

3.1.2 Anlage zur Synthese bei Drücken bis 80 bar Gesamtdruck

Um Synthesen bis maximal 80 bar Gesamtdruck durchführen zu können, wurde eine kontinuierlich arbeitende Laboranlage mit einem Festbetrohrreaktor erstellt. Auch diese Anlage ist so ausgelegt, daß mit möglichst geringem Synthesegaseinsatz und kleinem Reaktorvolumen schon bei kurzen Versuchszeiten exakt analysierbare Produktmengen aufgefangen werden können.

Die Anlage besteht im wesentlichen aus folgenden Baugruppen:

1. Hochdruckteil, Gasversorgung
2. Mitteldruckteil, Reaktionsteil
3. Niederdruckteil, Entspannungseinheit, Produktabtrennung
4. Normaldruckteil, Produktabtrennung
5. Meß- und Regeleinheit

Alle unter Druck stehenden oder brennbare Gase führenden Teile der Anlage sind aus Sicherheitsgründen in einer Stahlbetonbox montiert. Die Abb. 15 und 16 zeigen das detaillierte Fließschema der Versuchsanlage. Auf den Abb. 17-18 sind Gesamt- und Teilansichten der fertig montierten Anlage zu sehen.

3.1.2.1 Auslegung der Anlage

Die Anlage wurde für folgende Betriebsdaten ausgelegt:

Temperatur	: bis 300°C
Druck	: bis 80 bar bei obiger Temp.
Volumenstrom	: 10-40 Nl/h bei 40 bar
Medium	: CO/H ₂ im Gemisch mit H ₂ O und organischen Produkten

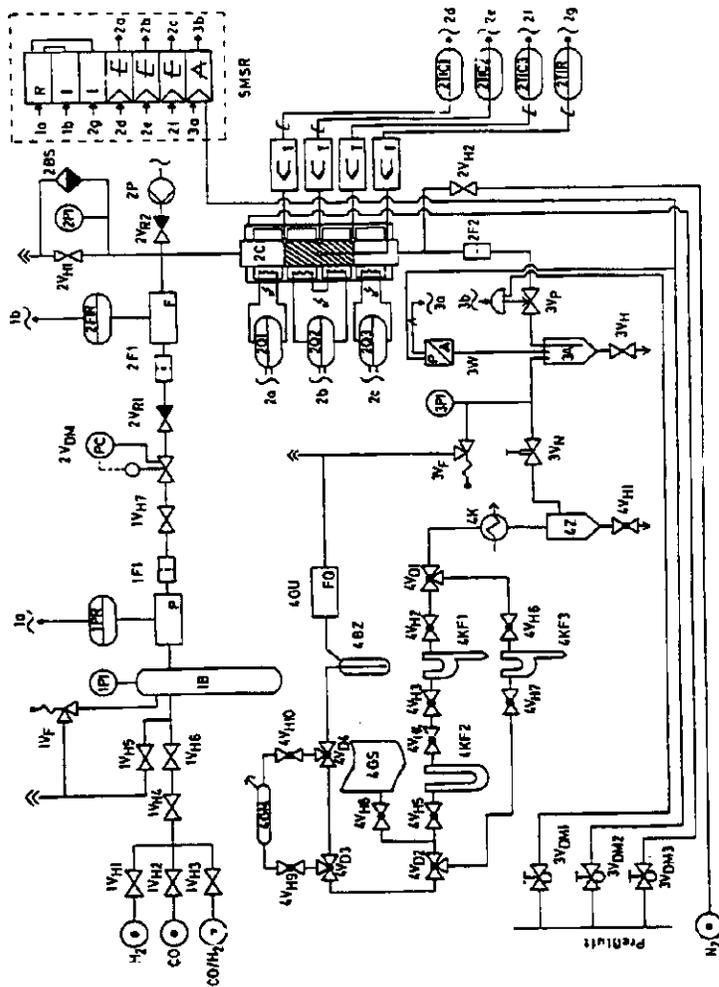


Abb. 15: Pfließdiagramm der Fischer-Tropsch-Anlage für Synthesen bis 80 bar Gesamtdruck

