

3.3.4 Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SiL-N/HFeCo₃(CO)₁₂

Das System SiL-N/HFeCo₃(CO)₁₂ vereinigt die beiden wichtigsten 'FT-Metalle' Eisen und Cobalt.

Der Einfluß des Druckes auf die Kohlenwasserstoffverteilung deckt sich mit den Beobachtungen von Rösch²¹³ an seinen Co-Katalysatoren. Mit steigendem Druck verschiebt sich das Produktmaximum (abgesehen vom Methan-Anteil) von C₆ (1 bar) nach C₃ (40 und 60 bar) (Abb. 42 und 43). Rösch erklärt dies mit der Verdrängung von Produktolefinen von der Katalysatoroberfläche durch den steigenden CO-Partialdruck. Nur bei niedrigen Drücken (< 15 bar) können Olefine in Sekundärreaktionen am Kettenaufbau teilnehmen und das Produktmaximum zu höheren C-Zahlen verschieben.

Eine abnehmende Methanselektivität, wie sie Rösch für steigende Drücke beobachtet, konnte bei den hier untersuchten Katalysatoren nicht festgestellt werden (Tab. 5).

Die herausragende C₃-Selektivität bei 40 bar wird durch Druckerhöhung auf 60 bar noch auf einen Propen-Gehalt von 10,4 % (bezogen auf alle organischen Produkte) erhöht.

Besonders herausragend ist aber die Fähigkeit dieses Mischkatalysators, bei höheren Drücken (ab 40 bar) in erheblichen Mengen sauerstoffhaltige Produkte, vor allem n-Alkohole, zu bilden. Während bei Normaldruck nur geringe Mengen an Alkoholen bei niedrigem α -Wert gebildet werden (Abb. 44), stellt Ethanol beim 20 bar-Versuch noch das Hauptprodukt dar. In Abb. 44 ist in beiden Fällen eine deutliche 'Schere' zwischen dem α -Wert für sauerstoffhaltige Produkte und dem für Kohlenwasserstoffe zu erkennen.

Tabelle 5: Synthesedaten mit dem System SiL-N/HFeCo₃(CO)₁₂

P	α	U _{CO}	S _{CO₂}	RZA gesamt	1. S (Mass %), Σ(O-Prod.+KW) = 100 %									
					2. RZA (g l ⁻¹ h ⁻¹)									
{bar}					KW	Olef.	verz.W.KW	CH ₄	C ₂ -C ₄	O-Prod.	EtOH			
{bar}					(g l ⁻¹ h ⁻¹)									
1	0,72	19,2	22,1	10,1	91,1	35,1	6,6	29,7	6,5	8,9	5,1			
	0,49				9,2	3,6	0,7	3,0	0,7	0,9	0,5			
20	0,61	18,6	18,9	17,1	75,7	30,9	1,1	24,3	8,6	24,3	20,1			
	0,32				12,9	5,3	0,2	4,2	1,5	4,2	3,4			
40	0,65	38,4	35,7	39,5	77,6	30,0	1,2	27,9	14,1	22,4	5,3			
	0,60				30,7	11,9	0,5	11,0	5,6	8,8	2,1			
60	0,69	31,5	41,3	34,3	74,7	28,5	3,0	26,0	14,5	25,3	8,2			
	0,61				25,6	9,8	1,0	8,9	5,0	8,7	2,8			
20 ^{a)}	0,73	37,6	29,3	30,7	96,9	41,2	1,7	27,0	7,3	3,1	0,9			
	0,53				29,7	12,7	0,5	8,3	2,3	1,0	0,3			
20 ^{b)}	0,74	17,2	25,0	41,8	96,0	39,0	0,5	29,6	8,8	4,0	1,1			
	0,40				40,1	16,3	0,2	12,4	3,7	1,7	0,5			
1 ^{c)}	0,63	16,0	15,6	10,6	100	63,9	7,7	12,5	14,6	-	-			
	-				10,6	6,8	0,8	1,3	1,6	-	-			

T = 240°C, RG = 500 h⁻¹, a) T = 260°C; b) T = 260°C, RG = 1000 h⁻¹; c) RG = 300 h⁻¹, erste Produktabnahme nach 3 h

(zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit)

