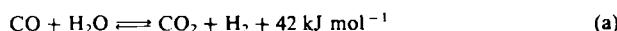


Oxidative Addition von Wasser an den Ru^{II}-Katalysator K[Ru^{II}(Hedta)(CO)]: Homogenkatalyse des Wassergasprozesses unter Normalbedingungen

Von Mirza M. Taqui Khan*, Shivappa B. Halligudi und Sumita Shukla

Die Reaktion von CO mit H₂O zu CO₂ und H₂ [Gl. (a)], üblicherweise als Wassergasprozeß bezeichnet, ist eine äußerst wichtige Reaktion^[1] und dient vor allem zur Synthese des meisten für die Haber-Bosch-Ammoniaksynthese benötigten Wasserstoffs. In dieser Reaktion wird im Prinzip Wasser durch CO reduktiv zersetzt.



Als heterogene Katalysatoren für den Wassergasprozeß^[2,3] werden gewöhnlich mit Chrom aktiviertes Eisen-oxid (Fe₃O₄/Cr₂O₃) oder Cobalt-Molybdänoxide (CoO/MoO₃) verwendet; man arbeitet dann bei 400–460°C und einem CO- oder (CO + H₂)-Druck von 200 atm.

Obwohl der Wassergasprozeß auch homogenkatalytisch durchgeführt wurde^[4–10], sind nur wenige Versuche unternommen worden, ihn unter milder Bedingungen (180°C, 35 atm CO-Druck) ablaufen zu lassen. Dazu verwendete man Carbonylmetallverbindungen des Typs M(CO)₆ (M = Fe, Cr, Mo, W, Rh usw.) sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung; die Turnover-Zahl betrug etwa 83 mol CO₂/H₂ pro mol Katalysator und Stunde^[7].

Wir stellen hier die Katalyse dieses Prozesses bei 20–80°C und 1–35 atm CO-Druck durch K[Ru^{II}(Hedta)(CO)] vor. In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit v , mit der CO verbraucht wird, als Funktion des CO-Drucks (ausgedrückt als Konzentration an gelöstem CO) dargestellt; man erkennt einen linearen Zusammenhang.

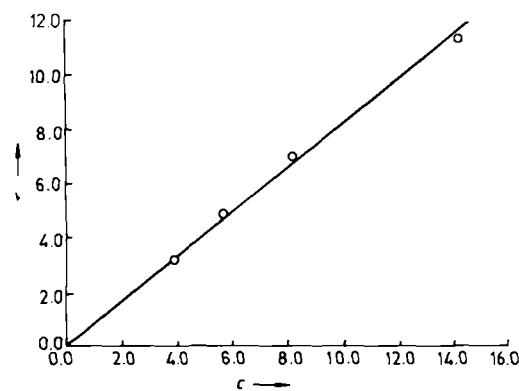


Abbildung 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeit v [10⁻³ M min⁻¹] des CO-Verbrauchs beim Wassergasprozeß von der Konzentration c [10⁻⁴ M] an gelöstem CO (1 mmol Katalysator, 30°C, 100 mL H₂O).

Außerdem ließ die bei 1 atm CO-Druck ($c = 1.2 \times 10^{-4}$ M) beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit darauf schließen, daß die Reaktion selbst unter Normalbedingungen durchführbar sein sollte. Die Temperaturabhängigkeit von v wurde zwischen 20 und 80°C untersucht. In Abbildung 2 ist $-\ln v$ gegen $1/T$ aufgetragen; hieraus kann die Aktivierungsenergie E_a zu 6.15 kJ mol⁻¹ berechnet werden. Da die Reaktion exotherm ist, wird sie durch höhere Tempera-

turen nicht begünstigt. Tatsächlich beobachteten wir bei höheren Temperaturen die Bildung von Formaldehyd (siehe Schema 1). Die optimalen Bedingungen für den Wassergasprozeß sind 50°C und 15 atm CO-Druck; die Turnover-Zahl beträgt dann 350 mol CO₂/H₂ pro mol Katalysator und Stunde.

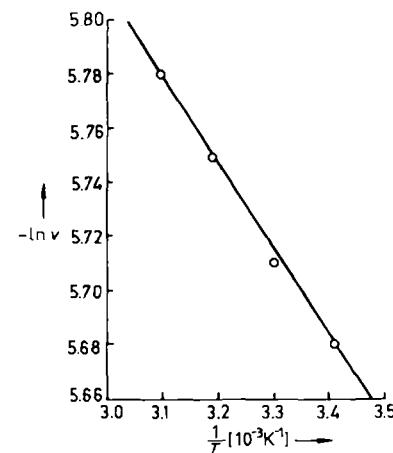


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit v des Wassergasprozesses (1 mmol Katalysator, 15 atm CO-Druck, 100 mL H₂O).

