

## Desaktivierung von Pd-Katalysatoren zur Acetoxylierung: direkte Beobachtung durch XPS-Untersuchungen\*\*

Jörg Radnik,\* Abdulhadi Benhmid,  
Venkata Narayana Kalevaru, Marga-Martina Pohl,  
Andreas Martin, Bernhard Lücke und  
Uwe Dingerdissen

Die Desaktivierung von Katalysatoren ist ein wichtiges Kriterium für die Effektivität industrieller Prozesse, und Maßnahmen zur Vermeidung der Katalysatordesaktivierung nehmen einen wichtigen Platz in der Planung und im Betrieb großtonnagiger Prozesse ein. Der übliche Weg, diese Probleme zu lösen, ist die Modifizierung der Zusammensetzung des Katalysators durch Promotoren. Für verschiedene Oxidationsreaktionen wurden unterschiedliche Promotoren verwendet,<sup>[1-4]</sup> deren genaue Rolle allerdings nicht bewiesen ist. Meist beschränkte man sich auf Hypothesen, da die genaue Oberflächenstruktur nicht bekannt war. Unter den bisher genutzten Promotoren zeichnet sich Bismut durch einige sehr vorteilhafte Eigenschaften in zahlreichen heterogen katalysierten Oxidationen aus, insbesondere in Verbindung mit Edelmetallen.<sup>[1-6]</sup> Die Ursache für diese Promotor-eigenschaften ist jedoch weiterhin Gegenstand von Diskussionen.

Die Acetoxylierung ist eine industriell bedeutsame Reaktion für die Produktion von Estern in einem einzigen Schritt. Benzylacetat (BA), das Produkt der Acetoxylierung von Toluol, wird in der Nahrungsmittel-, Parfüm- und chemischen Industrie weithin eingesetzt. Die meisten Arbeiten über die Acetoxylierung von Toluol beschränkten sich auf die Flüssigphase und Batch-Reaktoren,<sup>[7-9]</sup> wohingegen Gasphasenprozesse bei einer ausreichenden Zeitstabilität der Katalysatoren im Gasstrom bisher keine zufriedenstellenden BA-Ausbeuten lieferten.<sup>[10,11]</sup> Die kürzlich entwickelten PdSb/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren<sup>[12-13]</sup> hoben sich jedoch durch deutlich höhere Toluolumsätze (> 90%) und BA-Ausbeuten (> 75%) bei Raum-Zeit-Ausbeuten bis 700 g kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> von diesen Resultaten ab. Unseres Wissens sind das die bisher besten Ergebnisse unter Gasphasenbedingungen. Aber auch für diese

deutlich leistungsfähigeren PdSb/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurde eine schnelle Desaktivierung durch Koksablagerungen beobachtet (nach einigen Stunden), die ihre kommerzielle Anwendung offensichtlich behindert. Daher wurden stabilere Pd-Verbindungen entwickelt, um die hohe Aktivität und Selektivität mit einer verbesserten Katalysatorstandzeit zu verbinden. Um dieses Ziel zu erreichen, modifizierten wir die Zusammensetzung der PdSb/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren durch Zusatz von Promotoren wie Bi, Cu und Sn.<sup>[14-15]</sup> Unter diesen Promotoren verbesserte die Bi-Variante sowohl die Katalysatorstabilität als auch die Selektivität für BA, die Wirkungsweise von Bi blieb aber weiterhin unklar. Die hier vorgestellten Untersuchungen zur Desaktivierung von PdSb/TiO<sub>2</sub> sollen daher dazu beitragen, den positiven Einfluss von Bi auf die Standzeit und die Selektivität für BA zu erklären.

