

Große Übergangsmetallcluster, VIII<sup>1)</sup>**Wie verhalten sich trägergestützte Rh<sub>55</sub>-Cluster im Hydroformylierungsprozeß?**Günter Schmid<sup>\*a</sup>, Rolf Küpper<sup>a</sup>, Holger Hess<sup>a</sup>, Jan-Olle Malm<sup>b</sup> und Jan-Olov Bovin<sup>b</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1National Center for HREM, Inorganic Chemistry 2<sup>b</sup>,  
Chemical Center, P. O. Box 124, S-22100 Lund

Eingegangen am 4. Februar 1991

**Key Words:** Clusters / Rhodium complexes / Hydroformylation**Large Transition Metal Clusters, VIII<sup>1)</sup>. – How Do Supported Rh<sub>55</sub> Clusters Behave in the Hydroformylation Process?**

Two-shell rhodium clusters of the type Rh<sub>55</sub>L<sub>12</sub>Cl<sub>x</sub> [L = P(*t*Bu)<sub>3</sub>, x = 20; L = PPh<sub>3</sub>, x = 6] can be anchored on TiO<sub>2</sub> and Na-Y-zeolite. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), BET, and DSC investigations prove that the clusters, about 20 Å in diameter, are fixed on the entrances of the micropores of the supports. The supported clusters catalyze

the hydroformylation of ethene and propene variously. During the hydroformylation of ethene without a solvent or in aqueous suspension the catalyst is inactive after a few cycles. However, there is no loss of activity even after 27 experiments if propene is hydroformylated in an aqueous medium.

Versuche zur Verwendung von Übergangsmetallclustern in der homogenen Katalyse waren in der Vergangenheit nicht besonders erfolgreich. Zwar werden zahlreiche Beispiele für den Einsatz von Clustern als Katalysatoren beschrieben, insbesondere wenn man, entgegen der Gepflogenheit, zweikernige Komplexe wie etwa Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als Cluster definiert<sup>2)</sup>. Jedoch bleiben die Beispiele, in denen nachgewiesenermaßen der Cluster selbst und nicht ein Fragmentierungsprodukt die katalytisch aktive Spezies darstellt, bislang noch unbedeutend<sup>2,3)</sup>. Auch die von uns synthetisierten und als homogene Katalysatoren getesteten M<sub>55</sub>-Cluster<sup>4)</sup> zerfallen während der Katalyse. Obgleich eine Reihe von Reaktionen z. B. durch geringe Mengen Rh<sub>55</sub>[P(*t*Bu)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>20</sub> sehr gut beschleunigt werden, konnte in keinem Fall der ursprüngliche Cluster zurückgewonnen werden. Dies liegt insbesondere an der leichten Zersetzlichkeit derartiger Cluster in Lösung, welche durch die teilweise Dissoziation von Liganden eingeleitet wird. Der einzig sinnvolle Weg, große Übergangsmetallcluster als Katalysatoren zu verwenden, besteht unseres Erachtens deshalb in deren Fixierung auf geeignetem Trägermaterial. Derart verankert sollten die Cluster, auch bei Verlust von Liganden, nicht mehr ohne weiteres in kleinere Bruchstücke zerfallen und unkontrollierte Reaktionen verursachen können.

Die Anzahl der Arbeiten über die Verwendung trägerfixierter Cluster und kleiner Metallpartikel auf Trägern als heterogene Katalysatoren ist dagegen nahezu unübersehbar groß<sup>3,5,6,7)</sup>. Viele Systeme arbeiten erfolgreich in technischem Maßstab, z. B. bei der Hydrierung ungesättigter Fettsäuren mit Nickel<sup>8)</sup>. In den seltensten Fällen sind die katalytisch aktiven Partikel jedoch gut charakterisiert. Insbesondere haftet den durch Reduktion von Metallsalzen auf Trägern erzeugten Katalysatoren ein wesentlicher Nachteil an: Die

