

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Styrolsynthese wird industriell über kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysatoren durchgeführt. Trotz der großtechnischen Anwendung ist der Reaktionsmechanismus und die Natur des aktiven Zentrums ungeklärt.

Für Modellstudien dieser Reaktion wurden die unpromotierten Modellkatalysatorfilme FeO(111), Fe₃O₄(111) und α -Fe₂O₃(0001) durch epitaktisches Wachstum auf einem Platin(111)-Einkristall hergestellt. Diese Filme wurden photoelektronenspektroskopisch (UPS/XPS) charakterisiert und ihre Beugungsbilder (LEED) aufgenommen. Weiterhin wurden hochaufgelöste NEXAFS-Spektren dieser Filme vermessen. Alle Spektren des Fe₃O₄(111) und des α -Fe₂O₃(0001) -Films waren in guter Übereinstimmung mit denen von Einkristallen. Die Unterschiede in den Spektren des FeO(111) wurden auf die spezielle Struktur dieses Films zurückgeführt.

Außerdem konnte gezeigt werden, daß sich durch Aufdampfen von metallischem Kalium auf Fe₃O₄(111) die realkatalytisch relevanten Phasen K_xFe₂₂O₃₄(0001) und KFeO₂ präparieren lassen. Diese können ebenfalls als Modellkatalysatorfilme dienen.

Auf den unpromotierten Eisenoxidfilmen wurde die Adsorption von Wasser, Ethylbenzol und Styrol untersucht. Dabei trat bei allen drei Adsorbaten die herausragende Bedeutung des LEWIS-sauren Charakters der Eisenzentren in den Oberflächenregionen der Filme hervor. Auf Fe₃O₄(111) wird Wasser durch das Zusammenwirken dieser Zentren mit benachbarten Sauerstoffplätzen sogar heterolytisch gespalten. Die Wechselwirkung der ebenfalls basisch wirkenden π -gebunden aromatischen Systeme von Ethylbenzol und Styrol mit den sauren Zentren (bei realkatalytisch relevanten Bedeckungen) führt beim α -Fe₂O₃(0001) zur Chemisorption mit der Ringebene parallel zur Oberfläche in einer η^6 -artigen Anordnung des Phenylringes, während beim Fe₃O₄(111) eine verkippte Anordnung vorliegt. Wo der Einfluß des Eisens nur gering ist, wie auf FeO(111), tritt nur eine schwache Physisorption auf, und die Moleküle adsorbieren ebenfalls verkippt.

Durch Messen von Adsorptionsisobaren konnten z. T. thermodynamische und kinetische Daten ermittelt werden, die zur Modellierung der Reaktion dienen können. Die ermittelten isothermen Adsorptionswärmen sind in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Desorptionsenergien und können mit dem Lagenabstand von Eisen und Sauerstoff und damit der Acidität der relaxierten Oberflächen linear korreliert werden.

Abschließend wurde ein Reaktionsmechanismus für die Styrolsynthese über un-promotierten Eisenoxiden vorgeschlagen.