

Palladium- und Gold-Palladium-Katalysatoren für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid**

Jennifer K. Edwards und Graham J. Hutchings*

Gold · Heterogene Katalyse · Nanopartikel · Palladium · Wasserstoffperoxid

Der Japanischen Katalysegesellschaft zum 50. Gründungsjubiläum gewidmet

Wasserstoffperoxid wird heutzutage durch einen indirekten Prozess produziert, der auf der sequenziellen Hydrierung und Oxidation eines Alkylanthrachinons beruht. Auf diese Weise werden der Wasserstoff und Sauerstoff während des Produktionsprozesses voneinander getrennt gehalten. Ein Prozess, in dem molekularer Sauerstoff direkt hydriert wird, könnte Vorteile bringen, sofern man die sequenzielle Hydrierung kontrollieren kann und hohe Umsatzgeschwindigkeiten bei gleichzeitig sicheren und explosionsfreien Bedingungen erzielt werden. In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir jüngste Fortschritte bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid an trägerfixierten Palladium- und Gold-Palladium-Katalysatoren und analysieren einige der Probleme, die es noch zu überwinden gilt.

1. Einführung

Wasserstoffperoxid (H₂O₂) ist eine wichtige Grundchemikalie mit breitgefächerten Anwendungen in der feinchemischen Industrie sowie im häuslichen Bereich. Es ist eine der wenigen Industriechemikalien, mit denen die Öffentlichkeit im alltäglichen Leben in Kontakt kommt. Bleiche und Haarfärbemittel enthalten ungefähr 5 Gew.-% H₂O₂, in etwas niedrigeren Konzentrationen (um 3 Gew.-%) wird es zur Wundreinigung eingesetzt. Etwa 2.2 Millionen Tonnen H₂O₂ werden jährlich produziert.^[1] In der Zellstoff- und Papierindustrie^[2] wird H₂O₂ anstelle chlorhaltiger Bleichmittel wie Chlordioxid oder Natriumchlorat verwendet, und im Jahr 1994 entfielen 40 % der weltweiten H₂O₂-Produktion auf diesen Anwendungsbereich. Weitere industrielle Anwendungen von H₂O₂ finden sich in der Abwasserbehandlung (H₂O₂ oxidiert Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel unter Freisetzung von Wasser) und in der chemischen Industrie zur Synthese von Fein- und Massenchemikalien.^[3–6] Ein

wichtiger Vorteil bei der Verwendung von H₂O₂ in solchen Oxidationen ist, dass Wasser als einziges Beiprodukt entsteht. Deshalb gelten diese Prozesse per se als „grün“, insbesondere wenn H₂O₂ „große“ stöchiometrische Sauerstoffdonoren ersetzt (z.B. Natriumperborat, Natriumpercarbonat, metallische Peroxide, organische Hydroperoxide, Percarbonsäuren), die eine naturgemäß schlechte Atomökonomie ergeben.^[7–10]

2. Synthese von H₂O₂

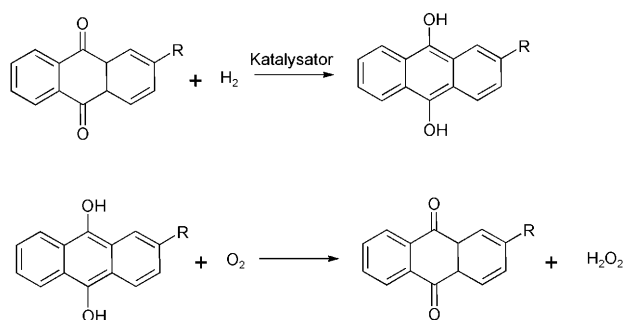
Indirekte H₂O₂-Synthese mit Anthrachinonen

Der indirekte Anthrachinon-Prozess, der 1939 durch Riedl und Pfeleiderer entwickelt wurde,^[11–14] umfasst die Hydrierung eines substituierten Anthrachinons an einem Nickel- oder Palladiumkatalysator unter Bildung eines Diols. Die nachfolgende Oxidation von Anthrachinol in Luft (oder in sauerstoffangereicherter Luft) stellt das ursprüngliche Anthrachinon wieder her und erzeugt H₂O₂. Der Prozess ist in Schema 1 zusammengefasst.

Die Entwicklung des Anthrachinon-Prozesses basierte auf Arbeiten von Manchot, der 1901 beobachtet hatte, dass Hydrochinon und Hydrazolbenzole in alkalischen Lösungen eine Autoxidation eingehen und Peroxide bilden.^[15] Die erste Anthrachinon-Pilotanlage produzierte rund 30 Tonnen H₂O₂ im Monat.^[16] Je nach Lösungsmittelsystem und Hydrierkatalysator werden mit dieser Methode H₂O₂-Konzentrationen zwischen 0.8 und 35 Gew.-% erhalten. Nach Raffination sind über 70 Gew.-% erzielbar. Zurzeit macht der Anthrachinon-Prozess rund 95 % der weltweiten H₂O₂-Produktion aus,^[17] und große Anlagen produzieren bis zu 120 000 Tonnen konzentriertes H₂O₂ im Jahr.

[*] Dr. J. K. Edwards, Prof. Dr. G. J. Hutchings
Cardiff Catalysis Institute, School of Chemistry
Cardiff University, Main Building, Park Place
CF10 3AT, Cardiff (Großbritannien)
Fax: (+44) 2920874059
E-Mail: hutch@cf.ac.uk

[**] Wir danken dem EPSRC, dem World Gold Council und der Europäischen Union (AURICAT EU-RTN, HPRN-CT-2002-00174) für ihre Unterstützung.

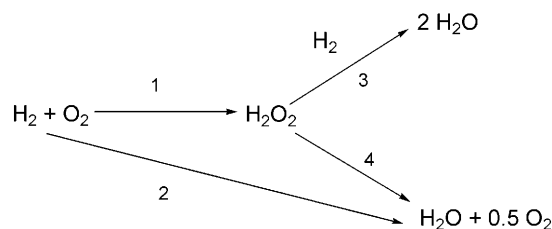


Schema 1. Der Anthrachinon-Prozess.