Metallpartikel besitzen alle eine mehr oder weniger starke Größenverteilung. Andererseits ist bekannt, daß Größe und strukturelle Beschaffenheit der Metallpartikel wesentlich für den Verlauf einer katalytischen Reaktion sind. Adsorptionsversuche mit N<sub>2</sub> an Ni-, Pd- und Pt-Partikeln zeigen z. B., daß Cluster mit Durchmessern zwischen 15 und 25 Å besondere Aktivität aufweisen<sup>9)</sup>. Sphärische Teilchen dieser Größenordnung besitzen nämlich im Verhältnis zu ihrer Masse eine Oberfläche mit der größtmöglichen Zahl an sog. B<sub>5</sub>-Plätzen, d. h. Stellen, an denen ein adsorbiertes Atom zu fünf Metallatomen Kontakt hat und damit besonders aktiviert wird. Zwei- bis fünfschalige Full-Shell-Cluster, die wir im Verlauf der letzten Jahre synthetisieren konnten<sup>4)</sup>, besitzen Durchmesser zwischen etwa 12 und 25 Å. Im Gegensatz zu herkömmlichen Katalysatoren haben sie jedoch den Vorteil, daß alle Cluster auf dem Träger exakt dieselbe Größe aufweisen. Aufgrund ihrer kuboktaedrischen Struktur unterscheiden sich diese Cluster zwar von den erwähnten sphärisch geformten Teilchen, doch ist davon auszugehen, daß durch den Verlust von Liganden bei der Belegung des Trägers sowie im Verlauf der Katalyse genügend Störstellen gebildet werden. Diese bei der Verwendung von Full-Shell-Clustern zu erwartenden Vorteile wurden von uns als erstes an Rh<sub>55</sub>[P(*t*Bu)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>20</sub><sup>10)</sup> und Rh<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub><sup>11)</sup> auf TiO<sub>2</sub> bzw. Na-Y-Zeolith im Hydroformylierungsprozeß untersucht.

**Ergebnisse****Heterogenisierte Cluster**

Als Trägermaterial für Rh<sub>55</sub>[P(*t*Bu)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>20</sub> und Rh<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> werden entweder Na-Y-Zeolith oder TiO<sub>2</sub>-Pulver verwendet. Beim Vergleich dieser beiden Träger mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kieselgel und silanisierendem Kieselgel zeigt sich, daß

nur sie die  $Rh_{55}$ -Cluster aus Dichlormethan-Lösung innerhalb kurzer Zeit unter Entfärbung der Lösung adsorbieren. Die maximale Belegung beträgt für Na-Y-Zeolith 5 Gew.-%, für  $TiO_2$  1,5 Gew.-%. Für die katalytischen Untersuchungen werden 1 Gew.-% Cluster enthaltene Materialien benutzt. Da es ein Ziel unserer Untersuchungen ist, die Funktionsweise der Clustermoleküle möglichst genau kennenzulernen, wandten wir uns zunächst der Charakterisierung des heterogenisierten Clustermaterials zu.

In Abb. 1 ist eine HRTEM-Aufnahme (High Resolution Transmission Electron Microscopy) eines  $TiO_2$ -Partikels zu sehen, das mit  $Rh_{55}[P(tBu)_3]_{12}Cl_{20}$ -Clustern belegt ist. Es fällt auf, daß insgesamt nur relativ wenige Clustermoleküle adsorbiert sind, die jedoch nicht gleichmäßig verteilt, sondern in Gruppen auftreten. Abb. 2 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt einer so belegten  $TiO_2$ -Oberfläche, aus dem die durchschnittliche Größe der Teilchen von 12–13 Å gut zu ermitteln ist.

BET-Messungen an dem verwendeten  $TiO_2$  ergeben eine Oberfläche von  $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und einen Porenradius von

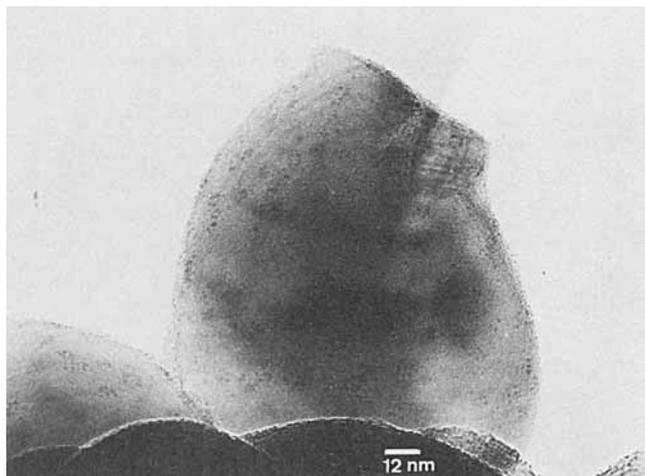


Abb. 1.  $TiO_2$ -Kristallit mit 1 Gew.-%  $Rh_{55}[P(tBu)_3]_{12}Cl_{20}$  belegt. Die Cluster treten in Gruppen auf

