

List of figures

Figure	Title	Page
1.1	Preparation of Iron oxide films	7
1.2	Principle of Ion Scattering Spectroscopy	9
1.3	ISS Spectra of FeO and Fe ₃ O ₄ films over Pt(111)	10
1.4	ISS spectrum of the K-promoted iron oxide	11
1.5	Effect of changing the incidence angle on ion beam in ISS	12
1.6	ISS Spectra of K-promoted iron oxide films at different incidence angle	13
1.7	Effect of changing the incidence angle on the ratio between peak height of oxygen to that of potassium in ISS measurements	14
1.8	Shadow cone of scattering trajectories	14
1.9	Shadowing effect in ISS spectroscopy at different incidence angles	15
1.10	Structure model of the K-promoted iron oxide film	15
3.1	Schematic diagram of the microflow reactor with the connected ultrahigh vacuum chamber	28
3.2	Schematic diagram of the microflow reactor	29
3.3	Schematic diagram of the reaction gas mixing system	30
3.4	HOPG Sample mounted on the sapphire sample holder	32
3.5	Temperature measurement of HOPG sample	34
4.1	Auger spectrum of a clean HOPG sample	38
4.2	AES spectrum of HOPG substrate after heat treatment in oxygen at UHV condition	39
4.3	TPD Spectra of HOPG sample after heat treatment in oxygen atmosphere	40
4.4	AES spectrum of argon-sputtered HOPG after exposure to oxygen	40
4.5	TPD Spectra of argon-sputtered HOPG after exposure to oxygen	41
4.6	Auger after Sputtering 4 min, 1:1 Ox/Ar, 2μA, 1 keV	42
4.7	O1s XPS spectrum of oxygen-sputtered HOPG sample (5 min, 1μA, 1 keV)	42
4.8	TDS Spectra of HOPG sample sputtered with 1:1 mixture of O ₂ /argon.	43

4.9	Oxygen TDS signal of HOPG sample sputtered with 1:1 mixture of O ₂ /argon	44
4.10	AES Spectra after different sputtering durations	45
4.11	AES Peak intensity ratio oxygen/carbon vs. sputtering time	46
4.12	CO desorption peaks at different sputtering durations.	47
4.13	CO ₂ desorption peaks at different sputtering durations.	47
4.14	Total representative area under CO _x desorption peaks at different sputtering durations.	48
4.15	Total representative area under CO _x desorption peaks vs. accumulative sputtering time	49
4.16	SEM images of cleaved and oxygen-sputtered HOPG surface	50
4.17	Auger after low-temp oxygen adsorption	50
4.18	TPD spectra after low-temp oxygen adsorption	51
4.19	TPD after high Temperature oxygen adsorption	51
5.1	Reaction over cleaved HOPG (20 ml/min, 1:1 O ₂ /EB, ~ 1 % EB, rest He)	53
5.2	Reaction over Fresh HOPG	54
5.3	GC styrene peak at a percentage yield of 0.5 %	55
5.4	Reaction over oxygen-sputtered HOPG	56
5.5	Activity of carbon nanotubes over HOPG substrate. CNT content: 0.09 mg	57
5.6	Activity of carbon nanotubes over HOPG substrate, CNT content: 0.19 mg, BET surface area=104 cm ²	57
5.7	Activity experiment of CNT/HOPG Total CNT content: 0,26 mg, BET Area=145 cm ²	58
5.8	Activity of CNT/Steel sample CNT content: 0.22 mg	59
5.9	Activity measurement of steel sample	60
5.10	Activity of cleaved HOPG sample	61
5.11	Activity of oxygen-sputtered HOPG sample (30 min, 1.5 μA, 1keV)	62
6.1	TPD of HOPG before reaction	65
6.2	TPD Spectra after reaction (20 ml/min, 0.5% EB, 1% O ₂ , 120 min, 400 °C)	66
6.3	TPO Spectra of HOPG sample before reaction, (P(O ₂): 1x10 ⁻⁷ mbar)	67