Frühere Untersuchungen an PdSb/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren zeigten die Unterschiede zwischen frischen und gebrauchten Katalysatoren. Beim Betrieb der Katalysatoren kam es unter anderem zu einer deutlichen Zunahme der Pd-Partikelgröße, zu Kohlenstoffablagerungen und zum Verlust von Pd und Sb an der Oberfläche. Diese Resultate führten zur Auswahl eines TiO<sub>2</sub>-Trägerkatalysators mit 10 Gew.-% Pd und 8 Gew.-% Sb (bezeichnet als 10Pd8Sb) als Modellsystem, das nach verschiedenen Reaktionszeiten untersucht wurde. Hierbei wurden wertvolle Informationen über die Veränderungen an den Katalysatoren während des Reaktionverlaufs gewonnen.

In der hier vorgestellten Arbeit wurde eine Probe mit 10 Gew.-% Pd, 8 Gew.-% Sb und 7 Gew.-% Bi auf einem TiO<sub>2</sub>-Träger als Modellkatalysator ausgewählt (10Pd8Sb7Bi) und nach verschiedenen Reaktionszeiten mit Röntgenbeugung (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Dieser Katalysator hat zum einen eine mittlere Pd-Beladung, zum anderen zeichnet er sich durch gute Katalyseeigenschaften aus (55 % Toluolumsatz, 95 % BA-Selektivität). Durch Untersuchung der Veränderungen am Katalysator während des Reaktionsverlaufs sollten Hinweise auf die Ursachen der Katalysatordesaktivierung gesammelt werden. In diesem Langzeittest wurde der Katalysator nach einem, zwei und vier Tagen aus dem Reaktor entnommen und sofort charakterisiert.

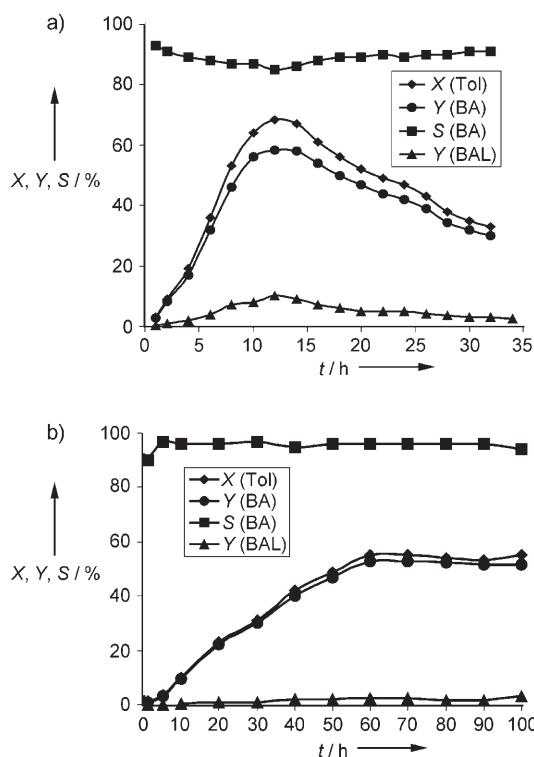
Wichtige Effekte der Bi-Zugabe sind 1) die hohe BA-Selektivität (> 95 %) und 2) die Lösung des Problems der Katalysatordesaktivierung. Abbildung 1 vergleicht die katalytischen Merkmale von 10Pd8Sb mit und ohne Bi während der Zeit im Reaktantgasstrom. Aus Abbildung 1a ist ersichtlich, dass die Anfangsaktivität des Bi-freien Katalysators niedrig ist (Toluolumsatz: 3 %); sie steigt anschließend in den ersten elf Stunden deutlich an (auf > 68 %) und bleibt dann einige Stunden stabil, bevor sie abnimmt (auf ca. 30 % nach 34 h). Die Ausbeuten an BA und dem Nebenprodukt Benzaldehyd (BAL) ändern sich ähnlich wie der Toluolumsatz. Der Anstieg des Toluolumsatzes wurde auf eine Größenzunahme der Pd-Partikel während der Reaktion zurückgeführt, wohingegen die Abnahme der katalytischen Aktivität mit der zunehmenden Koksablagerung erklärt wurde.<sup>[13]</sup> Das Wachstum der Pd-Partikel bis zu einer kritischen Größe war mit TEM eindeutig zu beobachten. Danach bleibt die Größe der Teilchen mehr oder weniger konstant, während die katalyti-

