

Nicht abreagiertes Diethylboran und Dimethylsulfid wurde abdestilliert, wobei **5b** (2.49 g, 10.6 mmol, 82% Ausbeute) als Rohprodukt erhalten wurde, das ohne weitere Reinigung direkt in der nächsten Reaktionsstufe eingesetzt wurde.

5-Butyl-1,2,7,8-nonatetraen **9**: In einem 50 mL-Zweihalskolben, der mit einem Argonanschluß und einem Gummiseptum versehen war, wurden bei 0 °C **5b** (1.2 g, 5 mmol) und Diethylzink (2.0 mL, 20 mmol) vorgelegt. Nach 0.5 h bei 0 °C wurde überschüssiges Diethylzink und gebildetes Triethylboran im Vakuum (0 °C, 3 h, dann 25 °C, 1 h bei 0.1 mm Hg) entfernt, wodurch das rohe 3,7-Dibutyl-1,5-dizinkacyclooctan **1b** als graues Öl erhalten wird. Zufriedenstellende ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden erhalten. Die Zinkverbindung **1b** ist mindestens einen Tag bei 0 °C unter Lichtausschluß stabil (keine signifikante Veränderung des NMR-Spektrums). **1b** wurde mit 8 mL THF verdünnt, auf –60 °C gekühlt und mit CuCN · 2 LiCl [10] (1.74 mg, 10 mmol) in 12 mL THF per Spritze versetzt. Anschließend wurde Propargylbromid (2.60 g, 17.5 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 25 °C erwärmt und 0.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung [10] und Entfernen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Hexan) gereinigt, wobei **9** (760 mg, 4.35 mmol, 89% Ausbeute) als gelbes Öl erhalten wurde.

Eingegangen am 7. September 1995 [Z 8375]

Stichworte: Borverbindungen · 1,5-Dizinkacyclooctan · Zinkverbindungen

- [1] a) F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 990–1005; b) J. Organomet. Chem. **1994**, 475, 1–14; c) J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 242–243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 248–249; d) *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3336–3337; e) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 69–82.
- [2] L. C. Costa, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2390–2391.
- [3] a) F. Langer, J. R. Waas, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5261–5264; b) F. Langer, A. Devasagayaram, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410–412; c) L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9007–9010; d) A. Devasagayaram, L. Schwink, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3311–317.
- [4] Allylzinkbromide können leicht durch die direkte Insertion von Zink aus zerkleinerter Zinkfolie mit den entsprechenden Allylbromiden synthetisiert werden (THF, 5–10 °C, 2–3 h, 90–95% Ausbeute): M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France* **1962**, 974–987.
- [5] a) A. Pelter, K. Rowe, D. N. Sharrock, K. Smith, C. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 2087–2090; b) F. Langer, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1993**.
- [6] R. Köster, G. Griessnow, W. Larbig, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 1–34.
- [7] ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **1a**, **b**: **1a**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF): δ = 0.22 (m, 8 H), 1.82 (m, 4 H); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF): δ = 22.4 (C(1)), 27.7 (C(2)). **1b**: ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF): δ = 0.30–0.55 (m, 8 H), 0.80–0.95 (m, 6 H), 1.10–1.35 (m, 12 H), 2.10–2.20 (m, 2 H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF): δ = 15.0 (CH₃), 24.5 (CH₂), 30.0, 30.3 (C(1)), 32.0 (CH₂), 38.5, 38.9 (C(2)), 48.3, 49.1 (CH₂ gebunden an C(2)).
- [8] F. I. M. Freije, J. W. F. L. Seetz, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 217–221.
- [9] Zahlreiche Versuche zur Bestimmung des Aggregationsgrades von **1** durch Differentialdampfdruck-Osmometrie, gemäß den Versuchen von Bickelhaupt, führten bei allerdings schlechter Reproduzierbarkeit unserer Ergebnisse und einer großen Standardabweichung zu dem erwarteten Assoziationsgrad von 2.
- [10] Übersichtsartikel über Reaktionen von Organozinkverbindungen: P. Knochel, *R. Singer, Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117–2188.
- [11] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390–2392.
- [12] I. Klement, K. Lennick, C. E. Tucker, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4623–4626.
- [13] a) L. Zhu, R. D. Rieke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2865–2866; b) H. Ochiai, Y. Tamaru, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4418–4420.