Der indirekte Prozess ist seit vielen Jahren kommerzialisiert und zeichnet sich heute dank vieler technischer Optimierungen durch eine hocheffiziente Energiebilanz aus. Dennoch ist die Herstellung von H₂O₂ über die Anthrachinonroute mit einer Reihe von Problemen verbunden. Wirtschaftlich tragfähig ist der Prozess nur mit relativ großen Anlagen, und der erforderliche Transport und die Speicherung konzentrierter H₂O₂-Lösungen verlangen besondere Sicherheitsvorkehrungen.^[18] Der Prozess arbeitet zwar bei relativ milden Temperaturen (30–60°C), und ein Kontakt zwischen O₂ und H₂ wird verhindert, jedoch erfordert die irreversible Bildung von Anthrachinonderivaten, die nicht zur H₂O₂-Bildung beitragen, einen konstanten Zufluss von Anthrachinon. Auch kommt es an hochreaktiven Palladiumkatalysatoren im Hydrierungsschritt zu Zersetzungsreaktionen des Anthrachinons. Immerhin haben zahlreiche Verbesserungen in der Prozesseffizienz die Anthrachinonverluste auf ein Minimum reduziert. Da aber weder die Kohlenstoff- noch die H₂-Effizienz des Prozesses 100 % betragen, gibt es Raum für eine verbesserte Technologie, z.B. durch die Entwicklung eines neuartigen, direkten Prozesses.

Direktsynthese von H₂O₂

Die direkte Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff ohne Einsatz eines „großen“ Wasserstoffträgers wäre eine sehr viel nachhaltigere Route zu H₂O₂. Allerdings ist die Direktsynthese mit einigen Problemen verbunden: Große Schwierigkeiten bereitet etwa die unselektive Bildung von Wasser durch Verbrennung oder Hydrierung (Schema 2), was



Schema 2. An der Direktreaktion beteiligte Reaktionswege: 1) Synthese, 2) Verbrennung, 3) Hydrierung, 4) Zersetzung.

eine Herausforderung für die gezielte Katalysatorentwicklung darstellt.

Beim Entwurf von Syntheseexperimenten ist vorrangig zu beachten, dass H₂O₂ eine instabile Verbindung ist. Katalysatoren, die in der Direktsynthese aktiv sind, werden dies auch in der sich anschließenden Hydrierung sein. Es gibt mehrere Ansätze, um dieses Selektivitätsproblem zu überwinden, z.B. können tiefere Reaktionstemperaturen oder Zusätze von Additiven helfen, die unselektive Bildung von Wasser und die Zersetzung und Hydrierung von H₂O₂ zu unterdrücken. Ein weiteres Problem der Direktsynthese ist das Gefahrenpotenzial, wenn H₂ und O₂ unter hohem Druck über einem trägerfixierten nanokristallinen metallischen Oxidationskatalysator gemischt werden. Der Entflammareitsbereich von H₂ in O₂ reicht bei Umgebungstemperatur von 4 bis 94 %.^[19] Ein sicheres Arbeiten ist damit nur bei H₂-Konzentrationen unter 4 Vol.-% möglich, was niedrige H₂O₂-Ausbeuten zur Folge haben kann.

Aus den genannten Gründen gibt es gegenwärtig keinen kommerzialisierten Prozess für die Direktsynthese von H₂O₂, wenngleich bei DegussaHeadwaters^[20] eine solche Anlage in Planung ist.

Direktsynthese mit Palladiumkatalysatoren

Die Direktsynthese von H₂O₂ wird seit über 90 Jahren erforscht, und das erste Patent, das die Verwendung eines Palladiumkatalysators beinhaltet, stammt aus dem Jahr 1914.^[21] Tatsächlich basierten bis vor kurzem alle Katalysatoren, die in der Direktsynthese von H₂O₂ untersucht wurden, auf Palladium. Da eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ein wichtiger Parameter bei der Prozessentwicklung ist, werden



Graham Hutchings ist Professor für physikalische Chemie an der Universität Cardiff und seit neun Jahren Direktor der dortigen School of Chemistry. Seine Laufbahn begann in der Industrie bei ICI in Teeside und bei AECL in Südafrika, aus dieser Zeit stammen auch seine ersten Entdeckungen zur Katalyse mit Gold. 1984 schlug er die Universitätslaufbahn ein. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung von Katalysatoren für Oxidationen und enantio-selektive Reaktionen. Vor seinem Wechsel nach Cardiff 1997 hatte er Lehrstühle an den Universitäten von Witwatersrand und Liverpool inne.



Jennifer Edwards studierte Chemie mit Nebenfach Biowissenschaften (BSc 2003) und promovierte 2006 an der Universität Cardiff mit einer Arbeit über die Herstellung von Gold-Katalysatoren für die Wasserstoffperoxidsynthese. Nach der Promotion blieb sie in Cardiff auf einer Postdoc-Stelle, in deren Rahmen sie sich mit der Anwendung von Gold-Katalysatoren für Oxidationsreaktionen beschäftigt.

deten viele der frühen Studien H_2/O_2 -Mischungen im explosionsfähigen Bereich. So konnten durch Reaktion von H_2 und O_2 über Palladiumkatalysatoren bei erhöhtem Druck Lösungen mit über 35 Gew.-% H_2O_2 erhalten werden.^[22] Allerdings wäre der technische Betrieb einer Anlage mit explosionsfähigen H_2/O_2 -Mischungen extrem gefährlich, sodass in den jüngeren Studien vornehmlich verdünnte H_2/O_2 -Mischungen unterhalb der Explosionsgrenze zur Anwendung kamen.^[23,24] Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung einer katalytischen Membran, um den unmittelbaren Kontakt von Wasserstoff mit Sauerstoff während der Reaktion zu verhindern. In diesem Fall können die reinen Gase eingesetzt werden, wodurch höhere Ausbeuten an H_2O_2 erhältlich sind.^[25,26]