6.4	TPO ($P(O_2)$: 1×10^{-7} mbar) Spectra of HOPG sample after ODH reaction. (20 ml/min, 0.5% EB, 1% O_2 , 120 min, 400 °C)	67
6.5	TP-CO spectra ($P(CO)$: 1×10^{-7} mbar) of HOPG sample before reaction	69
6.6	TP-CO spectra ($P(CO)$: 1×10^{-7} mbar) of HOPG sample after reaction (20 ml/min, 0.5% EB, 1% O_2 , 120 min, 400 °C)	69
6.7	SEM image of oxygen-sputtered HOPG sample after ODH reaction.	70
6.8	SEM image of oxygen-sputtered HOPG sample after ODH reaction.	71
6.9	SEM image of oxygen-sputtered HOPG sample after ODH reaction.	71
6.10	SEM image of oxygen-sputtered HOPG sample after ODH reaction	72
6.11	AFM image of Cleaved HOPG	74
6.12	AFM image of cleaved HOPG after reaction.	74
6.13	AFM image of oxygen-sputtered HOPG	75
6.14	AFM image of oxygen sputtered HOPG after reaction	76
6.15	Scheme of building of carbon deposits over the active centres on the surface of HOPG during ODH reaction.	77

Samer Y. Aburous

Personal Information

- Date of birth: 15/03/1977
- Place of birth: Amman/Jordan
- Nationality: Jordanian

Education [1983 – 1995] Elementary and high school education Jordan

[1995 – 1999] Jordan Uni. of Science and Technology Jordan

Bachelor Degree in Applied Chemistry

[2000 - 2002] Freie Universität Berlin Germany

M. Sc. In Analytical Environmental Chemistry

Job History [1999 - 2000] Jordan

Researcher in pharmaceutical analysis and drug formulation

Publications

Poster presentations

S. Aburous, W. Ranke, D.S. Su and R. Schlögl

“Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene: exploring the active sites’ nature and regeneration“

Catalysis: Fundamentals and practice, Summer School, University of Liverpool, Liverpool, England, 12.-16. Sep. 2005

S. Aburous, W. Ranke, R. Schlögl

“Charakterisierung von HOPG-Modellkatalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol“

39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2006

S. Aburous, D. Rosenthal, W. Ranke, R. Schlögl

“Investigation of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over highly oriented Pyrolytic graphite (HOPG)“

40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2007

Accepted:

S. Aburous, D. Rosenthal, W. Ranke, R. Schlögl

“Can Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) be functionalized for the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene?“

Europacat, Turku, Finland, 2007

Summary

Catalytic ethylbenzene conversion to styrene which is one of the largest industrial processes worldwide was the main subject of this study.

The surface structure of potassium-promoted iron oxide catalyst, which is the industrial catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, was studied. For that purpose ion scattering spectroscopy was used to determine the surface termination of this catalytic phase. The obtained observations, in agreement with previous studies, indicated that this phase is potassium terminated, and confirmed the fact that potassium should be on the surface of the catalyst to have its promoting action.

There are several known drawbacks of the normal dehydrogenation process including endothermicity, deactivation and the large demand of preheated steam. Oxidative dehydrogenation process (ODH) of ethylbenzene is a promising candidate with several advantages. The absolutely metal free material Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) was chosen as a model catalyst for the ODH of ethylbenzene over carbon materials whose catalytic activity in this process has attracted a lot of interest.

Since oxygen-containing groups are supposed to be the active centres of the ODH reactions, argon- and oxygen-sputtering followed by exposure to oxygen atmosphere was used to create those groups. Only oxygen sputtering proved to be efficient in introducing surface oxygen functionality. The sputtered surface was investigated using thermal programmed desorption spectroscopy, auger spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and scanning electron microscopy. TPD spectra revealed low-temperature CO₂ and high-temperature CO desorption peaks. Using SEM and AFM, and comparing the heavily oxygen-sputtered surface with the smooth surface of the cleaved samples, many pits and pin holes were seen on the surface which indicates a significant damage of the surface by repeated oxygen sputtering.