Ein beständiger Katalysator für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas: Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃, in situ aus einer Perowskitvorstufe hergestellt

Takashi Hayakawa*, Hideaki Harihara, Arnfinn G. Andersen, Andrew P. E. York, Kunio Suzuki, Hiroyuki Yasuda* und Katsuomi Takehira*

Die katalytische partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas wird intensiv untersucht^[1–4]. Dieser Prozeß hat gegenüber dem herkömmlichen Verfahren des Dampfpreformierens von Methan zu Synthesegas Vorteile, da dieser Prozeß stark endotherm ist und dabei Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis ≥ 3 entsteht. Für die partielle Oxidation von CH₄, bei der Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis von ungefähr 2 entsteht, ist die Methanolherstellung ein idealer Folgeprozeß. Die Edelmetalle Ru, Rh, Pd, Ir und Pt auf Aluminiumoxid als Träger^[1] oder Platin- und Rhodiumoberflächen auf einem metallbeschichteten Keramikmonolithen^[3] eignen sich für diese Oxidation als Katalysatoren. Einige Übergangsmetalloxide in Verbindung mit Erdalkalimetalloxiden oder Oxiden der Seltenen Erden sind bereits bei geringen Temperaturen (300 °C) katalytisch aktiv^[4]; jedoch traten im Katalysatorbett heiße Flecken auf, deren wirkliche Temperatur bis zu 370 K höher war als die mit einem Thermoelement gemessene^[5]. Ni/Al₂O₃, ein typischer Katalysator für das Verfahren des Dampfpreformierens, wurde auf seine Eignung zur partiellen Oxidation von CH₄ bei Temperaturen von > 700 °C geprüft^[2]. Bei diesem Prozeß soll zuerst ein Teil des CH₄ zu H₂O und CO₂ oxidiert und anschließend CH₄ mit H₂O und CO₂ reformiert werden.

Bei der Herstellung von Synthesegas aus CH₄ tritt häufig Koksbildung am Katalysator auf, was zu dessen Inaktivierung führt. Trotzdem wurde die Koksbildung häufig ignoriert^[2–5], außer von Claridge et al.^[6], die beobachteten, daß der relative Anteil der Koksbildung in der Reihe Ni > Pd > Rh > Ir abnimmt^[6]. Wir haben kurz über die Wirksamkeit eines (Ca,Sr)(Ti,Ni)-Oxids bei der Oxidation von CH₄ zu Synthesegas berichtet, wobei der Ni-Katalysator durch eine In-situ-Reduktion perowskitähnlicher Vorstufen dargestellt wurde^[7]. Der Ca_{1-x}Sr_xTiO₃-Perowskit spielt wahrscheinlich eine wichtige Rolle als Träger des Ni-Katalysators. Wir diskutieren nun im Detail die Wirksamkeit des (Ca,Sr)(Ti,Ni)-Oxidkatalysators bei der partiellen Oxidation von CH₄ zu Synthesegas und seine Beständigkeit gegenüber Koksbildung.

Um die Wirkung des Perowskit-Trägers zu bestätigen, wurden die Ni-Katalysatoren mit drei Verfahren dargestellt, dem Citratverfahren (Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(cit)), dem Imprägnierverfahren (Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(imp)) und dem Mischungsverfahren (Ca_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1.0}Ni_{0.2}O). Die Ergebnisse der CH₄-Oxidation an diesen Katalysatoren sind in Abbildung 1 dargestellt. Der aktivste Katalysator war Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(cit), gefolgt von Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(imp). Nach 2 h Reduktion mit CH₄ (1.0 L h⁻¹)

[*] Dr. T. Hayakawa, Dr. K. Takehira, H. Harihara, Dr. A. P. E. York, Dr. K. Suzuki
Department of Surface Chemistry, National Institute of Materials and Chemical Research
AIST, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/54-4709
E-mail: takehira@nime.go.jp
Dr. H. Yasuda
Institute of Research and Innovation
Takada 1201, Kasbiwa, Chiba 277 (Japan)
Dr. A. G. Andersen
Nycomed Imaging AS
P.O. Box 4220, Torshov, N-0401 Oslo (Norwegen)