Der Wassergasprozeß lief selbst bei 1 atm CO-Druck und 20°C ab: Bei einer Katalysatorkonzentration von 3 × 10⁻³ M war nach einer Kontaktzeit von 4 h CO zu 75% umgesetzt. Abbildung 3 zeigt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion bei 20°C, 1 atm CO-Druck und 4 h Kontaktzeit mit steigender Katalysatormenge zunimmt. Bei 0.25–1.0

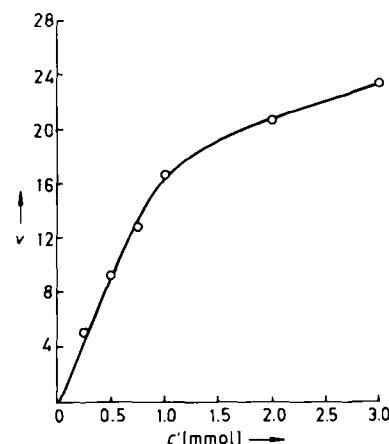


Abbildung 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeit v [10⁻⁶ M min⁻¹] des CO-Verbrauchs beim Wassergasprozeß bei 20°C und 1 atm CO-Druck von der Katalysatormenge c' (100 mL H₂O).

mmol Katalysator läuft der Prozeß nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich dieser Variablen ab, während bei mehr als 1.0 mmol eine Sättigungskinetik beobachtet wird. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion erster Ordnung (0.25–1.00 mmol Katalysator) berechneten wir zu 1.67×10^{-2} min⁻¹. Dies ist die erste Untersuchung der Katalyse des Wassergasprozesses mit löslichen Metallkomplexen, die zweifelsfrei zeigen konnte, daß der Ru^{II}-Katalysator K[Ru^{II}(Hedta)(CO)] eine weitaus größere katalytische Aktivität aufweist als alle bislang verwendeten Katalysatoren.

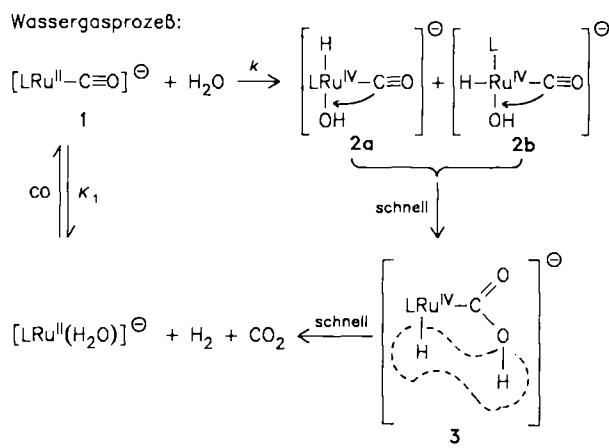
In Schema 1 ist ein auf diesen Beobachtungen basierender Reaktionsmechanismus für den durch den Komplex

[*] Prof. Dr. M. M. Taqui Khan, Dr. S. B. Halligudi, S. Shukla
Discipline of Coordination Chemistry and Homogeneous Catalysis
Central Salt & Marine Chemicals Research Institute
Bhavnagar 364002 (Indien)

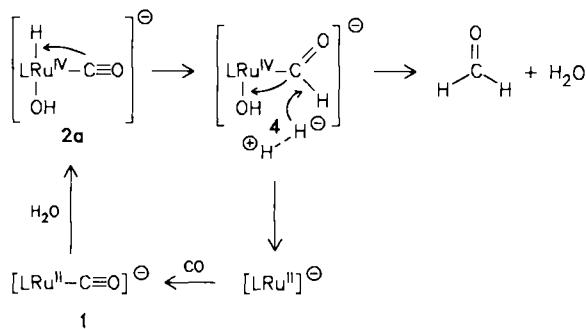
$[\text{Ru}(\text{Hedta})(\text{CO})]^{\ominus}$ 1 katalysierten Wassergasprozeß vorgeschlagen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion wäre demnach die oxidative Addition von H_2O an 1 zu den Carbonyl(hydrido)komplexen **2a** und **2b**. Gestützt wird diese Annahme durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung mit Signalen bei $\delta = -20.1$ und -8.1 , entsprechend Komplexen mit Hydridoliganden in *trans*-Stellung zu OH bzw. CO. Die Bildung der Hydridokomplexe **2** wird außerdem durch das UV-Spektrum belegt, das eine für Ru^{IV} in Carbonyl(hydrido) Ru^{IV} -Komplexen charakteristische d-d-Bande bei 426 nm ($\epsilon = 65$) aufweist. Im Differentialpulspolarogramm der Reaktionslösung tritt eine Welle bei $+0.4$ V (vs. Pt, $\mu = 0.1$ M NaClO_4) auf, die dem Redoxpaar $\text{Ru}^{IV}/\text{Ru}^{II}$ zugeschrieben wird. Im IR-Spektrum konnten keine Ru-H-Schwingungen nachgewiesen werden, da im erwarteten Bereich bei 1980 cm^{-1} intensive Absorptionsbanden des edta-Liganden liegen.

Wassergasprozeß:



Formaldehydbildung:



Schema 1. Mögliche Reaktionsmechanismen des durch 1 homogenkatalysierten Wassergasprozesses. L = Hedta.