Bahnbrechende Arbeiten von Pospelova aus dem Jahr 1961^[27–29] zeigten, dass trägerfixierte Palladiumkatalysatoren in der Gegenwart von Cyaniden in wässrigem saurem Reaktionsmedium (HCl , HNO_3) sehr wirksam sind, indem der H_2O_2 -Zerfall deutlich vermindert wird. Die Acidität des Trägers spielte ebenfalls eine Rolle, wobei saure Katalysatoren (Pd/SiO_2) aktiver sind als basische ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Weitere Faktoren, die die Aktivität der Katalysatoren beeinflussten, waren das H_2/O_2 -Verhältnis und die Reaktionstemperatur. Fu et al.^[30] entwickelten eine Direktsynthese von H_2O_2 mit einem fluoridierten, hydrophoben Palladium/Kohlenstoff-Katalysator in einem Autoklaven. Niedrige Temperaturen, hoher Druck und die Gegenwart eines Stabilisators führten allesamt zu verbesserten H_2O_2 -Ausbeuten. Der aktivste Katalysator zeigte eine niedrige Selektivität für H_2O_2 (8.7 %), bei allerdings hohem Umsatz (41 %). H_2SO_4 wurde in diesem Fall als Stabilisator eingesetzt.

Neuere, ausführliche Studien von Lunsford und Mitarbeitern^[31–37] haben ergeben, dass trägerfixierte Palladiumkatalysatoren hoch aktiv in der Direktsynthese von H_2O_2 sind. Allerdings sind die Katalysatoren nur dann selektiv, wenn das Reaktionsmedium Halogenide enthält, die die drohende Verbrennungsreaktion unterbinden (dieses Verhalten ist für trägerfixiertes Palladium typisch). In detaillierten Experimenten haben Lunsford und Mitarbeiter versucht, die Rolle von Stabilisatoren (Halogeniden und Säuren) in der Direktreaktion aufzuklären. Hohe Konzentrationen von HCl (0.1–1 M) im Reaktionsmedium führten zur Bildung von $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ und kolloidalem Pd, wenn PdCl_2 oder reduziertes Pd/SiO_2 als Katalysator verwendet wurde.^[35,37] Tatsächlich bewirkte das in hohen Konzentrationen vorliegende HCl ein Herauslösen von Pd aus dem trägerfixierten Katalysator.^[35] Die hohe Aktivität wurde der Bildung von kolloidalem Pd zugeschrieben, da das Reaktionsmedium katalytisch aktiv für die H_2O_2 -Bildung blieb, wenn der Katalysator abgetrennt wurde (Abbildung 1).

Bei einem niedrigeren Säuregehalt von 10^{-4} M wurden nur noch geringste Mengen von Pd herausgelöst. In einer neueren Studie mit einem Pd/SiO_2 -Katalysator konnten Lunsford und Mitarbeiter viele der Einflussfaktoren für die H_2O_2 -Synthese entschlüsseln.^[31] Die Gegenwart von Br^- -Ionen im angesäuerten Reaktionsmedium hatte zur Folge, dass nur begrenzte Mengen von Pd vom Träger abgelöst wurden, wodurch die Katalysatoren hoch selektiv für die Direktsynthese wurden. Zum Beispiel zeigt Abbildung 2, dass in Gegenwart von Br^- -

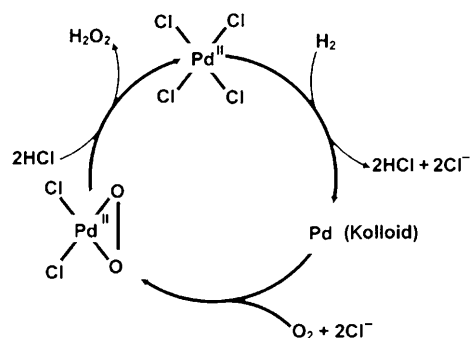


Abbildung 1. Bildung von kolloidalem Pd und $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ aus einem heterogenen Pd/SiO_2 -Katalysator während der Direktsynthese.^[36]

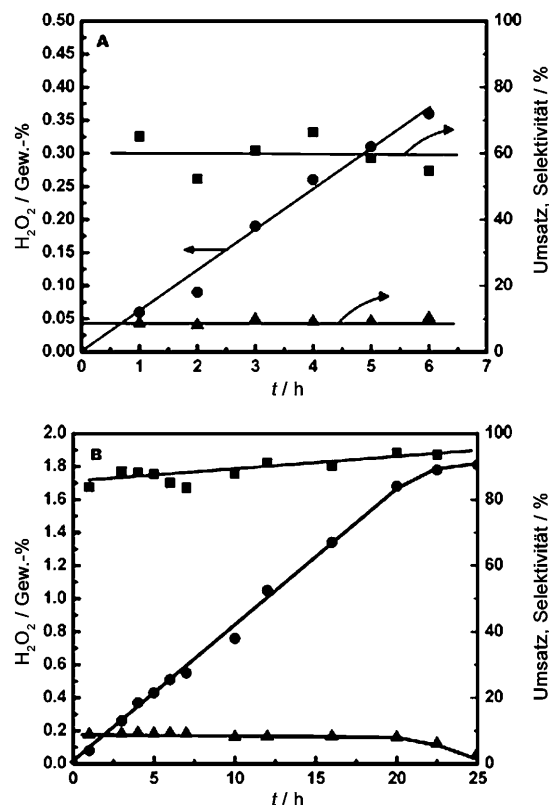


Abbildung 2. Bildung von H_2O_2 A) in Abwesenheit von Br^- -Ionen und B) in Gegenwart von Br^- -Ionen (0.01 M); (●): Gew.-% H_2O_2 , (▲): H_2 -Umsatz, (■): Selektivität für H_2O_2 . Die Lösung enthielt 0.1 N HCl , und das O_2/H_2 -Verhältnis war 4:1.^[36]

Ionen eine sehr hohe Selektivität von 90 % für H_2O_2 erreicht wird, verglichen mit nur 60 % in Abwesenheit eines Halogenids.

