

6.2 Strukturmerkmale und katalytische Funktion von Eisenoxidmodellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol

6.2.1 Einleitung

Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol wird bei Temperaturen um 870 K in einem Ethylbenzol-Wasser Gasgemisch mit einem Verhältnis von etwa 1:5 bis 1:12 mit kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysatoren durchgeführt. Modellkatalytische Studien, die ein tiefgehendes Verständnis dieser Reaktion erzielen sollen, erfordern es, die Komplexität der Wechselwirkungen der Gasatmosphäre mit dem Modellkatalysator schrittweise zu erhöhen. Dazu sind zunächst die Oberflächenstruktur und Reaktivität von unpromotierten, einphasigen und einkristallinen Eisenoxiden charakterisiert worden [26,338] (vgl. auch Kapitel 4.1, 4.2). Dabei hat sich gezeigt, dass auch unpromotiertes Fe_2O_3 katalytische Aktivität für die Dehydrierung von Ethylbenzol besitzt [35]. Binäre Eisenoxid-Filme wurden weiterhin mit Kalium promotiert und unter UHV-Bedingungen strukturell charakterisiert [28,35,294]. Es hat sich herausgestellt, dass je nach Temperatur zwei unterschiedliche ternäre Kaliumeisenoxide gebildet werden: KFeO_2 bei etwa 700 K, sowie $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ bei etwa 970 K. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Katalysator bei technisch relevanten Temperaturen eine komplexe Oberflächenstruktur besitzt, die beide ternäre Verbindungen an der Oberfläche exponiert (vgl. Kapitel 4.3). Dabei bildet sich ein kaliumreicher KFeO_2 -Film, der den größten Teil eines darunter gebildeten $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Films bedeckt.

Obwohl in den in dieser Arbeit gezeigten Strukturuntersuchungen an Modellkatalysatorfilmen schon ein relativ hohes Maß an Komplexität erreicht ist, sind Untersuchungen des Einflusses der Gasatmosphäre unabdingbar. Der nächste Schritt in der Annäherung an katalytisch relevante Bedingungen besteht daher in einer Berücksichtigung der umgebenden Wasserdampf/Ethylbenzol-Gasatmosphäre. Die modellkatalytischen Studien werden daher in der weiteren Diskussion durch eine theoretische (thermodynamische) Betrachtung der umgebenden Wasseratmosphäre erweitert.

Im folgendem werden zunächst Berechnungen zu möglichen Gasphasenreaktionen in Ethylbenzol-Wasser Gemischen mit und ohne Sauerstoff durchgeführt, die Nebenreaktionen der oxidativen oder nicht-oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol simulieren. Die Zusammensetzung einer Gasatmosphäre aus Ethylbenzol, Wasser und Sauerstoff lässt sich durch die Equitherm-Software simulieren [53]. Dabei wird analog wie in Kapitel 2.3 für die Berechnung von Phasendiagrammen beschrieben eine Gasatmosphäre aus möglichen Reaktionsgasen definiert, diese besteht aus CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 , Ethylbenzol (EB), Toluol, Benzol, CH_4 , Ethan, Propan, Butan, CH_2O , Methanol, Ethanol, HCOOH , Acetaldehyd und Essigsäure. Alle Gase wurden in einer Gasphase zusammengefasst, und eine feste Phase aus C wurde definiert, um eine mögliche Verkokung zu

simulieren. Verschiedene Mengen H₂O und Ethylbenzol und gegebenenfalls O₂ wurden vorgegeben. Für komplexere Phasen wie chinoide Kohlenstoffphasen oder auch Styrol besitzt das Programm keine ausreichenden thermodynamischen Daten, diese können daher nicht berücksichtigt werden. Aufgrund der Gleichgewichtseinstellung der endothermen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol lässt sich aus thermodynamischen Gründen unterhalb von 630°C eine maximale Umwandlung von 50% erhalten [30]. Derartige Gleichgewichtseinstellungen sind in den Rechnungen nicht berücksichtigt, die zeigen, dass Ethylbenzol gegenüber den gezeigten Verbindungen instabil ist und vollständig umgesetzt werden sollte. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abb. 6.2.1 zusammengefasst und die Kurven geben demnach lediglich einen Eindruck davon, welche stabilen Nebenprodukte bei der Dehydrierung zu Styrol auftreten können.

