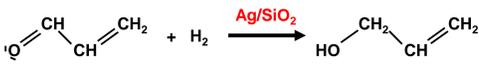
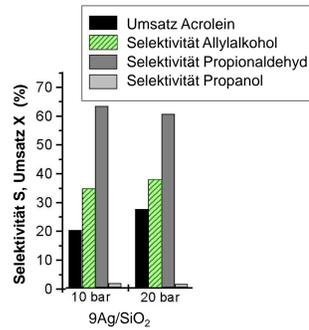


Motivation

Siliciumdioxid getragertes Silber ist ein aktiver Katalysator für die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu ungesättigten Alkoholen:^{1,2}

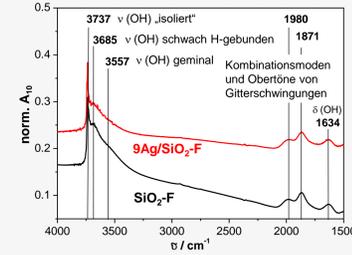


Unerwünschte Produkte der Hydrierung von Acrolein sind Propionaldehyd und Propanol. Es ist ungeklärt, wie Wasserstoff an solchen Katalysatoren aktiviert wird. Wir haben die Wechselwirkung von H₂ und D₂ mit SiO₂ und Ag/SiO₂ (9 % Ag dispergiert) untersucht. Als analytische Methode wurde die Infrarotspektroskopie eingesetzt, mit der potentiell - Änderungen an funktionellen Gruppen (z.B. OH-Gruppen) der Katalysatoroberfläche - adsorbierte Wasserstoffmoleküle - Folgeprodukte einer H₂-Aktivierung wie z.B. H₂O detektiert werden können.



¹ P. Claus, H. Hofmeister, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2766-2775.
² P. Claus, P.A. Crozier, R. Druska, Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 677-679.

Spektren nach Aktivierung

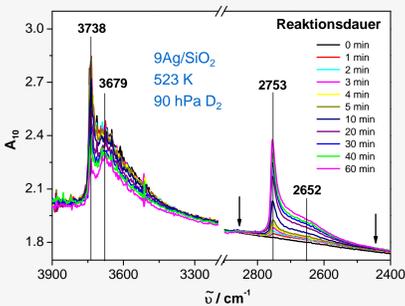


Fläche OH-Banden (Si-OH + andere) nach Aktivierung:
 SiO₂: 22.5 cm⁻¹ g⁻¹
 Ag/SiO₂: 12.3 cm⁻¹ g⁻¹

- ❖ auf das Flächengewicht normierte Spektren nach Aktivierung zeigen für Ag/SiO₂ und SiO₂ die gleichen Banden; Ag erhöht Gesamtabsorption
- ❖ Intensität der OH-Streckschwingungen beträgt für Ag/SiO₂ ca. 60% der Intensität für SiO₂
- ❖ Protonen könnten durch positiv geladene Silberionen oder -cluster ersetzt worden sein

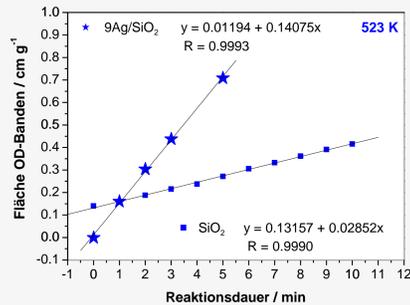
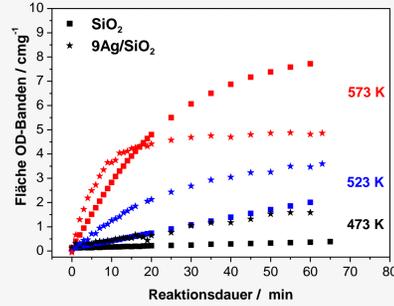
Austausch von OH-Gruppen mit D₂

1. Originalspektren



- ❖ OH-Gruppen reagieren in D₂-Atmosphäre zu OD-Gruppen
- ❖ Zunahme der OD-Banden entspricht Abnahme der OH-Banden (gleicher Extinktionskoeffizient?)
- ❖ isolierte Si-OH-Gruppen reagieren vorrangig ab
- ❖ für Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe 2.) wurde der OD-Bereich integriert; Flächen sind auf das Flächengewicht des Preßlings normiert

2. Reaktionsgeschwindigkeit



- ❖ Austauschgeschwindigkeit nimmt mit Temperatur zu
- ❖ Reaktion schneller in Anwesenheit von dispergiertem Ag
- ❖ Reaktionsgeschwindigkeit anfangs konstant, später Abnahme wegen Verbrauch der Si-OH-Gruppen

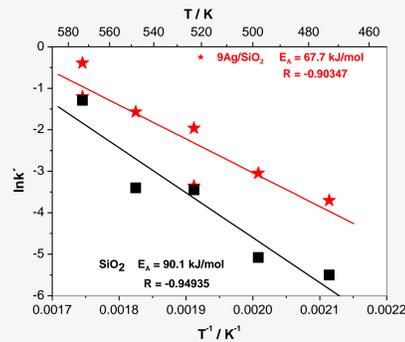
3. Kinetische Analyse

folgende Annahmen wurden gemacht :

