hergestellt und charakterisiert. Die durch Wasserstoffchemisorption bestimmte spezifische Platinoberfläche der mittels elektrostatischer Adsorption hergestellten Platinkatalysatoren auf makroporösem SiO<sub>2</sub> ist physikalisch nicht sinnvoll. Sie entspricht einer Dispersion des Platins > 100 %. Dies sollte durch Transmissionselektronenmikroskopie überprüft werden. Auch sollte geklärt werden, ob sich die Platinpartikel auf den meso- und mikroporösen Trägermaterialien an der äußeren Oberfläche oder in den Poren befinden. Außerdem wären Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Porenweiten bei geordneten, mesoporösen Trägermaterialien auf die Größe und Verteilung der Platinpartikel von Interesse.

Für die Selektivoxidation von 2-Propanol mit molekularem Sauerstoff an Platinkatalysatoren in Wasser als Lösungsmittel wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und zugänglicher Platinoberfläche gefunden. Dieser Zusammenhang war unabhängig von der Platinbeladung, der Platindispersion und auch der Natur des Trägermaterials. Ob eine solche Beziehung auch für Platinkatalysatoren mit zugesetzten Promotoren gilt, wurde nicht untersucht. Ebenso ist bislang der Einfluss der Platinpartikelgröße auf die Aktivierungsenergie der Selektivoxidation von Alkoholen nicht näher untersucht worden.

In kohlendioxidreichen, expandierten organischen Flüssigkeiten wurde die Selektivoxidation von 2-Pentanol, Benzylalkohol und Cyclohexanol untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass ein beträchtlicher Teil des organischen Lösungsmittels durch Kohlendioxid ersetzt werden kann. Die Aktivität bei Wiederverwendung von gebrauchten Platinträgerkatalysatoren kann in den expandierten Phasen sogar höher sein als in nicht expandierten konventionellen Lösungsmitteln. Es sollte allerdings zukünftig demonstriert werden, dass auch die höhere Sauerstofflöslichkeit in expandierten Flüssigkeiten für heterogen katalysierte Selektivoxidationen genutzt werden kann. Für solche Experimente sind Platinträgerkatalysatoren möglicherweise nicht die geeignete Wahl, da sie besonders bei höheren Sauerstoffkonzentrationen einer raschen Desaktivierung

durch Überoxidation der aktiven Edelmetalloberfläche unterliegen können. Andere Katalysatoren wie OMS-2 oder Rutheniumoxide sind hier mögliche Alternativen. Umsetzungen von Alkoholen an diesen Katalysatoren könnten von einer erhöhten Sauerstoffkonzentration direkt profitieren.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der 2-Propanoloxidation in überkritischem Kohlendioxid konnte ein eindeutiger Einfluss der spezifischen Oberfläche und der Porosität des Trägermaterials beobachtet werden. Ob dies jedoch auf eine besonders hohe Adsorptionskapazität des Alkohols an meso- und mikroporösen Molekularsieben unter den angewandten Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden kann, sollte noch genauer untersucht werden. Auch die Frage der höheren Resistenz von Platinpartikeln in den Mikro- oder Mesoporen von Trägermaterialien wie Silicalit-1 oder MCM-41 gegenüber einer Desaktivierung durch Überoxidation wäre in diesem Zusammenhang ein interessanter Gegenstand zukünftiger Arbeiten. Sicherlich wäre auch die Überprüfung der Aktivität anderer Feststoffkatalysatoren, die für die Selektivoxidation von Alkoholen mit Sauerstoff in Wasser einer raschen Desaktivierung unterliegen, in überkritischem Kohlendioxid ein lohnendes Ziel.

