



Kinetik mittels IR-Spektroskopie: Aktivierung von H_2 und D_2 an Ag/SiO₂-Hydrierkatalysatoren



F. C. Jentoft,¹ J. Kröhnert,¹ K. Klaeden,¹ R. Schlögl¹
M. Bron,² P. Claus²

¹Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

²Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt, Petersenstr. 20, 64287 Darmstadt

SiO₂-geträgerte Ag-Katalysatoren können für die Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu ungesättigten Alkoholen eingesetzt werden [1,2]. Es ist noch ungeklärt, an welchen Zentren und auf welche Weise der Wasserstoff aktiviert wird.

Wir haben die Reaktion von H₂ und D₂ mit dem reinen Träger SiO₂ und einem 9 Gew.% Ag enthaltenden Katalysator IR-spektroskopisch verfolgt. Freitragende Preßlinge wurden bei 325°C im H₂-Strom aktiviert, im Vakuum auf Reaktionstemperatur (100-250°C) abgekühlt und 100 mbar D₂ (H₂) ausgesetzt. Zeitaufgelöst aufgenommene Transmissions-IR-Spektren zeigten, daß die OH-Gruppen des SiO₂ zu OD-Gruppen austauschten. Der Austausch ging für die Ag-haltige Probe stets schneller vonstatten. Die Kinetik der Reaktion ließ sich aus der am Anfang linearen Zunahme der OD-Banden verfolgen. Aus der Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten errechneten sich Aktivierungsenergien von ca. 28 kJ/mol für Ag/SiO₂ und ca. 38 kJ/mol für SiO₂.

Der Rücktausch der OD-Gruppen mit H₂ zu OH-Gruppen war erheblich langsamer. Für SiO₂ bei 200°C betrug das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_D/k_H \approx 2$. Dieser kinetische Isotopeneffekt weist darauf hin, daß die Spaltung der OH-Gruppe und nicht die Spaltung des Wasserstoffmoleküls geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Untersuchungen liefern das etwas überraschende Ergebnis, daß Wasserstoff unter den Bedingungen der Hydrierkatalyse an SiO₂ aktiviert (gespalten) werden kann. Der genaue Einfluß des Silbers auf diese Reaktion und die Aktivierung des ungesättigten Aldehyds sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

[1] P. Claus, H. Hofmeister, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2766-2775.

[2] P. Claus, P.A. Crozier, P. Druska, Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 677-679.