Upon performing reaction experiments on cleaved and oxygen-sputtered HOPG, a percentage yield of styrene ranging from 0.25 – 0.6 % was obtained according to

reaction conditions without any obvious difference between the cleaved and the oxygen sputtered samples. The system sensitivity was tested and verified. Additionally, the detected activity was proved to be originating from ODH process by performing oxygen-free experiments. Reaction data was also used to determine the apparent activation energy (Arrhenius) which was found to be in the range of 50 kJ/mol for both the cleaved and the oxygen sputtered samples. The reason for the similar results observed was discussed and different explanations were given in which carbonaceous depositions over the catalyst surface play a major role. The reaction rate over HOPG samples was determined, and compared to the active catalyst (onion-like carbon), this comparison lead to the conclusion of the reasonability of using HOPG as a model catalyst for further studies.

As a last step, different techniques including SEM, AFM and temperature programmed analysis were used to study the catalyst after reaction. Temperature programmed desorption of cleaved samples after reaction have shown desorption peak of CO which indicates the presence of carbonaceous depositions on the surface because the cleaved surface is known not to evolve any CO_x at the used temperature range. Temperature programmed oxidation indicated that the carbonaceous deposits are composed mainly of carbon and oxygen. These deposits did not show any obvious redox behaviour. Upon exploring the surface morphology, the cleaved surface was found to be smooth before and after reaction. This is explained by the building of carbon depositions in one layer. On the other hand, the oxygen-sputtered samples were found to be rough before reaction, after reaction, the surface was still rough. This was explained as the building of carbon depositions taking place extensively on the basal plane of HOPG and not on the whole surface.

Zusammenfassung

Die katalytische Umwandlung von Ethylbenzol zu Styrol, eines der größten industriellen Verfahren weltweit, ist das Hauptthema dieser Arbeit.

Die Oberflächenstruktur von Kalium-promotiertem Eisenoxid, des industriellen Katalysators für die Dehydrogenierung (DH) von Ethylbenzol, wurde zuerst untersucht.

Zu diesem Zweck wurde Ionenstreuung (ISS) verwendet, um den Oberflächenterminierung dieser katalytischen Phase festzustellen

In Übereinstimmung mit vorherigen Studien konnte gezeigt werden, dass diese Phase durch Kalium terminiert wird, d.h. Kalium sich auf der Oberfläche des Katalysators befinden muss, um katalytisch aktiv zu sein.

Wegen einiger bekannter Nachteile des normalen Dehydrierungsprozesses (endothermische Natur der Reaktion, Deaktivierung des Katalysators und die hohe Reaktionstemperatur) ist die oxidative Dehydrierung (ODH) eine viel versprechende Alternative.

Das absolut metallfreie HOPG (Highly oriented pyrolytic Graphite) wurde als Modellkatalysator für die ODH von Ethylbenzol über Kohlenstoffmaterialien gewählt, da deren katalytische Eigenschaften in diesem Prozeß (und der DH) ein großes Interesse hervorgerufen haben.

Da Sauerstoff-haltige Gruppen als aktive Zentren der ODH angenommen werden, sollte mittels Sputtern mit Argon- und Sauerstoffionen sowie Exposition in einer Sauerstoffatmosphäre HOPG entsprechend funktionalisiert werden. Nur nach Sputtern mit Sauerstoff konnte eine Vielzahl von Sauerstoff-haltigen Gruppen auf der Oberfläche von HOPG nachgewiesen werden.

Die gesputterte Oberfläche wurde mit Temperatur-programmierter Desorptionsspektroskopie (TPD), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht.

TPD Spektren zeigten sowohl ein Desorptionssignal bei niedrigen Temperaturen von CO_2 als auch bei höheren von CO . Mittels SEM und AFM wurde die Oberfläche der stark Sauerstoff-gesputterten Proben mit der glatten Oberfläche von frisch gespaltenen und der Reaktion ausgesetzten Proben verglichen, dabei waren die Sauerstoff-gesputterten Proben deutlich rauher.

