

## **Untersuchung der Hydrierung von Acrolein an Silberkatalysatoren**

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Bernd Steinhauer  
aus Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Lerch (TU-Berlin)

Berichter: Prof. Thorsten Ressler (TU-Berlin)

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach (TU-Berlin)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. 10. 2007

Erstellt vom 15.4.2003 bis zum 30.5.2007 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Abteilung Anorganische Chemie.

Berlin 2007

D 83



Die selbstständige und eigenhändige  
Anfertigung versichere ich an Eides statt.  
Berlin, den 12. Oktober 2007

---

Unterschrift



**Inhaltsverzeichnis**

1	Einleitung.....	1
2	Überblick über den bisherigen Wissensstand der selektiven Acroleinhydrierung .....	2
2.1	Acroleinhydrierung .....	2
2.2	Reaktionsstudie der Acroleinhydrierung – bisherige Forschungsergebnisse .....	3
2.2.1	Herstellung und Eigenschaften der hier untersuchten Silberkatalysatoren .....	3
2.2.2	Reaktionsstudie.....	3
2.3	Charakterisierung – bisherige Forschungsergebnisse .....	5
2.3.1	TDS .....	5
2.3.2	In situ XAS.....	6
2.4	Theorie – bisherige Forschungsergebnisse.....	7
2.4.1	Acroleinhydrierung an Platin .....	7
2.4.2	Adsorption von Sauerstoff an Silber .....	8
2.4.3	Zusammenfassung Theorie .....	8
3	Einführung in die Katalyse .....	9
3.1	Heterogene Katalyse.....	9
3.1.1	Diffusion .....	11
3.1.2	Die Adsorption.....	13
3.1.3	Die Desorption.....	15
3.2	Grundlegender Lösungsansatz zur Untersuchung von Katalysatoren .....	16
3.3	Technische Anwendung von Katalysatoren.....	17
3.3.1	Deaktivierung .....	18
4	Experimentelle Methoden .....	19
4.1	Reaktionsstudie.....	19
4.1.1	Apparativer Aufbau und Arbeitsweise der Reaktoranlage .....	19
4.1.2	Vorgehensweise.....	20
4.2	Gassorption .....	20
4.3	TDS .....	22
4.3.1	Aufbau des Thermodesorptionsspektrometers .....	23
4.3.2	Fragmentierung von Molekülen an dem Filament des QMS .....	24
4.3.3	Poröse Materialien und die Methode TDS .....	24
4.4	Analyse der TD-Spektren.....	25
4.4.1	Methode nach Redhead (RH) .....	26
4.4.2	Variation der Heizrate nach Falconer und Madix .....	26
4.4.3	Komplette Analyse nach King .....	26
5	Ergebnisse .....	27
5.1	Ergebnisse Reaktionsstudie.....	27
5.1.1	Blindexperimente .....	27
5.1.2	Die Reaktion in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.....	29
5.1.3	Die Reaktion in Abhängigkeit vom Partialdruck der Edukte .....	30
5.1.4	Vorbehandlung des Katalysators mit Luft .....	31

---

5.1.5	Zusammenfassung Reaktionsstudie .....	35
5.1.6	Diskussion .....	35
5.2	Ergebnisse TDS .....	37
5.2.1	Experimentelle Durchführung.....	37
5.2.2	Kalibration .....	39
5.2.3	Blindexperimente und Vorversuche .....	41
5.2.4	TDS nach Reaktionen mit unterschiedlichem Reaktionsdruck (Katalysator) .....	47
5.2.5	TDS nach Reaktionen mit verschiedenen Reaktionszeiten und Vorbehandlungen .....	51
5.2.6	Diskussion der TDS-Experimente .....	59
5.3	Ergebnisse Charakterisierung.....	69
5.3.1	Ergebnisse SEM .....	69
5.3.2	Ergebnisse Gasadsorption.....	72
5.3.3	Ergebnisse XRD.....	73
5.3.4	Untersuchung des Zustandes des Katalysators mit XPS-ESCA .....	74
6	Abschließende Diskussion .....	78
6.1	Einfluss des Druckes.....	78
6.2	Einfluss des Materials (strukturelle Eigenschaften von Silber und dem Katalysatorträger) .....	79
6.3	Einfluss von Sauerstoff .....	79
6.4	Aktivierung von Wasserstoff.....	79
6.5	Polymerisation und Zersetzungsreaktion von Acrolein .....	80
6.6	Induktions- und Plateauphase.....	81
6.7	Acroleinhydrierung auf molekularer Ebene.....	81
6.8	Zusammenfassung.....	82
6.9	Abschließende Bemerkungen .....	82

## Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

### Formelzeichen

#### Lateinische Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung/Erklärung	Einheit
*	Aktiviertes Molekül	
D	Durchmesser	mm
$E_D$	Aktivierungsenergie der Desorption	kJ/mol
R	8,314	KJ/mol

#### griechische Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung/Erklärung	Einheit
$\delta_G$	Grenzschicht	nm
$\eta$	Anzahl der Bindungen eines Adsorbates zum Substrat	
$2\Theta$	Winkel	°
$\Theta$	Bedeckung	dimensionslos
$\beta$	Heizrate	K/s

### Indizes

Formelzeichen	Bedeutung/Erklärung
AA	Allylalkohol (Zielprodukt der untersuchten Reaktion)
AC	Acrolein (Edukt in der Reaktion)
ad	Adsorption
de	Desorption
Fl	Flüssigkeit
G	Gas
i	Partielle Komponente
Partikel	Partikel
P	Pore
PA	Propionaldehyd (Konkurrenzprodukt der untersuchten Reaktion)
R	Reaktion

### Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung/Erklärung
BSE	Back scattering electron
cps	Counts per second, engl.
CSBR	Continuously Stirred Batch Reactor, engl.
Diss	Dissoziation
EBSD	Electron backscattering diffraction
E	Edukt

---

HR	Heizrate
HR-TEM	High resolution Transmissionselektronenmikroskop
HV	High Voltage und Hoch Vakuum
iw	incipient wetness, engl. Herstellung eines Katalysators
K	Katalysator
ML	Monolage, Bedeckung einer Oberfläche
P	Produkt einer Reaktion
PID	Proportional Integral Differential
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
R	Reaktion
SEM	Sekundärelektronenvervielfältiger
TDS	Thermal desorption spectroscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UHV	Ultra Hoch Vakuum
XPS	X-Ray photoelectron microscopy