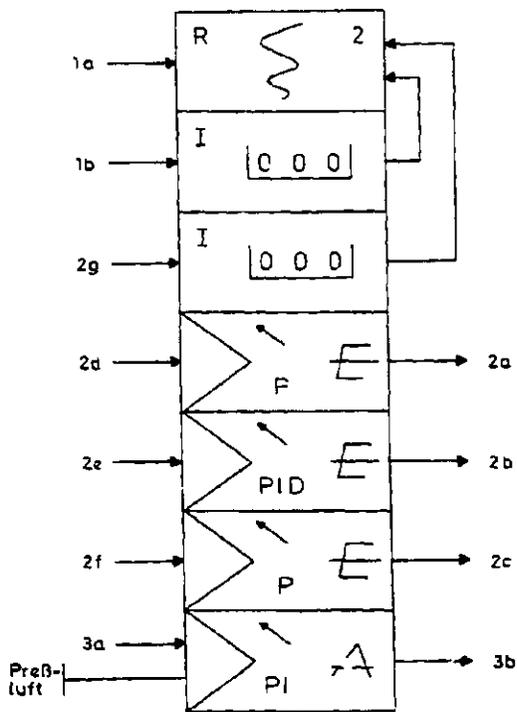


Abb. 16: Meß-, Registrier- und Regeleinheit (5 MSR)

Legende zu Abb. 15:

1 Hochdruckteil, Gasversorgung

1VH1-7	Absperrventil	
1VF	Überströmventil	440 bar
1B	Gasvorratsbehälter	2 l, 400 bar
1PI	Manometer	600 bar
1PR	Druckaufnehmer und Registrierung, Dehnungsmeßstreifen	400 bar
1F1	Sintermetallfilter	5 µ

2 Mitteldruckteil, Reaktionsteil

2VDM	Druckminderventil	10-105 bar
2VR1-2	Rückschlagventil	
2VH1-2	Absperrventil	
2F1	Sintermetallfilter	2 µ
2F2	Sintermetallfilter	5 µ
2FIR	thermischer Massendurchflußmesser, Anzeige und Registrierung	
2PI	Manometer	100 bar
2BS	Berstscheibe	100 bar
2P	Flüssigkeitspumpe	(Option)
2C	Rohrreaktor	
2Q1-3	elektrische Widerstandsmantelheizung	
2TIC1-3	Temperaturregelung, Anzeige	
2TIR	Temperaturanzeige und Registrierung	

3 Niederdruckteil, Entspannungseinheit, Produktabtrennung

3VP	pneumatisch gesteuertes Regelventil	
3W	pneumatischer Meßumformer (Wandler)	
3A	Niederdruckabscheider	
3VH	Absperrventil	

3PI	Manometer	2,5 bar
3VF	Überströmventil	1,5 bar
3VN	Nadelventil	
3VDM1	Druckminderventil	2,5 bar
3VDM2	Druckminderventil	1,4 bar
3VDM3	Druckminderventil	1,5 bar (Reaktorkühlung)

4 Normaldruckteil, Produktabtrennung

4VH1-10	Absperrhahn	
4VD1-4	Dreiwegabsperrhahn	
4Z	Zyklon	
4K	Kühler	-15°C
4KF1-3	Kühlfalle	
4GS	Gassack	
4GM	Gasmas	
4BZ	Blasenzähler	
4GU	Gasuhr	

5 Meß-, Registrier- und Regeleinheit (MSR)

Die Anlage ist so ausgelegt, daß sie in allen Bereichen mit 20 % über dem maximalen Solldruck unbeschadet arbeiten kann. Alle druckführenden Leitungen und Behälter sind durch Überströmventile bzw. Berstscheiben geschützt. Bei Ansprechen einer dieser Sicherheitsvorrichtungen kann über druckfeste Leitungen ins Freie abgeblasen werden.

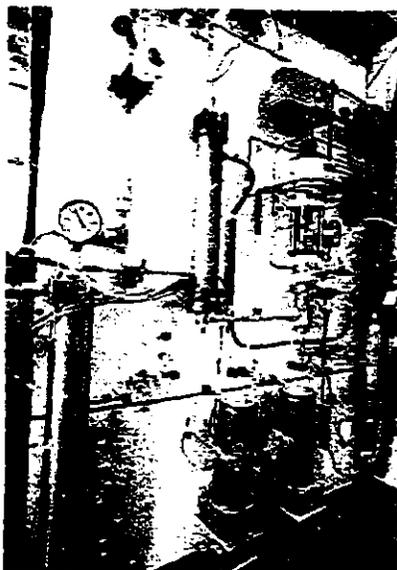


Abb. 17: Druckeranlage für die FT-Synthese
(Gasversorgung, Reaktionsteil und Produktabtrennung)