Der Einfluss der Temperatur erwies sich ebenfalls als wichtig. Bei niedrigen Temperaturen sinkt zwar der H_2 -Umsatz, dafür ist aber die Selektivität höher und bleibt über eine Reaktionszeit von 5 h aufrechterhalten. In wässrigem angesäuertem Ethanol mit 4×10^{-4} M Cl^- -Ionen und $\text{O}_2/\text{H}_2 = 15$ wurde eine Selektivität von 60 % für H_2O_2 erreicht. Der Zusatz von Br^- -Ionen verminderte den Wasserstoffumsatz, steigerte aber die Selektivität auf 80 %, was darauf hindeutet, dass Br^- -Ionen die Verbrennungs- und/oder Hydrieraktivität

des Katalysator verringern. Die Reaktion war erster Ordnung bezüglich H₂ und nullter Ordnung bezüglich O₂, und sie war unter den verwendeten Batch-Bedingungen nicht stofftransportlimitiert. Lunsford und Liu wiesen außerdem nach, dass die Rolle der Chlorid-Ionen darin besteht, die O-O-Spaltung zu verhindern.^[32] Diese Eigenschaft verhindert zwei nachteilige Prozesse: die Verbrennung des eingesetzten H₂ und O₂ und die Zersetzung des gebildeten H₂O₂. Die Art des Lösungsmittelsystems ist ebenfalls wichtig. Ohne Zusatz eines Alkohols (z.B. Ethanol) läuft die Synthese nicht ab, selbst nicht in angesäuertem Wasser.^[38] Dieses Verhalten wurde auch von Thompson et al. beobachtet^[39] und auf Stofftransporteffekte zurückgeführt, da sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff in Wasser schlechter löslich sind als in Wasser/Alkohol-Mischungen. Es wird vermutet, dass in H₂SO₄/Ethanol-Mischungen Acetat-Ionen auf der Pd(110)-Oberfläche durch Reaktion von Ethanol mit O₂ gebildet werden, die die für die Verbrennungsreaktion benötigten Katalysatorzentren blockieren.^[38]

Choudhary et al. untersuchten ebenfalls trägerfixierte Pd-Katalysatoren für die Direktsynthese von H₂O₂.^[40–48] Erste Studien mit einer Reihe von Trägermaterialien ergaben, dass reduzierte Pd-Katalysatoren inaktiv in der Synthese von H₂O₂ sind, da die Verbrennungsreaktion unter diesen Bedingungen vorherrscht (H₂-Umsatz > 50 %). Die Behandlung dieser Katalysatoren mit einem Oxidationsmittel ergab sehr viel höhere H₂O₂-Ausbeuten aufgrund der nun höheren Selektivität für H₂O₂.^[40] Die Zersetzung von H₂O₂ wurde über den reduzierten und oxidierten Pd-Katalysatoren untersucht, und es wurde gefunden, dass diejenigen Katalysatoren mit der höchsten Aktivität in der Direktreaktion die niedrigste Zersetzungsaktivität zeigen. Die höhere Aktivität des oxidierten Pd-Katalysators wurde der Gegenwart von PdO auf der Oberfläche zugeschrieben.^[47,48] Später wurde beobachtet, dass durch Bromierung des reduzierten Katalysators^[45] – durch Imprägnieren des kalzinieren Pd mit dem entsprechenden Ammoniumbromid – eine höhere Selektivität erreicht werden kann. Wie auch in anderen Untersuchungen mit Pd festgestellt wurde, waren ein wässriges saures Reaktionsmedium sowie die Gegenwart von Halogeniden nötig, um hohe katalytische Aktivitäten zu erzielen. Bei Pd-Katalysatoren auf Al₂O₃- und Kohlenstoffträgern bestand die Rolle der Promotoren (Säure und Halogenid) darin, die Hydrierung des H₂O₂ zu verhindern, sodass ein Anstieg der H₂O₂-Ausbeute resultiert. Eine neuere Studie, in der die Kinetik der H₂O₂-Zersetzung und -Hydrierung über Pd/Al₂O₃ analysiert wurde, kam zu dem Schluss, dass Cl[–]- und Br[–]-Ionen mit dem Pd wechselwirken und im Gegenzug die schnelle Zersetzung des H₂O₂ unterbinden. Der Befund ist in Einklang mit den detaillierten Untersuchungen von Lunsford und Mitarbeitern.^[34,36] Br[–]-Ionen bewirkten die schnellste Reduktion, und ihre Affinität für Pd ist nicht allzu hoch (I[–] vergiftete den Katalysator). Die Gegenwart von H⁺-Ionen im Reaktionsmedium erleichtert die Adsorption des Halogenids am Träger, indem der pH-Wert unter den isoelektrischen Punkt des Trägers gesenkt wird (mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde der Einbau von Br[–]-Ionen im gebrauchten Katalysator nachgewiesen). Choudhary et al. folgerten, dass die homolytische Spaltung von H₂O₂ (H₂O₂ +