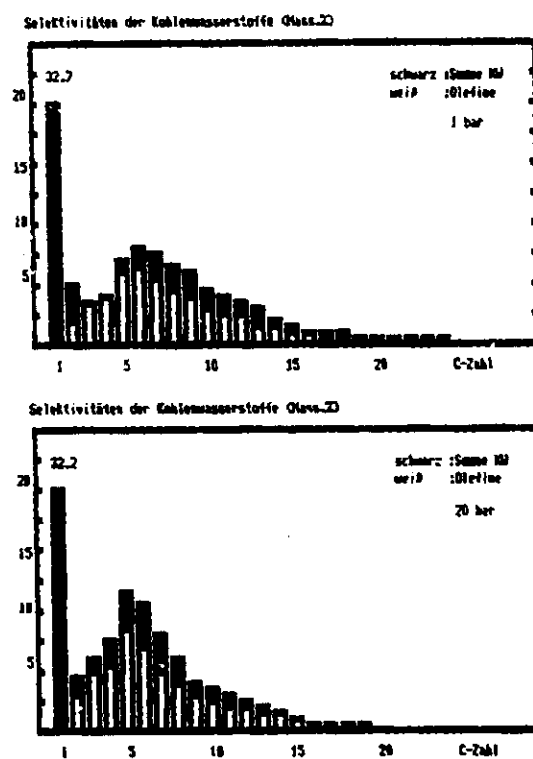
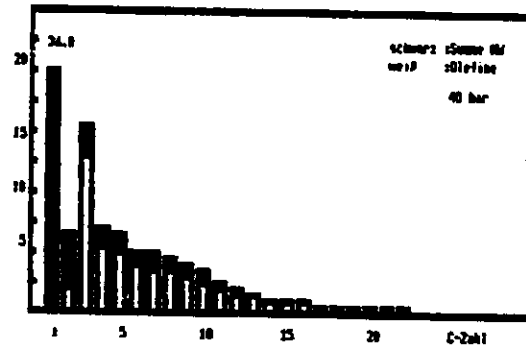


Abb. 42: Verteilung der Kohlenwasserstoffe:
SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂: 1 und 20 bar, 240°C, 500 h⁻¹

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Glas.2)



Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Glas.2)

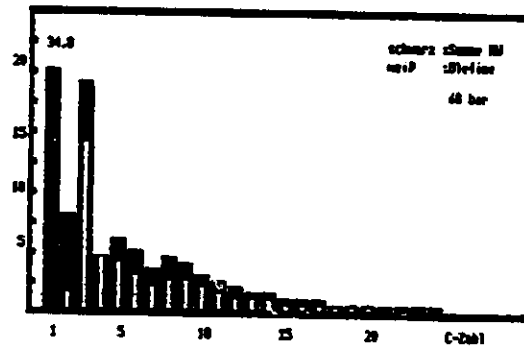


Abb. 43: Verteilung der Kohlenwasserstoffe;
 SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂: 40 und 60 bar, 240°C, 500 h⁻¹

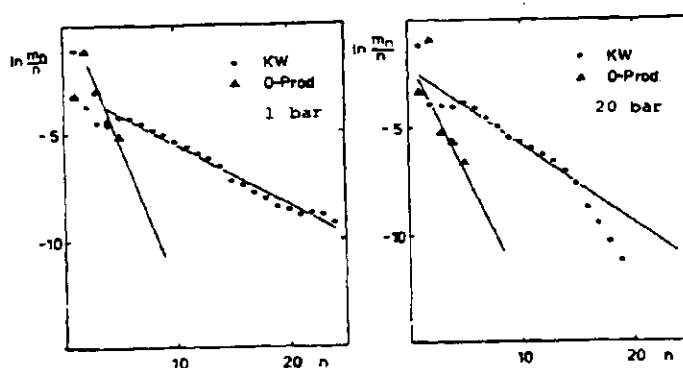


Abb. 44: Schulz-Flory-Plots des Systems $\text{SIL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$:
1 und 20 bar, 240°C , 500 h^{-1}

Mit 40 bar nimmt die Kettenaufbauwahrscheinlichkeit für sauerstoffhaltige Produkte deutlich zu (Abb. 34, Kap. 3.3.1). Der α -Wert entspricht in etwa dem für die Bildung der Kohlenwasserstoffe. Es ist zu vermuten, daß ab 40 bar der Eisenanteil des Kontaktes zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte aktiviert wird. Die Fähigkeit zur Bildung von Alkoholen und Aldehyden mit steigendem Druck geht einher mit stark ansteigendem CO_2 -Gehalt ab 40 bar. Dies kann als weiteres Indiz für die oben genannte These gewertet werden.

Ein synergistischer Effekt kann bei dem relativ hohen Anteil an sauerstoffhaltigen Produkten für diesen nicht mit Alkali dotierten Kontakt nicht ausgeschlossen werden.

Eine Temperaturerhöhung auf 260°C bei 20 bar führte bei steigendem Umsatz zu höherem Olefingehalt. Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf 1000 h⁻¹ ließ die Methanselektivität bei steigender Gesamt-Raum-Zeit-Ausbeute von 24 % auf fast 30 % steigen.