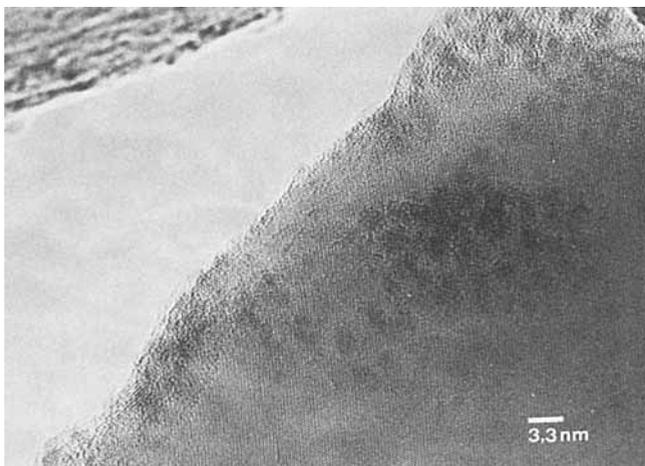


Abb. 2. Vergrößerter Ausschnitt eines mit  $Rh_{55}[P(tBu)_3]_{12}Cl_{20}$  belegten  $TiO_2$ -Partikels

8,5–10,5 Å. BET-Messungen nach erfolgter Belegung mit 1 Gew.-% Cluster zeigen, daß die gesamte Adsorptionsfähigkeit verlorengegangen ist. Wir erklären diesen überraschenden Befund mit der Tatsache, daß einzelne Clustermoleküle, deren Radius einschließlich Ligandhülle 10–11 Å beträgt, die Eingänge der Mikroporen vollständig verschließen. Entsprechendes sollte bei der Belegung des Na-Y-Zeolithen geschehen, dessen Porenradius mit 3,7 Å das Eindringen der Clustermoleküle ebenfalls nicht zuläßt.

DSC-Untersuchungen an Cluster-belegtem und unbelegtem Zeolith bestätigen diese Annahme. In Abb. 3 sind die DSC-Meßdiagramme von bei  $30^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknetem Na-Y-Zeolith, von Na-Y-Zeolith, der bei  $200^\circ$  im Vakuum ausgeheizt und nach Abkühlen mit  $CH_2Cl_2$  behandelt wurde sowie von Cluster-belegtem Zeolith zu sehen.

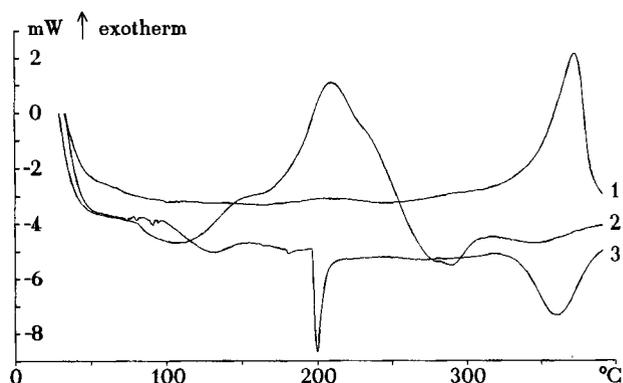


Abb. 3. DSC-Meßdiagramme von Na-Y-Zeolith, im Vakuum bei  $200^\circ\text{C}$  ausgeheizt (1), Na-Y-Zeolith, nach dem Ausheizen mit  $CH_2Cl_2$  behandelt und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet (2),  $Rh_{55}[P(tBu)_3]_{12}Cl_{20}$  auf Na-Y-Zeolith (3). Temperaturbereich  $30\text{--}400^\circ\text{C}$ , Heizgeschwindigkeit  $5^\circ/\text{min}$

Der reine Zeolith weist bei  $375^\circ\text{C}$  ein exothermes Signal auf, das auf die Entfernung von Kristallwasser zurückzuführen ist (Kurve 1). Suspensiert man den ausgeheizten Zeolith in  $CH_2Cl_2$  und trocknet anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum, so zeigt sich zwischen  $150$  und  $270^\circ\text{C}$  ein breites exothermes Signal (Kurve 2). Dieses ist auf die Zersetzung des Dichlormethans in HCl und Kohlenstoff bzw. hochkondensierte Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Diese Zersetzung läßt sich in präparativem Maßstab nachvollziehen und das HCl durch Einleiten in Wasser nachweisen. Der Zeolith ist nach dieser Behandlung bei ca.  $200^\circ\text{C}$  dunkel gefärbt. Belegt man den ausgeheizten Zeolith mit Clustermolekülen (aus  $CH_2Cl_2$ -Lösung), so zeigt das DSC-Diagramm nach Trocknen im Vakuum bei  $200^\circ\text{C}$  ein scharfes und bei  $360^\circ\text{C}$  ein breiteres endothermes Signal. Ersteres ist auf die Zersetzung der Clustermoleküle zurückzuführen. Die Ursache für das zweite Signal ist nicht klar, dürfte aber durch einen zweiten Zersetzungsprozess zustandekommen. Wesentlich ist, daß bei diesem Vorgang kein HCl gebildet wird. Dies bedeutet, daß wegen der Blockierung der Poreneingänge durch die Cluster  $CH_2Cl_2$  nicht in die Poren eindringen kann oder in Gegenwart der Clustermoleküle nicht zersetzt wird.