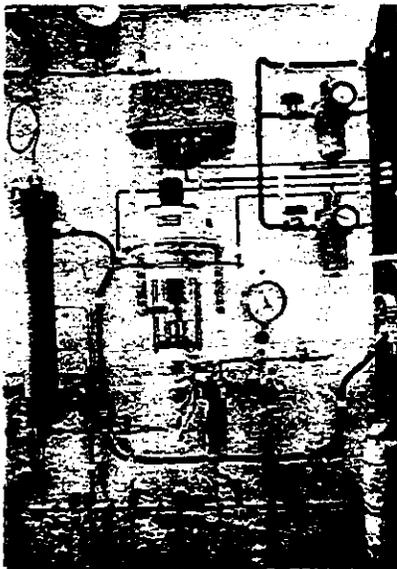


Abb. 18: Druckanlage zur FT-Synthese, Teilansicht
(Reaktor und Druckentspannung)

3.1.2.2 Armaturen und Druckbehälter

Die Druckarmaturen und -leitungen des Hochdruckteils (100-400 bar) sind aus Edelstahl entsprechend Werkstoff-Nr. 1.4571 oder vergleichbarer Qualität gefertigt. Die verwen-

deten Druckleitungen 1/4"x2.4mm werden durch Überwurfmutter, Gewindebuchse und Nippel miteinander verbunden. Die Verschraubungen und Armaturen sind dem Lieferprogramm der Firma C.T. Hamburg (Aminco) entnommen.

Der Mitteldruckteil (10-80 bar) der Anlage ist mit Druckarmaturen und -leitungen aus Reaktorbaustahl entsprechend Werkstoff-Nr. 1.4571 ausgerüstet. Die eingesetzten Druckleitungen 6x1,5 mm werden durch Klemmringschrauben verbunden. Alle Verschraubungen und Armaturen sind dem Lieferprogramm der Firma Hoke Inc., Cresskill, N.J., entnommen. Der stationäre Druckvorratsbehälter (1B) mit einem Volumen von 2000 cm³ und einem Betriebsdruck von 400 bar wurde von der Firma Ernst Haage, Mülheim/Ruhr aus CrNiMo-Stahl, Werkstoff-Nr. 1.4571/1.4580 hergestellt. Der Behälter ist mit einem Sicherheitsventil, eingestellter Abblasedruck 440 bar, ausgerüstet. Alle druckführenden Teile sind so ausgelegt, daß sie in allen Punkten den Anforderungen der Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter genügen¹⁸³⁾.

3.1.2.3 Der Reaktor

Das Reaktionsrohr besteht aus einem 480 mm langen V-Stahlrohr, Werkstoff-Nr. 1.4571. Es wird durch vier Mantelheizungen auf einer Länge von insgesamt 410 mm beheizt. Die Heizungen sind durch Klemmverschraubungen fest mit dem Reaktionsrohr verbunden. Das Rohr wird oben und unten mit aufgeschraubten Flanschen verschlossen, die durch je vier Schrauben gehalten werden. Das Rohr mit einem Außendurchmesser von 36,25 mm ist auf einen Innendurchmesser von 16,5 mm aufgebohrt.

Zwischen den jeweils 100 mm breiten Heizelementen sind einige Millimeter Abstand gelassen. An diesen Stellen ist das Rohr ca. 3 mm tief angebohrt, um Thermolemente für

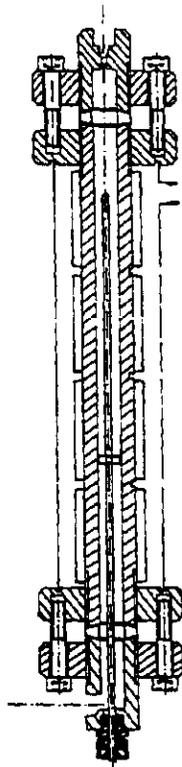


Abb. 19: Der Festbettrohrreaktor für die FT-Synthese
(Längsschnitt)

die Temperaturregelung aufzunehmen. Reaktionsrohr und Mantelheizungen sind von einem weiteren Rohr umschlossen, das durch Einsparungen im oberen und unteren Flansch gehalten wird. Es hat am oberen Ende einen Gewindeanschluß für Preßluftkühlung. Die Verbindungen von Kopf- und Bodenteil mit dem Reaktionsrohr werden durch Kugeldichtlinen abgedichtet, die auf kegeligen Dichtlinen aufliegen. In das Bodenteil ist ein geschlossenes Rohr von 6 mm Durchmesser eingeschraubt, das axial bis 50 mm an die obere Dichtlinie des Reaktors führt und einem Thermolement Platz bietet. Die Anschlüsse für Zu- und Abführung in Kopf- und Bodenteil sind ebenfalls eingeschraubt.

Das Katalysatorbett ist durch eine Begrenzungsplatte, die durch eine Madenschraube auf dem axialen Thermolementrohr befestigt ist, nach unten begrenzt. Die Reaktionszone ist 200 mm lang, was einem maximalen Katalysatorbettvolumen von 37 ml entspricht. Durch die Art der Befestigung der Begrenzungsplatte kann die Lage des Katalysatorbettes dem Schüttvolumen angepaßt werden.