Als Anzeichen für eine Abhängigkeit der Methanselektivität von der Verweilzeit kann auch der niedrige C₁-Anteil bei einem Normaldruckversuch bei verringerter Raumgeschwindigkeit (300 h⁻¹) gewertet werden (Abb. 45). Unter diesen Bedingungen werden 64,7 % Kohlenwasserstoffe im Bereich C₃-C₈ mit einem Olefinanteil von 82 % gebildet. Alkohole konnten bei diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe Class.20

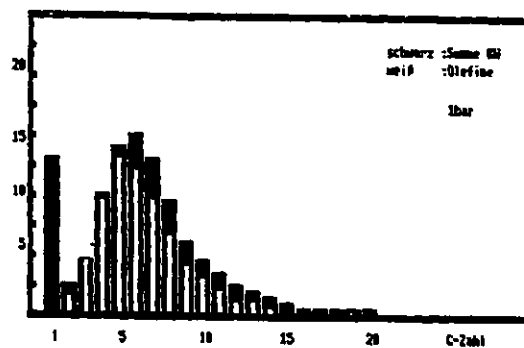


Abb. 45: Verteilung der Kohlenwasserstoffe;
SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂; 1 bar, 240°C, 300 h⁻¹

Ein Dauerversuch über 215 h sollte das Standzeitverhalten des Katalysatorsystems aufzeigen. Nach 200 h Synthesebetrieb bei 40 bar war eine leichte Desaktivierung zu beobachten. Über die Beziehung zwischen Umsatz und α -Wert gibt Abb. 46 Auskunft. Aus diesem Diagramm ist ebenfalls ersichtlich, daß der Katalysator innerhalb der ersten 25 h eine Veränderung erfährt, die sich in einem erheblichen Anstieg der Selektivität an sauerstoffhaltigen Verbindungen, geringem Umsatzabfall und leichtem Anstieg des α -Wertes niederschlägt.

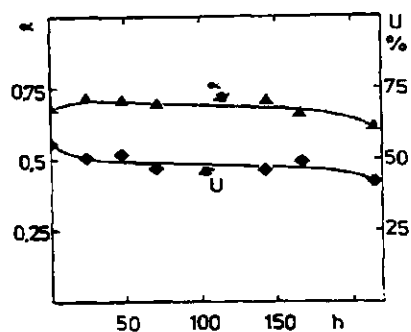


Abb. 46: Abhängigkeit des Umsatzes (U) und des α -Wertes von der Laufzeit; $\text{SiL-N/HfFeCo}_3(\text{CO})_{12}$; 40 bar, 240°C, 500 h⁻¹

Eine Verringerung der Methanselektivität konnte nicht beobachtet werden (Tab. 6). Abb. 47 zeigt die Produktverteilung für die Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Verbindungen nach 215 h Synthesebetrieb. Sie ist charakteristisch für einen Eisenkontakt.

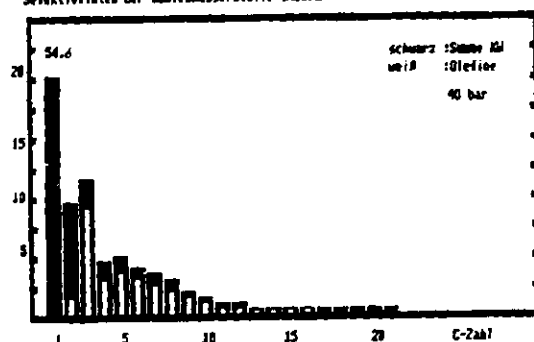
Tabelle 6: Synthesedaten des Systems $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (Standzeitversuch)

Produkt- abnahme nach h	α	1. KW	U _{CO}	S _{CO₂}	RZA gesamt (g l ⁻¹ h ⁻¹)	1. S (Masse %), I(O-Prod.+KW) = 100 %							
						2. RZA (g l ⁻¹ h ⁻¹)	KW	Olef.	verzwm.KW	CH ₄	C ₂ -C ₄	O-Prod.	EtOH
1	0,68	55,5	57,6		28,3	87,8	26,9	2,2	40,3	9,2	12,2	3,1	
	0,66					24,8	7,6	0,6	11,4	2,6	3,5	0,9	
24	0,72	50,1	42,0			75,2	21,9	0,4	35,6	7,4	24,8	6,5	
	0,66				34,2	25,7	7,5	0,1	12,2	2,6	8,5	2,2	
48	0,71	51,4	40,1			74,0	20,2	1,0	36,9	7,1	26,0	7,5	
	0,64				32,9	24,4	6,6	0,3	12,1	2,3	8,5	2,5	
72	0,70	46,4	35,5			72,3	20,5	0,5	35,7	8,1	27,7	8,5	
	0,63				36,1	26,1	7,4	0,2	12,9	2,9	10,0	3,1	
144	0,71	46,7	35,9			70,6	17,9	1,1	35,6	6,2	29,4	7,8	
	0,63				34,0	24,0	6,1	0,4	12,1	2,1	10,0	2,6	
168	0,66	48,2	37,8			75,9	20,6	0,9	39,0	7,5	24,1	7,5	
	0,57				27,7	21,0	5,7	0,2	10,0	2,1	6,7	2,1	
215	0,61	42,0	39,1			77,8	19,5	0,6	42,5	10,0	22,2	7,5	
	0,56				30,7	23,9	6,0	0,2	11,0	3,1	6,8	2,3	

P = 40 bar, T = 240°C, RG = 500 h⁻¹

(zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit)