## 8 Literatur

- [1] B. Oster, U. Fechtel, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, B. Elvers, S. Hawkins (Hrsg.), Bd. A27, VCH, Weinheim, 1996, S. 551-557.
- [2] T. Mallat, A. Baiker, Chem. Rev. 104 (2004) 3037-3058.
- [3] M. Caravati, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, Catal. Today 91-92 (2004) 1-5.
- [4] G. Bergeret, P. Gallezot, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 2, VCH, Weinheim, 1997, S. 439-464.
- [5] J.T. Miller, M. Schreier, A.J. Kropf, J.R. Regalbuto, J. Catal. 225 (2004) 203-212.
- [6] M. Schreier, J.R. Regalbuto, J. Catal. 225 (2004) 190-202.
- [7] C.A. Eckert, D. Bush, J.S. Brown, C.L. Liotta, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 4615-4621.
- [8] G.T. Musie, M. Wei, B. Subramaniam, D.H. Busch, Coord. Chem. Rev. 219-221 (2001) 789-820.
- [9] N.C. Patel, A.S. Teja, Chem. Eng. Sci. 37 (1982) 463-473.
- [10] P.M. Mathias, H.C. Klotz, J.M. Prausnitz, Fluid Phase Equilib. 67 (1991) 31-44.
- [11] A. Baiker, Chem. Rev. 99 (1999) 453-473.
- [12] M. Kraus, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 5, VCH, Weinheim, 1997, S. 2159-2165.
- [13] B.-Z. Zhan, A. Thompson, Tetrahedron 60 (2004) 2917-2935.
- [14] K.S.W. Sing, D.H.R.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [15] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175-188.
- [16] D.S. Combs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R.

- Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *Can. Mineral.* 35 (1997) 1571-1606.
- [17] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92-96.
- [18] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (Hrsg.), "Atlas of Zeolite Framework Types", 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2001, <http://zeolites.ethz.ch/zeolites/pdffiles.html>, (Zugriff am 12.08.2005).
- [19] F. Di Renzo, A. Galarneau, P. Trens, F. Fajula, in: "Handbook of Porous Solids", F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, S. 1311-1395.
- [20] WO Patent 91/113090, 08. August 1991, Mobil Oil Corporation (Erf.: J.S. Beck, C.T.-W. Chu, I.D. Johnston, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli).
- [21] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [22] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [23] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Zeolite Conference", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 84 A, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 53-60.
- [24] K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A.V. Netmark, K.K. Unger, *Langmuir* 16 (2000) 4648-4654.
- [25] P. Selvam, S.K. Bhatia, C.G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3237-3261.
- [26] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131-149.
- [27] P.A. Winsor, *Chem. Rev.* 68 (1968) 1-40.
- [28] M. Luechinger, L. Frunz, G.D. Pirngruber, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* 64 (2003) 203-211.

- [29] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* 261 (1993) 1299-1303.
- [30] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chemlka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176-1191.
- [31] R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* (1996) 981-982.
- [32] M. Che, O. Clause, C. Marcilly, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 1, VCH, Weinheim, 1997, S. 191-207.
- [33] H.A. Benesi, R.M. Curtis, H.P. Studer, *J. Catal.* 10 (1968) 328-335.
- [34] A. Doudah, P. Marécot, S. Szabo, J. Babier, *Appl. Catal. A: General* 225 (2002) 21-31.
- [35] B.J. Kip, F.B.M. Duivenvoorden, D.C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.* 105 (1987) 26-38.
- [36] H. Hamada, R. Funaki, Y. Kuwahara, Y. Kintaichi, K. Wakabayashi, T. Ito, *Appl. Catal.* 30 (1987) 177-180.
- [37] T.A. Dorling, B.W.J. Lynch, R.L. Moss, *J. Catal.* 20 (1971) 190-201.
- [38] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: General* 107 (1993) 1-57.
- [39] N. Yao, C. Pickney, S. Lim, C. Pak, G.L. Haller, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45 (2001) 377-384.
- [40] U. Junges, W. Jacobs, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2283-2284.
- [41] C. Lembacher, U. Schubert, *New J. Chem.* 22 (1998) 721-724.
- [42] M. Eswaramoorthy, S. Miwa, M. Toba, H. Shimada, A. Raj, F. Mizukami, *Catal. Lett.* 71 (2001) 55-61.
- [43] R. Ryoo, C.H. Ko, J. M. Kim, R. Howe, *Catal. Lett.* 37 (1996) 29-33.
- [44] P. Gallezot, A. Alarcon-Diaz, J.-A. Dalmon, A.J. Renopez, B. Imelik, *J. Catal.* 39 (1975) 334-349.