Der Reaktor ist senkrecht montiert und wird von oben nach unten durchströmt. Abb. 20 zeigt das Temperaturprofil unter Reaktionsbedingungen und mit Inertfüllung.

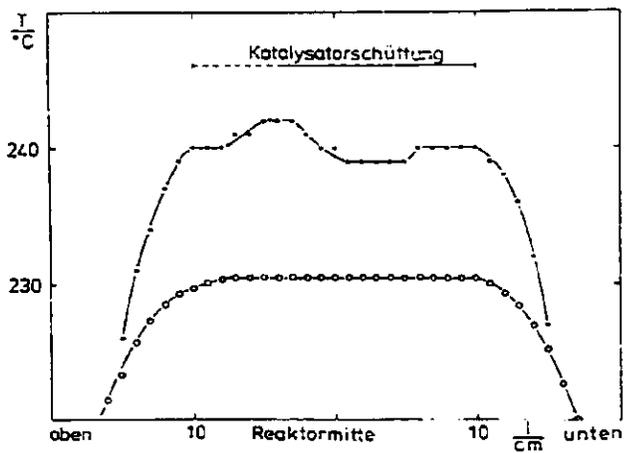


Abb. 20: Temperaturprofil des FT-Festbettreaktors
(—●—) 240°C, 80 bar, 500 h⁻¹, CoFe-Kontakt
(-○-) 230°C, 80 bar, 500 h⁻¹, Inertfüllung

3.1.2.4 Gasentspannungseinrichtung

Für die Gasentspannung auf Normaldruck wurde ein druckge-
regelttes System, bestehend aus pneumatischem Stellventil
(3VP), pneumatischem Meßumformer (3W) und einem handbe-
triebenen Nadelventil (3VN), gewählt. Der Meßumformer für
Druck hat die Aufgabe, die Regelgröße p_x als Einheitssig-
nal dem Regler zuzuführen. Er arbeitet nach dem Prinzip

der Momentumwandlung, Meßumformer und der in Kap. 3.1.2.6 näher beschriebene Regler stammen von der Firma Eckardt AG.

Das Druckminderventil ist ein pneumatisch gesteuertes Stellventil der Firma Kämmer Ventile GmbH mit einem k_v -Wert von 0,000063. Der k_v -Wert wurde so berechnet, daß bei 80 bar ein Durchfluß von 15 Nm³/h noch regelbar ist. Dies entspricht bei einem Katalysatorvolumen von 30 ml einer Raumgeschwindigkeit von 500 h⁻¹.

Abb. 21 gibt den Regelbereich des Stellventils wieder. Zwischen der unteren und oberen Gerade ist jeder Durchfluß einstellbar. Die Volumendurchflüsse wurden nach Gleichung (47) berechnet¹⁸⁴⁾:

$$Q_N = \frac{k_v \cdot P_1 \cdot 257}{\sqrt{\gamma_N \cdot T_1}} \quad (47)$$

- Q_N : Volumendurchfluß (Nm³/h)
 P_1 : Druck vor dem Ventil (bar)
 γ_N : Wichte des Meßstoffes bei Normzustand (0°C, 760 mm Hg)
 T_1 : Temperatur des Meßstoffes vor dem Ventil (K)

Der Sekundärdruck im Niederdruckbereich zwischen Stellventil und Nadelventil wurde als Regelgröße p_x auf 1 bar Überdruck eingestellt. Mit dem Nadelventil 3VN ist somit eine Änderung des Durchflusses im Reaktor bei konstantem Druck möglich. Das Stellventil fährt bei zu hohem Sekundärdruck und Signalausfall automatisch zu. Sollte der Druck im Niederdruckbereich aufgrund einer Störung des Stellventils trotzdem über 1,5 bar ansteigen, so ist eine Entspannung über das Überströmventil 3VF gewährleistet. Das Ventilgehäuse ist aus dem Werkstoff Hastelloy C, Ventilsitz und -kegel aus dem Werkstoff Stellite gefertigt.