## 1 Einleitung

Die heterogene Katalyse spielt in der chemischen Industrie und in der Umwelttechnik eine große Rolle. Mit Hilfe von Katalysatoren können Reaktionen beschleunigt und Produktausbeuten erhöht werden. Dadurch können erhebliche Mengen an Prozessenergie eingespart und oft bessere Produktreinheiten erzielt werden. Dadurch können die der Reaktion folgenden Reinigungs- und Trennprozesse weniger aufwendig gestaltet und ein Beitrag für eine ökonomische Produktion geleistet werden. Die Erzeugung bestimmter Produkte wird durch die Verwendung eines Katalysators überhaupt erst möglich. Derzeit werden in der chemischen Industrie über 90 Prozent der Produkte unter Einsatz von Katalysatoren hergestellt. Die meisten davon sind heterogen katalysiert, laufen also an der Oberfläche von Feststoffen ab.<sup>1</sup> Die Oberflächenphysik beschäftigt sich schon einige Zeit mit dem Phänomen der Katalyse jedoch unter idealisierten Bedingungen. Also mit hochreinen einkristallinen Substraten und Eduktströmen, meist unter ultrahoch Vakuum (UHV) da dies eine Voraussetzung für viele Methoden der Oberflächenforschung ist. Dabei ist eine Fülle von Erkenntnissen über die idealisierte Katalyse gesammelt worden, die jedoch nicht unmittelbar für die realen Bedingungen der chemischen Industrie (Realkatalyse) angewendet werden können. Daher ist von besonderem Interesse, wie die in der Oberflächenforschung gewonnenen umfassenden Erkenntnisse dennoch der Realkatalyse zugänglich gemacht und Methoden der Oberflächenforschung für die Untersuchung der Realkatalyse genutzt werden können. Dazu müssen wesentliche Unterschiede in den Reaktionsbedingungen (Druck- und Materiallücke) berücksichtigt werden. Diese Arbeit untersucht im Rahmen des DFG-Projektes SPP 1091 mit dem Thema „Von Einkristallsystemen zu realen Katalysatoren am Beispiel der Hydrierung an Silber-Katalysatoren“, den Aspekt der Überwindung der Druck- und Materiallücke. Dazu wird die Selektivhydrierung von Acrolein zu Allylalkohol an Silberkatalysatoren im Druckbereich von 0,1mbar bis 1bar in einer Reaktionsstudie und mit Methoden der Oberflächenforschung wie TDS, SEM und XPS untersucht. Hierin soll ermittelt werden, ob die Methode TDS (Thermal Desorption Spectroscopy), verwendet an diesem Realsystem, Ergebnisse zum Verständnis der Reaktion beisteuern kann. Acrolein wurde als Edukt gewählt, da es das einfachste  $\alpha$ ,  $\beta$  ungesättigte Aldehyd (C=O und C=C Bindung) darstellt. Voruntersuchungen zeigten, dass eine starke Druckabhängigkeit der Reaktion vorliegt.<sup>6</sup> Es wird davon ausgegangen, dass die Adsorptionskonfiguration die Reaktion beeinflusst diese vom Reaktionsdruck abhängig ist. Im Fokus dieser Arbeit liegt die Kombination von Reaktionsstudie (angewandte Methode) und TDS (Grundlagenmethode). Die Ergebnisse dieser Studien bieten Anhaltspunkte für andere Methoden der Oberflächenforschung. Weitere an diesem Projekt beteiligte Partner<sup>2, 5, 6</sup> untersuchen diese Reaktion im Druckbereich von 1bar bis 20bar. Damit soll ein weiter Druckbereich abgedeckt werden.

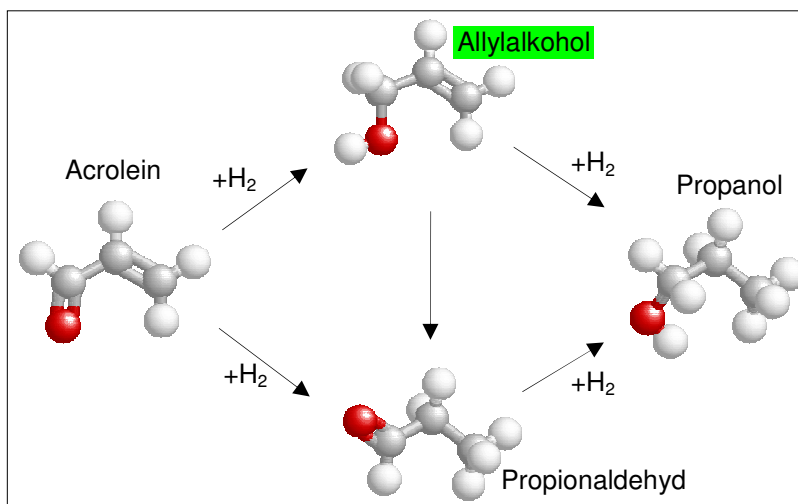
In dieser Arbeit ist eine Barriere für die Bildung von Allylalkohol bei 100mbar Reaktionsdruck festgestellt worden. Umsatz und Selektivität zu Allylalkohol können durch eine Sauerstoffbehandlung des Katalysators gesteigert werden. TDS lässt im Ergebnis keine Rückschlüsse auf die Elementarschritte der Reaktion oder den Ablauf von Reaktionspfaden zu. Viel mehr zeigt diese Methode, neben der Desorption, weitere Phänomene wie Diffusion, Kondensation und Zersetzungsreaktionen.