2Pd⁰ → 2Pd⁰·OH) an Pd⁰ durch Halogenide gehemmt wird. Die Autoren wiesen nach, dass PdO enthaltende Katalysatoren aktiver sind als die reduzierten Katalysatoren und in der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid die höheren H₂-Umsätze erzielen.^[47,48] Allerdings waren diese Katalysatoren weniger selektiv, was darauf hindeutet, dass die Gegenwart von reduziertem Pd im Katalysator für die Aktivität in der Direktsynthese abträglich ist. Die oxidierten Katalysatoren waren auch weniger aktiv in der Zersetzung von Wasserstoffperoxid als die reduzierten Katalysatoren. Daher könnte die Bildung von metallischem Pd während der Katalysator-Tests eine Desaktivierung des Katalysators verursachen. Anzumerken ist aber, dass die Identifizierung von PdO als die aktive Spezies in direktem Widerspruch zu den Arbeiten von Burch und Ellis steht, die argumentierten, dass metallisches Pd für die hohe Selektivität und den hohen Umsatz verantwortlich ist.^[49]

Direktsynthese mit Gold- und Gold-Palladium-Katalysatoren

Hutchings und Mitarbeiter konnten als erste nachweisen, dass Gold-Katalysatoren (in diesem Fall Au/Al₂O₃) in der Direktsynthese von H₂O₂ aktiv sind. Die entscheidende Entdeckung war aber, dass Au-Pd-Legierungen auf Al₂O₃ eine merkliche Verbesserung der Direktsynthese von H₂O₂ ergeben, indem die H₂O₂-Bildung deutlich schneller erfolgt als mit den reinen Pd- oder Au-Katalysatoren.^[23,24] Allerdings zeigten auch die Au-Pd-Legierungen – ähnlich wie die reinen Pd-Katalysatoren – niedrige Selektivitäten für H₂ (in den ersten Studien wurden nur 14 % beobachtet). Choudhary et al. untersuchten ebenfalls den Einfluss von Edelmetallzusätzen auf das Verhalten von Pd-Katalysatoren. Mit Au als Additiv wurden höhere H₂O₂-Ausbeuten als mit dem reinen Pd-Katalysator beobachtet. Der gleiche Effekt wurde auch mit Pt erzielt, wenn auch weniger stark ausgeprägt.^[40] Im Anschluss daran konnten Haruta und Mitarbeiter zeigen,^[50] dass auch Au/SiO₂-Katalysatoren die H₂O₂-Bildung bei Temperaturen von 10 °C katalysieren. Die Autoren folgerten, dass die Aktivität des Katalysators mit der Größe der Metallpartikel zusammenhängt, wobei größere Au-Nanokristalle, die sich durch Kalzinierung bildeten, weniger aktiv waren.

Ishihara und Mitarbeiter^[51] wiesen ebenfalls nach, dass Gold die Direktsynthese von H₂O₂ katalysiert, wobei die Aktivität vom verwendeten Träger abhing. Erneut wurde gefunden, dass der Zusatz von Pd die H₂O₂-Bildung beschleunigte, und die höchste Selektivität, die mit einem Au-Pd/SiO₂-Katalysator erreicht wurde, war 30 %.

Die Beobachtung, dass dimetallische Au-Pd-Katalysatoren aktiver sind als monometallische Pd- oder Au-Katalysatoren, geht ursprünglich auf Hutchings et al. zurück^[23,52–61] und zog intensive Studien über die Ursache dieses Effekts nach sich.^[53–55,57–60,62] Au-Pd-Katalysatoren auf verschiedenen Oxiden (Al₂O₃,^[58] Fe₂O₃,^[60] SiO₂^[54] und TiO₂^[59]) erwiesen sich als jeweils aktiver in der Direktsynthese als die reinen Pd-Katalysatoren (bei 2 °C). Für gewöhnlich führt der Au-Zusatz zu einem selektiveren Katalysator mit niedrigerem H₂-Umsatz und daher deutlich erhöhter Geschwindigkeit der H₂O₂-Synthese (Tabelle 1).

Tabelle 1: Aktivität trägerfixierter Pd-, Au- und Au-Pd-Katalysatoren in der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid.^[a]

Katalysator	Geschw. ^[b]	Umsatz an H ₂ [%]	Selektivität für H ₂ O ₂ [%]
Au(5 %)/TiO ₂	7.1	n.b.	n.b.
Pd(5 %)/TiO ₂	31	29	21
Au(2.5 %)/Pd(2.5 %)/TiO ₂	64	21	70
Au(2.5 %)/Pd(2.5 %)/C	110	41	80
Au(2.5 %)/Pd(2.5 %)/SiO ₂	108	41	80

[a] Die Reaktion wurde unter Standardbedingungen ausgeführt: 5 % H₂/CO₂ und 25 % O₂/CO₂ mit H₂/O₂ = 1:2 bei 3.7 MPa; 5.6 g MeOH, 2.9 g H₂O, 0.01 g Katalysator, 1200 rpm; n.b. = nicht bestimmbar, da zu gering. [b] Reaktionsgeschwindigkeit in mol(H₂O₂) kg_{Kat.}⁻¹ h⁻¹.

Eine wichtige Beobachtung war, dass die Vorbehandlung des Katalysators entscheidend für die Katalysatorstabilität ist (Tabelle 2). Bei den auf Oxidträgern verankerten Katalysa-

Tabelle 2: Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Eigenschaften eines Au(2.5 %)/Pd(2.5 %)/TiO₂-Katalysators.

Vorbehandlung	Metallgehalt		Lauf	TOF [h ⁻¹]
	Au (Gew.-%)	Pd (Gew.-%)		
Trocknung bei 25 °C	2.5	2.5	1	564
Trocknung bei 25 °C	0.5	0.25	2	2298
Trocknung bei 25 °C	0.2	0.125	3	2966
Trocknung bei 200 °C	2.5	2.5	1	330
Trocknung bei 200 °C	2.22	2.5	2	216
Trocknung bei 200 °C	2.18	2.5	3	158
Trocknung bei 400 °C	2.5	2.5	1	176
Trocknung bei 400 °C	2.5	2.5	2	176
Trocknung bei 400 °C	2.5	2.5	3	176

[a] Die Reaktion wurde unter Standardbedingungen ausgeführt: 5 % H₂/CO₂ und 25 % O₂/CO₂ mit H₂/O₂ = 1:2 bei 3.7 MPa; 5.6 g MeOH, 2.9 g H₂O, 0.01 g Katalysator, 1200 rpm; TOF: Wechselzahl, basierend auf dem Metallgehalt des Katalysators.