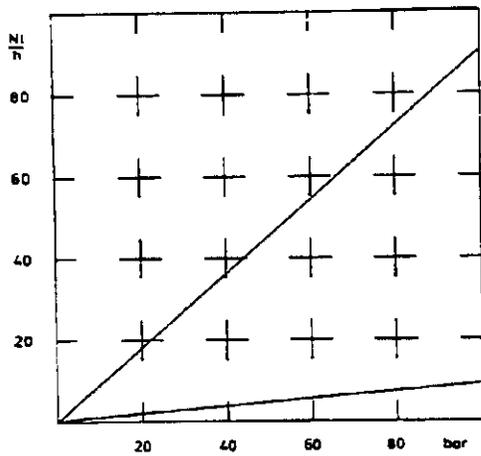


Abb. 21: Regelbereich des pneumatischen Stellventils mit einem k_v -Wert von 0,000063; Medium CO/H₂

3.1.2.5 Produktabtrennung

Die Produktabtrennung erfolgt in drei Stufen. Wasser und Hochsieder werden größtenteils in dem Niederdruckabscheider (3A) abgetrennt. Die Abscheidung des restlichen Produktwassers und organischer Produkte im mittleren Siedebereich erfolgt in einem Glaszyklon (4Z) unter Normaldruck. Die Produktleitungen vom Reaktorausgang bis zum Zyklon sind auf 100°C beheizt. Zur besseren Abtrennung ist dem Zyklon

ein Kühler (4K) nachgeschaltet, dessen Kühlflüssigkeit mit einem Kryomaten auf -15°C gehalten wird. Die Abtrennung von Niedrigsiedern und allen bis -196°C kondensierbaren Gasen erfolgt in einem Kühlfallensystem (4KF1-2), welches bei größerer Dimensionierung dem System der Normaldruckapparatur nachempfunden ist. Die nicht kondensierbaren Gase werden durch eine Gasmaus (4GM) und Gasuhr (4GU) der Abluft zugeführt. Die durch Auftauen auf Raumtemperatur wieder in die Gasphase übergehenden Produkte und Edukte werden in einem Gassack (4GS, 20 l) aufgefangen und können getrennt analysiert werden. Zur Volumenbestimmung und Probenahme stand eine geeignete Apparatur zur Verfügung. Alle kondensierten Phasen werden vereinigt und für die gaschromatographische Analyse in organische und wäßrige Phase aufgetrennt.

3.1.2.6 Meß-, Registrier- und Regeleinrichtungen

Alle anzeigenden, registrierenden und regelnden Einheiten mit Ausnahme des Druckminderers 2VDM sind in einem sich außerhalb der Betonbox befindenden Schrank (5MSR) zusammengefaßt (Abb. 16 und 22).

3.1.2.6.1 Temperaturregelung

Die Temperaturregelung der drei Heizzonen des Reaktors erfolgt über NiCr-Ni-Thermoelemente mit elektronischen Reglern der Firma Eurotherm. Vor- und Nachheizzone werden mit P-Reglern und die Reaktionszone mit einem PID-Regler der Typenreihe 070 geregelt. Die Anzeige und Registrierung der Temperatur im Katalysatorbett erfolgt über ein viertes Thermoelement digital (2TIR).

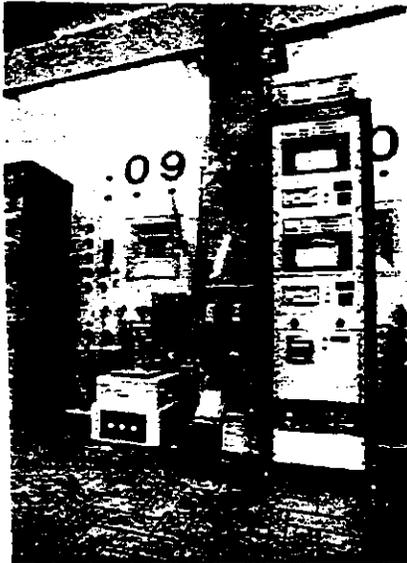


Abb. 22: Meß-, Registrier- und Regelschrank sowie
Kryostat für die FT-Druckanlage

Repro...

3.1.2.6.2 Druckregelung und Massenstrommessung

Die Einhaltung eines konstanten Druckes im Reaktionsteil erfolgt mit einem federbelasteten Druckminderer der Firma Pressure Controllers Ltd., Typenreihe P80/1. Bei einem Vordruck von max. 420 bar kann der Minderdruck in einem Bereich von 10-100 bar stufenlos von Hand eingestellt werden. Die Steuerung des pneumatischen Stellventils zur Druckentspannung erfolgt mit einem anzeigenden PI-Regler der Firma Eckardt AG, Typ P144.

Ein thermischer Massendurchflußmesser der Firma Brooks Instrument GmbH kontrolliert den Synthesegasstrom vor dem Reaktor. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip einer Wärmeleitfähigkeitszelle, bei der das abgegebene Signal proportional der Masse des durchfließenden Stoffes und somit druckunabhängig ist. Der Durchfluß (0-120 Nl/h) wird als Gleichspannungssignal von 0-5 V mit einem digitalen Display angezeigt.