## 2 Überblick über den bisherigen Wissensstand der selektiven Acroleinhydrierung

Die selektive Hydrierung von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyden wird derzeit in der Grundlagenforschung und in der Feinchemie untersucht. Bisher sind z.B. Pt und Pd als typische Hydrierkatalysatoren bekannt, da an diesen Metallen Wasserstoff leicht adsorbiert und aktiviert werden kann. Diese liefern jedoch hauptsächlich Propionaldehyd<sup>2</sup>. Das erwünschte Zielprodukt ist jedoch Allylalkohol. Silber ist bisher als Oxidationskatalysator bekannt und wird vor allem bei der Ethylenoxidation und zur Bildung von Formaldehyd aus Methanol eingesetzt.<sup>2</sup> Überraschenderweise haben neuere Untersuchungen<sup>2</sup> gezeigt, dass Silberkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Acrolein geeignet sind. Dieses Kapitel stellt Forschungsarbeiten aus den Gebieten Reaktionsstudie, Charakterisierung und Theorie vor, die als Grundlage für diese Arbeit verwendet werden.

### 2.1 Acroleinhydrierung

Die Hydrierung ist eines der ältesten und am häufigsten angewandten Einsatzgebiete für Trägerkatalysatoren. Dabei werden Mehrfachbindungen in organischen Molekülen aufgebrochen und Wasserstoff an die frei werdenden Bindungen angelagert. Es gibt zahlreiche Katalysatoren für spezielle Anwendungen. Die meisten Hydrierkatalysatoren bestehen aus feinen Dispersionen des



**Abbildung 1:** Acroleinhydrierung, vereinfachtes Reaktionsschema

aktiven Metalls auf einem Träger z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Das vereinfachte Reaktionsschema der Acroleinhydrierung ist in Abbildung 1 dargestellt. Das grundsätzliche Problem dieser Reaktion liegt darin, dass die Hydrierung der C=C Bindung gegenüber der C=O Gruppe bevorzugt wird. Dabei setzt die C=C Bindung eine ~35kJ/mol höhere negative freie Reaktionsenthalpie frei als die C=O

Bindung. Zudem ist die C=C Bindung reaktiver als die C=O Bindung. Tabelle 1 zeigt den Aggregatzustand bei Normbedingungen, Schmelz- ( $T_{\text{Schmelz}}^i$ ) und Siedetemperatur ( $T_{\text{Siede}}^i$ ), den Dampfdruck ( $p_0^i$ ) und das Molekulargewicht ( $M_i$ ) der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

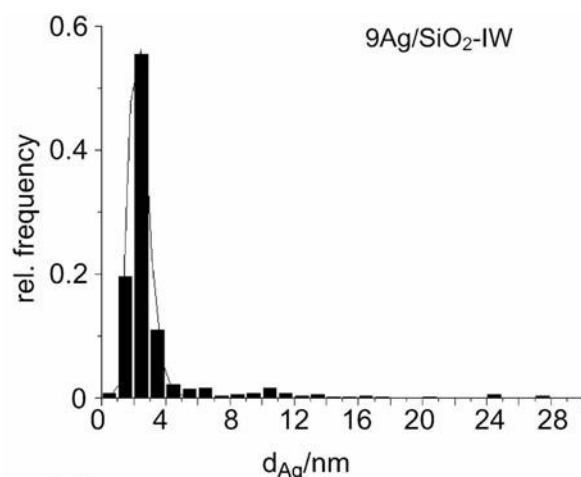
	Acrolein	Wasserstoff	Propionaldehyd	Allylalkohol	Propanol
Normzustand	flüssig	gasförmig	flüssig	flüssig	flüssig
$T_{\text{Schmelz}}^i$ [°C]	- 88	- 259	- 81	- 129	- 126
$T_{\text{Siede}}^i$ [°C]	52	- 253	49	97	97
$p_0^i(20\text{°C})$ [mbar]	295	-	341	24	20
$M_i$ [g/mol]	56,06	2,02	58,08	58,08	60,1

**Tabelle 1:** Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Stoffe, aus<sup>4</sup>

## 2.2 Reaktionsstudie der Acroleinhydrierung – bisherige Forschungsergebnisse

### 2.2.1 Herstellung und Eigenschaften der hier untersuchten Silberkatalysatoren

Die Präparation der Katalysatoren wurde von Dr. Michael Bron, an der TU Darmstadt, durchgeführt. Der Katalysator enthält nominell 9% Silber auf einem Kieselsäure (silica gel) –Träger und wurde mit incipient wetness Technik präpariert. Dabei wurde 20g Kieselsäure vom Typ  $\alpha$ , „große Pore“ mit einem Porendurchmesser von 15nm und Partikeldurchmessern von 0,2 – 0,5mm unter Vakuum in einem Ofen drei Stunden lang bei 110 °C getrocknet. Nach Abkühlung der Kieselsäure wurden 3,63mg Silber Lactat der Firma Fluka<sup>®</sup>, enthalten in 42mg einer wässrige Lösung, zu der getrockneten Kieselsäure hinzu gegeben. Danach wurde das Material in einem Ofen getrocknet. Abschließend wurde der Katalysator bei 325°C für zwei Stunden bei 1bar Wasserstoff reduziert. Der dabei gewonnene Katalysator enthält Silberpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2-4nm,



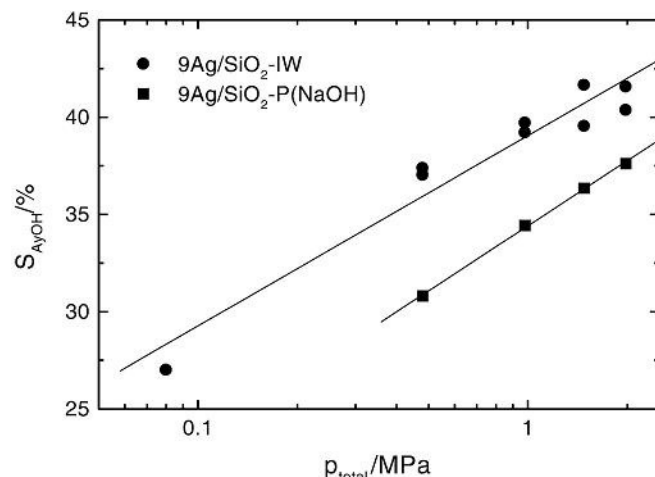
**Abbildung 2:** Partikelgrößenverteilung, nach<sup>5</sup>

aber auch größere Partikel. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 2 dargestellt. Das SiO<sub>2</sub> Vergleichsmaterial wurde wie folgt hergestellt: Der Träger wurde bei 110 °C im Vakuum getrocknet und dann solange mit Wasser, dass einige Tropfen Milchsäure enthielt, versetzt, bis er feucht wurde. Die Poren sind dann komplett mit Wasser gesättigt. Dies soll das Lactat simulieren, das in den Silber Lactat Salzen, die sonst zur Präparation verwendet werden, vorhanden ist. Danach wurde das Material getrocknet und bei 325°C in Wasserstoff für zwei Stunden behandelt. In der Probe sollten nur noch

Reste von Milchsäure oder deren Zersetzungsprodukte vorhanden sein. Es wurden mehrere Chargen hergestellt, bei denen es Unterschiede in Anzahl und Partikelgrößenverteilung der Silberpartikel gibt.