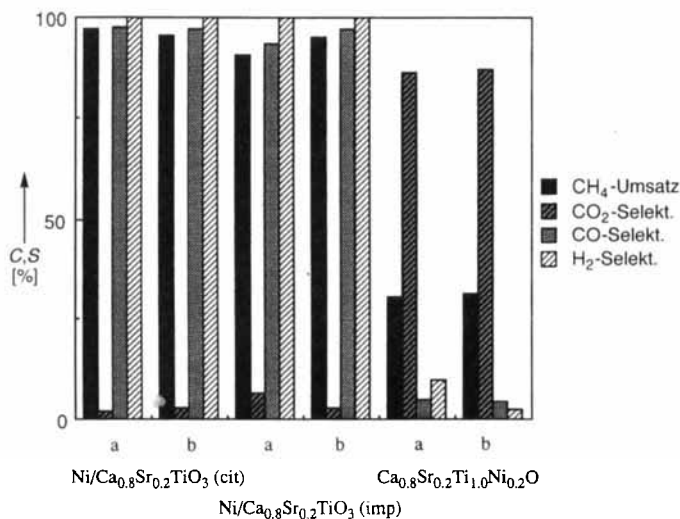


Abb. 1. CH_4 -Oxidation am Ni-Katalysator. a: Kurz nach Anstieg auf 800°C ; b: nach 2 h Reduktion mit CH_4 (1.0 L h^{-1}). C = Umsatz, S = Selektivität.

stieg die Wirksamkeit des Katalysators $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ auf fast den gleichen Wert wie die des Katalysators $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$. $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$ zeigte eine sehr geringe Wirksamkeit für die Synthesegasherstellung und ergab in geringer Ausbeute C_2 -Verbindungen als Nebenprodukte. In allen Reaktionen war die absolute Menge an Kohlenstoff im ausströmenden Gas, ΣC , annähernd konstant.

Die Röntgenbeugung ergab, daß sowohl $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ als auch $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ aus orthorhombischem Perowskit $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ und NiO zusammengesetzt sind. NiO war nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität vollständig zu Ni-Metall reduziert. $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$ enthält CaO, TiO_2 (Rutil) und NiO sowie geringe Mengen an CaTiO_3 . Nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität war NiO teilweise zu Ni-Metall reduziert, was zu den unterschiedlichen Ergebnissen führte, die mit $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ und $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ erhalten wurden, und bei denen, wie zuvor erwähnt, NiO fast vollständig zu Ni-Metall reduziert war.

Die Teilchengrößenbestimmung aus der Verbreiterung der Röntgenlinien unter Verwendung des intensivsten Reflexes, dem (111)-Reflex für Ni, ergab für die Teilchengrößen des Ni-Metalls in den Katalysatoren nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität folgende Werte: Citrat 20 nm, Imprägnierung 33 nm und Mischung 40 nm. Photoelektronenspektren der Katalysatoren mit der Ni-2d-Rumpfniveaulinie wiesen Maxima bei 852.7 eV (Ni^0) und bei 855.5 eV (Ni^{2+} und Ni^{3+}); das erste Maximum war nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität deutlich höher, was die Reduktion von NiO zu Ni-Metall während der CH_4 -Oxidation zeigt. Die Metallzusammensetzung des Katalysators nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität wurde aus den Photoelektronenspektren berechnet^[8] (Abb. 2). Die Ni-Menge wurde durch Aufsummieren von Ni^0 , Ni^{2+} und Ni^{3+} erhalten. Ähnliche Metallverteilungen wurden bei $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ und $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ gefunden, mit dem Unterschied, daß der erste Katalysator, im Gegensatz zu unseren Erwartungen einen höheren Ni-Gehalt hatte. Im Falle von $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$ nahm der Ca-Gehalt zu, der Ti- und Ni-Gehalt dagegen ab.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ zeigten, daß die Teilchengröße von $10 \mu\text{m}$ vor der Untersuchung der katalytischen Aktivität auf $1 \mu\text{m}$ danach abnahm, was nahelegt, daß die Katalysatorteilchen wäh-

