



Doctoral Thesis

## Untersuchungen über den Einfluss von Chlor in der CO-Hydrierung über Rh/SiO<sub>2</sub>- und Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren

**Author(s):**

Gloor, Arnold Paul

**Publication Date:**

1993

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000914935> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 10110

Untersuchungen über den Einfluss von Chlor  
in der CO-Hydrierung über  
Rh/SiO<sub>2</sub>- und Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren

**Abhandlung**

zur Erlangung des Titels

**Doktor der technischen Wissenschaften**

der

**Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich**

vorgelegt von

**Arnold Paul Gloor**

dipl. Chem.-Ing. ETH

geboren am 10. Juli 1963

von Schöffland AG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Prins, Referent

Prof. Dr. A. Bäiker, Korreferent

1993

# Zusammenfassung

Während Chlor auf Ru/SiO<sub>2</sub> in der Hydrierung von CO als Katalysatorgift beschrieben wurde, erhöhte sich mit Chlor auf Rh/SiO<sub>2</sub> im Vergleich zu chlorfreiem Rh/SiO<sub>2</sub> die Aktivität. Mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie konnte auf der Oberfläche eines kalzinierten und anschließend reduzierten Rh/SiO<sub>2</sub>-Katalysators, welcher aus RhCl<sub>3</sub> hergestellt wurde, verbliebenes Chlor identifiziert werden. Die gemessenen Rh-Cl Distanzen zeigen, dass die Rh-Atome an der Oberfläche der Metallteilchen in Anwesenheit von adsorbiertem Chlor nach aussen relaxieren. Nach dem Kalzinieren ohne anschließende Reduktion bildeten sich Rhodiumoxochloridteilchen, deren Rh-O und Rh-Cl Distanzen, denjenigen in kristallinem Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und RhCl<sub>3</sub> entsprachen. Die mittlere Koordinationszahl um das Rhodiumzentralatom von 6 widersprach älteren Befunden auf ähnlichen Systemen in der Literatur.

Die Rückstreumplituden der Rh-Atome verschiedener Schalen in einem Rhodiumkristall unterscheiden sich qualitativ. Von Interesse war daher der Vergleich der Rückstreumplituden und Phasenfunktionen von Rh<sup>0</sup> und Rh<sup>3+</sup>. Während die Rückstreumplitude mit  $k$  von Rh<sup>0</sup> nur ein Maximum aufwies, bildete sich bei der Rückstreumplitude von Rh<sup>2+</sup> bei höheren  $k$ -Werten ein zweites Maximum aus. Dieser Effekt ist mit den verfügbaren theoretischen Modellen noch nicht erklärbar. Eine weitere Schwierigkeit bietet der zur Analyse von EXAFS-Spektren zur Verfügung stehende, begrenzte Fouriertransformationsraum, welcher bei Schwebungen zur Auslöschung oder zur Verstärkung der  $\chi(k)$ -Funktion und der Fouriertransformierten führen kann. Von der Lage der Schwebungen im  $k$ -Raum wurde versucht, auf die Anzahl und Distanz von beteiligten Beiträgen zu schliessen, um damit die Hindernisse von begrenzten FT-Bereichen zu umgehen.

Silika als Träger wurde mit der Hydrolyse von Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> hergestellt, um Einflüsse von Verunreinigungen auf die Hydrierung von CO zu vermeiden. Mit diesem Träger wurden auf der Basis der entsprechenden Nitrat- und Chloridsalze von Pd und Rh Katalysatoren hergestellt. Nach der Reduktion in H<sub>2</sub> bei 450°C war die katalytische Aktivität bei 40 bar, 280°C und einem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von 3 bei den aus RhCl<sub>3</sub>

hergestellten Katalysatoren viel höher als bei denen, welche aus  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  hergestellt wurden. Der chlorhaltige Katalysator auf reinem Silika bildet zu ca. 97% nur Methan, während der chlorfreie Katalysator auch oxo-Produkte bildete. Um die Einflüsse von Verunreinigungen genauer zu studieren, wurde das Silika vor dem Imprägnieren mit der Rh-Salzlösung jeweils mit 1000 ppm von einem der Elemente dotiert, welche am häufigsten zu den Verunreinigungen in Silika beitragen. Die Katalysatoren zeigten sehr starke Änderungen in den Aktivitätsverläufen gegenüber den reinen Katalysatoren.