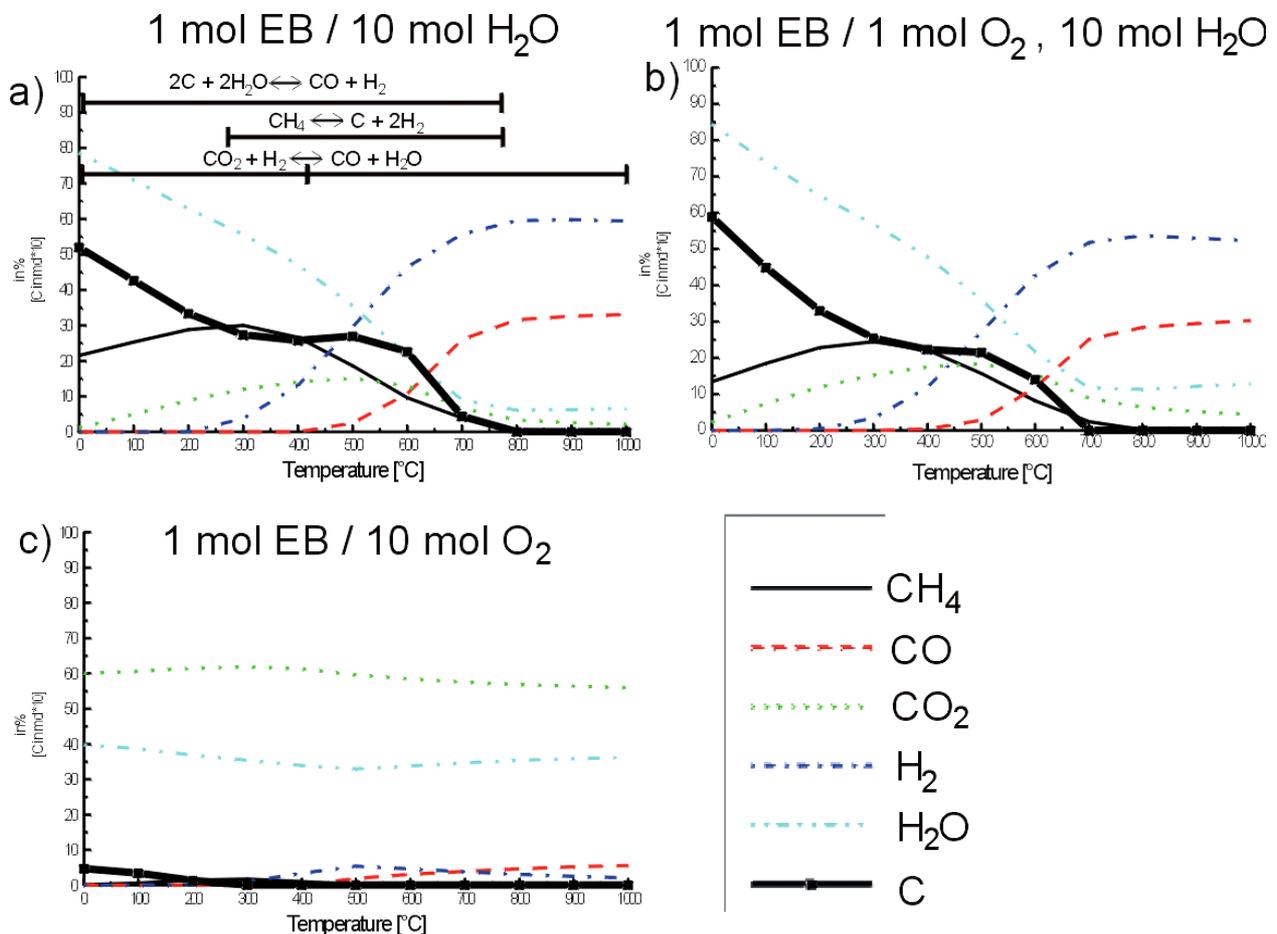


Abb. 6.2.1: Thermodynamische Simulation der Gasphasenzusammensetzung, die sich aus einem Ethylbenzol-Wassergemisch (a), aus einem Ethylbenzol-Wasser-Sauerstoffgemisch (b) und aus einem Ethylbenzol-Sauerstoffgemisch bildet (c). Die Bildung von Styrol wird nicht berücksichtigt, daher geben die Kurven nur einen Eindruck möglicher Nebenprodukte der Dehydrierung von Ethylbenzol.

Die in Abb. 6.2.1 gezeigten Kurven sind eine Überlagerung von drei Reaktionsgleichgewichten, die sich in Abhängigkeit der Temperatur verschieben:



Zunächst einmal wird das Ethylbenzol zu Kohlenstoff, Methan und Wasser zersetzt. Bei niedriger Temperatur wird Kohlenstoff durch den Wasserdampf nach Gleichung (34) verbrannt (Kohlevergasung). Ab etwa 200°C zersetzt sich Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff, der wie bereits erwähnt nach den Gleichgewichten (34) und (36) oxidiert wird. Ab ~400°C wird die Wassergasshift-Reaktion (36) zunehmend stark auf die Seite von CO und Wasser verschoben, so dass bei ~900°C ein stabiler Gleichgewichtszustand erreicht wird. Es zeigt sich, dass bis ~650°C erhebliche Mengen Kohlenstoff gebildet werden, der die Katalysatoroberfläche verkoken und deaktivieren könnte. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird die Kohlenstoffbildung stark unterdrückt (Abb. 6.2.1b,c). In Anwesenheit von Sauerstoff kommt noch die Gleichung (37) hinzu.



In reinem Sauerstoff dominiert über den gesamten Temperaturbereich die Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser. Das Abknicken der Kurven bei etwa 500°C zeigt einen leichten Einfluss der Wassergasshiftreaktion (36) bei hohen Temperaturen.

Interessanterweise wird die technische Dehydrierung von Ethylbenzol bei Temperaturen durchgeführt (~600°C), bei der ein zunehmender Einfluss der Wassergasshiftreaktion zu verzeichnen ist, während gleichzeitig die Kohlenstoffbildung stark abnimmt. Es wird also eine schnelle Verkokung der Oberfläche vermieden. Zudem wird das Katalysatorgift CO₂ aufgrund der Wassergasshiftreaktion bei diesen Temperaturen weitgehend dem Gasgleichgewicht entzogen. Aus thermodynamischer Sicht sollten leicht höhere Temperaturen (700°C) oder eine leichte Sauerstoffzugabe (10-20%) sogar günstiger sein, wie sich auch in kürzlich durchgeführten katalytischen Messungen herausgestellt hat [339]. In Sauerstoffatmosphäre können niedrigere Temperaturen verwendet werden, allerdings erfolgt dann eine oxidative Dehydrierung.

6.2.2 Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit unpromotierten Fe₂O₃

Die katalytische Aktivität der binären Eisenoxide lässt sich aus den Adsorptionseigenschaften von Ethylbenzol und Styrol mit den spezifischen Eisenoxidoberflächen abschätzen. Abbildung 6.2.2 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen der Oberflächenstruktur, der Adsorptionsgeometrie und den spezifischen Desorptionsenergien von Ethylbenzol und Styrol auf den drei unterschiedlichen unpromotierten Eisenoxidoberflächen. Die Werte für die Fe-O Abstände wurden

aus dynamischen LEED-Rechnungen bzw. Photoelektronenbeugung ermittelt [258,272,303] (vgl. Kapitel 4.2), die Adsorptionsgeometrien wurden mit NEXAFS bestimmt [36,340] und die Desorptionsenergien wurden aus TDS und einer isosteren Auswertung von UPS-Isobaren erhalten [341,342]. Es zeigt sich, dass vor allem die Wechselwirkung der Eisenkationen mit den π -Elektronen des Phenylrings von Bedeutung ist, da die Eisenkationen den stärksten Beitrag zu der lokalen elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche besitzen [189,293]. Für einen bestimmten Abstand des Phenylringes zu der Oberfläche sollte eine attraktive Wechselwirkung bestehen und die bevorzugte flache Adsorptionsgeometrie über einen η^6 -Komplex kann sich ausbilden [36]. Für sauerstoffterminierte Oberflächen ist die Wechselwirkung nur sehr schwach, und je tiefer die Eisenkationen unterhalb der O-Terminierung liegen, umso schwächer ist die Wechselwirkung. Dies führt zu geringeren Desorptionsenergien beider Moleküle ohne chemisorbierte Zustände auf FeO(111) und zu einer verkippten Adsorptionsgeometrie. Für eisenterminiertes Fe₃O₄(111) bilden sich stark gebundene chemisorbierte Adsorptionskomplexe, was ebenfalls ungünstig für die katalytische Aktivität ist, da Oberflächenplätze blockiert werden und für weitere Reaktionen zunehmend weniger Reaktionsplätze zur Verfügung stehen. Auf α -Fe₂O₃(0001) ist die attraktive Wechselwirkung mit Eisenkationen der zweiten Lage gerade noch stark genug, um chemisorbierte Komplexe zu bilden, aber zu schwach für eine zu starke Chemisorption und damit eine Deaktivierung der Oberfläche durch blockierte Oberflächenplätze. Der Eisen-Sauerstoffabstand bestimmt gewissermaßen die Acidität und damit die Reaktivität der jeweiligen Oberfläche gegenüber der Chemisorption von (basischen) Adsorbaten. Tatsächlich nimmt die katalytische Aktivität in der Reihe FeO(111) (inaktiv) < Fe₃O₄(111) < Fe₂O₃(0001) zu [35,339].