### 2.2.2 Reaktionsstudie

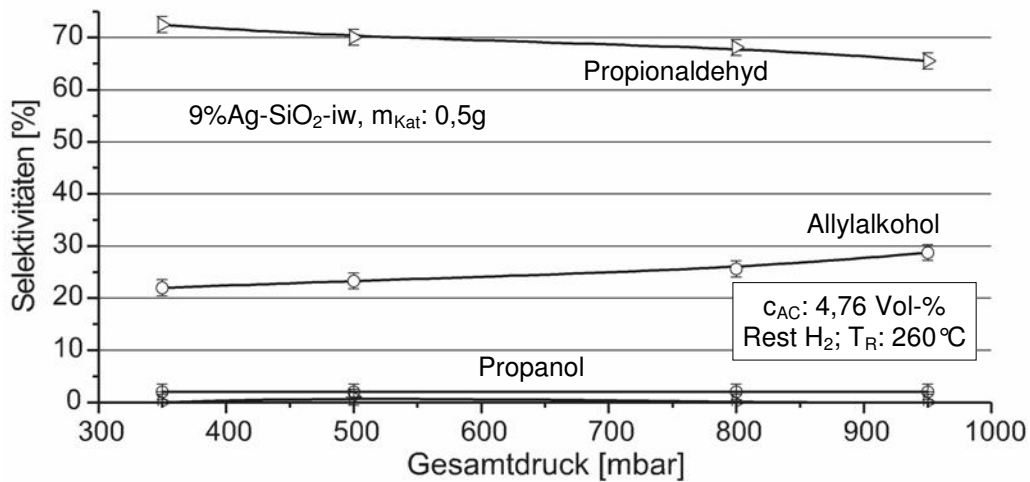
Die Acroleinhydrierung an Silberkatalysatoren wurden bisher besonders an der TU Darmstadt und TU



**Abbildung 3:** Selektivität zu Allylalkohol als  $f(p_R)$ <sup>5</sup>

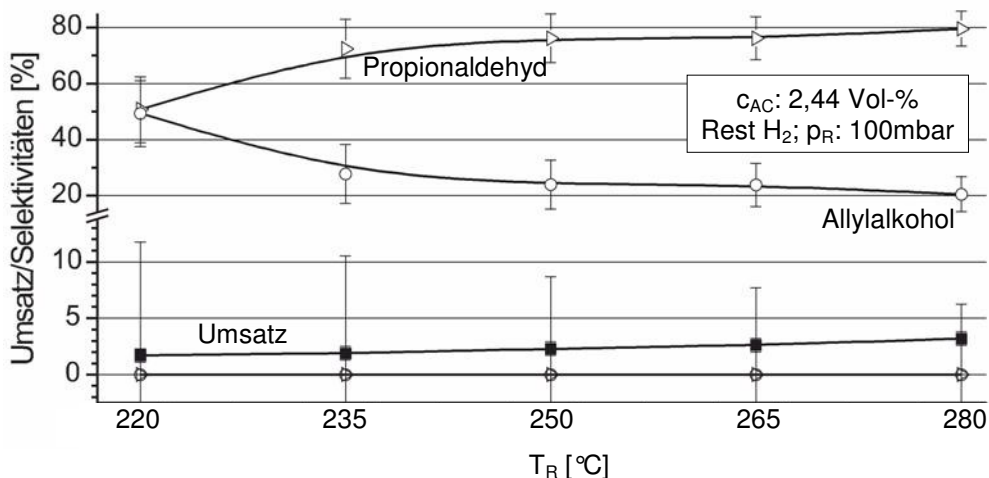
Chemnitz untersucht. Dabei sind Ergebnisse erbracht worden, auf denen diese Arbeit aufbaut. Die wichtigsten Resultate werden hier vorgestellt. Es wurde unter anderem derselbe Katalysator (9Ag/SiO<sub>2</sub>-IW) untersucht, der auch in dieser Arbeit zur Anwendung kam. Der Druckbereich reichte von ~1bar bis 20bar<sup>5</sup> (vgl. Abbildung 3). Bei einem Reaktionsdruck von 800mbar war mit dem verwendeten Katalysator eine Selektivität zu Allylalkohol von ~27% möglich.

Weitere Ergebnisse dieser Arbeiten sind, dass mit steigendem Reaktionsdruck, abnehmender Reaktionstemperatur und kleinerem Durchmesser der Silberpartikel, dass gewünschte Produkt Allylalkohol gegenüber Propionaldehyd favorisiert wurde. In einer weiteren Reaktionsstudie<sup>6</sup> wurde die Druckabhängigkeit der Reaktion im Bereich von 350 – 950mbar untersucht. An einem Silbereinkristall konnte kein Umsatz von Acrolein festgestellt werden. Ein Katalysator, der durch sputtern auf einem Träger aufgetragenes Silber enthält, bildete nur Propionaldehyd. Der Katalysator „9%Ag-SiO<sub>2</sub>-iw“ zeigte bei Erhöhung des Reaktionsdruckes von 350 auf 950mbar sinkende Selektivität zu Propionaldehyd von 72 auf 65 %. Die Selektivität zu Allylalkohol hingegen nahm von 22 auf 29 % zu (vgl. Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Selektivität zu den Produkten als  $f(p_R)$ , aus<sup>6</sup>

Abbildung 5 zeigt die Produktselektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. In dem vermessenen Temperaturbereich wurden mit steigender Temperatur folgende Abhängigkeiten gefunden: Erhöhung des Umsatzes, Erhöhung der Selektivität zu Propionaldehyd, Abnahme der Selektivität zu Allylalkohol. Die höchste Selektivität zu Allylalkohol mit  $S_{AA} \sim 50\%$  wurde bei der niedrigsten untersuchten Reaktionstemperatur von  $T_R: 220^\circ\text{C}$  bei einem Umsatz von  $\sim 3\%$  gemessen.