Der Einfluss von Chlor auf die Pd-Katalysatoren war nicht in dem Masse ausgeprägt wie bei den Rh-Katalysatoren. Die Aktivität von Pd-Katalysatoren, welche mit divalenten Erdalkalimetallen dotiert waren sank in Abwesenheit von Chlor mit der Zeit, während die Aktivität in Anwesenheit von Chlor bis zum Erreichen eines stationären Zustandes über lange Reaktionszeiten ständig anstieg.

Chlor konnte mit Wasserdampf oder mit Kalzinierungs-Reduktionszyklen vom chlorhaltigen Katalysator entfernt werden. Die Entfernung von Cl mit Wasserdampf führte einige Stunden nach Wiederbeginn der Reaktion zu einem abrupten Aktivitätsabfall. Die Wechsel der Aktivitäts- und Selektivitätsmuster der mit Wasserdampf behandelten Katalysatoren von chlorhaltigen zum chlorfreien Muster äusserte sich in einem abrupten Aktivitätsabfall. Danach entsprach das Aktivitäts- und Selektivitätsmuster demjenigen des chlorfreien Katalysators. Umgekehrt konnte dem ursprünglich chlorfreien Katalysator Chlor in Form von HCl zugegeben werden, um die Aktivitäts- und Selektivitätsmuster des aus  $\text{RhCl}_3$  hergestellten Katalysators zu erreichen, allerdings nur nach einem Kalzinierungsschritt.

# Summary

While Chlorine has been described as a poison on Ru/SiO<sub>2</sub> in the hydrogenation of CO an increased activity on chlorine containing Rh/SiO<sub>2</sub> and Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was observed. It was shown by EXAFS spectroscopy that after calcination of a Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared from RhCl<sub>3</sub> and subsequent reduction some chlorine still remained on the surface of the Rh particles. The high electronegativity of chlorine at the metal surface induced a relaxation outwards of the surface atoms. The Rh-O and Rh-Cl distances of the only calcined sample corresponded to the distances of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RhCl<sub>3</sub> crystals. The coordination number of the Rh central atom was 6 in contrast to results of former investigations.

In that context a comparison between the backscattering amplitudes and the phasefunctions of Rh<sup>0</sup> and Rh<sup>3+</sup> was of interest. The backscattering amplitudes of the Rh atoms of different shells are qualitatively different. While the backscattering amplitude of Rh<sup>0</sup> as a function of k shows only one maximum, a second maximum was identified at higher k in the backscattering amplitude of Rh<sup>3+</sup>. No explanation could be given within the available theoretical models. The limited fourier transformation range offers further problems in the analysis of EXAFS spectra. It may lead to extinction or gain of the fouriertransformed due to beats in the  $\chi(k)$  as the example of the simulated spectra of the Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifications has showed. From the positions of the beats in k space it was tried to deconvolute the number and the distances of the contribution involved, so that the obstacles of limited fourier transformation ranges can be crossed.

Silica as a support for Rh and Pd catalysts has been prepared by hydrolysis of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> to ensure the absence of impurities that have an influence on the hydrogenation of CO. After reduction in pure H<sub>2</sub> at 450°C the catalysts made from RhCl<sub>3</sub> were more active at 40 bar, 280°C and a H<sub>2</sub>/CO ratio of 3 than the catalystst

made from  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ . On the chlorine containing catalyst made with pure silica methane was formed with 97 % selectivity, while the chlorine free catalyst formed also oxo-products. To understand better the influence of impurities the silica was enriched with 1000 ppm of one of the elements that can be found in small amounts in silica, prior to adding the rhodium. These catalysts showed a strong change in activity relative to the pure catalysts. The influence of chlorine was much weaker on  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  catalysts than on  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  catalysts.  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  prepared with a chlorine free precursor and doped with divalent alkaline-earth metals lost their activity continuously, whereas in the presence of chlorine the activity increased until a steady state was reached.

Chlorine could be removed from the chlorine containing  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  catalyst by wet-reduction or calcination-reduction-cycles. The removal of chlorine by vapour led to a sharp drop in activity within two hours after restarting the reaction. Conversely, by the addition of  $\text{HCl}$  to a chlorine-free catalyst and subsequent calcination the activity and selectivity pattern of the chlorine-containing catalysts could be reached.