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe Class.2D



Selektivitäten der sauerstoffhaltigen Produkte Class.2D

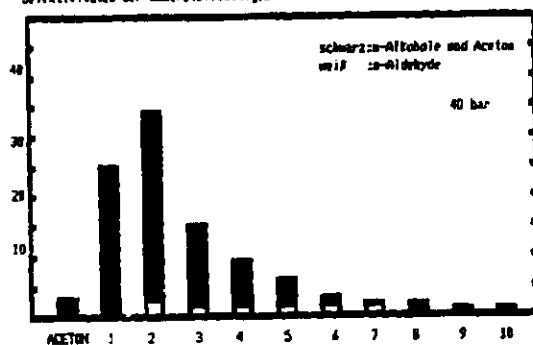


Abb. 47: Verteilung der Kohlenwasserstoffe und der sauerstoffhaltigen Produkte; $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$; 40 bar, 240°C , 500 h^{-1} , 215 h Laufzeit

3.3.5 Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-NN/HFeCo₃(CO)₁₂

Das System SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂ hatte sich durch eine gute Aktivität bei hohem Olefingehalt in den Produkten (30-35 %, Methan in die Berechnung einbezogen) ausgezeichnet. Vor allem aber die Eigenschaft, bei höheren Drücken die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten in starkem Maße zu katalysieren, war Anlaß, dieses System durch Variation der Träger genauer zu untersuchen.

Die Verwendung des stickstoffreicheren zweizähligen Liganden (MeO)₃Si(CH₂)₃NH-CH₂-CH₂-NH₂ führte weder zu einer Aktivitätserhöhung noch zu einem Anstieg der Selektivität zu sauerstoffhaltigen Produkten (Tab. 7). Auch in diesem Fall konnte aber eine deutliche Ausbeuteerhöhung an Alkoholen und Aldehyden mit der Laufzeit beobachtet werden.

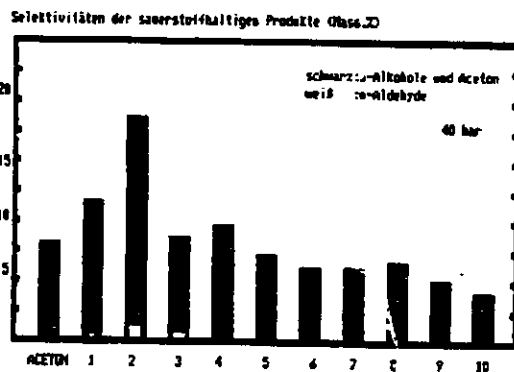


Abb. 48: Verteilung der sauerstoffhaltigen Produkte:
SIL-NN/HFeCo₃(CO)₁₂; 40 bar, 240°C, 500 h⁻¹,
frischer Kontakt

Tabelle 7: Synthesedaten mit dem System SIL-NW/HfCo₃(CO)₁₂

P	Produkt- abnahme	α	U _{CO}	SCO ₂	RZA gesamt (g l ⁻¹ h ⁻¹)	1. S (Mass %), $\Sigma(O\text{-Prod.}+KH) = 100 \%$					2. RZA (g l ⁻¹ h ⁻¹)					O-Prod.	EtOH
						KW	Olef.	verzW.KW	CH ₄	C ₂ -C ₄	verzw.KW	CH ₄	C ₂ -C ₄	O-Prod.	EtOH		
20	1	0,72	38,4	43,9	15,7	93,8	30,6	0,7	43,3	7,7	6,2	0,5					
		0,79				14,7	4,8	0,1	6,8	1,2	1,0	0,1					
40	1	0,69	35,5	39,2	22,3	96,0	20,4	0,6	46,4	10,7	4,0	0,7					
		0,71				21,4	6,3	0,1	10,4	2,4	0,9	0,2					
40	21	0,70	32,2	38,7	24,1	82,8	21,4	0,5	43,9	9,3	17,2	4,1					
		0,62				20,0	5,2	0,1	10,6	2,2	4,1	1,0					
40	50	0,69	38,5	41,7	23,9	77,6	19,5	0,5	42,7	10,7	22,4	6,3					
		0,60				18,6	4,7	0,1	10,2	2,5	5,3	1,5					
60	1	0,70	32,0	43,9	23,3	90,7	23,5	1,2	46,6	10,8	9,3	2,3					
		0,63				21,1	5,5	0,3	10,9	2,5	2,2	0,5					

T = 240°C, RO = 500 h⁻¹
(zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit)

Die Alkoholverteilung war gerade in der Anfangsphase der Synthese erstaunlich breit (Abb. 48). Der Anteil an C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen lag bei 40 und 60 bar recht hoch (Abb. 49). Im Gegensatz zum System $SIL-N/HFeCo_3(CO)_{12}$ wurden mit diesem Katalysator schon bei 20 bar über 40 % CO_2 gebildet.