Der Druckabfall im Vorratsbehälter 1B wird mit einem Densitätsmeßstreifengeber (Typ DG 12K) der Firma Brandt aufgenommen. Druckabfall und Massendurchfluß können alternativ auf einem Zweikanalschreiber mit Nullstellenkompensation der Firma Kipp & Zonen registriert werden. Auf dem zweiten Kanal wird ständig die Temperatur im Katalysatorbett registriert.

Zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit wurde die Anlage mit dem technischen Eisenkontakt der Ruhrchemie AG, der auch bei SASOL zur Anwendung kommt, eingefahren^{*)}.

^{*)} Der Ruhrchemie AG sei an dieser Stelle für die Bereitstellung des Katalysators gedankt.

3.2 Darstellung und Charakterisierung heterogenisierter Übergangsmetallicarbonyle als Vorstufen für Fischer-Tropsch-Katalysatoren

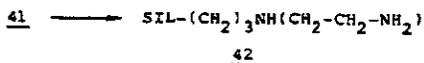
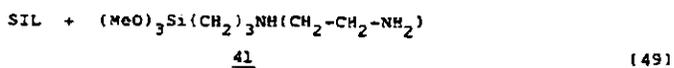
Unter den Bedingungen der FT-Synthese müssen Katalysatoren gute thermische und mechanische Belastbarkeit aufweisen. Aus diesem Grund wurde auf die Präparation von Kontakten auf organischer Trägerbasis verzichtet. Funktionalisierte Silicagele haben sich schon in vorausgegangenen Arbeiten¹⁶³⁾ als geeignete Träger für FT-Katalysatoren aus Cluster-carbonylen erwiesen. Durch Heterogenisierung von Eisen- und Cobaltclustern mittels phosphinsubstituierter Silicagele hergestellte Katalysatoren sind allerdings nur wenig FT-aktiv. Dem phosphorhaltigen Liganden wird deshalb eine die Katalyse inhibierende Funktion zugeschrieben. Schon auf die fünfziger Jahre gehen Ergebnisse von Anderson^{19-20, 27-28)} und Rottig²¹⁾ zurück, die Selektivität von Eisenkatalysatoren zu sauerstoffhaltigen Produkten durch die Behandlung mit NH_3 oder Aminen zu steigern (s. Kap. 2.1.1 und 2.1.3). Die Verwendung von aminmodifiziertem Silicagel zur Heterogenisierung von Carbonylen der Eisengruppe ist daher von besonderem Interesse. Als Trägermatrix wurde vorwiegend ein Silicagel mit hoher Oberfläche (SIL) verwendet. Ein Material mit geringerer Oberfläche und großem Porenvolumen (SIL^{*}) kam ebenfalls zur Anwendung. Bei der katalytischen Umsetzung kleinerer Moleküle sollte die Diffusion bei diesem Porendurchmesser nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Tabelle 1 gibt Material und Daten der experimentellen Kieselgele wieder.

Tabelle 1: Spezifische Daten der verwendeten Silicagele^{*)}

Spez.-Nr.(Herst.):	2-1129.9516	2-1943.4403
In dieser Arbeit verwendetes Kürzel	SIL	SIL*
Korngröße (mm)	1-2,5	1-2,5
Oberfläche BET (m ² /g)	579	280
Porenvolumen (ml/g)	1,09	1,83

^{*)} Herstellerangaben der Firma GRACE GmbH

Der in dieser Arbeit eingeschlagene Weg zur Herstellung funktionalisierter Silicagele basiert auf den Methoden von Allum et al.¹⁵⁶⁾ (s. Kap. 2.3). Als Aminosilane wurden das einzählige Triethoxyaminopropylsilan (39) und das zweizählige 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan (41) verwendet. Bei einem Vergleich der literaturbekannten Darstellungsmethoden hatte sich die Kondensation des Ligandensilans (39, 41) mit dem Silicagel in einem hochsiedenden Lösungsmittel (Xylol) bei gleichzeitigem azeotropen Abdestillieren des freiwerdenden Alkohols als die beste Methode erwiesen.



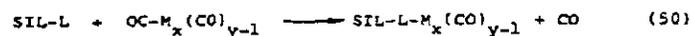
Die Verwendung aminmodifizierter Silicagele ist in der Literatur bereits beschrieben^{156,156-170,185-189}. Der C-, H- und N-Gehalt der in dieser Arbeit verwendeten Träger ist in Tabelle 2 aufgeführt^{*)}. Die Belegung der Oberfläche mit Liganden kann aufgrund des N-Gehaltes und der Oberfläche des Silicagels mittels der Avogadro-Zahl berechnet werden. Erwartungsgemäß liegt der Stickstoffgehalt des Trägers SIL^{*}-N aufgrund der geringeren Oberfläche niedriger, die Ligandendichte ist dagegen höher, da wegen der größeren Poren die effektive, für die Ligandensilane erreichbare Oberfläche größer ist.