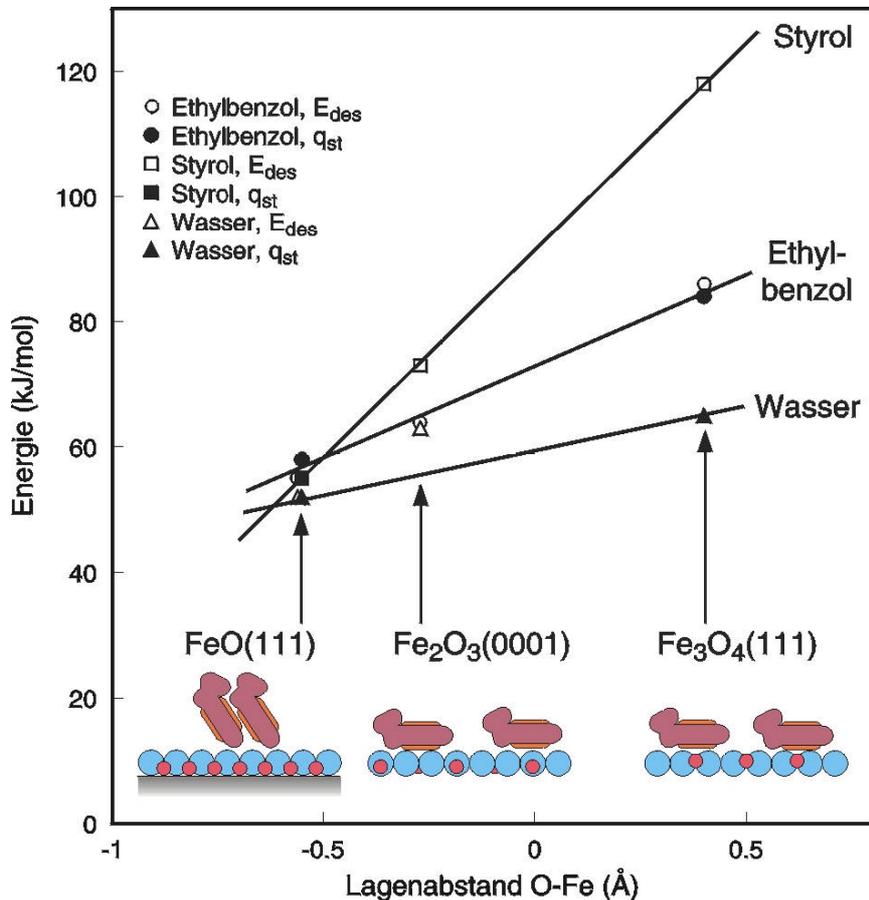


Abb. 6.2.2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der geometrischen Oberflächenstruktur und der Adsorptionsgeometrie mit den Desorptionsenergien von Ethylbenzol und Styrol.

Wie in Abschnitt 2.3.3 bereits diskutiert, verschieben sich die Stabilitätsbereiche der binären Eisenoxide in Wasseratmosphäre entsprechend des Wasserdissoziationsgleichgewichtes. Dabei hat das Wasser eine oxidierende (oder gegebenenfalls reduzierende) Wirkung allein entsprechend dem Sauerstoffpartialdruck, der sich aus dem Wasser bei einem bestimmten Druck-/Temperaturpaar bildet. Wie aus Abb. 2.3.2b ersichtlich ist demnach α -Fe₂O₃ die thermodynamisch stabilste Phase in 1 bar Wasser bei 870 K. In Abwesenheit von Wasser (modelliert durch Wasserpartialdrücke $<10^{-10}$ mbar) werden stark reduzierte Eisenoxidphasen gebildet (Fe, FeO, Fe₃O₄, vgl. Abb. 2.3.2b). Dieses Verhalten wurde kürzlich auch durch Untersuchungen an unpromotierten Fe₂O₃(0001) Filmen in einem Einkristallflussreaktor bestätigt [339]: In Abwesenheit von Wasser werden die Eisenoxidfilme schnell schrittweise unter Bildung von Fe₃O₄ reduziert. Möglicherweise findet also eine stöchiometrische Reduktion unter diesen Bedingungen statt. Die katalytische Aktivität konnte reinem Fe₂O₃ zugeordnet werden, eine schrittweise Reduzierung der Aktivität findet über Bildung von Fe₃O₄ statt [339]. Schließlich konnte eine noch geringere Aktivität auf einem Kohlenstofffilm beobachtet werden, der sich langsam auf dem Fe₃O₄ bildet und diesen deaktiviert.

In Wasseratmosphäre sind die Filme wesentlich länger stabil gegen eine Reduktion, die Filme werden also entsprechend der Thermodynamik durch die Wasseratmosphäre zu der bei diesen Bedingungen stabilen Phase oxidiert. Eine Rolle des Wassers kann also darin identifiziert werden, dass es die Reduktion des Eisenoxidfilmes verlangsamt. Die Rückoxidation des Katalysators erfolgt über den umgebenden Wasserdampf.

In vorhergehenden Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Oberfläche nach der Reaktion weitgehend sauber ist, aber viele Defekte gebildet werden [35,343]. *Batch*-Reaktorexperimente zeigen ebenfalls höhere Umsätze auf defektreichen Fe_2O_3 -Filmen [343]. Entsprechend wurde ein Defektmechanismus postuliert, der Stufen des sauberen Fe_2O_3 -Films als aktive Zentren enthält [35,36]. Dieses Modell ist in Abbildung 6.2.3 durch die im Rahmen dieser Arbeit nun vorliegenden Strukturinformationen ergänzt. Die LEED-Strukturuntersuchungen an $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ haben gezeigt, dass die Oberfläche bereits bei relativ hohen Sauerstoffpartialdrücken hydroxiliert vorliegt (vgl. Kapitel 4.2). Vermutlich sind Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche der Ausgangspunkt für diese Hydroxilierung [291]. Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ist Fe_2O_3 unter katalytischen Bedingungen zumindest teilweise hydroxiliert. Die Bildung von Sauerstofffehlstellen ist vermutlich mit einer relativ geringen freien Energie verbunden, und in der Tat sind Sauerstofffehlstellen der dominierende Defekttyp in Hämatit [344]. Möglicherweise liegen hydroxilierte und nicht-hydroxilierte Oberflächenbereiche nebeneinander in Domänen vor, wie es in STM-Untersuchungen beobachtet wurde [188,189] (vgl. Abb. 4.2.6). Die Domänen sind durch scheinbar 1.5 Å hohe Stufen getrennt, die im wesentlichen die unterschiedliche elektronische Struktur an der Fermi-Kante wiedergeben (durch die grauen Kästen veranschaulicht). Unter Berücksichtigung der ermittelten Oberflächenstruktur ergeben sich verschiedene mögliche Reaktionswege wie in Abbildung 6.2.3 dargestellt.