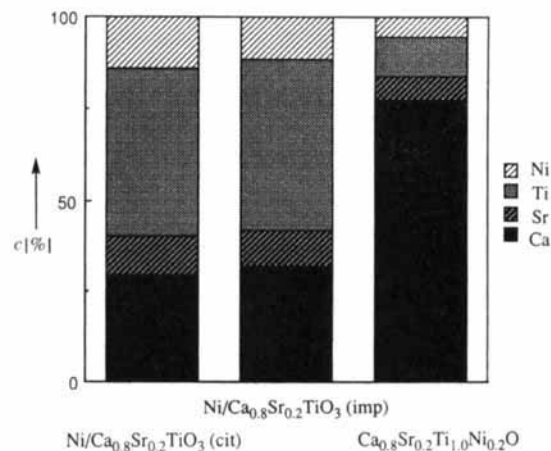


Abb. 2. Zusammensetzung der Oberfläche des Ni-Katalysators. c = relative Konzentration.

rend der CH_4 -Oxidation pulverisiert werden. Dies kann auf die Reduktion von NiO zu Ni-Metall zurückgeführt werden: NiO war von der Perowskitstruktur getrennt und könnte sich vor der Untersuchung der katalytischen Aktivität an den Korngrenzen in den Katalysatorteilchen befunden haben. Die Katalysatorteilchen könnten wegen des Verschwindens von NiO als „Bindemittel“ nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität zu feinen Teilchen pulverisiert worden sein. Es ist somit wahrscheinlich, daß Nickel an der Katalysatoroberfläche auftritt. Dagegen zeigte der $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$ -Katalysator Teilchen aus dicht gepackten Agglomeraten, die durch Sintern kleiner Metalloxidteilchen gebildet worden sein könnten; diese Agglomerate wurden während der Reaktion nicht zersetzt. Nur die Oberflächenmorphologie war nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität verändert. Sowohl diese Beobachtungen als auch die geringe Nickelkonzentration an der Oberfläche von $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$ (Abb. 2), stimmen gut mit der partiellen Reduktion von NiO zu Ni-Metall überein, wie aus den Röntgenbeugungsanalysen der Katalysatoren folgte. In $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$ kann das NiO im Katalysatorinneren nicht einfach reduziert werden und tritt nicht an der Katalysatoroberfläche auf. Nur NiO-Spezies an der Oberfläche der Katalysatorteilchen wurden zu Ni-Metall reduziert. Von den verwendeten Herstellungsmethoden ergab das Citratverfahren sowohl den wirksamsten Katalysator als auch den mit dem höchsten Ni-Gehalt.

$\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ und $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ wurden zur Überprüfung ihrer Haltbarkeit 150 h bei 800°C für die CH_4 -Oxidation eingesetzt. Die Aktivität beider Katalysatoren blieb konstant, und mit dem erstgenannten Katalysator wurden höhere Selektivitäten für Synthesegas im Vergleich zum letzteren erzielt (Abb. 3). Zum Vergleich wurde $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt. Dessen Aktivität änderte sich, und sowohl die Selektivität als auch der Umsatz schwankten periodisch über ein beträchtliches Zeitintervall. Bei jeder Schwankung nahm die Selektivität für Synthesegas ab, und die vollständige Oxidation zu CO_2 trat stärker in den Vordergrund. Dies zeigt auch Abbildung 4, in der eine plötzliche Abnahme des ΣC -Wertes an jedem Schwankungspunkt auftritt; $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ und $\text{Ni/Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ haben dagegen konstante ΣC -Werte nahe beim theoretischen Wert von 42 mmol h^{-1} im ausströmenden Gas. Diese Schwankung kann vom fortschreitenden Aufbau einer Kohlenstoffschicht am Katalysator verursacht werden, die schließlich zu einer Blockierung des Reaktors führt. Da CH_4 und Luft durch separate Kontrolle des Massenflusses mit einem