- [45] J. de Graaf, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, D.C. Koningsberger, J. Catal. 203 (2001) 307-321.
- [46] N. Ishikawa, T. Shibuya, T. Murakawa, Y. Takyu, Y. Takeshita, Physica B 158 (1989) 180-182.
- [47] P. Gallezot, Catal. Rev.-Sci. Eng. 20 (1979) 121-154.
- [48] A.C.M. van den Broek, J. van Grondelle, R.A. van Santen, J. Catal. 167 (1997) 417-424.
- [49] R.J. Matyi, L.H. Schwartz, J.B. Butt, Catal. Rev.-Sci. Eng. 29 (1987) 41-99.
- [50] J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, Catal. Rev.-Sci. Eng. 27 (1985) 151-206.
- [51] G.C. Bond, P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 221-224.
- [52] M. Primet, M. el Azhar, R. Frety, M. Guenin, Appl. Catal. 59 (1990) 153-163.
- [53] P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 259-272.
- [54] D.J. O'Rear, D.G. Löffler, M. Boudart, J. Catal. 121 (1990) 131-140.
- [55] D.E. Mears, R.C. Hansford, J. Catal. 9 (1967) 125-134.
- [56] J. Freel, J. Catal. 25 (1972) 139-148.
- [57] S.D. Jackson, B.M. Glanville, J. Willis, G.D. McLellan, G. Webb, R.B. Moyes, S. Simpson, P.B. Wells, R. Whyman, J. Catal. 139 (1993) 207-220.
- [58] C.R. Adams, H.A. Benesi, R.M. Curtis, R.G. Meisenheimer, J. Catal. 1 (1962) 336-344.
- [59] A. Frennet, P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 243-257.
- [60] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, Catal. Rev.-Sci. Eng. 25 (1983) 141-227.
- [61] A. Renouprez, C. Hoang-Van, P.A. Compagnon, J. Catal. 34 (1974) 411-422.
- [62] P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet, J. Catal. 189 (2000) 410-420.

- [63] J. de Graaf, J. van Dillen, K.P. de Jong, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 203 (2001) 307-321.
- [64] K. Ebitani, H. Hattori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 2422-2427.
- [65] A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. A: General* 173 (1998) 313-321.
- [66] M. Schmidt, Bericht zum Forschungspraktikum, Universität Stuttgart, 1999.
- [67] J.W. Döbereiner, *Ann. Chem.* 53 (1845) 145-149.
- [68] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* 19 (1994) 247-284.
- [69] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 57 (2000) 127-141.
- [70] J.H.J. Kluytmans, A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, J.C. Schouten, *Catal. Today* 57 (2000) 143-155.
- [71] J.W. Nicoletti, G.M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 759-767.
- [72] P. Vinke, D. de Witt, A.T.J.W. de Goede, H. van Bekkum, in: "New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> European Workshop Meeting on New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis", P. Ruiz, B. Delmon (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 72, Elsevier, Amsterdam, 1992, S. 1-21.
- [73] R. DiCosimo, G.M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 768-775.
- [74] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem.-Eur. J.* 9 (2003) 4353-4361.
- [75] C. Keresszegi, J.-D. Grunwaldt, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* 222 (2004) 268-280.
- [76] A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, D.C. Koningsberger, G.B. Marin, *Catal. Lett.* 55 (1998) 141-145.
- [77] C. Keresszegi, T. Mallat, A. Baiker, *New J. Chem.* 25 (2001) 1163-1167.
- [78] C. Keresszegi, T. Bürgi, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* 211 (2002) 244-251.
- [79] J.A.A. van den Tillaart, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, *Appl. Catal. A: General* 120 (1994) 127-145.

- [80] Y. Schuurman, B.F.M. Kuster, K. van der Wiele, G.B. Marin, *Appl. Catal. A: General* 89 (1992) 31-46.
- [81] T. Mallat, Z. Bodnar, P. Hug, A. Baiker, *J. Catal.* 153 (1995) 131-143.
- [82] A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 158 (2000) 215-222.
- [83] P.J.M. Dijkgraaf, M.J.M. Rijk, J. Meuldijk, K. van der Wiele, *J. Catal.* 112 (1988) 329-336.
- [84] T. Mallat, Z. Bodnar, M. Maciejewski, in: "New Developments in Selective Oxidations II, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> World Congress and 4<sup>th</sup> European Workshop Meeting on New Developments in Selective Oxidations", V. Cortes Corberan, S. Vic Bellon (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 82, Elsevier, Amsterdam, 1994, S.561-571.
- [85] J.H. Vleeming, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3541-3553.
- [86] H.E. van Dam, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, *Appl. Catal.* 33 (1987) 361-372.
- [87] P. Vinke, W. van der Poel, H. van Bekkum, in: "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals" , M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, R. Maurel, C. Montassier (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 59, Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 385-394.
- [88] H.E. van Dam, P. Duijverman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, *Appl. Catal.* 33 (1987) 373-382.
- [89] V.R. Gangwal, B.G.M. van Wachem, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 5051-5063.
- [90] J.F.E. Gootzen, A.H. Wonders, A.P. Cox, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 127 (1997) 113-131.
- [91] M. Mavrikakis, M.A. Barteau, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 131 (1998) 135-147.
- [92] T. Mallat, A. Baiker, *Appl. Catal. A: General* 79 (1991) 41-58.