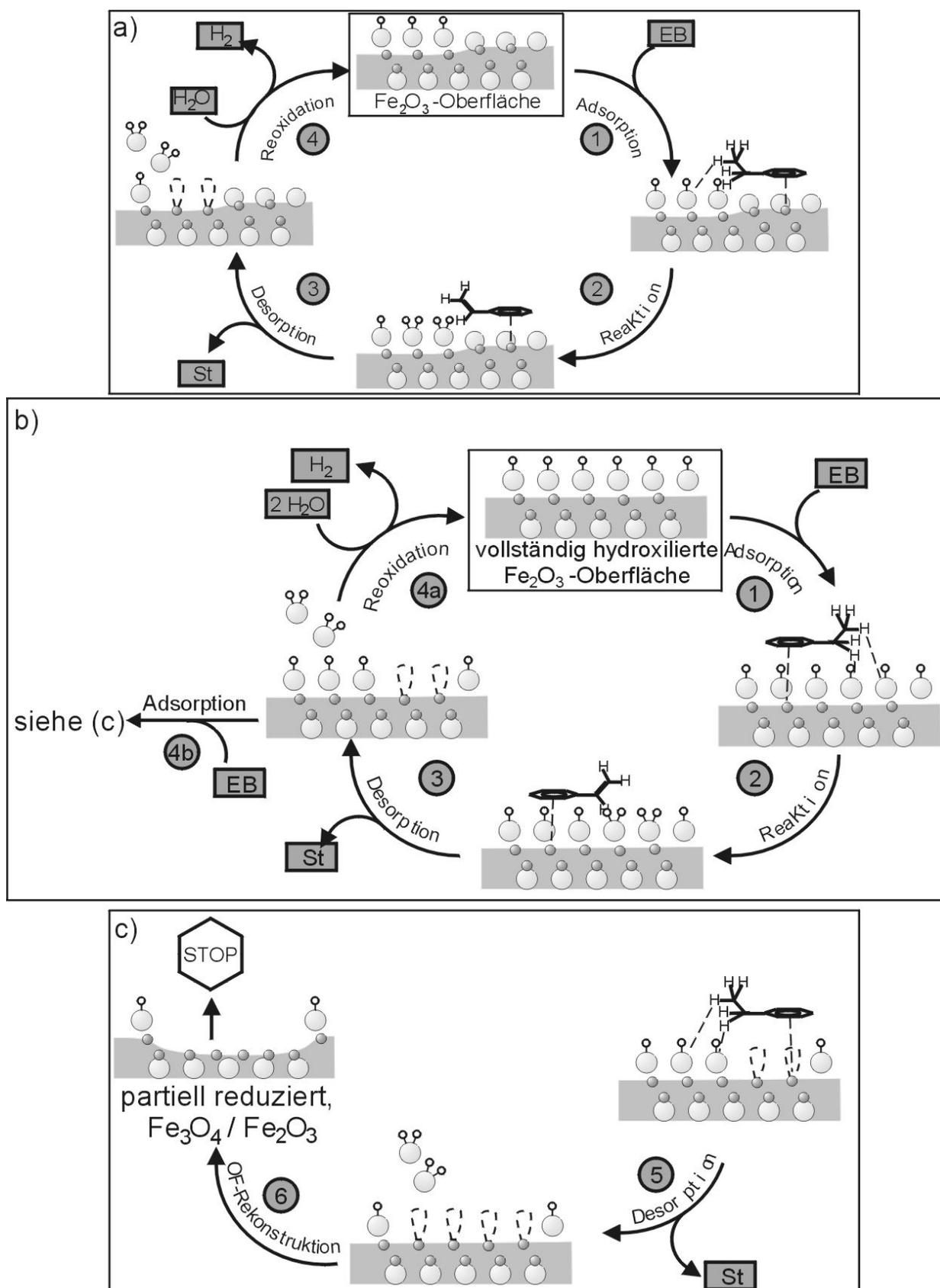


Abb. 6.2.3: Mögliche Mechanismen für die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol an unpromotierten $Fe_2O_3(0001)$ Domänengrenzen zwischen hydroxilierten und sauerstoffterminierten Domänen (a), und auf hydroxilierten Domänen (b). (c) Mögliche Nebenreaktion (Mechanismus der Deaktivierung) nach der Bildung von Sauerstofffehlstellen unter Bildung partiell reduzierter Fe_3O_4 -Oberflächenbereiche. Die verschiedenen Modelle sind im Text erläutert.

Im wesentlichen lassen sich drei potentielle Reaktionszentren unterscheiden: Saubere, sauerstoffterminierte Domänen (s.u.), hydroxilierte Domänen (Abb. 6.2.3b) sowie die dazwischen auftauchenden Domänengrenzen (Abb. 6.2.3a, s.u.).

Auf hydroxilierten Bereichen oder an der Domänengrenze zu unhydroxilierten Domänen kann ein Ethylbenzol über die Wechselwirkung mit den Eisenkationen in einer flachen Geometrie adsorbieren (Abb. 6.2.3a,b). Nach der Abstraktion von zwei Wasserstoffatomen bilden sich unter Desorption von zwei Wasseratomen zwei benachbarte Sauerstofffehlstellen, die durch die umgebende Wasseratomosphäre schnell wieder hydroxiliert werden sollten. Damit ist der katalytische Kreislauf geschlossen, und weitere Ethylbenzol-Moleküle können umgesetzt werden. Es ist wahrscheinlich, dass sich in Wasseratmosphäre in einem dynamischen Gleichgewicht ständig solche Fehlstellen bilden. Es ist also auch der Fall denkbar, dass ein Ethylbenzol an einer derartigen Fehlstelle, wo Eisenkationen direkt exponiert sind, adsorbiert (Abb. 6.2.3c). Wie ein Vergleich der Desorptionsenergien in Abb. 6.2.2 mit eiseterminierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ zeigt, sollte die Wechselwirkung an einem exponierten Eisenkation wesentlich stärker sein. Aus diesem Grund ist eine Ethylbenzol-Adsorption an diesen Defektplätzen möglicherweise sogar bevorzugt. Dementsprechend ist die Weiterreaktion wie in Abb. 6.2.3c unter Ausdehnung partiell reduzierter Defektbereiche unter Umständen schneller, als die Hydroxilierung der Fehlstellen. Auch Dieckmann hat darauf hingewiesen, dass bei hohen Defektkonzentrationen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen ausgedehnte Defektcluster entstehen können [345]. Aufgrund der reduzierten Koordination ist es wahrscheinlich, dass derartig ausgedehnte Defektbereiche instabil sind (vgl. die Diskussion der Mechanismen von Rekonstruktionen in Kapitel 2.5). Um einen stabilen Oberflächenzustand zu bilden, wäre eine Rekonstruktion der elektronischen Oberflächenzustände notwendig, und aufgrund des reduzierten Charakters dieser Oberflächenregion wäre die Bildung von Fe_3O_4 -Domänen eine Möglichkeit, um einen stabileren Oberflächenzustand zu erreichen. Dies wäre eine Erklärung dafür, dass in der Tat eine partielle Reduktion der Oberfläche im Laufe der Reaktion beobachtet wird [339], obwohl Fe_3O_4 in der Wasseratmosphäre aufgrund thermodynamischer Argumente zu Fe_2O_3 aufoxidiert werden müsste. Eine derartige Umstrukturierung der Oberflächenregion beinhaltet einen Wechsel in der Kristallstruktur von einem hexagonalen Gitter zu einer kubischen Spinellstruktur und sollte mit einer zunehmenden Rauigkeit verbunden sein. Eine derartig aufgerauhte, partiell reduzierte Oberfläche ist in Abb. 6.2.4b gezeigt und mit einer typischen Morphologie direkt nach der Präparation vor katalytischen Messungen verglichen (Abb. 6.2.4a). Der in Abb. 6.2.4b gezeigte Film ist zudem durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen bedeckt, die sich durch vorsichtiges Heizen in Sauerstoff entfernen lassen. Das dann