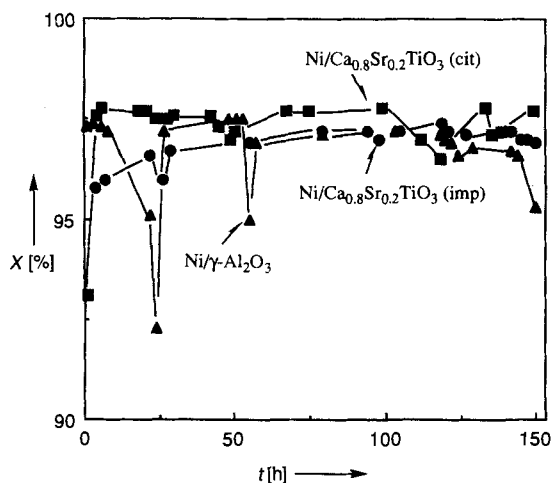


Abb. 3. CH_4 -Oxidation an den Ni-Katalysatoren. Abhängigkeit der CO-Selektivität X von der Reaktionsdauer t . Bedingungen: CH_4 : 1 L h^{-1} (41.6 mmol h^{-1}); Luft: 2.4 L h^{-1} (O_2 : 21.0 mmol h^{-1} ; N_2 : 78.9 mmol h^{-1}); Katalysator 0.3 g ; Reaktionstemperatur 800°C .

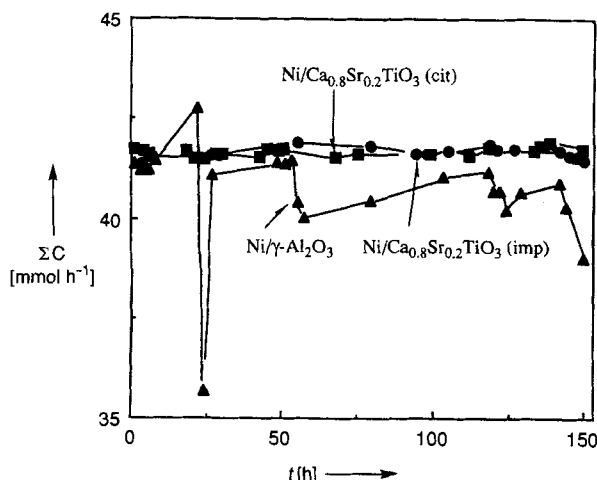


Abb. 4. CH_4 -Oxidation an den Ni-Katalysatoren. Abhängigkeit der absoluten Kohlenstoffmenge ΣC im ausströmenden Gas in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t . Bedingungen: CH_4 : 1 L h^{-1} (41.6 mmol h^{-1}); Luft: 2.4 L h^{-1} (O_2 : 21.0 mmol h^{-1} ; N_2 : 78.9 mmol h^{-1}); Katalysator 0.3 g ; Menge an Ni: $11.5 \text{ Gew.}\%$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder $8.1 \text{ Gew.}\%$ auf $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ und Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$); Reaktionstemperatur 800°C .

Eingangsdruck von 1 bzw. entsprechend 3 kg cm^{-2} kontrolliert wurden, würde der Rückstau, der aus der Reaktorblockierung resultiert, zu einer bevorzugten Abnahme des CH_4 -Strömungsanteils führen. Eine Abnahme des CH_4 -Partialdrucks im Reaktor würde zu einer, die Bildung von CO_2 begünstigenden, Zusammensetzung des Reaktionsgemisches führen und, was wichtiger ist, zur Verbrennung eines Teils des abgelagerten Kohlenstoffs zu CO_2 und der Wiederherstellung der ursprünglichen konstanten Bedingungen. Da die partielle Oxidation von CH_4 zu Synthesegas am Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator durch die vollständige Oxidation gefolgt von den Reformier-Reaktionen fortgeführt wird, wobei das Katalysatorbett aus zwei Zonen zusammengesetzt ist (die erste Zone besteht aus NiO unter sauerstoffreicher Atmosphäre, die zweite dagegen aus Ni-Metall unter reduzierender Atmosphäre^[21]), ist es weiterhin wahrscheinlich, daß die Schwankung auch mit einem Gleichgewicht zwischen den Zonen im Katalysator in Verbindung gebracht werden kann und damit mit einem Gleichgewicht zwischen der vollständigen Oxidation und dem Reformier-Gleichgewicht.