**Abbildung 5:** Produktselektivitäten und Umsatz als  $f(T_R)$ , aus<sup>6</sup>

## Zusammenfassung

In den hier vorgestellten Experimenten anderer Arbeitsgruppen wurde gefunden, dass die höchste Selektivität zu Allylkohol bei der niedrigsten gemessenen Temperatur von 220 °C zu erzielen war. Der Umsatz war bei dieser Temperatur jedoch gering (~3%). Man entschied sich, die Experimente im höchsten Wert der Anstiegsflanke der Ausbeute von Allylkohol auszuführen. Dies ist bei 250 °C der Fall. Um Vergleichbarkeit der Experimente dieser Arbeit mit den vorliegenden Arbeiten zu gewährleisten, wird hier ebenfalls eine Reaktionstemperatur von  $T_R$ : 250 °C verwendet.

- An einem Silbereinkristall kann kein Umsatz von Acrolein gezeigt werden.
- Der durch sputtern erzeugte Silberfilm zeigt nur die Bildung von Propionaldehyd.
- Silberkatalysatoren mit  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{ZnO}$  als Träger können Allylkohol bilden.
- Die Selektivität zu Allylkohol hängt stark vom Reaktionsdruck ( $p_R$ ), der Reaktionstemperatur ( $T_R$ ) und dem Durchmesser der Silberpartikel ( $d_P$ ), mit folgenden Gesetzmäßigkeiten, ab:

$$S_{AA} \uparrow \text{ mit } p_R \uparrow, T_R \downarrow \text{ und } d_P \downarrow$$

## 2.3 Charakterisierung – bisherige Forschungsergebnisse

In diesem Kapitel werden Forschungsergebnisse vorgestellt, die einen Bezug auf das hier untersuchte System (Acrolein-Wasserstoff-Silber- $\text{SiO}_2$ ) haben. So gibt es z.B. zahlreiche Untersuchungen über die Adsorption von Wasserstoff auf Silber, die als Grundlage für die Parameter der in dieser Arbeit angewendeten Methoden dienen können.

### 2.3.1 TDS

In <sup>7</sup> wurde die Adsorption von Wasserstoff an einem Silbereinkristall (111-Oberfläche) mit der Methode TDS untersucht. Abbildung 6 zeigt eine typische Zusammenstellung von TD Spektren von Wasserstoff auf Silber (111). Die Adsorptionstemperatur  $T_{ad}$  war 100K, die Heizrate  $\beta$  betrug 3K/s und es wurde Wasserstoff bei unterschiedlichen Drücken (aufsteigend von a nach i) zur Adsorption angeboten. Die Verschiebung der Spektren zu niedrigeren Temperaturmaxima der Desorption mit steigendem Druck

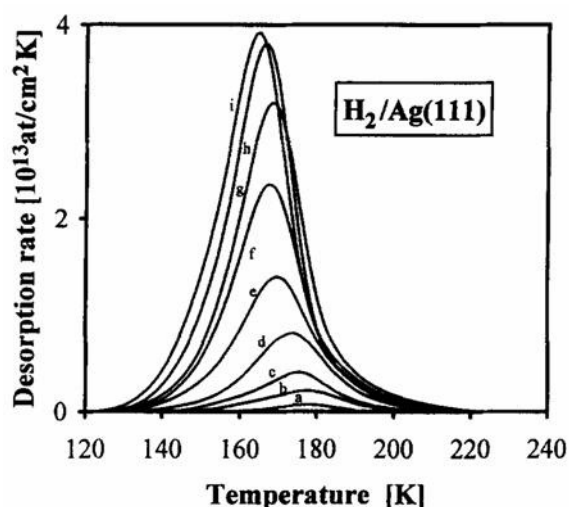


Abbildung 6: TD-Spektren  $\text{H}_2$  von  $\text{Ag}(111)$  aus<sup>7</sup>

der Wasserstoffadsorption und die symmetrische Kurvenformen weisen auf eine Desorption zweiter Ordnung hin. Demnach dissoziieren hier Wasserstoffmoleküle bei der Adsorption an der Festkörperoberfläche in zwei Wasserstoffatome. Bei der Desorption müssen erst zwei Wasserstoffatome rekombinieren bevor das entstandene Wasserstoffmolekül desorbieren kann. Deshalb verschiebt sich das Temperaturmaximum der Desorption mit höherer Bedeckung zu niedriger Temperatur und zeigt anwachsende Intensitäten. Die für diese Arbeit wichtige Aussage ist, dass Wasserstoff an einem Silbereinkristall bei den hier verwendeten Reaktions-

bedingungen oder auch bei Raumtemperatur nicht auf der Oberfläche adsorbiert sein sollte, da die Desorption schon bei viel tieferen Temperaturen stattfindet. In <sup>10</sup> wurde die Adsorption von Sauerstoff

an einem ähnlichem  $\text{SiO}_2$  geträgertem Silberkatalysator untersucht (hier nicht gezeigt). TDS zeigt drei Zustände von Sauerstoff auf der  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  Oberfläche. Diese wurden wie folgt interpretiert:

- molekularer Sauerstoff auf der Oberfläche der um  $T_D$ :  $70^\circ\text{C}$  desorbiert ( $\text{O}_\alpha$ ),
- volumengelöster atomarer Sauerstoff mit  $T_D$ :  $\sim 300^\circ\text{C}$  (subsurface Sauerstoff,  $\text{O}_\beta$ ) und
- stärker gebundener Sauerstoff mit  $T_D$ :  $\sim 430 - 530^\circ\text{C}$  ( $\text{O}_\gamma$ ).