Die Annahme, daß die schnelle Adsorption der Clustermoleküle auf die besondere Aktivität der Eingänge der Mikroporen zurückzuführen ist, wird einmal durch die Tatsache begründet, daß Mikroporen-freie Träger wie Kieselgel oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht adsorbieren. Noch eindeutiger ist jedoch der Befund, daß nach Entfernen der Clustermoleküle von ihren Plätzen die frühere BET-Aktivität wieder vollständig erreicht wird. Erhitzt man nämlich mit  $\text{Rh}_{55}$ -Clustern belegtes  $\text{TiO}_2$  im Vakuum einige Stunden auf  $200^\circ\text{C}$  und untersucht das Material anschließend mittels HRTEM, so sieht man, daß die ursprünglichen Cluster zugunsten größerer Aggregate verschwunden sind. In Abb. 4 ist ein Bildausschnitt zu sehen, in dem die Oberfläche eines  $\text{TiO}_2$ -Kornes mit solchen Metallaggregaten belegt ist.

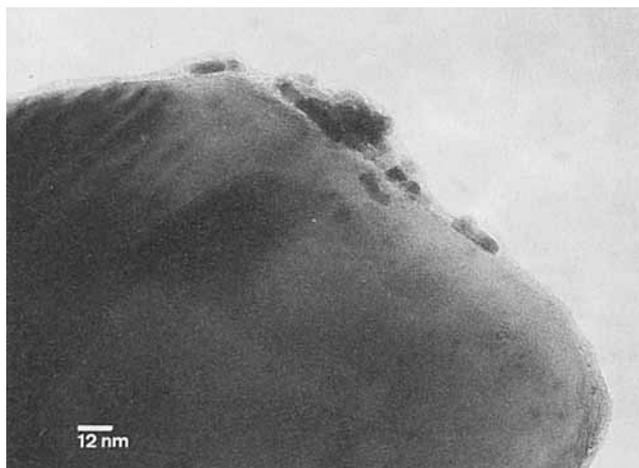


Abb. 4.  $\text{TiO}_2$ -Kristallit, mit  $\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tBu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$  belegt und anschließend auf  $200^\circ\text{C}$  im Vakuum erhitzt. Die Cluster haben ihre Plätze verlassen und bilden größere Aggregate

Wie schon erwähnt, ist die Oberfläche des  $\text{TiO}_2$  nicht gleichmäßig mit Clustermolekülen belegt, sondern mit Ansammlungen von durchschnittlich 6–10 Teilchen (s. Abb. 1). Das Zustandekommen dieser Clusteransammlungen ist nicht ganz geklärt. Vermutlich besetzt aber nur ein Molekül eine Porenöffnung, während sich die anderen Cluster hinzugesellen. Dies kann durch van-der-Waals-Wechselwirkungen geschehen. Es ist jedoch auch nicht auszuschließen, daß der besonders adsorptionsintensive Bereich einer Mikroporenöffnung größer ist als die eigentliche Öffnung und so zur Anziehung einiger weiterer Moleküle beiträgt.