toren (Pd und Au-Pd) war in allen Fällen das unkalzinerte Material sehr viel aktiver in der H₂O₂-Synthese, und mit dem Pd(5 %)/TiO₂-Katalysator wurden sehr hohe H₂-Umsätze erzielt (86 %). Der Umsatz am Au-Pd/TiO₂-Katalysator ist niedriger, jedoch erreicht die Selektivität für H₂O₂ nahezu 90 %. Allerdings sind diese Katalysatoren inhärent instabil und verlieren bei einem zweiten Lauf ungefähr 90 % des Gesamtmetallgehalts, entsprechend sinkt auch die Aktivität. Es zeigte sich aber, dass bei 400 °C in Luft kalzinierter Katalysatoren über mehrere Läufe stabil sind (Tabelle 2). Interessant war der Befund, dass ein unkalzinierter Au-Pd/TiO₂-Katalysator, der dreimal verwendet wurde und > 95 % Au + Pd verloren hatte (Tabelle 2), nach wie vor hoch aktiv war, was auf das Vorliegen bestimmter hochaktiver Spezies auf der Katalysatoroberfläche hindeutet.

Die Direktsynthese wurde bei niedriger Temperatur (2 °C) und mit verdünntem H₂ (deutlich unter der Entflammbarkeitsgrenze) in einem stabilisatorfreien Wasser/Methanol-Lösungsmittelsystem ausgeführt. Auch reines Methanol oder Wasser konnten als Lösungsmittel verwendet werden, aus Gründen der relativen Löslichkeiten von H₂ und O₂ unter den Reaktionsbedingungen ist die Synthese dann allerdings langsamer. Die Wahl des Verdünnungsgases für H₂

– in diesem Fall CO₂ – hatte sich in früheren Studien als entscheidend erwiesen. Dem Reaktionsmedium waren keine Promotoren zugesetzt, es wurde aber nachgewiesen, dass in situ Kohlensäure entsteht, die dann als Stabilisator wirkt. Im Fall des kalzinerten Au(2.5 %)/Pd(2.5 %)/Kohlenstoff-Katalysators führte die Verwendung von He und Ar anstelle von CO₂ zu einem deutlichen Aktivitätsrückgang von 110 auf 10 mol h⁻¹ kg_{Kat.}⁻¹.^[54] Die Wahl von CO₂ als Verdünnungsgas erwies sich damit als Glücksgriff, da ursprünglich nur Sicherheitsgründe eine Rolle gespielt hatten (in CO₂ ist die Entflammbarkeitszone von H₂ in O₂ am schmalsten). Weitere Experimente ergaben, dass der Zusatz von Stabilisatoren, z. B. Br⁻-Ionen und H₃PO₄, den Au-Pd-Katalysator schädigte, was im völligen Gegensatz zum monometallischen Pd-Katalysator steht. Dies unterstreicht abermals die Unterschiede im Reaktionsverhalten zwischen Au-Pd- und Pd-Katalysatoren.

Im Fall der oxidfixierten Au-Pd-Katalysatoren stellten sich die metallischen Partikel als Legierungen mit einer Kern-Schale-Morphologie bestehend aus einem goldreichen Kern und einer palladiumreichen Schale heraus. Die Kern-Schale-Morphologie entsteht während der Kalzinierung der zuvor homogenen Au-Pd-Legierung (Abbildung 3). Interessanter-

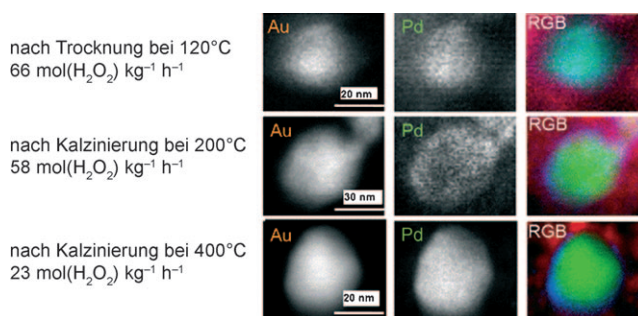


Abbildung 3. HAADF-Bild (high angle annular dark field), das die Entstehung der Kern-Schale-Struktur des Au(2.5 %)/Pd(2.5 %)/Al₂O₃-Katalysators verdeutlicht. Die Au- und Pd-Einzelkarten sind im RGB-Bild kombiniert: Au grün, Pd blau, Al₂O₃ rot. Obere Reihe: nach Trocknung bei 120 °C (Reaktionsgeschwindigkeit = 66 mol(H₂O₂) kg⁻¹ h⁻¹); mittlere Reihe: nach Kalzinierung bei 200 °C (58 mol(H₂O₂) kg⁻¹ h⁻¹); untere Reihe: nach Kalzinierung bei 400 °C (23 mol(H₂O₂) kg⁻¹ h⁻¹).^[63]

weise sind die homogenen Legierungen, wie sie in der unkalzinierten Probe vorliegen, am aktivsten – sie sind andererseits aber auch instabil, wie oben diskutiert. Somit hängt die Stabilisierung der oxidfixierten Au-Pd-Katalysatoren durch die Kalzinierung bei 400 °C mit der Bildung einer Kern-Schale-Struktur zusammen.