[\*] Dr. J. Radnik,<sup>[+]</sup> A. Benhmid, Dr. V. N. Kalevaru, Dr. M.-M. Pohl, Dr. A. Martin, Prof. Dr. B. Lücke, Dr. U. Dingerdissen  
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.  
Richard-Willstätter-Straße 12, 12489 Berlin (Deutschland)

[+] Mitglied der durch die EU finanzierten „Coordination Action of Nanostructured Catalytic Oxide Research and Development in Europe (CONCORDE)“.

[\*\*] Wir danken Dr. M. Schneider für seine Hilfe bei der Charakterisierung dieser Katalysatoren und seine wertvollen Hinweise in Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Vergleich der Veränderungen des Umsatzes (X), der Ausbeute (Y) und der Selektivität (S) mit 10Pd8Sb-Katalysatoren nach unterschiedlichen Zeiten im Reaktantgasstrom: a) ohne Bi; b) mit Bi. (Toluol/Essigsäure/Sauerstoff(Luft)/Argon = 1:4:3(15):16,  $T = 210^\circ\text{C}$ , Raumgeschwindigkeit(STP) =  $2688\text{ h}^{-1}$ ,  $\tau = 1.34\text{ s}$ )

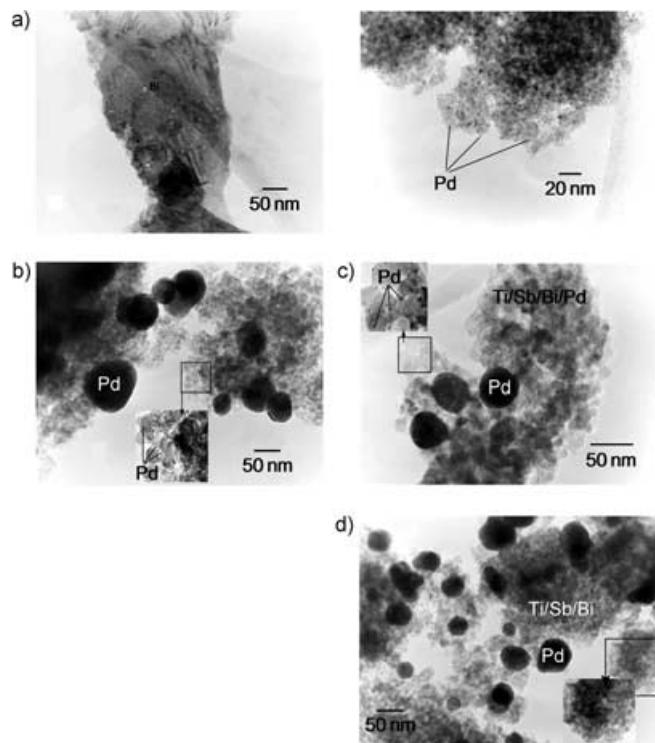
sche Aktivität abnimmt. Die aktivsten Katalysatoren enthalten ähnlich große Pd-Partikel wie desaktivierte Katalysatoren, was ein Hinweis darauf ist, dass die Partikelgröße keinen Effekt auf die Desaktivierung hat. Der einzige Unterschied zu den Proben mit der höchsten Aktivität ist der beträchtliche Anteil an Koksablagerungen bei den desaktivierten Katalysatoren. Die desaktivierten Proben können in Luft regeneriert und in mehreren Reaktionszyklen mit gleichbleibenden Resultaten wiederverwendet werden.

Der Bi-modifizierte Katalysator hat demgegenüber eine niedrige Anfangsaktivität (1 %, Abbildung 1 b) und erreicht nach ungefähr 55 Stunden einen stabilen Zustand (höchste Aktivität: 55 % Toluolumsatz); im Unterschied zum Bi-freien PdSb-Katalysator behält er diese katalytischen Charakteristika mit nahezu konstantem Umsatz und gleichbleibender Produktselkativität bis zu 100 Stunden bei. All diese Vorgänge haben keine Auswirkungen auf die BA-Selektivität, die bei beiden Katalysatoren – mit oder ohne Bi – mehr oder weniger konstant bei 95 % bleibt. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass BA als recht stabiles Produkt keine Folgereaktionen eingeht.