### Hydroformylierungsreaktionen

Auf Zeolith fixiertes  $\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tBu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$  (1 Gew.-%) wird zunächst benutzt, um Ethen ohne Lösungsmittel einer Hydroformylierung zu unterwerfen. Dazu wird der Katalysator in einem Autoklaven mit je 80 bar Ethen, CO und  $\text{H}_2$  erhitzt. Bei  $100^\circ\text{C}$  stellt sich ein Gesamtdruck von 325 bar ein. Innerhalb von 3 h findet eine Druckabnahme um 140 bar statt. Nach 19 h besteht noch ein Restdruck von 100 bar, der sich nicht mehr verändert. Nach Abkühlen und Entspannen werden die Reaktionsbedingungen erneut eingestellt. Nach 10 h ist nur noch ein Druckabfall von 40 bar zu beobachten. Im

dritten Versuch kann nach 24 h kein Druckabfall mehr festgestellt werden. Die gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte nach dem ersten Versuch ergibt 21% Propanal, 48% 2-Methyl-2-pentalen, 28% hochsiedende Aldolkondensationsprodukte und 3% Propansäure. Hieraus folgt, daß die Reaktion heterogen startet, jedoch schnell abbricht, wobei die Desaktivierung des Katalysators entweder auf die Reaktionsprodukte oder andere, nicht bekannte Einflüsse zurückzuführen ist. Vermutlich jedoch wird der Katalysator durch die in großen Mengen aus Propanal gebildeten Kondensationsprodukte so verklebt, daß er unwirksam wird.

Die Lebensdauer dieses Katalysatorsystems wird erheblich verlängert, wenn es in wäßriger Suspension eingesetzt wird, da durch die Löslichkeit von Propanal in Wasser Kondensationsreaktionen stärker unterdrückt werden. Bei  $100^\circ\text{C}$  und 300 bis 100 bar werden mit 1 g Katalysator (1 Gew.-% Cluster) in 10 Reaktionszyklen insgesamt 290 g Propanal gewonnen, wobei bei einem Druckabfall auf 100 bar jeweils wieder auf 300 bar nachgepreßt und der Aldehyd durch Destillation insgesamt viermal größtenteils entfernt wird. Der Anteil an Aldolkondensationsprodukten beträgt nur noch 10%, davon ca. 8% 2-Methyl-2-pentalen. Der Umsatz beträgt etwa  $140 \text{ mol}_{\text{Alken}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , wobei als Rh-Anteil nur die 42 Oberflächenatome des  $\text{Rh}_{55}$ -Clusters gerechnet werden. Unterschiedliche Ergebnisse bei der Verwendung von Zeolith oder  $\text{TiO}_2$  als Träger werden nicht beobachtet. Ebenso scheint die Art der Liganden keinen Einfluß auszuüben, da  $\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tBu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$  und  $\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  exakt dieselben Ergebnisse liefern. Aufgrund der verminderten Bildung von Kondensationsprodukten ist der Katalysator erst nach 10maligem Nachpressen vollständig deaktiviert.

Anders als bei der Hydroformylierung von Ethen zeigt  $\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tBu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$  auf Zeolith bei der Hydroformylierung von Propen in wäßriger Suspension auch nach 27fachem Einsatz noch keinen Aktivitätsverlust. Bei Temperaturen von  $100$ – $110^\circ\text{C}$  und einem maximalen Druck von 300 bar werden mit 1.5 g Katalysator (1 Gew.-% Cluster) zunächst 14 Versuche mit Umsätzen zwischen 100 und  $200 \text{ mol}_{\text{Alken}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , bei  $110$ – $120^\circ\text{C}$  weitere 6 Reaktionen mit Umsätzen zwischen 200 und  $400 \text{ mol}_{\text{Alken}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt. Die Erhöhung der Temperatur auf  $120$ – $130^\circ\text{C}$  führt in 7 weiteren Cyclen zu Umsätzen von  $400$ – $600 \text{ mol}_{\text{Alken}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Weitere Steigerung der Temperatur auf  $140^\circ\text{C}$  bedingt dann allerdings einen raschen Aktivitätsverlust durch Zersetzung der Cluster. Insgesamt werden in dieser Versuchsreihe etwa 3000 g Butanal erzeugt, wobei das *n*:*i*-Verhältnis 1:1 beträgt.

### Diskussion

Die oben beschriebenen Versuche zeigen eindeutig, daß  $\text{Rh}_{55}$ -Cluster mit einer Hülle aus  $\text{PPh}_3$ - oder  $\text{P}(\text{tBu})_3$ -Liganden sehr gut geeignet sind, um von Trägermaterialien mit Mikroporen, deren Öffnungen kleiner als der Clusterdurchmesser sind, schnell und fest adsorbiert werden. Dies ist bei  $\text{TiO}_2$  und Na-Y-Zeolith der Fall, nicht dagegen bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kieselgel. So fixierte Cluster erweisen sich im Hydro-

formylierungsprozeß als wesentlich stabiler als in homogener Phase. Aldolkondensationsprodukte, die besonders bei der Hydroformylierung von Ethen auftreten, führen jedoch zur raschen Vergiftung des Katalysators. Die Verwendung des Katalysators in wäßriger Suspension bringt eine partielle Verbesserung. Weitaus besser gelingt die Hydroformylierung von Propen in wäßrigem Milieu zu *n*- und Isobutanal. Standzeittests ergaben, daß der Katalysator im Temperaturbereich von 100 bis 130°C auch beim 27. Versuch noch vollständig aktiv war.