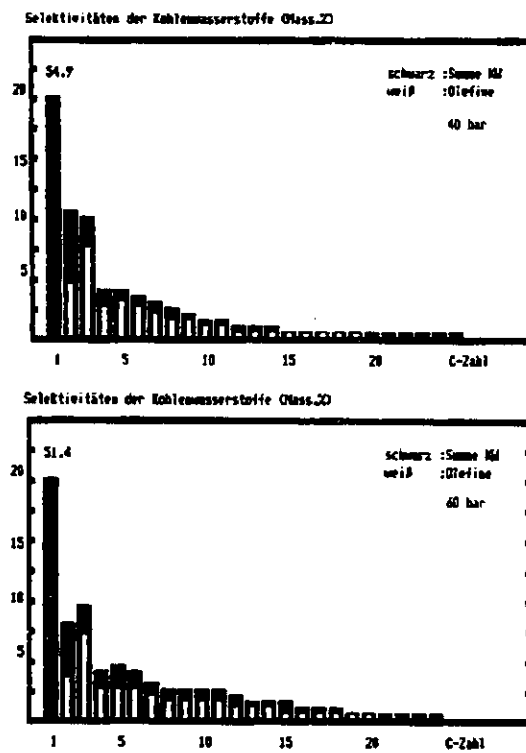


Abb. 49: Verteilung der Kohlenwasserstoffe;
 $SIL-NN/HFeCo_3(CO)_{12}$: 40 und 60 bar, $240^\circ C$, $500 h^{-1}$

3.3 6 Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System
SIL^N-N/HFeCo₃(CO)₁₃

Die Verwendung eines Silicagels mit um 50 % verringerter Oberfläche, aber sehr großen Poren (s. Kap. 3.2) hatte erstaunliche Effekte zu Folge. Die verringerte Aktivität des Systems kann mit der geringeren katalytisch aktiven Oberfläche erklärt werden. In dieser Beziehung kann dieser Kontakt nur schwer mit den anderen Katalysatoren (bei gleichem Kontaktvolumen) verglichen werden.

Das herausragende Merkmal dieses Systems ist die hohe Selektivität zu Alkoholen (Tab. 8). Mit einem Anteil von 31 % an sauerstoffhaltigen Produkten bei einer Ethanol-selektivität von 11 % was dieses System der beste Katalysator für die Synthese von Alkoholen (Abb. 50). Auch dieser Kontakt bildete bereits bei 20 bar 40 % CO₂.

Die gleichzeitig hohe Hydrieraktivität hatte einen hohen Methananteil und geringe Olefinselektivität mit allerdings hohem C₂- und C₃-Anteil zur Folge. Schon bei 20 bar lag das Produktmaximum bei C₃ (ohne Methan) (Abb. 51). Ebenfalls auf den Einfluß des Trägers kann der lineare Verlauf der Meßwerte im Schulz-Flory-Plot (Abb. 52) auch im oberen C-Zahlbereich zurückgeführt werden. Der vermutlich durch Diffusionseffekte verursachte Abfall im Bereich C₁₅-C₂₀ bei Verwendung von SIL-N bzw. SIL-NN (s. Abb. 35, 41 und 44) kann hier nicht beobachtet werden.

Tabelle 8: Synthesedaten mit dem System $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$

P	Produkt- abnahme	α	1. KW	2. O-Prod.	U _{CO}	S _{CO₂}	RZA	1. S (Mass %), $\Sigma(\text{O-Prod.} + \text{KW}) = 100\%$			
								2. RZA (g l ⁻¹ h ⁻¹)			
(bar)	nach h						gesamt (g l ⁻¹ h ⁻¹)	KW	Olef.	verz. KW	CH ₄ C ₂ -C ₄ O-Prod. EtOH
20	2		0,69		20,0	40,3		79,2	27,0	1,1	32,8 13,3 20,8 7,5
			0,62				25,1	19,9	6,8	0,3	8,2 3,3 5,2 1,9
40	1		0,69		21,0	34,2		72,5	21,1	1,0	33,1 11,6 27,5 10,2
			0,58				30,9	22,4	6,5	0,3	10,2 3,6 8,5 3,1
40	72		0,67		22,3	28,3		68,9	16,7	0,4	37,1 10,7 31,1 11,3
			0,54				34,1	23,5	5,7	0,1	12,7 3,7 10,6 3,9

T = 240°C, KG = 500 h⁻¹

(zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit)