Röntgenbeugung lieferte keine Hinweise auf die Bildung von kristallinen intermetallischen Phasen zwischen Pd und Bi, wie sie aus der Literatur bekannt sind.<sup>[3,11]</sup> In den Diffraktogrammen wurden Pd- und PdO-Phasen nur in Katalysatoren nachgewiesen, die einen oder zwei Tage getestet wurden. Nach vier Tagen Testdauer war der PdO-Anteil verschwun-

den. Dieses Ergebnis stimmt mit den Elektronenspektroskopie-Daten überein (siehe Abbildung 4).

TEM-Aufnahmen des 10Pd8Sb7Bi-Katalysators nach verschiedenen Reaktionszeiten sind in Abbildung 2 darge-



**Abbildung 2.** TEM-Aufnahmen des 10Pd8Sb7Bi-Katalysators: a) frische Probe: Bi-haltige Plättchen (links) und Pd (rechts); b) nach 1 Tag; c) nach 2 Tagen; d) nach 4 Tagen.

stellt. In den frischen Katalysatoren liegt das Bi in Plättchenform getrennt vom Träger vor, die Pd-Partikel sind hingegen sphärisch und befinden sich offensichtlich auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche (Abbildung 2 a). Die Größe dieser Pd-Partikel beträgt 1–2 nm. Pd und Bi zeichnen sich also durch eine unterschiedliche Morphologie aus. (Sb-Partikel konnten nicht im TEM beobachtet werden.) Weiterhin führt die Gegenwart von Bi zu deutlich kleineren Pd-Partikeln als in den Bi-freien PdSb-Katalysatoren. Bei einer Testdauer von einem Tag findet man eine Mischung aus kleineren (unter 5 nm) und größeren Pd-Partikeln (bis 45 nm). Interessanterweise wandert das Bi während der Reaktion in die Nähe des  $\text{TiO}_2$ ; diese Veränderung ist am ausgeprägtesten in den ersten 24 h, danach wird sie nicht mehr so deutlich beobachtet.

Diese Ergebnisse werden durch XPS bestätigt. In dem Katalysator, der zwei Tage getestet wurde, findet man immer noch eine Mischung aus großen und kleinen Teilchen (Abbildung 2 c). Einige Partikel mit einer Größe bis 70 nm wurden gefunden, während die kleineren meist weniger als 5 nm messen. Nach vier Tagen im Reaktantgasstrom sind die kleinen Pd-Partikel nahezu verschwunden und große Partikel bis zu 100 nm werden beobachtet (Abbildung 2 d).

Demnach nimmt die Größe der Pd-Teilchen unter dem Einfluss des Reaktionsgemisches ähnlich zu wie die Aktivität

der Katalysatoren, und man kann vermuten, dass das Wachstum der Pd-Partikel notwendig für die guten Eigenschaften der Katalysatoren ist. Ein solches Wachstum bis zu 100 nm Partikelgröße findet bei den PdSb-Katalysatoren schon binnen der ersten 11 h statt, dagegen dauert es bei den Bi-modifizierten Katalysatoren vier Tage. Folglich ist das Wachstum der Pd-Partikel in Gegenwart von Bi verlangsamt. Zusätzlich finden sich bei großen Pd-Teilchen häufig Spuren von Sb. Die desaktivierte 10Pd8Sb- und die stabile 10Pd8Sb7Bi-Probe (nach vier Tagen) enthalten mehr oder weniger gleich große Pd-Teilchen. Dies zeigt, dass das Wachstum der Pd-Teilchen während der Reaktion keinen Einfluss auf die Katalysatordesaktivierung hat, sondern sogar vorteilhaft für die Eigenschaften des Katalysators ist.