erhältliche LEED-Bild zeigt eine Überlagerung der Reflexe von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 . Der Reaktionsmechanismus ist also eine plausible Erklärung für die beobachtete Deaktivierung der Katalysatoroberfläche durch eine Reduktion zu Fe_3O_4 .

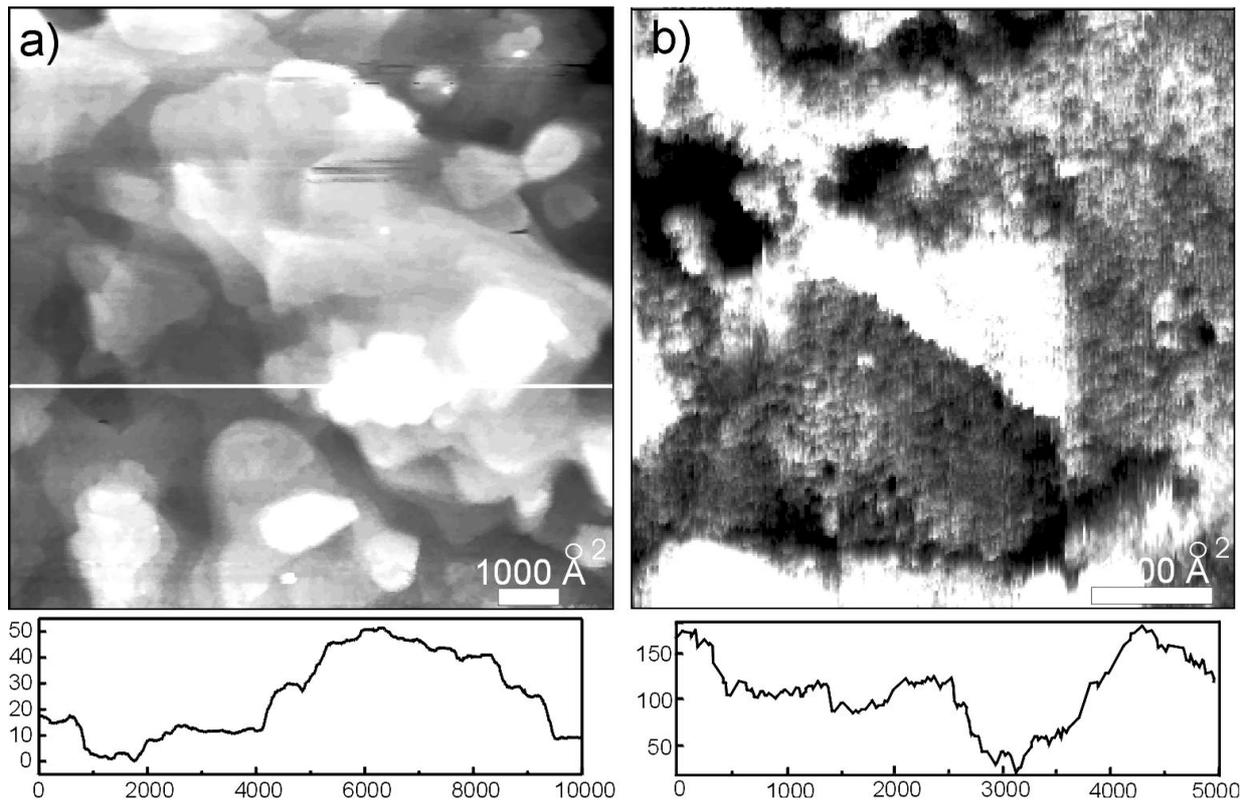


Abb. 6.2.4: Typische Oberflächenmorphologie (a) vor (aus [239]) und (b) nach der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol an unpromotierten Fe_2O_3 . Nach der Reaktion ist der Film deutlich rauher, z. T. von Kohlenstoff bedeckt und besteht aus partiell reduzierten Fe_3O_4 -Bereichen.

Es sind noch weitere Reaktionsmechanismen denkbar, die allerdings nicht zu einem geschlossenen katalytischen Kreislauf mit einer unverändert vorliegenden Oberfläche führen, sondern eine fortschreitende Hydroxilierung der Oberfläche zur Folge haben. Da hydroxilierte Bereiche aber nach dem Mechanismus in Abb. 6.2.3b auch aktiv sein können, führt eine fortschreitende Hydroxilierung nicht zu einer Deaktivierung des Katalysators, und die in Abb. 6.2.5 gezeigten Mechanismen tragen ebenfalls zur katalytischen Aktivität bei. Auf noch nicht hydroxilierten Bereichen adsorbieren in einem ersten Schritt Ethylbenzol-Moleküle über eine attraktive Wechselwirkung des Phenylringes mit den Eisenkationen in einer flachen Adsorptionsgeometrie (Abb. 6.2.5a). Wasserstoffatome binden an demselben oder an zwei benachbarten Sauerstoffatomen der Oberfläche. Nach Desorption des Styrolmoleküls bleibt im zweiten Fall eine partiell hydroxilierte Oberfläche zurück, die selbst bei hohen Temperaturen stabil bleibt (vgl. Diskussion in Kapitel 4.2). Sterisch ungünstiger ist die Adsorption beider Wasserstoffatome an demselben Sauerstoffoberflächenatom,

in diesem Fall würde sich möglicherweise unter Desorption von H₂O eine Sauerstofffehlstelle bilden, die in einer Wasseratmosphäre instabil ist (vgl. Kapitel 4.2), und ebenfalls schnell hydroxiliert werden sollte, und somit ebenfalls zu einer im Reaktionsverlauf zunehmend hydroxilierten Oberfläche führen sollte.