- [93] V.D. Makwana, Y.-C. Son, A.R. Howell, S.L. Suib, *J. Catal.* 210 (2002) 46-52.
- [94] V.D. Makwana, L.J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y.-C. Son, S.L. Suib, *Catal. Today* 85 (2003) 225-233.
- [95] Y.-F. Shen, R.P. Zerger, R.N. DeGuzman, S.L. Suib, L. McCurdy, D.I. Potter, C. O`Young, *Science* 260 (1993) 511-515.
- [96] R.N. DeGuzman, Y.-F. Shen, B.R. Shaw, S.L. Suib, C. O`Young, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1395-1400.
- [97] T. Matsushita, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* (1999) 265-266.
- [98] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7144-7145.
- [99] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* 114 (2002) 4720-4724.
- [100] B.-Z. Zhan, M.A. White, T.S. Sham, J.A. Pincock, R.J. Doucet, K.V. Ramana Rao, K.N. Robertson, T.S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2195-2199.
- [101] H. Madhavaram, H. Idriss, S. Wendt, Y.D. Kim, M. Knapp, H. Over, J. Assman, E. Löffler, M. Muhler, *J. Catal.* 202 (2001) 296-307.
- [102] H.B. Ji, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Catal. Commun.* 3 (2002) 511-517.
- [103] K. Ebitani, H.B. Ji, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 212 (2004) 161-170.
- [104] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 319-388.
- [105] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A: General* 226 (2002) 1-13.
- [106] S. Carretin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.A. Attard, G.J. Hutchings, *Top. Catal.* 27 (2004) 131-136.
- [107] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* 223 (2004) 122-133.
- [108] J. Guzman, B.C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2672-2673.
- [109] L.F. Liotta, A.M. Venezia, G. Deganello, A. Longo, A. Martorana, Z. Schay, L. Guzzi, *Catal. Today* 66 (2001) 271-276.

- [110] X. Meng, K. Lin, X. Yang, Z. Sun, D. Jiang, F.S. Xiao, *J. Catal.* 218 (2003) 460-464.
- [111] R. Wandeler, A. Baiker, *Cattech* 4 (2000) 34-49.
- [112] J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, A. Baiker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 45 (2003) 1-96.
- [113] Thematic Issue: Supercritical Fluids, *Chem. Rev.* 99 (1999) 353-634.
- [114] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems", in: "NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69", P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Hrsg.), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003, <http://webbook.nist.org> (Zugriff am 25.04.2005).
- [115] H. Jin, B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1897-1901.
- [116] H. Li, X. Zhang, B. Han, J. Liu, J. He, Z. Liu, *Chem.-Eur. J.* 8 (2002) 451-456.
- [117] B. Subramaniam, C.J. Lyon, V. Arujatesan, *Appl. Catal. B: Environmental* 37 (2002) 279-292.
- [118] K. Abaroudi, F. Trabelsi, B. Calloud-Gabriel, F. Recasens, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3505-3518.
- [119] F. Wurche, F.-G. Klärner, in: "High Pressure Chemistry", R. van Eldik, F.-G. Klärner (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, S. 41-96.
- [120] M. Mukhopadhyay, P. Srinivas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4713-4717.
- [121] M.L. Corazza, F.L. Filho, O.A.C. Antunes, C. Darvia, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 354-358.
- [122] O. Kajimoto, *Chem. Rev.* 99 (1999) 355-389.
- [123] P. Raveendran, S.L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12590-12599.
- [124] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6485-6510.
- [125] C.-Y. Day, C.J. Chang, C.-Y. Chen, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 839-843.