Abbildung 3 verdeutlicht die Veränderungen der Pd/Ti-, Sb/Ti- und Bi/Ti-Verhältnisse an der Oberfläche des 10Pd8Sb7Bi-Katalysators während der Reaktion. Der Anteil von Pd, Sb und Bi im oberflächennahen Bereich nahm

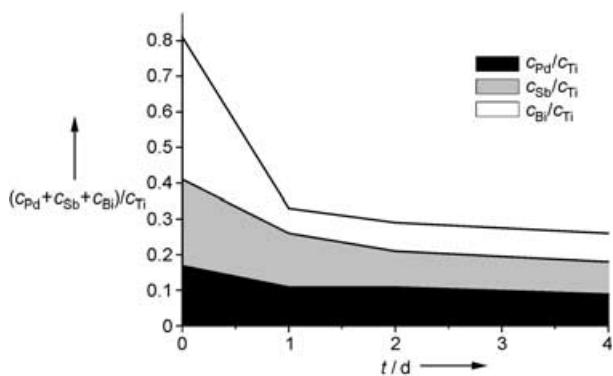


Abbildung 3. Veränderungen der Oberflächenkonzentrationen  $c$  im Verhältnis zu Ti im 10Pd8Sb7Bi-Katalysator nach unterschiedlichen Zeiten im Reaktantgasstrom.

hauptsächlich während der ersten 24 Stunden im Reaktantgasstrom ab und blieb in den folgenden vier Tagen nahezu konstant. Erwähnenswert ist, dass die Abnahme für das Bi/Ti-Verhältnis (von 0.4 auf 0.08) deutlicher war als für Pd/Ti (von 0.17 auf 0.1) und Sb (von 0.24 auf 0.1). TEM-Untersuchungen am 10Pd8Sb7Bi-Katalysator (Abbildung 2) stützen diese Befunde: Während des ersten Tages verschwinden die Bi-Plättchen, und das Bi wandert zum  $\text{TiO}_2$ -Träger. Diese Bewegung ist höchstwahrscheinlich der Grund für die ausgeprägte Abnahme des Bi/Ti-Verhältnisses.

Um den Einfluss des Bi auf die Oberflächenzusammensetzung und die elektronischen Zustände der Oberflächenkomponenten zu überprüfen, wurden die XPS-Untersuchungen der Bi-modifizierten Probe mit den kürzlich veröffentlichten Ergebnissen für 10Pd8Sb-Katalysatoren verglichen.<sup>[13]</sup> Normierte Pd-3d-Photoelektronenspektren für frische und gebrauchte 10Pd8Sb-Katalysatoren mit und ohne Bi sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Veränderungen des Pd/Ti-Verhältnisses an der Oberfläche und die verschiedenen Pd-Spezies mit und ohne Bi nach verschiedenen Reaktionzeiten werden ebenfalls in dieser Abbildung verglichen. Bi-haltige Katalysatoren (10Pd8Sb7Bi) nehmen in der Testreihe (nach