Nach Beendigung der 150 h dauernden Reaktion wurde der Reaktor im N_2 -Strom auf Raumtemperatur gekühlt. Der Katalysator wurde dann im Luftstrom (1.5 L h^{-1}) erwärmt (2.5 K min^{-1}), um so die Menge an Koks, der an dem Katalysator während der CH_4 -Oxidation gebildet wurde, zu messen. Der Koks am Katalysator wurde zu CO_2 oxidiert; dessen Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5 gezeigt. Die CO_2 -Bildung trat oberhalb von 250°C

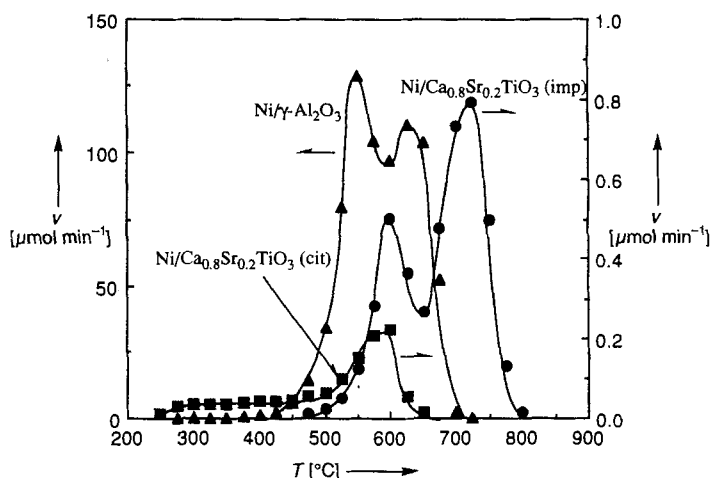


Abb. 5. Kohlenstoffablagerung an den Ni-Katalysatoren. Bildungsgeschwindigkeit v von CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Katalysatoren wurden nach den Reaktionen von 150 h Dauer in Luft (1.5 L h^{-1}) unter Erhöhung der Temperatur um 2.5 K min^{-1} behandelt. Die waagrechten Pfeile weisen auf die zum jeweiligen Katalysator gehörende Skala hin.

auf; die Hauptpeaks wurden zwischen $500\text{--}800^\circ\text{C}$ beobachtet. Eine Integration der relativen Anteile ergab die Menge des gesamten CO_2 , aus dem sich die Menge an Koks, die am Katalysator gebildet wurde, berechnen ließ. Folgende Werte wurden erhalten: $29.3 \text{ Gew.}\%$ bei Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $0.17 \text{ Gew.}\%$ bei Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{imp})$ und schließlich $0.05 \text{ Gew.}\%$ bei Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche nach der 150 h dauernden Reaktion zeigten, daß bei der Koksbildung die typischen röhrenförmigen Kohlenstoffasern (Graphit-Whisker) mit einem kleinen Nickelteilchen am Ende entstehen^[9]. An der Oberfläche von Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ bildet sich kein Koks; nach der Reaktion nimmt die Größe der Nickelteilchen deutlich zu. Vor Beginn der Reaktion waren die NiO-Teilchen gleichmäßig auf Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ dispergiert, und ihre mittlere Größe lag unter 5 nm ; nach der Reaktion dagegen war ihr Durchmesser auf $\approx 50 \text{ nm}$ gewachsen.

Nickelkatalysatoren auf $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3$ als Trägermaterial oxidieren CH_4 zu Synthesegas. Der aktivste dieser Katalysatoren ist Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$, das mit dem Citratverfahren aus der Perowskitvorstufe dargestellt wurde. Die Koksbildung an Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{cit})$ war vernachlässigbar gering, sogar nach einer Reaktionsdauer von 150 h. Das reichlich vorhandene und billige Nickel könnte also anstelle der teuren Metalle der Platingruppe als Katalysatorbestandteil bei der Synthesegas-Erzeugung verwendet werden.