Mit höherem Sauerstoffdruck nimmt die Intensität des Temperaturmaximums von  $\text{O}_\alpha$  und  $\text{O}_\beta$  zu. Die Intensität des Temperaturmaximums um  $300^\circ\text{C}$  steigt mit der Adsorptionstemperatur an, jedoch scheint das Tieftemperaturmaximum um  $70^\circ\text{C}$  zu verschwinden. Mit längerer Adsorptionszeit erhöht sich die Intensität der Temperaturmaxima. Die Ergebnisse stimmen mit den hier gefundenen Ergebnissen überein (vgl. Kapitel 5.2.4). Tabelle 2 zeigt beispielhaft die Aktivierungsenergie für die Desorption relevanter Moleküle von verschiedenen Substraten ( $\text{SiO}_2$ , Silbereinkristall)

Adsorbat	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Acrolein	Acrolein	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	Propan	Propylen
Substrat	$\text{SiO}_2$	Ag (100)	Ag (110)	Ag (221)	Ag (111)	Ag (111)	Ag (110)	Ag (110)
$E_D$ [kJ/mol]	31	12	30	35	106 & 130	25-42, 30	42	50
Quelle	<sup>8</sup>	<sup>9</sup>	<sup>10</sup>	<sup>10</sup>	<sup>56</sup>	<sup>57,7</sup>	<sup>58</sup>	<sup>58</sup>

**Tabelle 2:** Aktivierungsenergie der Desorption  $E_D$  für relevante Stoffe

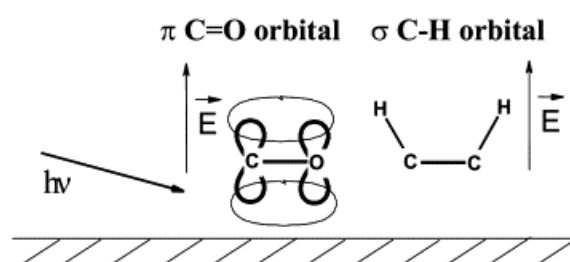
### Zusammenfassung

Wichtige Ergebnisse aus der hier zitierten Literatur sind die folgenden Punkte:

- Wasserstoff kann dissoziativ auf einer Silber(111)-Oberfläche vorkommen
- Auf einen Silber Katalysator mit  $\text{SiO}_2$ -Träger können drei verschiedene Sauerstoffspezies vorhanden sein:
  - molekularer Sauerstoff mit  $T_D$ :  $\sim 70^\circ\text{C}$
  - Volumengelöster atomarer Sauerstoff mit  $T_D$ :  $\sim 300^\circ\text{C}$
  - Subsurface Sauerstoff mit  $T_D$ :  $430^\circ\text{C} - 530^\circ\text{C}$

### 2.3.2 In situ XAS<sup>11</sup>

Die Adsorption von Acrolein auf Silber (111) und an dem Katalysator (9%Ag- $\text{SiO}_2$ -iw) wurde unter Reaktionsbedingungen mit in situ XAS untersucht. Dazu wurde winkelabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie an der C K Kante (BESSY) angewendet. In der Reaktorkammer wurden dazu jeweils der Silberkristall und der Katalysator unter einem Acrolein – Wasserstoff Gemisch (0,01mbar Acrolein + 0,01mbar Argon + 7,48mbar Wasserstoff) untersucht. Die katalytische Aktivität wurde mit einem Massenspektrometer überwacht; es wurde überwiegend Propionaldehyd gebildet. Wesentliche Ergebnisse dieser Experimente (die in <sup>11</sup> und <sup>48</sup> ausführlich diskutiert wurden) sind, dass auf der Ag(111) Oberfläche unter diesen Reaktionsbedingungen überwiegend Propionaldehyd ähnliche Spezies parallel auf der Oberfläche adsorbiert ist. Abbildung 7 zeigt wie  $\pi$  und  $\sigma$  Orbitale des



**Abbildung 7:** Adsorptionsmodell

Adsorbates auf der Oberfläche liegen sollten. Die Achse der  $\pi$ -Gruppe ( $\text{C}=\text{O}$ ) liegt demnach parallel zur Oberfläche, wobei das  $\pi$  Orbital selbst senkrecht auf der Oberfläche steht. Die  $\sigma$  Orbitale richten sich vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche aus. Als Konsequenz ergibt sich aus diesen Experimenten, dass in dem untersuchten Druck-

bereich Acrolein parallel zur Oberfläche adsorbiert sein kann. Die Vergleichbarkeit der Spektren der verschiedenen Proben (Ag111, polykristallines Silber und der Katalysator) zeigen, dass auf allen Proben Propionaldehyd ähnliche Spezies unter den Reaktionsbedingungen anwesend sind. Aber es kann keine Aussage über die Ausrichtung der Adsorption dieser Spezies auf dem Katalysator und dem polykristallinem Silber gemacht werden da hier ungeordnete Oberflächen vorliegen.

## 2.4 Theorie – bisherige Forschungsergebnisse

### 2.4.1 Acroleinhydrierung an Platin

Es liegen zwei theoretische Arbeiten vor, die sich mit der Acroleinhydrierung an Platin befassen. Die Ergebnisse sind nicht auf das hier untersuchte System (Silber, Reaktionsbedingungen) übertragbar, erlauben jedoch eine Vorstellung welche Adsorptionskonfigurationen auch bei dem System Acrolein und Silber möglich sein könnten. Dazu wurde die Wahrscheinlichkeit der Adsorptionskonfigurationen bei unterschiedlicher Bedeckung berechnet. Die Ergebnisse dieser DFT Berechnungen<sup>12</sup> zeigen, dass  $\eta_3$ -cis und  $\eta_4$ -trans Adsorption bei geringer Bedeckung (vgl. Abbildung 8 und Abbildung 9) favorisiert ist. Dagegen wird  $\eta_2$  Adsorption bei höherer Bedeckung bevorzugt (vgl. Abbildung 10). Hierbei inter-