Tabelle 2: Spezifische Daten der aminmodifizierten Träger

	C-Gehalt %	H-Gehalt %	N-Gehalt %	BET m ² /g	Liganden/nm ²
SIL-N	7,6	2,0	2,1	403	1,4
SIL-NN	11,3	2,9	4,3	280	1,4
SIL [*] -N	4,8	1,2	1,45	223	2,1

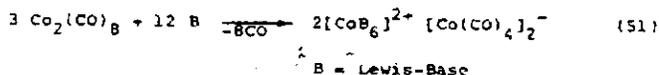
3.2.1 Heterogenisierung neutraler Clustercarbonyle an aminmodifiziertem Silicagel

Die Heterogenisierung neutraler Carbonyle ist durch Ligandenaustausch möglich:

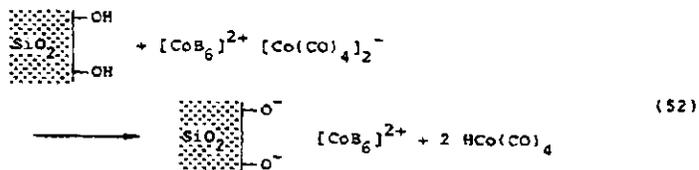


^{*)} Die Ligandensilicagele 40 und 42 werden im folgenden Text als SIL-N bzw. SIL-NN abgekürzt. Bei Verwendung des Silicagels SIL^{*} werden die Träger entsprechend gekennzeichnet.

Während die Fixierung von Cobalt- und Eisenclustern an heterogenen Diphenylphosphinliganden erfolgen kann¹⁶³, erwies sich diese Methode bei der Verwendung von aminmodifizierten Silicagelen als unbrauchbar. Mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ konnten zwar Träger mit 5 % (SIL-N) und 7 % (SIL-NN) Metall belegt werden, doch die starke Blaufärbung trotz strengsten anaeroben Arbeitens war ein deutliches Indiz für die Oxidation des Cobalts zu Co^{II} . Offensichtlich fand auf dem Träger eine Disproportionierung statt, die bei homogenen Cobaltkomplexen mit Aminbasen wohlbekannt ist¹⁹⁰⁻¹⁹³:



Ein Kontrollversuch bestätigte die Möglichkeit dieser Reaktion. Eine Lösung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ im Molverhältnis 1:8 zeigte im IR-Spektrum eine einzige breite Bande bei 1895 cm^{-1} , die auf das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion schließen läßt. Da im Falle der blau gefärbten Systeme im CO-Bereich des IR-Spektrums keine Absorptionen zu beobachten waren, ist anzunehmen, daß das Cobaltcarbonylanion ausgewaschen wurde und Si-O^- -Ionen die Anionenfunktion übernehmen:



Durch Wahl eines anderen Lösungsmittels und anderer Reaktionsbedingungen konnte diese Reaktion teilweise verhindert werden.

Mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ konnten Träger mit 3 bzw. 3,3 % Metall belegt werden (SIL-N bzw. SIL-NN). Das wenig spezifische IR-Spektrum kann am ehesten mit dem des $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ verglichen werden (1995 cm^{-1} , 1940 cm^{-1}) (Abb. 23). Die Bildung einer anionischen Spezies auf der Trägeroberfläche ist also in diesem Fall wahrscheinlicher.

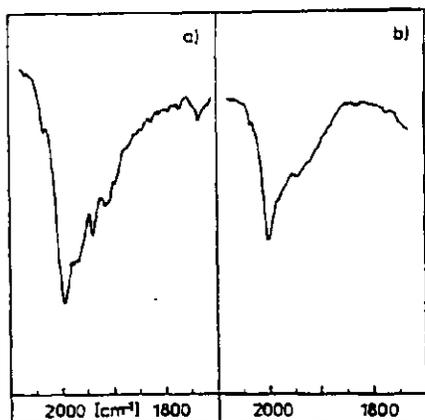
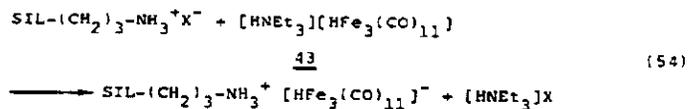
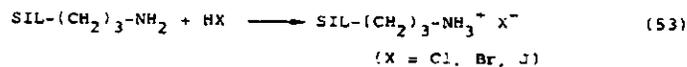