Experimentelles

Die Katalysatoren wurden nach dem Citrat-, Imprägnier- und Mischungsverfahren dargestellt. Im Citratprozeß^[10] wurden Nickelnitrat, die Erdalkalimetallcarbonate und Tetraisopropoxidotitan mit Zitronensäure und Ethylenglycol versetzt und zur

Solbildung erhitzt. Dieses wurde anschließend in zwei Schritten zersetzt; zunächst wurde 5 h auf 200 °C erhitzt, danach 5 h auf 500 °C; zum Abschluß wurde an Luft 10 h bei 850 °C calciniert. Bei der Imprägnierung wurden Nickelnitrat, Zitronensäure und Ethylenglycol zu einer wäßrigen Suspension des Perowskites $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ gegeben, der zuvor nach der Citratmethode hergestellt worden war. Die Suspension wurde zur Trockne eingedampft und bei 850 °C an Luft 5 h calciniert. Der Gehalt an Ni-Metall betrug in allen drei Katalysatoren 8.1 Gew.-%. Der $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, der zum Vergleich eingesetzt wurde, wurde nach dem Imprägnierverfahren unter Einsatz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sumitomo Chemical Co., NK-124) hergestellt. Der Ni-Gehalt betrug 11.5 Gew.-%.

Die Struktur der Katalysatoren wurde durch Röntgenbeugung an Pulvern (MAC-Science-MXP-18-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (PHI-5000-Spektrometer, $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung, Elektronenkanone zur Ladungskompensation an der Probenfläche) untersucht. Die Größe der Oberfläche der Katalysatoren wurde mit der N_2 -BET-Methode mit einem Micromeritics-Modell 2200 bestimmt, und es ergab sich in allen Fällen fast der gleiche Wert von $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Alle Katalysatoren wurden bei 800 °C in einer Mischung von Luft (2.4 L h^{-1}) und CH_4 (1.0 L h^{-1}) unter Verwendung eines Quarzreaktors geprüft. 300 mg des Katalysators wurden in 2 mL Quarzwolle dispergiert, um Sintern und Verstopfen des Reaktors zu vermeiden. Proben des Produktgases wurden direkt hinter dem Reaktor entnommen und zur Analyse in einen Gaschromatographen injiziert. Die Selektivitäten für C_2 -Verbindungen, CO_2 , CO und H_2 wurden, basierend auf der Zahl an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen in CH_4 , berechnet.

Eingegangen am 16. August 1995 [Z 8313]

Stichworte: Katalyse · Methanoxidation · Nickelverbindungen · Perowskite · Synthesegas

- [1] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell, P. D. F. Vernon, *Nature* **1990**, *344*, 319–321.
- [2] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, *132*, 117–127.
- [3] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, *259*, 343–346.
- [4] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *J. Catal.* **1993**, *139*, 326–328.
- [5] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3644–3646.
- [6] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft, P. D. Battle, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 299–305.
- [7] T. Hayakawa, A. G. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 307–317; K. Takehira, T. Hayakawa, H. Harihara, A. G. Andersen, K. Suzuki, M. Shimizu, *Catal. Today* **1995**, *24*, 237–242.
- [8] D. R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *9*, 29–40.
- [9] J. R. Rostrup-Nielsen in *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 5 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1984**, S. 1–117.
- [10] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 2757–2769.

Modellverbindungen für die homogene Hydrodesulfurierung von Benzothiophen: Insertion von Mangan in die S-C(Aryl)-Bindung**

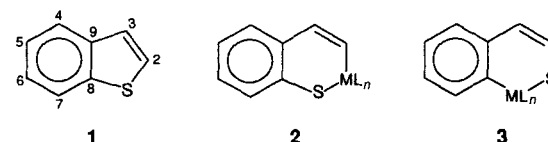
Conor A. Dullaghan, Shouheng Sun, Gene B. Carpenter, Brandon Weldon und Dwight A. Sweigart*

Die große technische Bedeutung der heterogenen Hydrodesulfurierung (HDS)^[1] war Auslöser für die Entwicklung zahlreicher homogener Modellsysteme^[2]. Von besonderem Interesse ist hierbei die Aktivierung von Thiophen(T)-, Benzothiophen-

[*] Prof. D. A. Sweigart, Prof. G. B. Carpenter, C. A. Dullaghan, S. Sun, B. Weldon
Department of Chemistry, Brown University
Providence, RI 02912 (USA)
Telefax: Int. + 401/863-2594

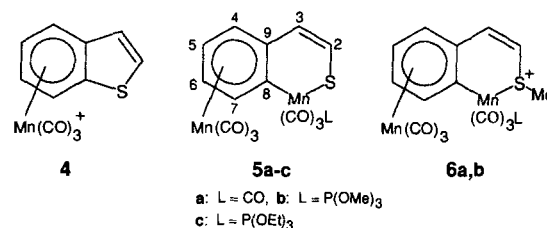
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) (CHE-9400800) gefördert. Die Ausrüstung zur Kristallstrukturuntersuchung wurde mit Mitteln der NSF (CHE-8206423) und der National Institutes of Health (RR-06462) erworben.