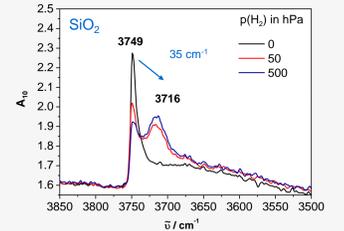
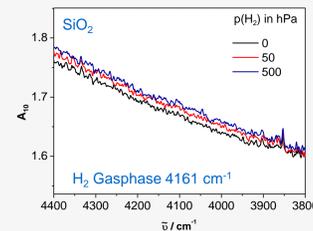
- ❖ Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Zunahme der OD-Bande: $r \propto \frac{dA_{OD}}{dt}$
- ❖ die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion des D₂- (H₂-) Partialdruckes und evtl. der OH-Gruppendichte: $r = k' [OH]^n [D_2]^m$
- ❖ die Anfangsgeschwindigkeit ist konstant, bei stets gleichem D₂ Partialdruck und bei stets gleicher Ausgangsfläche der OH-Bande gilt für jeweils eine Probe bei verschiedenen Temperaturen: $r = k' \text{const}(OH) \text{const}(D_2) = k'$
- ❖ aus der Temperaturabhängigkeit von k' kann die scheinbare Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion bestimmt werden

T / K	Geschwindigkeitskonstante k'	
	9Ag/SiO ₂	SiO ₂
473	0.02	0.004
498	0.05	0.006
523	0.09	0.032
548	0.21	0.033
573	0.49	0.275

- ❖ Die scheinbaren Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion betragen
 SiO₂: 90 kJ mol⁻¹
 Ag/SiO₂: 68 kJ mol⁻¹

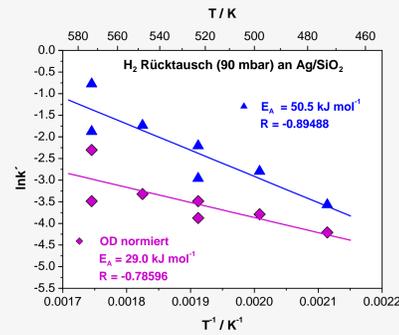


Adsorption von H₂ / D₂ bei 77 K



- ❖ keine Schwingungen von adsorbiertem H₂ detektiert
- ❖ Verschiebung der Silanolbande um -35 cm⁻¹; d.h. OH-Gruppen wechselwirken mit H₂ (und D₂)
- ❖ kein Unterschied zwischen SiO₂ und Ag/SiO₂

Rücktausch von OD-Gruppen mit H₂



- ❖ Anzahl (Dichte) der gebildeten OD-Gruppen hängt von Reaktionstemperatur ab
- ❖ für die Rückreaktion gilt die Annahme einer gleichen OD-Ausgangskonzentration daher nicht
- ❖ Auswertung nach Arrhenius: Normierung auf OD-Ausgangsfläche (Annahme 1. Ordnung) verbessert Korrelation nicht
- ❖ Daten von SiO₂ keine gute Korrelation
- ❖ scheinbare Aktivierungsenergie für die Rückreaktion der Si-OD Gruppen mit H₂ zu OH-Gruppen liegt für Ag/SiO₂ bei 30 oder 50 kJ mol⁻¹
- ❖ Aktivierungsenergie für Rückreaktion kleiner als für Hinreaktion (leichtere Aktivierung von H₂ im Vergleich zu D₂)

Zusammenfassung

- ❖ Si-OH-Gruppen an der Oberfläche von SiO₂ werden in D₂ zu Si-OD-Gruppen ausgetauscht
- ❖ in Anwesenheit von dispergiertem Silber (Ag/SiO₂-Katalysator) ist die Austauschreaktion mit D₂ beschleunigt, und die Aktivierungsenergie beträgt nur 68 statt 90 kJ mol⁻¹
- ❖ Si-OH-Gruppen können trotz limitierter Ag-Dispersion quantitativ ausgetauscht werden; Hinweis auf mobile D-haltige Spezies
- ❖ Aktivierungsenergie für den Austausch mit H₂ (um 30-50 kJ mol⁻¹) ist mit der Aktivierungsenergie für die Selektivhydrierung (ca. 40 kJ mol⁻¹) vergleichbar

Experimente

Katalysatoren: SiO₂ wurde durch Auffällung mit AgNO₃ / NaOH mit Ag belegt. SiO₂ wurde in gleicher Weise mit NaOH behandelt. Der Durchmesser der Ag-Partikel betrug lt. TEM im Mittel um 15 nm.

Reaktionszelle: Ganzmetall, CF-gedichtete CaF₂-Fensterflansche, Au- oder Ag-beschichtete Dichtungen, Edelstahlprobenhalter

Probenform: freitragende Preßlinge, 5 - 10 mg

Probenvorbehandlung: Spülen der Zelle für 30 min mit 27 ml min⁻¹ H₂, Aufheizen auf 698 K mit 10 K min⁻¹ im H₂-Strom (2 ml min⁻¹), Halten bei 698 K für 30 min in H₂ dann für 1 h im Vakuum, Abkühlen im Vakuum

IR-Spektrometer: PerkinElmer 2000 S FTIR, Auflösung 4 cm⁻¹; Hintergrundspektrum evakuierte Zelle

Austauschexperiment: 90 hPa D₂ oder H₂, T von 473 - 573 K

Tiefemperaturadsorption: Vorbehandlung im Vakuum statt H₂

Danksagungen

- Die Autoren danken
- der DFG, die das Projekt „Hydrierung an Silberkatalysatoren“ im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1091 „Brückenschläge zwischen realen und idealen Systemen in der Heterogenen Katalyse“ fördert
 - Axel Knop-Gericke und Detre Teschner