Es bleibt die Frage zu diskutieren, ob es sich bei den beschriebenen Hydroformylierungsreaktionen um heterogen oder homogen gesteuerte Prozesse handelt. Die Tatsache, daß die Hydroformylierung von Ethen in der Gasphase startet, bedeutet eindeutig einen heterogenen Katalysebeginn. Mit zunehmender Bildung organischer Produkte ist sowohl bei der Hydroformylierung ohne Suspensionsmittel als auch bei der Verwendung einer wäßrigen Suspension des trägerfixierten Katalysators eine homogene Katalyse nicht auszuschließen. Die Bildung phosphanstabilsierter, löslicher Clusterfragmente ist besonders bei höheren Temperaturen denkbar. Die Tatsache jedoch, daß bei der Hydroformylierung von Ethen die katalytische Aktivität mit zunehmender Konzentration organischer Produkte abnimmt, spricht ge-

gen die Existenz löslicher Katalysatoren. Auch zeigen die Hydroformylierungsversuche mit Propen oberhalb von 130°C, daß die Katalyse sehr schnell abbricht, obwohl sich bei dieser Temperatur die Cluster zersetzen und die Fragmente als homogene Katalysatoren aktiv sein sollten. Auffallend ist auch, daß innerhalb eines Temperaturbereiches die Turn-Over Rates (TOR) mit zunehmender Zahl an Cyclen zunehmen. Dies ist für die Temperaturbereiche 110–120 und 120–130°C in Abb. 5a und b gezeigt.

Vermutlich ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Menge an organischen Produkten die Löslichkeit und damit die Konzentration an Propen zunimmt, was zu größeren Umsatzraten führt.

Abb. 5c demonstriert, wie bei Temperaturen oberhalb 130°C die Desaktivierung des Katalysators einsetzt.

Wir bedanken uns beim *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. F. W. Maier, Institut für Technische Chemie der Universität Essen, gebührt unser Dank für die BET-Messungen.

### Experimenteller Teil

*DSC-Messungen* wurden nach dem Prinzip der dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie mit Zylindermeßsystemen durchgeführt. Dazu diente ein horizontal betriebenes Gerät DSC 111 der Firma Setaram. Als Tiegel wurden Ampullen aus Duran-Glas verwendet, in die etwa 55 mg der jeweiligen Probe unter Luftausschluß eingewogen wurden. Als Referenzprobe wurde eine leere Glasampulle benutzt. Die evakuierten und abgeschmolzenen Glas-tiegel wurden mit einer Heizrate von 5°C min<sup>-1</sup> in einem Argonstrom von 0.84 l h<sup>-1</sup> aufgeheizt.

*Elektronenmikroskopische Aufnahmen* wurden mit einem JEM-4000EX-Gerät angefertigt, das mit einer Spannung von 400 kV betrieben wurde (Auflösung besser als 0.17 nm). Die Aufnahmen wurden hinsichtlich der Struktur der beobachteten Teilchen ausgewertet. Dies wurde mittels einer optischen Bank für die Aufnahme optischer Diffraktogramme ermöglicht.

Die beiden verwendeten Cluster Rh<sub>55</sub>[P(*t*Bu)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>20</sub> und Rh<sub>35</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt<sup>10,11</sup> und auch im trägerfixierten Zustand unter Stickstoff oder Argon gehandhabt. Für die Hochdruckreaktionen standen Rührautoklaven von 0.25–2 l zur Verfügung, die mit einem Gasproben- und einem Flüssigkeitsprobennehmer ausgestattet waren. Maximaler Betriebsdruck 325 bar bei 350°C. Ein Fünfpunktschreiber registrierte Druck und Temperatur. Für hohe Startdrücke wurden die Gase mit einer Membranpumpe in Edelstahlvordruckgefäßen auf 385 bar komprimiert. Als Gaschromatograph diente ein Gerät Dani 8520 mit einer semipolaren Kapillarsäule AS 34733, 20 m; Flammenionisationsdetektor; Integrator: Shimadzu mit Thermodrucker. Die BET-Messungen zur Bestimmung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und der Porenweite erfolgten mit einem Gerät Sorptomatic 1900 von Carlo Erba.

