



Brückenschläge in der Heterogenen Katalyse: Gasphasen-Hydrierung von Acrolein an Silber-Katalysatoren[†]

M. Bron,¹ P. Claus,^{1*} R. Födisch,² D. Hönicke,² A. Scheybal,³
A. Knop-Gericke,³ R. Schlögl,³ A. Andoni,⁴ R.A. van Santen⁴

¹ TU Darmstadt, Fachbereich Chemie, Institut für Chemische Technologie II

² TU Chemnitz, Lehrstuhl für Technische Chemie

³ Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institute of the MPG, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

⁴ Technische Universiteit Eindhoven, Schuit Institute of Catalysis

Einleitung

Die Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse der „surface science“ (niedrige Drücke, ideale Oberflächen) auf die Gegebenheiten der industriellen Katalyse (hohe Drücke, reale Oberflächen) ist derzeit Gegenstand weitreichender Forschung. Dieser Beitrag behandelt den Versuch, am Beispiel der heterogen katalysierten Gasphasenhydrierung von Acrolein an Silberkatalysatoren durch geeignete Experimente im Bereich der „Druck-Material-Lücke“ einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu leisten.

Ausgehend von der Arbeitshypothese, daß die Adsorptionskonfiguration von Acrolein vom Typ der Metalloberfläche und vom Druck abhängt¹ und selektivitätsbestimmend wirkt, soll untersucht werden, ob eine Struktursensitivität der intramolekularen Selektivität (Hydrierung der C=O-Gruppe vs. Hydrierung der C=C-Gruppe)² vorliegt und durch welches experimentell abgesicherte Reaktionsmodell die Selektivhydrierung beschrieben werden kann.

Silber-Träger-Katalysatoren zeigen im Vergleich zu typischen Hydriermetallen eine höhere intrinsische Selektivität zum Allylalkohol (ca. eine Größenordnung).³ Anhand eines „realen“, eine hohe Silber-Dispersität aufweisenden Katalysators wird die Abhängigkeit der

Selektivität vom Druck untersucht. Vergleichende Untersuchungen an anderen Silber-Oberflächen sollen dabei das Problem der Material-Lücke beleuchten.

Experimentelles

Die Katalysatorherstellung erfolgte über incipient wetness-Technik unter Verwendung von Silicagel ($d_{\text{Korn}} = 0.2-0.5$ mm) als Katalysatorträger (Ag/SiO₂-IW) und durch Sol-Gel-Chemie (Ag/SiO₂-SG). Die Experimente zur Gasphasenhydrierung von Acrolein wurden bei 250 °C einerseits im Bereich von 200 bis 1000 mbar, andererseits im Bereich von 5 bis 20 bar in für diesen Druckbereich entwickelten Mikroreaktorsystemen durchgeführt. Die Katalysatoren wurden mit XPS bzw. Auger-Elektronen-Spektroskopie charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Unter Verwendung des Ag/SiO₂-IW-Katalysators zeigt sich im Druckbereich 5-20 bar eine geringe, jedoch signifikante Steigerung der Selektivität zum Allylalkohol von ca. 37 % auf ca. 41 % bei einem konstanten Umsatz von 25 %, in gleichem Maße fällt die Selektivität zum Propanal. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch Experimente im Niederdruck-Bereich (100-900 mbar), wobei hier die

[†] von der DFG gefördertes Verbundvorhaben im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1091: „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“.

* Kontakt: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de

Ergebnisse nicht eindeutig sind: Mit dem durch Sol-Gel-Technik hergestellten Katalysator Ag/SiO₂-SG wurde ähnliches Verhalten beobachtet wie für den höheren Druckbereich beschrieben, der Katalysator Ag/SiO₂-IW zeigte jedoch fallende Selektivität zu Allylkohol mit steigendem Druck.

Das Selektivitäts-Umsatz-Verhalten unterscheidet sich in beiden Druckbereichen: bei höheren Drücken ist die Selektivität weitgehend unbeeinflusst vom Umsatz (Umsätze bis 60 %), im Bereich niedriger Drücke fällt die Selektivität zu Allylkohol mit steigendem Umsatz. Es wird diskutiert, in wieweit ein Mechanismenwechsel für unterschiedliches Verhalten bei Änderung des Druckes verantwortlich gemacht werden kann.

Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß sich die Selektivitätsmuster von anderen realen Ag-Oberflächen (z.B. durch Sputtern) vollständig von denen von Ag/SiO₂-Katalysatoren unterscheiden. Möglicher Weise wird die Selektivität hier durch kooperative Effekte von Silber und Trägermaterial beeinflusst.

Neben theoretischen Berechnungen der Adsorptionskonfiguration von Acrolein an wohldefinierten Silberoberflächen wird gezeigt, wie *in-situ* XAS-Experimente sowohl zur elektronischen/geometrischen Katalysatorcharakterisierung als auch bei den Ratenmessungen beider Produktbildungswege innerhalb des Druckbereichs der Parameterlücken zur Überwindung der „Druck-Material-Lücke“ bei dieser Selektivhydrierung beitragen.

References

- 1 IRA (InfrarotReflexionAbsorption)-Spektren von Acrolein an Silberfilmen bei 90 K unter UHV-Bedingungen zeigen, daß mit steigendem Druck vier verschiedene Adsorptionskonfigurationen des Acroleins detektiert werden (s. S. Fuji, N. Osaka, M. Akita, K. Itoh, J. Phys. Chem. **1995**, 99, 6994).
- 2 Bildung von Allylkohol bzw. Propanal
- 3 P. Claus, H. Hofmeister, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 2766-2775.