Im weiteren Reaktionsverlauf könnte durch Insertion von CO in die Ru^{IV} -OH-Bindung von **2** in einem schnellen Schritt der η^1 -Formiatokomplex **3** entstehen und ebenfalls schnell unter reduktiver Eliminierung von CO_2 und H_2 zu $[\text{Ru}^{II}(\text{Hedta})]^{\ominus}$ zerfallen. Diese Zwischenstufe sollte dann durch Reaktion mit CO zu 1 den Katalysecyclus schließen. Kürzlich wurde die Beteiligung von Oberflächen-OH-

Gruppen an dem durch Eisen-Chrom-Katalysatoren katalysierten Wassergasprozeß vorgeschlagen^[10]. Dabei sollte unter Änderung des Valenzzustands des Eisenzentrums ein O-koordinierter Formiatokomplex als Zwischenstufe auftreten. In unserem Fall scheint eine η^1 -Formiat-Zwischenstufe die größere katalytische Aktivität von 1 wesentlich besser zu erklären.

Die Bildung von Formaldehyd (Schema 1) kann durch Insertion von CO in die Ru–H-Bindung statt in die Ru–OH-Bindung des Komplexes **2a** erklärt werden. Ein Molekül *in situ* erzeugten Wasserstoffs greift dann diese Zwischenstufe **4** an; dabei entstehen H_2CO , H_2O und $[\text{Ru}^{II}(\text{Hedta})]^{\ominus}$; letzteres reagiert in Gegenwart von Wasser und CO sofort weiter zu **2a**.

Folgende Werte wurden für die Gleichgewichtskonstante K_1 und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei 50°C und 15 atm CO-Druck gefunden: $K_1 = 11\text{ M}^{-1}$, $k = 80.0\text{ min}^{-1}$. Die Turnover-Zahl von 350 mol CO_2/H_2 pro mol Katalysator und Stunde ist die höchste bislang für den Wassergasprozeß in wässriger Phase gefundene. Die Aktivierungsenergie von 6.15 kJ mol^{-1} bedeutet für den vorgeschlagenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Dissoziation von H_2O in H^\ominus und OH^\ominus , eine Absenkung der Barriere um 188.1 kJ mol^{-1} ^[11]. Die Aktivierungs-entropie und -enthalpie betragen 2.45 e.u. bzw. 3.35 kJ mol^{-1} .

Experimentelles

Der Wassergasprozeß wurde in einem automatisch steuerbaren 300mL-Autoklaven, der mit bekannten Mengen Katalysator, CO und H_2O beschickt wurde, durchgeführt. Der Katalysatorvorläufer $\text{K}[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde nach bekannter Vorschrift hergestellt^[12]. Die während der Reaktion entnommenen gasförmigen Proben wurden durch chemische Gasanalyse (ORSAT-Gerät) und Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) auf ihren Gehalt an CO, CO_2 und H_2 untersucht. Es wurden 99.96proz. CO und als einziges Lösungsmittel doppelt destilliertes Wasser verwendet. Die Versuche unter Normalbedingungen (20°C , 1 atm CO-Druck) wurden ähnlich durchgeführt. Die gasförmigen Komponenten wurden nach 4 h Kontaktzeit mit N_2 langsam ausgetrieben und innerhalb einer halben Stunde durch eine gerührte 0.05 N KOH-Lösung geleitet. Anschließend wurde die Lösung mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt und zur Bestimmung des im Wassergasprozeß entstandenen CO_2 mit 0.025 N HCl titriert. Die 100MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösung wurden in D_2O aufgenommen (Standard: Natrium-3-trimethylsilylpropansulfonat).

Eingegangen am 11. März,
veränderte Fassung am 30. August 1988 [Z 2659]

- [1] R. M. Laine, E. J. Crawford, *J. Mol. Catal.* 44 (1988) 357.
- [2] R. P. A. Sneeden in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 8. Pergamon, Oxford 1982, S. 9, zit. Lit.
- [3] a) R. B. Anderson in P. H. Emmett (Hrsg.): *Catalysis 1954–1960* 4 (1957), S. 1; b) P. J. Denny, D. A. Whan, *Catalysis (London)* 2 (1978) 46.
- [4] R. W. Joyner, *J. Catal.* 50 (1977) 176.
- [5] G. A. Martin, M. Primet, J. A. Dalmon, *J. Catal.* 53 (1978) 321.
- [6] M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 74 (1978) 2570.
- [7] A. D. King, Jr., R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1028; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 529.
- [8] P. Escalle, A. Thorez, P. Kalck, *J. Mol. Catal.* 33 (1985) 87, zit. Lit.
- [9] a) K. I. Zamaraev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 35 (1987) 469; b) V. A. Likholobov, Yu. I. Yermakov, *Kinet. Katal.* 21 (1980) 904.
- [10] D. Shopov, A. Andreev, *Kinet. Katal.* 28 (1987) 133.
- [11] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* 66 (1966) 465.
- [12] M. M. Taqui Khan, A. Kumar, Z. Shirin, *J. Chem. Res.* 1986, 130.