Auch die Adsorption an einer Domänengrenze kann zu einer fortschreitenden Hydroxilierung führen (Abb. 6.2.5b). Die Adsorption des Ethylbenzolmoleküls kann auf beiden Seiten der Domänengrenzen geschehen, ist aber auf nicht-hydroxilierten Bereichen aufgrund elektrostatischer Kriterien wahrscheinlicher, da das Oberflächendipolmoment der polaren Fe₂O₃-Terminierungen selbst durch starke Relaxationen nie vollkommen ausgeglichen werden kann, während dies bei einer OH-Terminierung durchaus möglich ist [141] (vgl. Kapitel 2.5, 4.2, 6.1). Nach der Abstraktion der Wasserstoffatome bilden sich je nach den eingenommenen Adsorptionsplätzen nach Desorption von Wasser eine (Abb. 6.2.5b) oder zwei (Abb. 6.2.3a) Sauerstofffehlstellen. Die Weiterreaktion erfolgt wie bereits in Abb. 6.2.3 diskutiert, und entsprechend kommt es im weiteren Reaktionsverlauf zu einer unverändert vorliegenden Domänengrenze (Abb. 6.2.3a) oder einer Ausdehnung der hydroxilierten Bereiche (Abb. 6.2.5b). Gleichzeitig kann als Nebenreaktion die Ausdehnung der reduzierten Sauerstofffehlstellenbereiche wie in Abb. 6.2.3c diskutiert erfolgen.

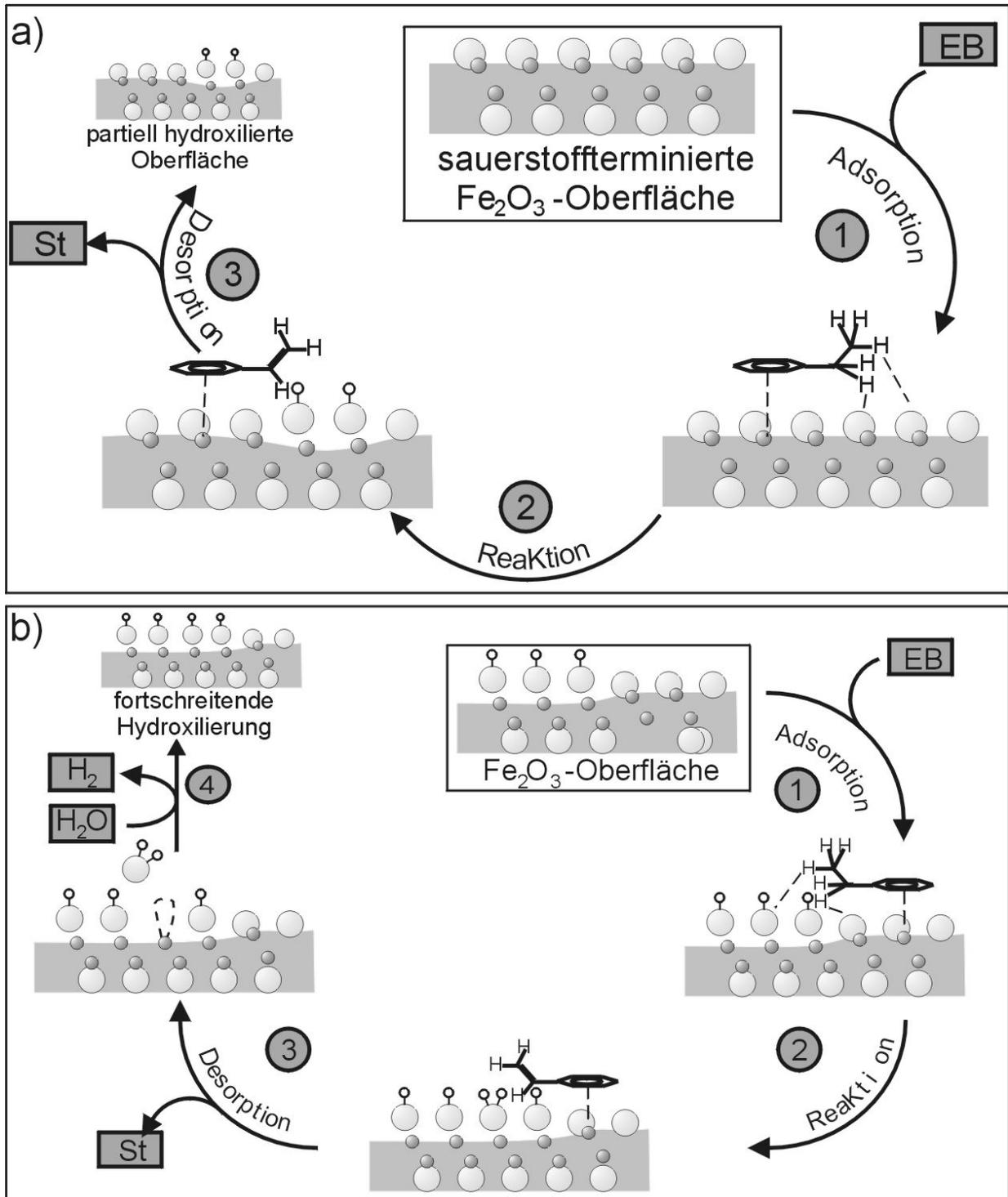


Abb. 6.2.5: Mögliche Mechanismen für die Dehydrierung von Ethylbenzol auf einer sauerstoffterminierten (a) Oberfläche und an einer Domänengrenze (b), die zu einer fortschreitenden Hydroxylierung von $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ führen. Die beiden Modelle sind im Text erläutert.

In katalytischen Messungen in einem Einkristallflussreaktor an unpromotierten $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ Filmen hat sich gezeigt, dass keine Induktionsperiode auftaucht und dass die Aktivität nach einer gewissen Zeit abrupt um eine Größenordnung absinkt [339]. Die Oberfläche besteht dann (zumindest) partiell aus reduzierten Fe_3O_4 -Bereichen. Das Fehlen einer Induktionsperiode zeigt, dass bereits zu Beginn

eine katalytisch aktive Oberfläche vorliegt, d.h. dass sauberes Fe_2O_3 katalytisch aktiv ist. Der abrupte Wechsel der Aktivität unter Bildung einer reduzierten Phase spricht gegen eine kontinuierliche Veränderung der Katalysatoroberfläche. Zunächst kann die reduzierte Oberfläche durch Sauerstoffdiffusion aus dem Fe_2O_3 -Festkörperinneren zurück oxidiert werden. Erst wenn die reduzierten Domänen eine kritische Größe erreichen oder die Sauerstoffdiffusion zu langsam wird, dehnen sich die reduzierten Fe_3O_4 -Bereiche schnell aus. Dies würde bedeuten, dass der Mechanismus aus Abb. 6.2.3c besonders schnell an Domänengrenzen von Fe_3O_4 und Fe_2O_3 statt findet, wo sich die reduzierten Bereiche sehr schnell ausdehnen können: An den Domänengrenzen besteht eine sehr starke Wechselwirkung des Phenylrings mit den Eisenkationen der partiell reduzierten Bereiche, gleichzeitig können die Wasserstoffatome der Ethylgruppe über Wasserstoffbrückenbindungen gut mit der hydroxilierten Fe_2O_3 -Oberfläche wechselwirken, so dass in der Tat eine besonders günstige Reaktionsanordnung an derartigen Domänengrenzen besteht. Eine Erhöhung des Wasser/Ethylbenzol-Verhältnisses sollte sich nach dem Modell in Abb. 6.2.3 günstig für eine Reoxidation des Katalysators auswirken (Abb. 6.2.3b), ein höherer Anteil Ethylbenzol-Moleküle sollte die Reduktion bevorzugen (Abb. 6.2.3c).