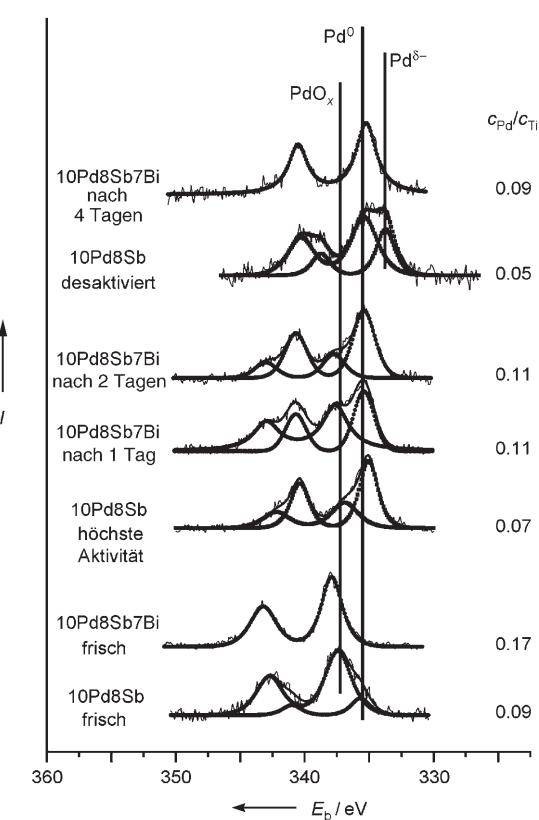


Abbildung 4. Normierte Photoelektronenspektren des Pd-3d-Zustands für frische und gebrauchte 10Pd8Sb-Katalysatoren mit und ohne Bi (Untergrundabzug nach Shirley).

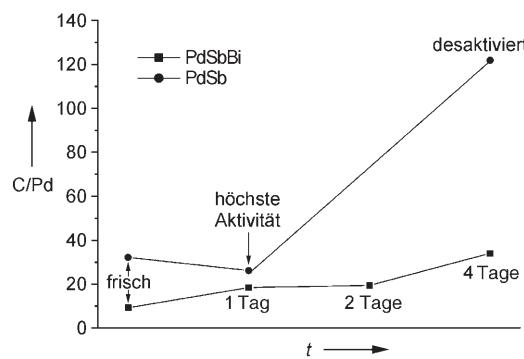
einem, zwei und vier Tagen) nur zwei Pd-Zustände ein: metallisch ( $\text{Pd}^0$ ) oder oxidisch ( $\text{PdO}_x$ ). Eine Unterscheidung zwischen zwei-, vier- oder sechswertigem Pd ist anhand zugänglicher Referenzdaten nicht möglich, da diese für alle Oxidationsstufen zwischen 336 und 338 eV schwanken. Röntgenbeugungsexperimente weisen auf das Vorliegen einer  $\text{PdO}$ -Phase, also auf zweiwertiges Pd, hin, andere Oxidationszustände an der Oberfläche können aber nicht ausgeschlossen werden. Dagegen findet man bei den Bi-freien Katalysatoren drei Zustände: metallisch ( $\text{Pd}^0$ ), oxidisch ( $\text{PdO}_x$ ) sowie einen  $\text{Pd}^{\delta-}$ -Zustand mit einer niedrigeren Bindungsenergie für die Pd-Elektronen als  $\text{Pd}^0$  (335.1 eV). Die Bildung dieses dritten Zustands hängt mit einer starken Wechselwirkung zwischen den Koksablagerungen und dem Pd an der Oberfläche zusammen. Auffälligerweise tritt diese reduzierte  $\text{Pd}^{\delta-}$ -Spezies selbst nach einem viertägigen Test beim 10Pd8Sb7Bi-Katalysator nicht auf. Dagegen wurde sie mit einem Anteil bis zu 35 % auf der desaktivierte 10Pd8Sb-Probe gefunden – ein deutliches Zeichen für Koksbildung und deren Auswirkung auf die Standzeit des Katalysators. Der Zusatz von Bi verhindert die Verkokung der Oberfläche und die Bildung der unerwünschten  $\text{Pd}^{\delta-}$ -Zustände und erhöht dadurch die Standzeit der Katalysatoren.

Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass selbst nach ein oder zwei Tagen Betrieb auf der Oberfläche der Bi-haltigen Katalysatoren weiterhin oxidierte Pd-Spezies gefunden wurden, wogegen in den Bi-freien Proben die  $\text{PdO}$ -Phase

bereits nach ca. 20 h verschwand. Dieses Ergebnis verdeutlicht die höhere Stabilität der  $\text{PdO}_x$ -Spezies in Gegenwart von Bi (Abbildung 4). Erst nach vier Tagen ist auf dem Bi-haltigen Katalysator das oxidierte Pd vollständig zu  $\text{Pd}^0$  reduziert; der Promotor Bi verlangsamt also die Reduktion von Pd. Auch Röntgenbeugungsanalysen bestätigen die erhöhte Stabilität der  $\text{PdO}$ -Phase in Gegenwart von Bi. Deutliche Änderungen in den elektronischen Zuständen der anderen Katalysatorbestandteile Bi und Sb wurden nicht beobachtet.