Bei Reaktionsexperimenten auf gespaltenen und Sauerstoff-gesputterten HOPG Proben im Mikro-Fluss Reaktor wurde ein Ausbeute an Styrol zwischen von 0.25 - 0.6% erreicht. Dieses Ergebnis war interessanterweise unabhängig von der Vorbehandlung der Proben. Die Detektionsempfindlichkeit wurde getestet und verifiziert.

Das nahezu vollständige Erliegen der Reaktion unter Sauerstoffausschluss zeigte, dass der Prozess tatsächlich eine oxidative Dehydrierung darstellt.

Temperaturabhängige Reaktionsdaten wurden genutzt, um die anscheinende Aktivierungsenergie (nach Arrhenius) zu ermitteln. Es ergab sich ein Wert im Bereich von 50 kJ/mol sowohl für gespaltenen als auch Sauerstoff-gesputterte Proben.

Die Gründe für die ähnlichen Ergebnisse wurden diskutiert und unterschiedliche Erklärungen gegeben, in denen kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche eine wichtige Rolle spielen.

Die Reaktionsrate auf HOPG Proben wurde bestimmt und mit der eines anderen aktiven Kohlenstoffmaterials (onion-like carbon) verglichen.

Damit liegt der Schluss nahe, dass der Gebrauch von HOPG als ein Modellkatalysator für weitere Studien möglich ist.

Im letzten Teil der Arbeit wurden unterschiedliche Techniken einschließlich SEM, AFM und Temperatur-programmierte Desorption verwendet, um den Katalysator nach der Reaktion zu untersuchen.

Temperatur-programmierte Desorption der gespaltenen Proben nach der Reaktion zeigte einen CO Desorptionspeak. Dies könnte durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Oberfläche erklärt werden, weil die gespaltene Oberfläche dafür bekannt ist, dass sie kein CO_x-Signal in diesem Temperaturbereich entwickelt.

Diese kohlenstoffhaltigen Ablagerungen bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff und Sauerstoff und weisen auf kein offensichtliches Redox- Verhalten hin.

Die gespaltene HOPG Oberfläche war vor und nach Reaktion atomar glatt. Dieses weist auf einlagige kohlenstoffhaltigen Ablagerungen hin. Andererseits waren die Sauerstoff-gesputterten Proben vor und nach Reaktion rau. Eine Erklärung dafür wäre, dass das Sputtern zu der rauen Morphologie führt und die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen sich bevorzugt auf der basalen HOPG Fläche ausbilden.

Acknowledgements

My utmost thanks to Allah for giving me the patience to go through all stages of this work.

I am particularly grateful to my parents, brothers, sisters and their families for their kind encouragements and prayers.

I would like to express my thanks to Prof. Dr. Klaus Christmann and to Prof. Dr. Robert Schlögl for their valuable scientific and academic support.

I wish to extend my sincere thanks to Prof. Dr. Hans Hartl for his kind support and discussions.

The fruitful discussions and kind guiding of Wolfgang Ranke and Dirk Rosenthal is highly acknowledged and appreciated.

I am very thankful to Axel Knop-Gericke, Michael Hävecker and their team for being so kind offering me their new micro GC for months, without which many results could not be achieved.

I acknowledge the technical support I have received from Manfred Swoboda, Siegfried Engelschalt, Harald Fischer and a large number of other people at Fritz-Haber-Institution.

Many thanks to Gisela Lorenz, Gisela Weinberg, Ute Röper, Bärbel Lehmann and Katrin Quetting for their valuable help.

I wish to extend my sincere gratitude to all of my friends and colleagues who offered me their help and encouragement during my study particularly my best friend Mohammed Medraj, Hamid Azzouzi, Samah Dridi, Hesham Al-Younes and Abdelhalim Larhlimi.