- [126] J.A. Lopes, D. Chouchi, M. Nunes da Ponte, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 847-850.
- [127] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, P.-H. Chen, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 776-780.
- [128] M. Wei, G.T. Musie, D.H. Busch, B. Subramaniam, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 2513-2517.
- [129] H.-D. Lüdemann, L. Chen, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 11453-11462.
- [130] E.J. Beckman, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5289-5296.
- [131] M. Álvaro, D. Das, M. Cano, H. Garcia, *J. Catal.* 219 (2003) 464-468.
- [132] R. Gläser, J. Weitkamp, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6294-6302.
- [133] M. Chatterjee, F.Y. Zhao, Y. Ikushima, *Appl. Catal. A: General* 262 (2004) 93-100.
- [134] T. Sato, C.V. Rode, O. Sato, M. Shirai, *Appl. Catal. B: Environmental* 49 (2004) 181-185.
- [135] M. Burgener, R. Furrer, T. Mallat, A. Baiker, *Appl. Catal. A: General* 268 (2004) 1-8.
- [136] U.R. Pillai, E. Sahle-Demessie, D. Young, *Appl. Catal. B: Environmental* 43 (2003) 131-138.
- [137] F. Zhao, Y. Ikushima, M. Arai, *J. Catal.* 224 (2004) 479-483.
- [138] K. Matsui, H. Kawanami, Y. Ikushima, H. Hayashi, *Chem. Commun.* (2003) 2502-2503.
- [139] A.R. Tadd, A. Marteel, M.R. Mason, J.A. Davies, M.A. Abraham, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4514-4522.
- [140] E. Sahle-Demessie, M.A. Gonzalez, J. Enriquez, Q. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4858-4864.
- [141] U. Armbruster, A. Martin, Q. Smejkal, H. Kosslick, *Appl. Catal. A: General* 265 (2004) 237-246.
- [142] B. Kerler, A. Martin, M. Baerns, *Chem. Ing. Tech.* 74 (2002) 285-289.

- [143] B. Kerler, A. Martin, M.-M. Pohl, M. Baerns, *Catal. Lett.* 78 (2002) 259-265.
- [144] G. Jenzer, D. Sueur, T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Commun.* (2000) 2247-2248.
- [145] G. Jenzer, M.S. Schneider, R. Wandeler, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* 199 (2001) 141-148.
- [146] R. Gläser, R. Josl, J. Williardt, *Top. Catal.* 22 (2003) 31-39.
- [147] G. Jenzer, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Lett.* 73 (2001) 5-8.
- [148] A.M. Steele, J. Zhu, S.C. Tsang, *Catal. Lett.* 73 (2001) 9-13.
- [149] J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, M. Ramin, A. Baiker, *Catal. Lett.* 90 (2003) 221-229.
- [150] J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3526-3539.
- [151] A.C. Faust, C. Schott-Daric, in "Verified Synthesis of Zeolitic Materials", H. Robson, K.P. Lillerud (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 201.
- [152] J. Stelzer, M. Paulus, H. Hunger, J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 1-8.
- [153] R. Gläser, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [154] Y. Xia, R. Mokaya, *Microporous Mesoporous Mater.* 68 (2004) 1-10.
- [155] S. Laha, persönliche Mitteilung, 2004.
- [156] U. Junges, W. Jacob, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2283-2284.
- [157] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [158] E.P. Barrett, L.S. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [159] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 319-323.
- [160] G. Hovarth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (1983) 471-475.

- [161] M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 60-65.
- [162] M.M. Meilchen, B.M. Hasch, M.A. McHugh, Macromolecules 24 (1991) 4874-4882.
- [163] S.R. Sherman, C.A. Eckert, L.S. Scott, Chem. Eng. Process. 35 (1996) 363-371.
- [164] K. Fischer, M. Wilken, J. Chem. Thermodyn. 33 (2001) 1285-1308.
- [165] S.R. Logan, "Fundamentals of Chemical Kinetics", Longman Group Ltd., Harlow Essex, 1996, S. 15-17.
- [166] US Patent 5 013 703, 7. Mai 1991, UOP (Erf.: M.T. Staniulis, D.E. Crozier, A.P. Risch, J.L. Pai).
- [167] A.P. Markusse, Dissertation, Universität Eindhoven, 2000.
- [168] R. Josl, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2000.
- [169] A. O'Malley, B.K. Hodnett, Catal. Today 54 (1999) 31-38.
- [170] G. Jenzer, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2001.
- [171] J.-H. Yoon, J.-S. Kim, H. Lee, Fluid Phase Equilib. 101 (1994) 237-240.