Ein erwähnenswerter Unterschied betrifft auch die Pd/Ti-Verhältnisse an der Oberfläche (Abbildung 4): In Bi-haltigen Katalysatoren sind die Pd/Ti-Verhältnisse deutlich höher als in Bi-freien. Bei beiden Systemen nimmt Pd/Ti während der Reaktion zwar ab, aber die Bi-haltigen Katalysatoren zeigen eine deutliche Abnahme dieses Verhältnisses (von 0.17 auf 0.11) nur während der ersten 24 Stunden (Abbildung 3). Diese Änderung kann durch die Restrukturierung des Katalysators durch die Wanderung von Bi zum  $\text{TiO}_2$ , während dieses Zeitraums verursacht sein. Ist die Restrukturierung abgeschlossen, bleibt der Anteil an Pd an der Oberfläche nahezu konstant, und die Standzeit des Katalysators verlängert sich. Dagegen zeigt der Bi-freie Katalysator einen kontinuierlichen Verlust von Pd an der Oberfläche von über 40% (Pd/Ti von 0.09 zu 0.05) beim Übergang vom frischen zum desaktivierte Zustand. Diese Beobachtung stützt zweifellos die These von der stärkeren Wechselwirkung zwischen dem Pd an der Oberfläche und der Koksablagerung.

Die experimentellen Beobachtungen wie 1) das Fehlen des  $\text{Pd}^{\delta-}$ -Zustands und 2) das höhere Pd/Ti-Verhältnis für den Bi-haltigen Katalysator selbst nach längerem Test (100 h) weisen zweifelsfrei auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen des abgelagerten Koks und den Pd-Atomen an der Oberfläche hin. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde das C/Pd-Verhältnis an der Oberfläche für die 10Pd8Sb- und die 10Pd8Sb7Bi-Probe abgeschätzt (Abbildung 5). Vergleicht man diese Verhältnisse für den aktivsten (nach ca. 10 h) und den desaktivierte 10Pd8Sb-Katalysator (nach ca. 20 h), so fällt ein sprunghafter Anstieg auf (von ca. 30 auf 122), der von einer starken Wechselwirkung zwischen C und Pd verursacht werden kann. Diese starke Wechselwirkung erhöht nicht nur den Kohlenstoffanteil, sie verändert auch den elektronischen Zustand des Pd,



**Abbildung 5.** Veränderungen des C/Pd-Verhältnisses in der oberflächennahen Region des 10Pd8Sb7Bi-Katalysators und des Bi-freien 10Pd8Sb-Katalysators im Vergleich. Die t-Achse ist nicht maßstabsgetreu.

was die Bildung des neuen Zustandes  $\text{Pd}^{\delta-}$  beweist. Aufgrund dieser Änderungen in der elektronischen Struktur eines Teils der Pd-Atome kann die Bildung einer carbidischen oder einer Carbid-ähnlichen Struktur nicht ausgeschlossen werden, in Röntgenbeugungsexperimenten wurde jedoch keine kristalline PdC-Phase gefunden. Bi schwächt dagegen die Wechselwirkung zwischen den Koksablagerungen und dem Pd an der Oberfläche, und selbst nach 100 Stunden wurden niedrige C/Pd-Verhältnisse im Bereich von 10–34 gefunden. Die verlängerte Katalysatorstandzeit beruht folglich darauf, dass die Bildung der unerwünschten  $\text{Pd}^{\delta-}$ -Spezies vermieden wird. Mechanistisch gesehen wird die Katalysatordesaktivierung durch die Koksablagerung und die anschließende Bildung der  $\text{Pd}^{\delta-}$ -Spezies durch Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Oberflächen-Pd verursacht. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese typische Wechselwirkung zwischen Pd und C durch den Zusatz von Bi deutlich geschwächt werden kann, wie die niedrigen C/Pd-Verhältnisse in Bi-haltigen Katalysatoren im Vergleich zu Werten für Bi-freie Katalysatoren beweisen.