Abbildung 8:  $\eta_4$ -trans, aus<sup>12</sup>

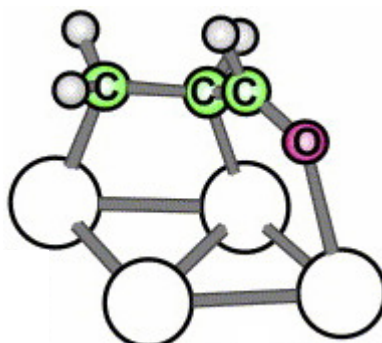


Abbildung 9:  $\eta_3$ -trans, aus<sup>12</sup>

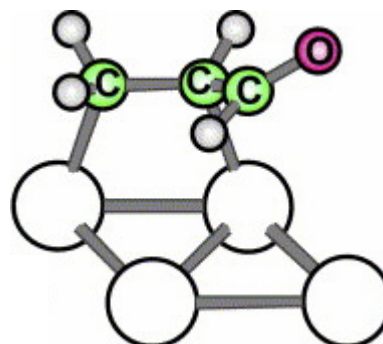


Abbildung 10:  $\eta_2$ -trans, aus<sup>12</sup>

agiert die C=O Bindung unterschiedlich mit der Oberfläche, von starker ( $\eta_4$ ) über schwacher ( $\eta_3$ ) bis hin zu keiner Interaktion ( $\eta_2$ ). Somit sind gleichzeitig verschiedene Adsorptionskonfigurationen an der Oberfläche möglich. Diese Möglichkeit verschiedener simultaner Adsorptionskonfigurationen ist wichtig für die Katalyse, da es die Möglichkeit von verschiedenen Reaktionswegen zu verschiedenen

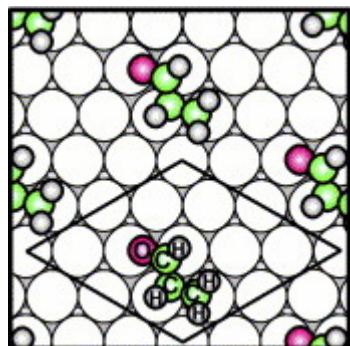


Abbildung 11:  $\Theta = 1/12\text{ML}$ <sup>12</sup>



Abbildung 12:  $\Theta = 1/4\text{ML}$ <sup>12</sup>

Produkten eröffnet.<sup>12</sup> In Abbildung 11 ist das Ergebnis einer DFT Berechnung der Adsorptionsstruktur von Acrolein auf einer Platin(111) Oberfläche bei geringer Bedeckung von 1/12 Monolage dargestellt. Abbildung 12 zeigt denselben Sachverhalt mit höherer Bedeckung von 1/4 Monolage. Es scheint plausibel, dass keine weiteren Acrolein-

moleküle in dieser Art und Weise adsorbieren können wie bei geringer Bedeckung. Alle hierzu notwendigen Adsorptionsplätze sind bereits belegt. Weitere Acroleinmoleküle können nur noch schräg oder aufrecht zwischen den bereits adsorbierten Acroleinmolekülen angelagert werden. Auch die

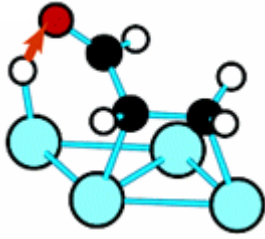


Abbildung 13:  $\eta^2$ -trans<sup>13</sup>

Ausbildung von Multilagern ist möglich. Weitere DFT Untersuchungen<sup>13</sup> zeigen unterschiedliche Wege der Acroleinhydrierung an Platin (111) im Hinblick auf die C=O und C=C Bindungen. Bei der Hydrierung der C=O Bindung muss demnach die C=O Bindung von der Oberfläche abweisen (Abbildung 13). Ein aktiviertes Wasserstoffatom kann dann die C=O Bindung am Sauerstoffatom an angreifen, ohne das die C=C Bindung attackiert werden könnte.

#### 2.4.2 Adsorption von Sauerstoff an Silber

Der Einfluss von subsurface Sauerstoff ( $O_\beta$ ) wurde in einer Ag(111) Oberfläche auf die Adsorption von H, O,  $O_2$ , CO, und  $C_2H_2$  mit DFT-Berechnungen untersucht. Hierbei wurde gefunden, dass subsurface Sauerstoff die Adsorptionsfähigkeit von Ag(111) Oberflächen durch verschieben des d-Bandes ( $\epsilon_d$ ) erhöht (Hybridisierung mit den  $O2p$  Orbitalen wird erleichtert). Dies stabilisiert die Adsorption von H, O,  $O_2$ , CO, und  $C_2H_2$  und steigert die Geschwindigkeit der  $H_2$  und  $O_2$  Dissoziation.

#### 2.4.3 Zusammenfassung Theorie

- An Silber können verschiedene Sauerstoffspezies gebildet werden, diese können:
  - selbst katalytisch aktiv sein,
  - die umgebenden Silberatome verändern, die somit katalytisch aktive Zentren darstellen,
  - gemeinsam mit den sie umgebenden Silberatomen katalytisch wirken.
- bei der hier verwendeten Vorbehandlung ist die Bildung von subsurface Sauerstoff möglich
- dieser subsurface Sauerstoff desorbiert jedoch erst wesentlich oberhalb von 250 °C
- subsurface Sauerstoff erhöht die Adsorptionswahrscheinlichkeit und Dissoziation von z.B. Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen
- es können ähnliche Adsorptionskonfigurationen von Acrolein wie am Platinmodell auch am Silber möglich sein.



### 3 Einführung in die Katalyse

Die Katalyse ist der Schlüssel für chemische Stoffumwandlungen. Die meisten industriellen Synthesen und fast alle biologischen Reaktionen benötigen Katalysatoren. Die Katalyse ist auch die Schlüsseltechnologie für die Umwelttechnik in Bezug auf Reduzierung von Emissionen.<sup>3</sup> Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in das Thema heterogene Katalyse geben.