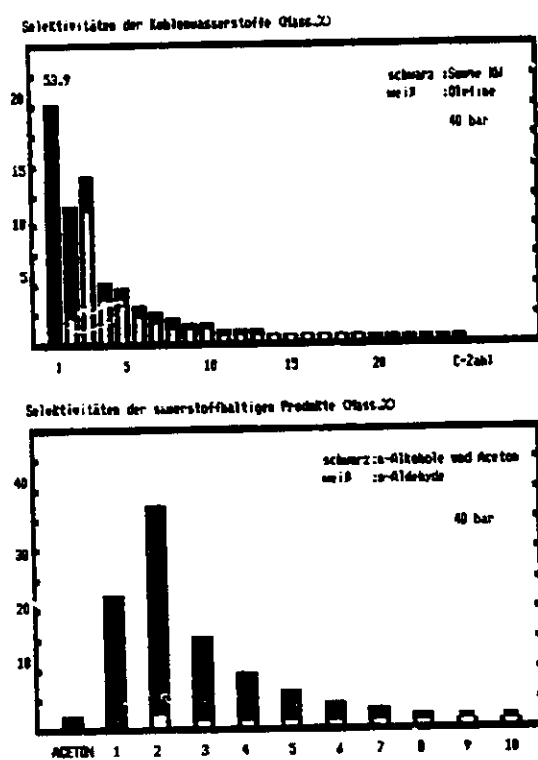
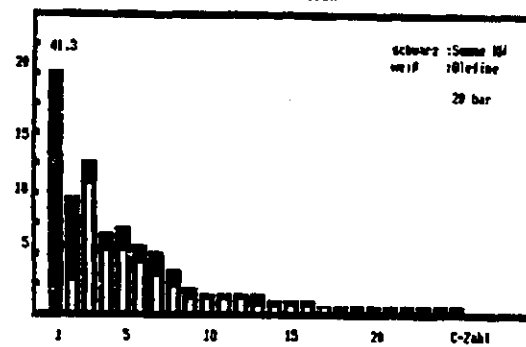


Abb. 50: Verteilung der Kohlenwasserstoffe und der sauerstoffhaltigen Produkte;
 $\text{SIL}^{\text{N}}\text{-N/HfFeCo}_3(\text{CO})_{12}$: 40 bar, 240 °C, 500 h⁻¹,
 72 h Laufzeit

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Glas.2)



Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Glas.2)

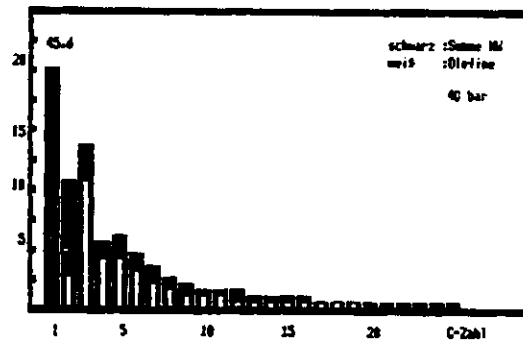


Abb. 51: Verteilung der Kohlenwasserstoffe;
 $\text{SiL}^{\text{Ni}}/\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$: 20 und 40 bar, 240°C,
 500 h⁻¹, frischer Kontakt

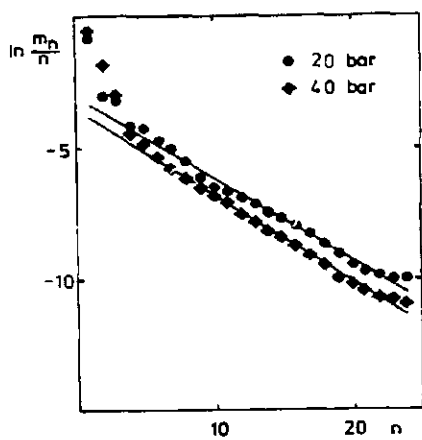


Abb. 52: Schulz-Flory-Plot des Systems $\text{SIL}^{\text{N}}\text{-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$:
20 und 40 bar, 240°C, 500 h⁻¹

3.3.7 Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-N/'H₂Fe₃(CO)₁₁'

Entsprechend der geringen Metallbeladung von 1,8 % Fe ergaben die katalytischen Versuche mit dem System SIL-N/'H₂Fe₃(CO)₁₁' nur äußerst geringe Aktivitäten (Tab. 9). Es entstanden gasförmige Produkte mit Selektivitäten, wie sie für Eisenkatalysatoren typisch sind. Sauerstoffhaltige Verbindungen konnten wegen der geringen Produktbildung nicht nachgewiesen werden. Die Propenselektivität lag beim 40-bar-Versuch bei 31 %. Somit konnten ähnliche Ergebnisse wie die von Basset⁴⁸⁾ mit seinem HFe₃(CO)₁₁⁻/Al₂O₃-System erzielt werden (s. Kap. 2.1.3).

Tabelle 9: Synthesedaten mit dem System SIL-N/'H₂Fe₃(CO)₁₁'

P (bar)	U _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	RZA ges. (g/lh)	1.S (Mass. %) 2.RZA (g l ⁻¹ h ⁻¹)			
				Olef.	C ₂ -C ₄	CH ₄	C ₃
20	0,35	<5	>50	50,8	45,3	18,8	30,0
				0,11	0,07	0,05	0,02
40	0,41	<5	>50	59,1	50,4	7,2	31,0
				0,07	0,05	0,04	0,01

T = 240°C, RG = 500 h⁻¹

(zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit)

Bei Normaldruck war das System inaktiv.