Abb. 23: Charakteristischer Bereich der IR-Spektren von

- a) $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ (KBr)
- b) SIL-NN/ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (KBr)

3.2.2 Heterogenisierung von Clustercarbonylsalzen an hydrohalogenierten Aminosilicagelen

Eine Möglichkeit, die Oxidation von Co- und Fe-Clustern auf Aminträgern zu verhindern, besteht in der Heterogenisierung anionischer Komplexsalze. Nach den FT-Umsetzungen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ behandelten Trägerkatalysatoren konnten Basset und Mitarbeiter^{48,50)} das Anion $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als Ammoniumsalz von der Oberfläche isolieren. Eine katalytisch aktive Rolle dieses Clusteranions konnte nicht ausgeschlossen werden. Die direkte Heterogenisierung des $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Anions sollte durch eine Kationenaustauschreaktion des Komplexes 43 mit einem hydrohalogenierten Aminträger erfolgen:



Die Reaktion wurde wie bei einer Ionenaustauschreaktion üblich in einer Säule durchgeführt, wobei das entstehende Ammoniumhalogenid im Lösungsmittel des Komplexes 43 unlöslich war. Nach mehrmaligem Passieren der Komplexlösung über die Trägermatrix wurde eventuell entstandenes Ammoniumsalz und nicht gebundener Komplex mit MeOH ausgewaschen. Unabhängig von der Verwendung des Halogenids (X = Cl, Br, J) konnten nicht mehr als 0,7-0,9 % Eisen auf den Träger gebracht werden, wobei der Halogenidgehalt dieser Systeme mit 5-10 % immer noch sehr hoch war. Halogenide sind als Katalysatorgifte für die FT-Synthese bekannt. Die Stabilität des 'weichen' Ionenpaares $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ ist offenbar

zu groß, um einen nennenswerten Austausch des Kations gegen das heterogene quaternäre Ammoniumsalz zu ermöglichen. Das IR-Spektrum des heterogenisierten Eisenanions wies keine wesentlichen Unterschiede zum homogenen System auf (Abb. 24). Die Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Systems $SIL-NH/Fe_3(CO)_{12}$ (Abb. 23) ist offensichtlich.

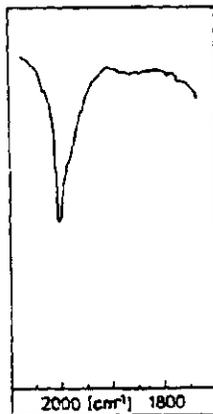
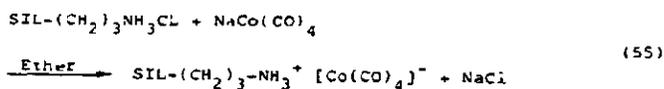


Abb. 24: Charakteristischer Bereich des IR-Spektrums des Systems $SIL-NH^+/HFe_3(CO)_{11}^-$ (KBr)

Der Versuch, $NaCo(CO)_4$ auf hydrochloriertem Aminosilicagel nach Gl. 55 zu heterogenisieren, verlief ebenfalls nicht zufriedenstellend.

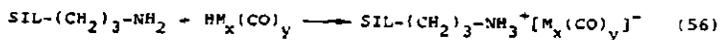


Die Lösung des Natriumsalzes verfärbte sich bei Kontakt mit dem Träger rot und im IR-Spektrum waren deutlich Absorptionsbanden von neutralem Cobaltcarbonyl zu sehen. Der Träger war stark grün gefärbt, was auf die Bildung von zweiwertigen Cobalt-Chlor-Spezies hindeutet. Offensichtlich findet eine oxidative Zersetzung des Natriumcarbonylates statt, die zum grünen $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ auf dem Träger und zu Co-Komplexen in der Lösung führt.

Eine Herstellung halogenfreier Katalysatoren durch Heterogenisierung von Clustercarbonylsalzen über einen Ionenaustausch mit hydrohalogeniertem Aminosilicagel war nicht möglich.

3.2.3 Heterogenisierung hydridischer Carbonyle an aminmodifizierten Silicagelen

Hydridische Metallcarbonyle sind in der Regel starke Protosäuren. Setzt man statt eines Salzes das saure Hydrid eines ionischen Metallcarbonyls mit einem basischen Ligandensilicagel um, addiert sich in einer Säure-Base-Reaktion das Carbonyl an den Träger unter Quaternisierung:



Bei dieser Methode entstehen keinerlei Nebenprodukte. Somit können auch keine störenden Halogenide auf dem Träger verbleiben. Diese Heterogenisierungstechnik ist in der Literatur noch nicht beschrieben und wurde im folgenden benutzt.