*Herstellung der Katalysatoren:* Je 50 g Na-Y-Zeolith bzw. TiO<sub>2</sub> (Merck 808) werden in einem Quarzrohr im Hochvakuum bei 400°C getrocknet. Nach 8 h läßt man im Stickstoffstrom abkühlen. BET-Messungen an dem so behandelten TiO<sub>2</sub> ergeben eine Oberfläche von 21 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> und einen Porenradius von 8.6–10.5 Å.

Zu einer Lösung von 100 mg des jeweiligen Clusters in 100 ml Dichlormethan werden 10 g des vorbereiteten Trägers gegeben, und es wird heftig gerührt. Die dunkle Lösung entfärbt sich rasch. Man trennt das feste Material ab und trocknet mehrere Stunden im

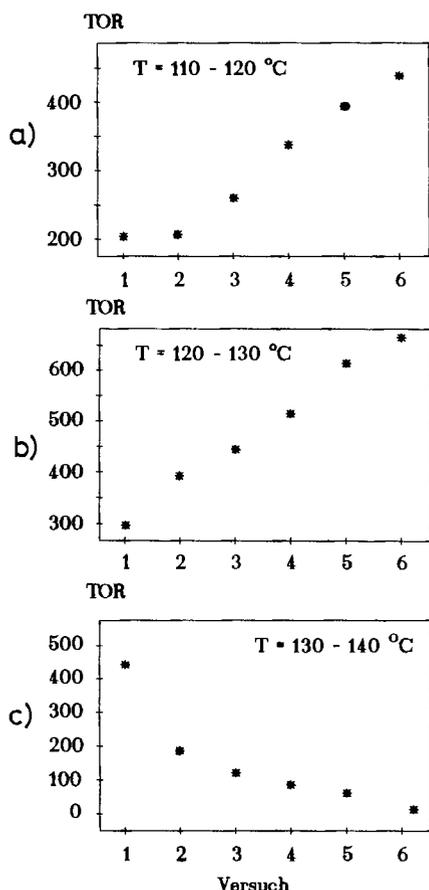


Abb. 5. Umsätze bei der Hydroformylierung von Propen mit Rh<sub>55</sub>[P(*t*Bu)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>20</sub> auf TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Anzahl der Versuche: a) im Temperaturbereich von 110–120°C, b) 120–130°C, c) 130–140°C. — TOR: mol<sub>Alken</sub> · mol<sub>Rh</sub><sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>

Vakuum. An dem belegten Material kann keine BET-Oberfläche mehr bestimmt werden.

**Hydroformylierung von Ethen ohne Lösungsmittel:** 1 g Katalysator  $\{\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tBu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$  auf Zeolith} wird unter Argon in einen völlig trockenen 1-l-Autoklaven übergeführt. Um einen Reaktionsdruck von ca. 300 bar bei 100°C zu erreichen, wird bei Raumtemp. durch 80–85 bar Partialdruck der Eduktgase  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO und  $\text{H}_2$  ein Gesamtdruck von 240–250 bar erzeugt und anschließend auf 100°C erhitzt. Während der ersten 3 h fällt der Druck um 140 bar, in den folgenden Stunden um etwa  $5 \text{ bar} \cdot \text{h}^{-1}$ . Nach 19 h ist kein Druckabfall mehr zu beobachten. Der Restdruck beträgt 100 bar. Zur Entnahme einer Flüssigkeitsprobe wird abgekühlt und entspannt. Die GC-Analyse der Flüssigkeit ergibt 21% Propanal, 48% 2-Methyl-2-pentenal, 3% Propansäure und 28% hochsiedendes Produktgemisch. Startet man den Versuch nach der Probenentnahme erneut unter gleichen Bedingungen, so beträgt der Druckabfall nach 19 h nur noch 40 bar. Eine erneute Einstellung des Ausgangsdrucks erbringt auch nach 24 h keinen Druckabfall mehr.

**Hydroformylierung von Ethen in wässriger Phase:** Dieser Versuch wurde mit beiden Katalysatoren durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen überein. 1 g Katalysator wird in 250 ml stickstoffgesättigtem Wasser suspendiert und unter Argonschutz in einen 1-l-Autoklaven übergeführt. Man preßt je 100 bar der Edukte auf und erwärmt auf 100°C, um einen Enddruck von 300–325 bar zu erreichen. Es erfolgt ein Druckabfall von  $50 \text{ bar} \cdot \text{h}^{-1}$ . Bei 100 bar Enddruck wird erneut der Anfangsdruck eingestellt. Nach viermaligem Nachpressen werden die flüchtigen organischen Produkte aus dem Autoklaven in eine gekühlte Vorlage destilliert, und die Reaktion wird neu gestartet. Nach 10maliger Einstellung des Ausgangsdruckes werden insgesamt 290 g Propanal erhalten. Aldolkondensationsprodukte machen 10% der Produktmasse aus.