(BT)- und Dibenzothiophen(DBT)-Derivaten. Alle drei schwefelhaltigen Moleküle sind relevant für die HDS, BT und DBT jedoch in besonderem Maße, da sie schwieriger entschwefelt werden und daher häufiger in fossilen Brennstoffen anzutreffen sind. Der entscheidende Schritt bei der HDS ist die Spaltung der S-C-Bindungen, möglicherweise über eine Koordination an ein Metallzentrum und anschließende Insertion in die S-C-Bindung. Entscheidend für den Bindungsbruch scheint eine Präkoordination des Metallatoms an das Schwefelatom der Thiopheneinheit zu sein^[3–5]. Im Falle von BT **1** sind einige Beispiele für eine Insertion von Metallkomplexfragmenten ML_n ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pt}$ ^[3b, 5, 6]) in die S-C(Vinyl)-Bindung unter Bildung von **2** bekannt. Die Bildung von **3** unter Spaltung der



S-C(Aryl)-Bindung hat man bislang nicht beobachtet. Die Kristallstruktur von $[(\text{BT})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$ ^[4], $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, in dem das Rheniumatom η^1 and das Schwefelatom koordiniert ist, legt nahe, daß die η^1 -S-Koordination selektiv die S-C(Vinyl)-Bindung schwächt, die S-C(Aryl)-Bindung jedoch nicht beeinflusst, was die Bildung von **2** und die Abwesenheit von **3** erklären könnte^[6e]. Wir präsentieren nun ein Beispiel für die glatte Insertion eines Metallatoms in die S-C(Aryl)-Bindung von BT unter Bildung von Komplexen des Typs **3**.

$[(\eta^6\text{-Polyaren})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Ionen, in denen der Polyarenligand ein Naphthalinderivat ist, wandeln sich mit einem Moläquivalent Reduktionsmittel in *syn*-faciale zweikernige $[(\eta^4, \eta^6\text{-Polyaren})\text{Mn}_2(\text{CO})_5]$ -Komplexe mit einer Mn-Mn-Bindung um^[7]. In Analogie dazu erwarteten wir durch Reduktion des leicht erhältlichen $[\eta^6\text{-BT})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Ions **4**^[8] einen zweikernigen η^4, η^5 -BT-Komplex. Überraschenderweise entsteht bei der Reduktion von **4** mit Cobaltocen in einer Kohlenmonoxidatmosphäre in hoher Ausbeute der zweikernige Komplex **5a** mit einer in die S-C(Aryl)-Bindung des BT-Moleküls inserierten $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheit. In einer Stickstoffatmosphäre und in Gegenwart eines Moläquivalents $\text{P}(\text{OR})_3$ erhält man die entsprechenden zweikernigen Produkte **5b** und **5c** mit einem in die



S-C(Aryl)-Bindung inserierten $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OR})_3$ -Komplexfragment. **5b** und **5c** konnten in ähnlichen Ausbeuten auch thermisch direkt aus **5a** durch Austausch eines CO-Liganden durch einen $\text{P}(\text{OR})_3$ -Liganden gewonnen werden. Auf beiden Wegen erhält man **5b** (gleiches gilt für **5c**) als $\geq 10:1$ -Isomerengemisch. Die dunkelroten Isomere lassen sich leicht chromatographisch trennen und zeigen sehr ähnliche, doch meßbar unterschiedliche IR- und NMR-Spektren, so daß der $\text{P}(\text{OR})_3$ -Ligand vermutlich in beiden Isomeren an dasselbe Manganatom gebunden ist (siehe Experimentelles).