Über die hier gemachten Spekulationen eines Reaktionsmechanismus hinaus können auch weitere Strukturmerkmale (z.B. gleichartig terminierte Stufen wie zuvor postuliert [35]) einen Einfluss auf die Aktivität besitzen. Hierfür wäre es beispielsweise interessant, wenn es gelänge, gleichartig terminierte, gestufte $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Filme zu präparieren, wie es für Fe_3O_4 in Kapitel 4.4 in Ansätzen geschehen ist.

6.2.3 Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen bei der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit kaliumpromotierten Eisenoxiden

Abbildung 6.2.6 fasst den Stand der Strukturuntersuchungen an kaliumpromotierten Eisenoxidmodellkatalysatoren zusammen. Ausgehend von den binären Eisenoxiden wurden die Modellkatalysatorfilme hinsichtlich ihrer strukturellen Komplexität dem Katalysator angenähert, indem zunächst ternäre, einphasige promotierte Verbindungen charakterisiert wurden. Schließlich konnte die komplexe Oberflächenstruktur, die sich bei Temperaturen der technischen Katalyse bildet, erschlossen werden. Unter diesen Bedingungen werden zwei ternäre Verbindungen an der Oberfläche exponiert, nämlich ein kaliumreicherer KFeO_2 -Film, der den größten Teil einer darunter gebildeten $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Phase bedeckt.

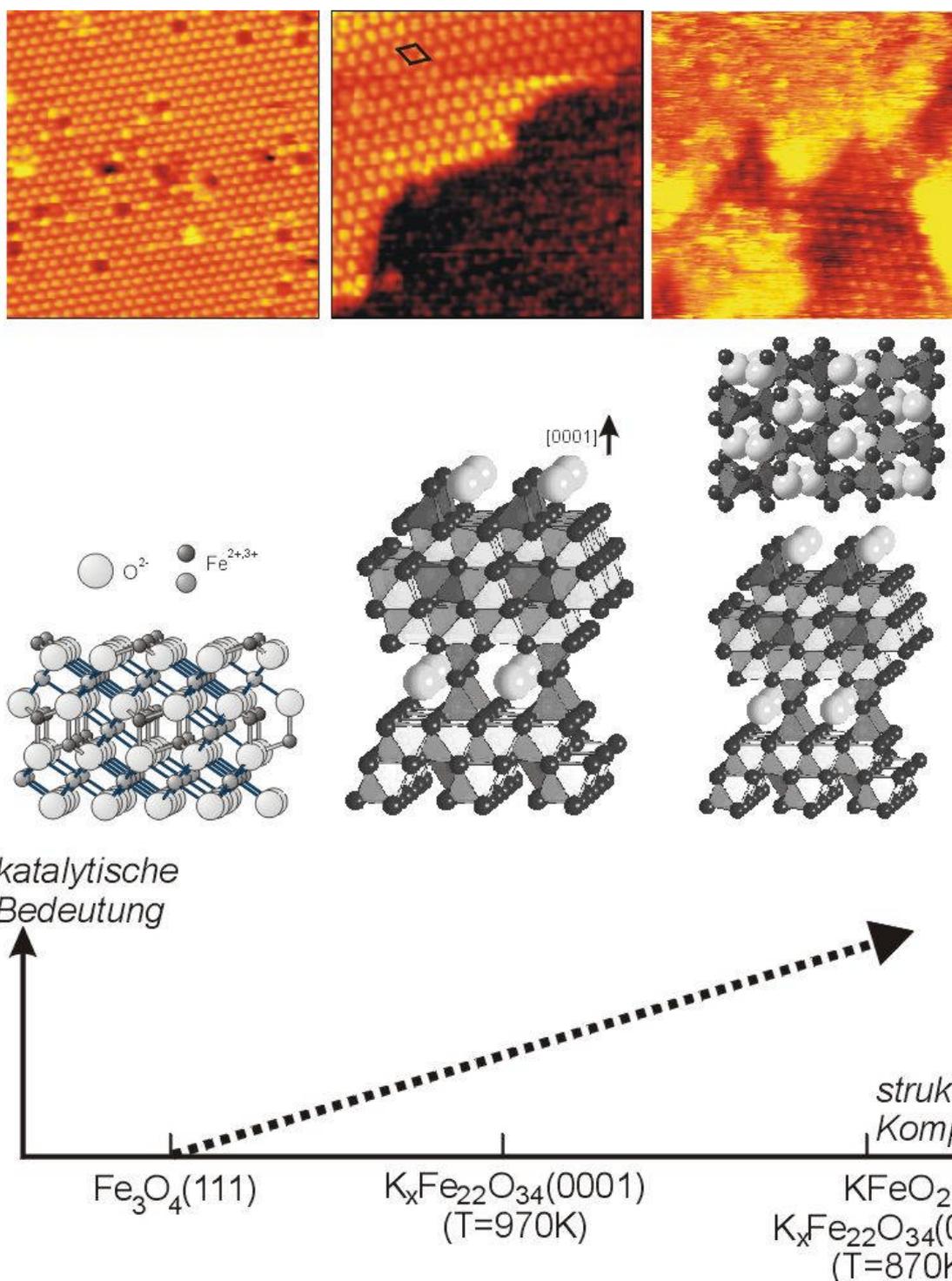


Abb. 6.2.6: Schematische Übersicht über den Stand der Charakterisierung der katalytisch aktiven Oberfläche von kaliumpromotierten Eisenoxidfilmen.

Damit konnten früher gemachte Untersuchungen an technischen Katalysatorproben bestätigt werden [31]. Als aktiver Zustand des Katalysators wird eine KFeO_2 -Verbindung diskutiert, die sich auf einem Kern bildet, der aus $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ besteht [31]. Eine Langzeitdeaktivierung geschieht durch die Bildung und räumliche Segregation von Fe_3O_4 und KOH . Das $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ dient als ein Kaliumspeicher für die aktive KFeO_2 -Phase. Eine Kurzzeitdeaktivierung durch eine Verkokung der

Oberfläche wird durch das Wasser im Reaktionsgas (Kohlevergasung, Wassergasshiftreaktion) vermindert. Ein entsprechendes Modell ist in Abb. 1.3.2 dargestellt.

Das dort gemachte Modell kann nun durch die Beobachtung ergänzt werden, dass möglicherweise auch unter katalytisch relevanten Bedingungen beide Phasen an der Oberfläche exponiert sein können und möglicherweise unterschiedliche Funktionen in der Katalyse ausüben könnten.