3.3.8 Zusammenfassende Diskussion der katalytischen Versuche

Die in den Kap. 3.3.2 - 3.3.6 beschriebenen neuartigen Katalysatoren haben sich als sehr aktiv in der FT-Synthese erwiesen. Allen Systemen ist die Fähigkeit zur Bildung linearer Kohlenwasserstoffe ($>98\%$) mit einem Olefinanteil von 50-70 % (bezogen auf C_2^{+}) eigen. Bei den Olefinen stellen die α -Olefine den Hauptanteil dar ($>95\%$). Ebenfalls charakteristisch für die in dieser Arbeit untersuchten, alkalifreien Kontakte ist die Neigung zur Bildung von Methan. Dieses Verhalten ändert sich auch nicht bei längerer Laufzeit.

Bei erhöhtem Druck und sonst gleichen Eigenschaften bezüglich der Synthese von Kohlenwasserstoffen entwickelt das bifunktionelle System $SIL-N/HFeCo_3(CO)_{12}$ ausgeprägte Fähigkeiten zur Synthese sauerstoffhaltiger Produkte, vornehmlich n-Alkohole mit dem Hauptprodukt Ethanol. Die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen steigt innerhalb der ersten 25h stark an und erreicht ihr Maximum nach etwa 100 h. Möglicherweise spielt die Bildung nitridischer Phasen eine Rolle. Die Verwendung eines großporigen Trägers, der Diffusionseffekte bei kleinen Molekülen ausschließen soll, führt zu einer weiteren Selektivitätssteigerung in Richtung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Bei etwas geringerer Olefinselektivität können mit diesem System über 30 % sauerstoffhaltige, organische Produkte gewonnen werden. In einem Dauerversuch konnte während 200 h Laufzeit nur eine geringe Aktivitätsminderung festgestellt werden.

3.4 Oberflächenanalytische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren, deren Vorstufen und eventueller Veränderungen durch Synthesebedingungen wurden einige oberflächenanalytische Untersuchungen vorgenommen.

Die Veränderung der Oberfläche durch Ligandenfixierung und Heterogenisierung ist am System $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ exemplarisch dargestellt.

Tabelle 10: BET-Oberflächendaten (m^2/g)

SIL	SIL-N	$\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ H_2 -aktiviert
579	403	327	368

Die Oberfläche des im Wasserstoffstrom aktivierten Systems $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ beträgt $207 \text{ m}^2/\text{g}$.

Mit Hilfe von roentgendiffraktometrischen Messungen konnten weder bei dem System $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ noch bei dessen aktivierter Form kristalline Spezies auf der Oberfläche des Trägers nachgewiesen werden. Lediglich bei der Probe des Katalysators, der 215 h bei 40 bar und 240°C im Synthesebetrieb eingesetzt worden war, konnten Spuren von kristallinen Einheiten in der Größe von 1,4 und 5,0 nm nachgewiesen werden. Dies kann als Hinweis auf die Sinterfestigkeit des Katalysators gewertet werden. Nitridische Phasen wurden nicht beobachtet. Durch roentgenphotoelektronenspektroskopische Messungen (XPS) war nur der Nachweis von oxidier-

ten Spezies der Metalle Co und Fe möglich. Dazu wurde der heterogenisierte Cluster $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ zum einen selbst vermessen, zum anderen in situ in einem Mikroreaktor mit H_2 bei 200°C und mit CO/H_2 bei 240°C behandelt. Der alleinige Nachweis von oxidiertem Metall kann in der hochdispersen Verteilung der metallischen Spezies begründet sein. Schon geringe, niemals auszuschließende Spuren von Sauerstoff können so die Oberfläche des Kontaktes leicht oxidieren. Auf Ar-Sputtering wurde verzichtet, da dies zu Verfälschungen der Ergebnisse geführt hätte^{*)}. Spektren und tabellarisch aufgeführte Daten sind im Anhang ersichtlich.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen auf der Katalysatoroberfläche Anhäufungen in der Größe von 200-400 nm, bei denen es sich aber aufgrund der Röntgenspektren um amorphes Material handeln muß. Auffällig ist die Vergrößerung der Oberfläche durch Synthesebetrieb (Abb. 53-55, 56-57).

Abb. 58 und 59 zeigen das System $\text{SiL}^+-\text{N}/\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ nach 75 h Synthesedauer. Die dunklen Flecken können von Coke-Ablagerungen herrühren.

^{*)} Den Herren Dr. Bonzel und Dr. Peuckert von der KFA Jülich (IGF) sei an dieser Stelle für die Durchführung der ESCA- und roentgendiffraktometrischen Messungen gedankt.