Dagegen blieben nach Kalzinierung der auf Kohlenstoff verankerten Au-Pd-Katalysatoren homogene Legierungen erhalten, wie durch Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) gezeigt wurde (Figure 4). Das Au/Pd-Verhältnis hängt zudem von der Partikelgröße ab, wobei größere Partikel höhere Au-Konzentrationen aufweisen. Die Aktivität des kalzinierten Au(2.5 %)/Pd(2.5 %)/Kohlenstoff-Katalysators erwies sich als höher und beständiger als die sämtlicher metalloxidfixierter Au-Pd-Katalysatoren. Der Ursprung der erhöhten Aktivität des kohlenstofffixierten Katalysators liegt in der höheren H₂-Selektivität (ca. 80 %) für die H₂O₂-Bil-

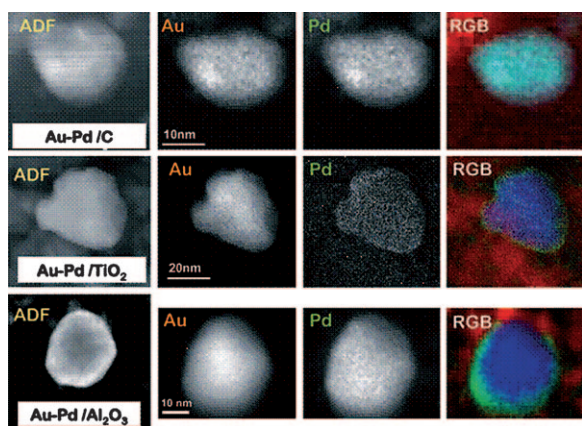


Abbildung 4. HAADF-Bilder (Spalte 1), Au-Karten (Spalte 2), Pd-Karten (Spalte 3) und RGB-Überlagerung (Spalte 4; Au blau, Pd grün) für kalziniertes Au-Pd/C (Reihe 1), kalziniertes Au-Pd/TiO₂ (Reihe 2) und kalziniertes Au-Pd/Al₂O₃ (Reihe 3).^[55]

dung, die wiederum der Oberflächenzusammensetzung und Größenverteilung der Nanopartikel zugeschrieben wurde. Jüngste Studien zeigen, dass in Solen immobilisierte Au-Pd-Nanopartikel eine höhere Aktivität aufweisen als die durch Nassimprägnierung erzeugten Katalysatoren,^[52] und man nimmt derzeit an, dass die aktivsten und selektivsten Katalysatoren aus kleinen^[64] (ca. 2 nm großen) Au-Pd-Nanopartikeln in Form homogener Legierungen bestehen sollten. Die Erhöhung der Aktivität und Selektivität, die resultiert, wenn Pd mit Au versetzt wird, hat ihre Ursache sehr wahrscheinlich in elektronischen Veränderungen der Metalle. Zukünftige Studien gelten dem genauen Verständnis dieses Effekts, worauf ein gezielter Entwurf verbesserter Katalysatoren gelingen könnte.

3. Schlussfolgerungen und Ausblick

Wie dieser Kurzaufsatz klar aufgezeigt hat, sind beim gezielten Entwurf von Katalysatoren für die Direktsynthese von H₂O₂ beträchtliche Fortschritte erzielt worden. Als das entscheidende Problem wurde die nichtselektive Umsetzung von H₂ zu Wasser identifiziert. In Anbetracht der Kosten von H₂ scheint klar, dass die Selektivität der H₂-Umsetzung zu H₂O₂ besser werden muss (> 95 %) als mit dem derzeit genutzten Anthrachinonprozess. Die Aussichten sind vielversprechend, denn die Pd- und Au-Pd-Katalysatoren erreichen bereits hohe Selektivitäten von über 80 %. Während Pd-Katalysatoren sowohl effektiv als auch gut verstanden sind, bieten die Au-Pd-Katalysatoren einen entscheidenden Vorteil gegenüber monometallischen Pd-Katalysatoren: Sie sind ohne Halogenid- oder Säurezusätze effektiv und können daher H₂O₂-Chargen liefern, die kaum Reinigungsprozeduren erfordern. Hinzu kommt, dass H₂O₂ in vielen Anwendungen genutzt wird, in denen die Gegenwart von Halogeniden schädlich ist (z. B. in der Epoxidierung von Propen). Die Gefahren beim Umgang mit H₂/O₂-Mischungen lassen sich durch den Einsatz verdünnter Reaktanten leicht vermeiden, und viele Studien haben belegt, dass die Geschwindigkeit der

H₂O₂-Synthese dennoch beträchtlich sein kann, insbesondere in Strömungsreaktoren.^[36] Der indirekte Anthrachinon-Prozess ist gegenwärtig nur mit Großanlagen wirtschaftlich, was den Transport großer Tonnagen des gefährlichen hochkonzentrierten H₂O₂ zum Einsatzort erfordert. Dies sowie die steigenden Treibstoffkosten machen den indirekten Prozess immer unattraktiver. Die direkte Methode bietet die Möglichkeit, H₂O₂ in kleineren Anlagen direkt am Einsatzort und mit der für die meisten Anwendungen benötigten Konzentration (meist 3–8 %) zu produzieren. Das benötigte H₂ könnte durch Elektrolyse von Wasser erzeugt werden und bräuchte dann ebenfalls nicht mehr transportiert zu werden. Allerdings wäre es für größere H₂O₂-Anlagen sinnvoll, eine H₂-Anlage direkt daneben zu platzieren, da hierdurch eine Quelle für CO₂ zur Verfügung stünde, das sich als das am besten geeignete Verdünnungsgas erwiesen hat. Das übergeordnete Ziel der Forschungen zur direkten H₂O₂-Synthese ist der Entwurf eines Prozesses mit sehr viel niedrigeren Investitionskosten als beim Anthrachinon-Prozess. Sobald das entscheidende Problem der H₂-Selektivität vollständig gelöst ist, sollte der Einführung eines dann bevorzugten direkten Prozesses nichts im Wege stehen.