**Hydroformylierung von Propen in wässriger Phase:** 1.5 Katalysator  $\{\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tBu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$  auf Zeolith} werden in 500 ml stickstoffgesättigtem Wasser suspendiert und unter Argon in einen 2-l-Autoklaven übergeführt. Die Beschickung des Gefäßes mit Propen erfolgt über den Gasprobennehmer so lange, bis ein konstanter Druck von 10 bar erzeugt ist. Mit CO und  $\text{H}_2$  im Verhältnis 1:1 wird der Startdruck von 240 bar eingestellt. Anschließend wird unter Rühren auf 100–110°C erwärmt. Bleibt der Druck 30 min konstant, wird der Reaktor abgekühlt und entspannt. Man wiederholt diese Schritte, bis der Autoklav zu etwa 75% gefüllt ist und destilliert dann das Produkt über den Gasprobennehmer in eine

eisgekühlte Vorlage, der eine Trockeneis-Kühlfalle nachgeschaltet ist. Nach 27 Einzelversuchen zwischen 100 und 130°C wird die Temperatur auf 130–140°C gesteigert und erneut gestartet. Die Umsätze nehmen innerhalb von 6 Versuchen von 437 auf  $6.5 \text{ mol}_{\text{Alken}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ab. Die destillierte Gesamtmenge an Butanal beträgt etwa 3000 g. Destillationsrückstände: ca. 100 g. Das *n*:*i*-Verhältnis schwankt bei den verschiedenen Ansätzen lediglich zwischen 48.5:51.5 und 50.5:49.5.

**Reaktion von Dichlormethan an Natrium-Y-Zeolith:** 10 g Natrium-Y-Zeolith werden bei 200°C 8 h getrocknet, im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Luftausschluß in 0.1 l absolutiertem Dichlormethan suspendiert. Nach 30 min intensiver Durchmischung trennt man das Dichlormethan durch eine Vakuumdestillation bei 30°C vom Zeolith. Der so dargestellte Zeolith wird in einer bei Raumtemp. evakuierten Apparatur auf 200°C erhitzt. Nach etwa 90 min entsteht in der Apparatur ein Überdruck. Das Produktgas besitzt stark sauren Charakter und bildet mit Silbernitratlösung  $\text{AgCl}$ .

CAS-Registry-Nummern

$\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tBu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$ : 104619-08-1 /  $\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ : 119467-73-1 /  $\text{TiO}_2$ : 13463-67-7 / Ethen: 74-85-1 / Propen: 115-07-1 / Dichlormethan: 75-09-2 / Propanal: 123-38-6 / 2-Methyl-2-pentenal: 623-36-9 / Propansäure: 79-09-4 / *n*-Butanal: 123-72-8 / *i*-Butanal: 78-84-2

- <sup>1)</sup> VII. Mitteilung: G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* **101** (1989) 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 778.
- <sup>2)</sup> L. Markó, A. Vizi-Orosz in *Studies in Surface Science and Catalysis*, (B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, Eds.) vol. 29, *Metal Clusters in Catalysis*, S. 89, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1986.
- <sup>3)</sup> B. Walther, *Z. Chem.* **29** (1989) 117.
- <sup>4)</sup> G. Schmid in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, (R. Ugo, Ed.), 7 (1990) 1.
- <sup>5)</sup> B. C. Gates in Lit.<sup>2)</sup>, S. 415.
- <sup>6)</sup> R. Psaro, R. Ugo in Lit.<sup>2)</sup>, S. 427.
- <sup>7)</sup> H. Knözinger, B. C. Gates in Lit.<sup>2)</sup>, S. 531.
- <sup>8)</sup> H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angew. Chem.* **100** (1988) 41; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 41.
- <sup>9)</sup> R. Van Hardeveld, A. Van Montfoort, *Surface Sci.* **4** (1966) 396.
- <sup>10)</sup> G. Schmid, U. Giebel, W. Huster, A. Schwenk, *Inorg. Chim. Acta* **85** (1984) 97.
- <sup>11)</sup> G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1028.

[71/91]