Abb. 53: System $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$: vor H_2 -Aktivierung

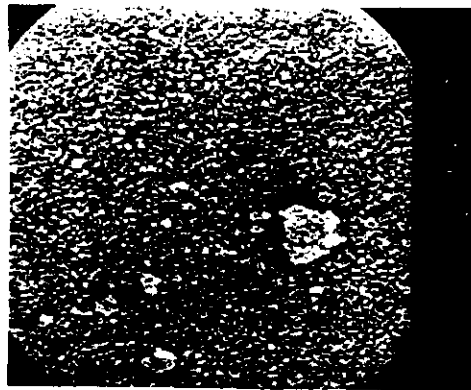


Abb. 54: System $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$: nach H_2 -Aktivierung



Abb. 55: System $\text{SiI-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$; nach 215 h Synthese-
betrieb bei 40 bar, 240°C und 500 h^{-1}

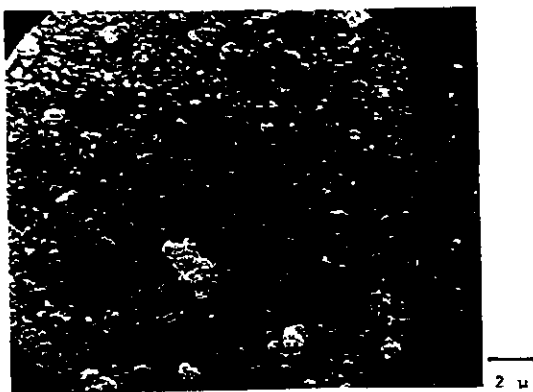


Abb. 56: System $\text{SiI-N/HCo}(\text{CO})_4$; nach H_2 -Aktivierung

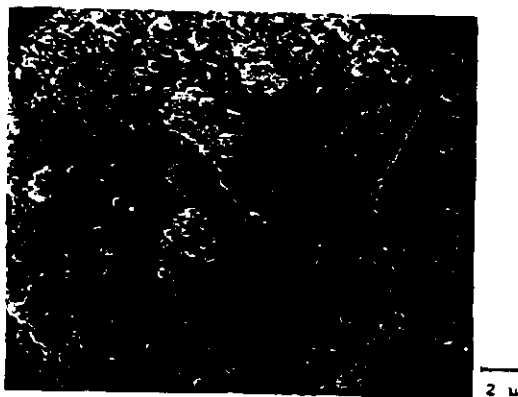


Abb. 57: System SiL-N/HCo(CO)_4 ; nach 15 h Synthese-
betrieb bei 40 bar, 240°C und 500 h⁻¹

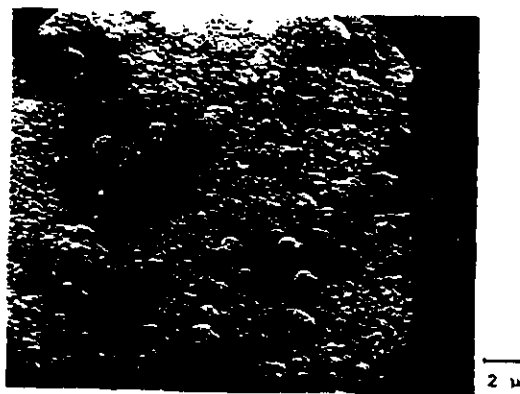


Abb. 58: System $\text{SiL}^*\text{-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$; nach 75 h Synthese-
betrieb bei 40 bar, 240°C und 500 h⁻¹

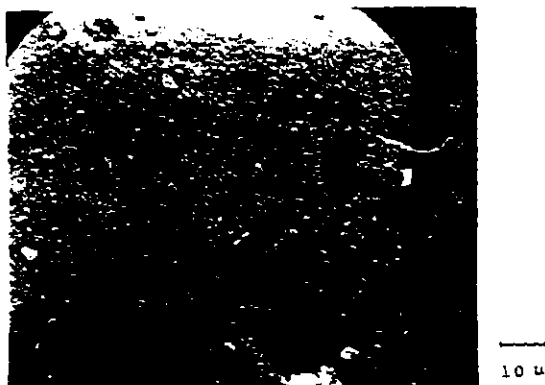


Abb. 59: System $\text{SiL}^{\text{N}}\text{-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$; nach 75 h Synthesebetrieb bei 40 bar, 240°C und 500 h^{-1}

Die energiedispersive Mikrorentgenanalyse bestätigte für das System $\text{SiL}^{\text{N}}\text{-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ und dessen aktivierter Form das Co:Fe-Massenverhältnis von 3:1. Durch den Synthesebetrieb verarmt der Eisenanteil an der Oberfläche möglicherweise durch Carbonylbildung oder durch Wanderung in tiefere Schichten. Die Analyse des Systems $\text{SiL}^{\text{N}}\text{-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ nach 75 h Synthesebetrieb ergab ein Co:Fe-Verhältnis von ca. 6:1. Die Probe des Systems $\text{SiL}^{\text{N}}\text{-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ nach 215 h Synthesebetrieb erbrachte ähnliche Ergebnisse^{*)}. Trotz dieser Eisenverarmung hatten die katalytischen Versuche eine Steigerung der Fähigkeit zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte mit der Laufzeit der Katalysatoren ergeben.

^{*)} Herrn Dr. Pohl vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie an der RWTH Aachen sei für die Durchführung der REM-Messungen und Mikroanalysen gedankt.