Eingegangen am 13. Juni 2008

Online veröffentlicht am 16. September 2008

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 212–229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 206–222.
- [2] P. B. Walsh, *Tappi J.* **1991**, *74*, 81–83.
- [3] K. Sato, R. Noyori, *Kagaku to Kogyo* **1999**, *52*, 1166–1169.
- [4] S. E. Turnwald, M. A. Lorier, L. J. Wright, M. R. Mucalo, *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 1305–1307.
- [5] M. C. Esmelindro, E. G. Oestreich, H. Márquez-Alvarez, C. Dariva, S. M. S. Egues, C. Fernandes, A. J. Bortoluzzi, V. Drago, O. A. C. Antunes, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 2054–2061.
- [6] I. I. Vasilenko, A. N. Fedosova, E. Siniak Iu, *Kosm. Biol. Aviakosm. Med.* **1991**, *25*, 52–55.
- [7] D. Enders, L. Wortmann, R. Peters, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 157–169.
- [8] A. R. Vaino, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4210–4212.
- [9] P. Wadhwani, M. Mukherjee, D. Bandyopadhyay, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12430–12431.
- [10] S. Lee, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13978–13979.
- [11] G. Pfeleiderer, H. J. Riedl, W. Deuschel (BASF), DE 801840, **1951**.
- [12] G. Pfeleiderer, H. J. Riedl (Alien Property Custodian), US 2369912, **1945**.
- [13] H.-J. Riedl, G. Pfeleiderer (I.G. Farbenindustrie AG), DE 671318, **1939**.
- [14] H.-J. Riedl, G. Pfeleiderer (I.G. Farbenindustrie AG), US 2158525, **1939**.
- [15] W. Manchot, *Liebigs. Ann. Chim* **1901**, *314*, 377.
- [16] C. W. Jones in *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives* (Hrsg.: J. Clark), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**.
- [17] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7116–7139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962–6984.
- [18] <http://news.bbc.co.uk/1/hi/england/london/4197500.stm>.
- [19] C. E. Baukal, *Oxygen-Enhanced Combustion*, CRC, **1998**.
- [20] *Focus on Catalysts* **2004**, *2004*(6), 6.
- [21] H. Henkel, W. Weber, US 1108752, **1914**.

- [22] B. Zhou, L.-K. Lee (Hydrocarbon Technologies, Inc., USA), US 6168775, **2001**.
- [23] P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1917–1923.
- [24] P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058–2059.
- [25] S. Abate, S. Melada, G. Centi, S. Perathoner, F. Pinna, G. Strukul, *Catal. Today* **2006**, 117, 193–198.
- [26] V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad, S. D. Sansare, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1826–1829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1776–1779.
- [27] T. A. Pospelova, N. I. Kobozev, *Russ. J. Phys. Chem.* **1961**, 35, 1192–1197.
- [28] T. A. Pospelova, N. I. Kobozev, *Russ. J. Phys. Chem.* **1961**, 35, 535–542.
- [29] T. A. Pospelova, N. I. Kobozev, E. N. Eremin, *Russ. J. Phys. Chem.* **1961**, 35, 298–305.
- [30] F. Fu, K. T. Chuang, R. Fiedorow, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 33–41.
- [31] Q. Liu, J. H. Lunsford, *Appl. Catal. A* **2006**, 314, 94–100.
- [32] Q. Liu, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2006**, 239, 237–243.
- [33] J. H. Lunsford, *Appl. Catal. A* **2008**, 339, 130–136.
- [34] J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, 216, 455–460.
- [35] D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2002**, 206, 173–176.
- [36] S. Chinta, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2004**, 225, 249–255.
- [37] D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, 214, 113–120.
- [38] Y.-F. Han, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2005**, 230, 313–316.
- [39] V. V. Krishnan, A. G. Dokoutchaev, M. E. Thompson, *J. Catal.* **2000**, 196, 366–375.
- [40] V. R. Choudhary, C. Samanta, T. V. Choudhary, *Appl. Catal. A* **2006**, 308, 128–133.
- [41] V. R. Choudhary, C. Samanta, P. Jana (Council of Scientific & Industrial Research, India), US 167573, **2005**.
- [42] V. R. Choudhary, C. Samanta, *J. Catal.* **2006**, 238, 28–38.
- [43] V. R. Choudhary, C. Samanta, P. Jana, *Chem. Commun.* **2005**, 5399–5401.
- [44] V. R. Choudhary, C. Samanta, *Catal. Lett.* **2005**, 99, 79–81.
- [45] V. R. Choudhary, C. Samanta, A. G. Gaikwad, *Chem. Commun.* **2004**, 2054–2055.
- [46] V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, 80, 21–32.
- [47] V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. G. Gaikwad, *Catal. Lett.* **2002**, 84, 81–87.
- [48] V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad, S. D. Sansare, *Catal. Lett.* **2002**, 83, 235–239.
- [49] R. Burch, P. R. Ellis, *Appl. Catal. B* **2003**, 42, 203.
- [50] M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 822–823.
- [51] T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 215–221.
- [52] J. A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, P. Miedziak, E. Ntainjua, J. K. Edwards, D. Morgan, A. F. Carley, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1921–1930.
- [53] A. A. Herzing, A. F. Carley, J. K. Edwards, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1492–1501.
- [54] J. K. Edwards, A. Thomas, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Green Chem.* **2008**, 10, 388–394.
- [55] J. K. Edwards, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Faraday Discuss.* **2008**, 138, 225–239; Wiedergabe der Abbildung 4 mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.
- [56] G. Li, J. Edwards, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, 122, 361–364.
- [57] J. K. Edwards, A. Thomas, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, 122, 397–402.
- [58] B. E. Solsona, J. K. Edwards, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2689–2695.
- [59] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2005**, 236, 69–79.
- [60] J. K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4595–4600.
- [61] P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058–2059.
- [62] G. Li, J. Edwards, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2006**, 114, 369–371.
- [63] A. A. Herzing, M. Watanabe, J. K. Edwards, M. Conte, Z.-R. Tang, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Faraday Discuss.* **2008**, 138, 337–351; Wiedergabe der Abbildung 3 mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.
- [64] G. J. Hutchings, *Faraday Discuss.* **2008**, 138, 421.