Diese erste grundlegende Analyse der Katalysatordesaktivierung bei der Gasphasensynthese von Benzylacetat aus Toluol verdeutlicht die Rolle von Bi bei der Vermeidung der Desaktivierung und der Steigerung der Selektivität. Die Ergebnisse zeigen, dass es einen weiten Spielraum für Verbesserungen in der Präparation und Entwicklung geeigneter Katalysatoren mit neuartigen Zusammensetzungen für Acetoxylierungen von Alkyl- und Heteroarenen gibt.

## Experimentelles

Die  $\text{PdSbBi}/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wurden durch Imprägnierung in zwei Schritten präpariert. Im ersten Schritt wurde erst  $\text{SbCl}_3$ , dann  $\text{BiCl}_3$  (im Fall der Bi-haltigen Katalysatoren) in wässriger  $\text{HCl}$ -Lösung auf einen Anatas-Träger aufgebracht. Anschließend wurde der Lösungsmittelüberschuss entfernt, der Feststoff getrocknet und 3 h bei  $400^\circ\text{C}$  in Luft kalziniert. Der zweite Schritt umfasste die Imprägnierung mit der gewünschten Menge an  $\text{PdCl}_2$  und anschließendes Trocknen ( $120^\circ\text{C}$ , 16 h). Die ausführliche Vorgehensweise für die Katalysatorpräparation,<sup>[16]</sup> die Auswahl der Katalysatoren und die Produktanalyse sind schon beschrieben worden.<sup>[13]</sup> Die XPS-Messungen wurden an einem VG ESCALAB220iXL mit  $\text{AlK}_{\alpha}$ -Strahlung, die TEM-Analysen mit einem Philips CM20 (twin) bei 200 kV mit einem EDAX PV9900 (energieauflösende Röntgenspektroskopie) durchgeführt.

Eingegangen am 13. Mai 2005,  
veränderte Fassung am 5. Juli 2005  
Online veröffentlicht am 27. September 2005

**Stichwörter:** Acetoxylierungen · Bismut · Gasphasenreaktionen · Heterogene Katalyse · Palladium

- [1] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *J. Catal.* **1995**, *152*, 116.
- [2] F. Alardin, B. Delmon, P. Ruiz, M. Devillers, *Catal. Today* **2000**, *61*, 255.
- [3] M. Wenkin, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 141.
- [4] T. Mallat, Z. Bodnar, A. Baiker, O. Greis, H. Strübig, A. Rellier, *J. Catal.* **1993**, *142*, 237.

- [5] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* **1994**, *19*, 247.
- [6] H. Kimura, A. Kimura, I. Kokubo, T. Wakisaka, Y. Strübig, A. Mitsuda, *Appl. Catal. A* **1993**, *95*, 143.
- [7] E. Benazzi, H. Mimoun, C. J. Cameron, *J. Catal.* **1993**, *140*, 311.
- [8] S. K. Tanielyan, R. Augustine, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 311.
- [9] T. Miyake, A. Hattori, M. Hanaya, S. Tokumura, H. Hamaji, T. Okada, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 243.
- [10] L. Eberson, L. Jönsson, *Acta Chem. Scand. B* **1974**, *28*, 597.
- [11] T. Komatsu, K. Inaba, T. Uezno, A. Onda, T. Yashima, *Appl. Catal. A* **2003**, *251*, 315.
- [12] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, *Chem. Commun.* **2004**, 2118.
- [13] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, S. Bischoff, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, *J. Catal.* **2005**, *230*, 420.
- [14] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, M.-M. Pohl, *Chem. Commun.* **2004**, 2416.
- [15] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, M.-M. Pohl, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1238.
- [16] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, S. Bischoff (Institute for Applied Chemistry Berlin-Adlershof e.V.), P241303DE-WT, **2004**.