Die Ähnlichkeiten mit technischen Katalysatorproben legen nahe, dass die Druck- und Materiallücke für die Kaliumeisenoxyd-Modellkatalysatorproben überbrückt ist. Aufgrund der hohen Reaktivität von Kaliumverbindungen gegenüber Wasser sollte die Gasatmosphäre jedoch sehr entscheidend auf den Katalysator wirken. Die gleichen ternären Eisenoxidphasen bilden sich auch in 10^{-8} mbar Wasseratmosphäre [38]. Der unter katalytischen Bedingungen vorhandene Wasserdampf führt aber mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Reaktion mit den Kaliumverbindungen unter Bildung von KOH. Eine derartige Zersetzung der Kaliumeisenoxydfilme durch Restgaswasser wurde mit XPS beobachtet und wird auch thermodynamisch erwartet [38]. Erhöhte Temperaturen führen zur Desorption des KOH. Die Bildung der kaliumreichen KFeO_2 Oberflächenphase konkurriert unter Reaktionsbedingungen mit der KOH-Bildung und -Desorption, daher hängt die Bildung dieser Phase von der Bildungsrate ab. Die Bildung von KOH muss in einem dynamischen Prozess durch Segregation von K aus dem darunterliegenden $\text{KFe}_{22}\text{O}_{34}$ kompensiert werden. Auf diese Weise agiert der darunterliegende $\text{KFe}_{22}\text{O}_{34}$ -Film als ein Kaliumreservoir für die Bildung der kaliumreichen KFeO_2 -Oberflächenphase. Die erforderliche Kaliumdiffusion ist ein sehr schneller Prozess, wie sich in XPS-Messungen zeigt, da bereits bei 300 K Kaliummetall schnell unter Bildung von KO_2 oxidiert wird [38]. Es ist aber nicht ganz klar, wie ein vollständiger Kaliumaustrag unter katalytischen Bedingungen verhindert wird. Die Deaktivierung des Katalysators durch Zersetzung zu Fe_3O_4 und KOH ist ein langsamer Prozess [31]. Möglicherweise dient ein kohlenstoffhaltiger Film als schützende Schicht, die einen Kaliumaustrag durch die räumliche Trennung von der Gasphase erschwert. Zudem ist bekannt, dass Alkalimetallpromotoren die Kohlevergasung katalysieren [346]. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der sich bildende Kohlenstofffilm die eigentlich katalytisch aktive Spezies enthält, und dass der Kaliumeisenoxydfilm zur Bildung dieser aktiven Kohlenstoffspezies notwendig ist [35]. Allerdings wurde in den Experimenten von Kuhrs et al. möglicherweise die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol untersucht. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass verschiedene Kohlenstoffspezies (Russ, Graphit, „Nanozwiebeln“, „Nanofilamente“) eine ausgezeichnete Aktivität und Ausbeute zeigen [40,41]. Zur Zeit werden Experimente durchgeführt, die klären sollen, ob bei der nicht-oxidativen Dehydrierung auch kohlenstoffhaltige Ablagerungen oder der komplexe Kalium-Eisenoxid Katalysator die katalytisch aktive Phase ist.

Weitere Erkenntnisse über die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol an kaliumpromotierten Eisenoxiden sollten sich durch *in-situ* Studien der Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Kohlenstoffbildung auf kaliumpromotierten Modellkatalysatorfilmen und durch Untersuchung von kohlenstoffhaltigen Modellsystemen ergeben.

6.2.4 Zusammenfassung: Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol

Katalytisch aktiv sind hydroxilierte Fe_2O_3 -Oberflächenbereiche bzw. Domänengrenzen zwischen hydroxilierten und nicht-hydroxilierten Bereichen. Aufgrund von Dehydrierungsreaktionen an nicht-hydroxilierten Domänen und Domänengrenzen sollte im Laufe der Reaktion der Anteil hydroxilierter Oberflächenbereiche zunehmen. Gleichzeitig können sich auf bereits hydroxilierten Domänen Sauerstoffstellen bilden, die schnell zu ausgedehnten partiell reduzierten Defektbereichen weiterreagieren, was schließlich zu der Bildung von reduzierten Fe_3O_4 -Oberflächenregionen und einer zunehmenden Rauigkeit der Oberfläche führt. In Abwesenheit von Wasser wurde eine deutlich schnellere Reduktion zu Fe_3O_4 beobachtet. Dies ist in Übereinstimmung mit den diskutierten Mechanismen, da eine Rückoxidation der Stellen durch Hydroxilierung in diesem Fall ungünstiger wird und der Reduktionsmechanismus durch den sich bildenden Wasserstoff an Bedeutung gewinnt. Zusätzlich ist unter diesen Bedingungen Fe_3O_4 auch thermodynamisch stabiler als Fe_2O_3 (vgl. Abb. 2.3.2b für niedrige Wasserpartialdrücke).

Für den aktiven Zustand des promotierten Eisenoxidkatalysators konnte das Hülle-Kern Modell von Muhler et al. durch die modellkatalytischen Studien bestätigt werden [31]. Es bildet sich demnach ein dünner kaliumreicher KFeO_2 -Film auf einem $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ -Substrat. Wasser führt zur Desorption von KOH und einer Langzeitdeaktivierung des Katalysators. Die $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ -Phase dient als Kaliumreservoir zur dynamischen Rückbildung der KFeO_2 -Phase. Beide Phasen sind an der Oberfläche exponiert und können möglicherweise unterschiedliche katalytische Funktionen ausüben. Unklar bleibt, ob sich ein katalytisch aktiver Kohlenstofffilm auf der kaliumhaltigen Oberfläche bildet, der nachgewiesenermaßen außerordentlich gute Ausbeuten und Selektivitäten bei der oxidativen Dehydrierung besitzt [40,41], oder ob die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen nur einen schnellen Kaliumaustrag verhindern. Entsprechende Untersuchungen sind zur Zeit im Gange. Zum Abschluss sei darauf hingewiesen, dass die vorgestellten Untersuchungen die Limitierungen des UHV-Ansatzes in der Katalyseforschung deutlich machen. Der postulierte Reaktionsmechanismus an unpromotiertem Fe_2O_3 beinhaltet als wesentliches Element die Bildung hydroxilierter Oberflächenbereiche. Diese konnten erst durch systematische Strukturuntersuchungen über einen weiten Bereich der Drucklücke mit LEED identifiziert werden

(vgl. Kapitel 4.2). Letzten Endes sind modellkatalytische Studien und theoretische Betrachtungen alleine nur eingeschränkt in der Lage, die Vorgänge bei der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol zu beschreiben. Ohne die Anwendung von *in-situ* Techniken wird es äusserst schwierig sein, die Synergien der komplexen Wechselwirkung der Gasatmosphäre bei katalytisch relevanten Temperaturen und Drücken mit der thermodynamisch und kinetisch unter diesen Bedingungen dynamisch gebildeten Oberflächenmorphologie und -struktur zu identifizieren. Allerdings zeigen Parallelen zu Experimenten an technischen Katalysatorproben, dass die Ergebnisse aus unseren modellkatalytischen Untersuchungen im Fall der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol auf unpromotierten und promotierten Eisenoxiden sehr gut mit realkatalytische Messungen korrelieren lassen [31,347].