#### 3.1 Heterogene Katalyse

Von heterogener Katalyse spricht man, wenn zwischen Katalysator und Reaktionsgemisch eine Phasengrenze vorhanden ist. Der Katalysator besteht in der Regel aus einem Feststoff und die Reaktanden sind gasförmig oder flüssig. Die meisten Katalysatoren sind unter den Metallen, Metalloxiden, -chloriden und -sulfiden anzutreffen. Die aktivsten Metalle liegen in der Mitte des d-Blockes im

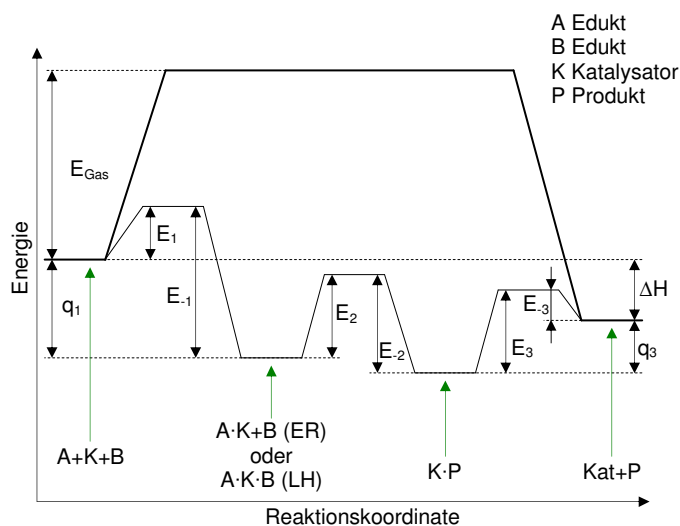


Abbildung 14: Aktivierungsenergie bei der Katalyse<sup>14</sup>

Moleküle die Möglichkeit die Barriere, welche die Aktivierungsenergie darstellt (vgl. Abbildung 14), zu überwinden und in die Reaktionsprodukte überzugehen. Zu dem Mechanismus gehört ein neuer Übergangszustand mit einer niedrigeren freien Energie als der bei der unkatalysierten Reaktion.<sup>15</sup> Moleküle in diesen Übergangszuständen sind hoch reaktiv und deshalb schwer nachzuweisen. Bisher

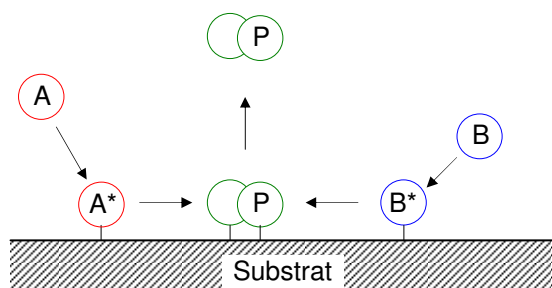


Abbildung 15: Langmuir-Hinshelwood, nach<sup>3</sup>

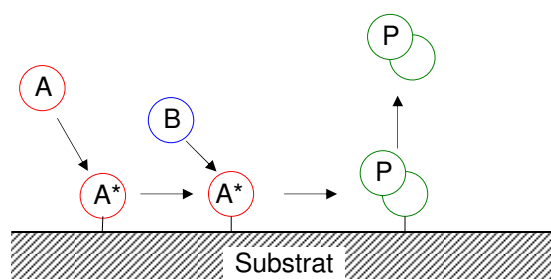


Abbildung 16: Eley-Rideal-Mechanismus, nach<sup>3</sup>

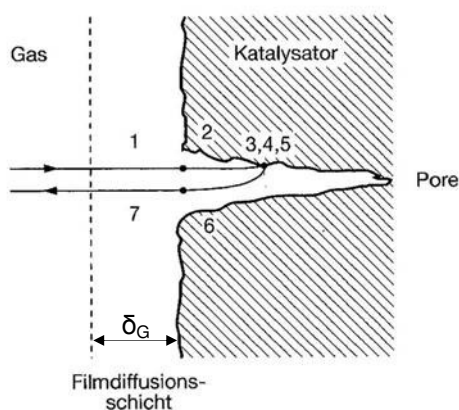
wurden zwei Reaktionsmechanismen postuliert, die bei der heterogenen Katalyse auftreten können. Dies sind der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (vgl. LH in Abbildung 14) und der Eley-Rideal-Mechanismus (vgl. ER in Abbildung 14) Bei dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (vgl. Abbildung

Periodensystem der Elemente.<sup>15</sup>

Ostwald definierte den Begriff Katalysator im Jahre 1895 wie folgt: „Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen.“ Die Wirkung eines Katalysators besteht darin, dass er für eine Reaktion einen alternativen Reaktionsweg ermöglicht, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine kleinere Aktivierungsenergie als der ursprüngliche Weg hat. Bei derselben Temperatur haben dann mehr

15) adsorbieren beide Reaktionspartner (A und B) und werden somit aktiviert ( $A^*$  und  $B^*$ ). Diese beiden aktivierten Edukte reagieren miteinander und das Produkt (P) desorbiert vom Katalysator. Dagegen wird bei dem Eley-Rideal-Mechanismus (vgl. Abbildung 16) nur ein Reaktionspartner A auf dem Substrat adsorbiert und aktiviert. Der andere Reaktionspartner B kann dann das adsorbierte Molekül  $A^*$  aus der Gasphase angreifen. Das auf diese Weise gebildete Produkt desorbiert dann vom Katalysator.<sup>3</sup> Die Katalyse verläuft also zyklisch: Reaktanden werden an dem Katalysator adsorbiert, wo die Reaktion abläuft. Die Produkte desorbieren und der Ausgangszustand des Katalysators ist wieder hergestellt. Ein idealer Katalysator würde sich demnach nicht verbrauchen, dies widerspricht jedoch der Erfahrung. Die katalytisch aktive Phase stellt einen instabilen Zustand dar, an dem Adsorption, Reaktion und Desorption ablaufen kann. Durch Konkurrenzreaktionen kann die instabile Phase verändert werden, so dass die ursprüngliche Wirksamkeit verloren geht (Katalysatordeaktivierung). In der Praxis müssen Katalysatoren regeneriert oder ausgetauscht werden.<sup>3</sup> Katalysatoren haben oft eine ausgesprochen selektive Wirkung, sie beschleunigen nur eine von mehreren möglichen Parallelreaktionen. Demnach können je nach Wahl des Katalysatorsystems aus einem Ausgangsstoff unterschiedliche Produkte erhalten werden.<sup>3</sup> Die heterogen katalysierte Reaktion setzt sich aus chemischen und physikalischen Schritten zusammen. Zunächst müssen die Edukte zum Katalysator transportiert werden. Neben der eigentlichen chemischen Reaktion sind somit Diffusions-, Adsorptions-, und Desorptionsvorgänge für den Ablauf der Gesamtreaktion von Bedeutung.<sup>3</sup> Bei einer Gasphasenreaktion an einem porösen Katalysator ist mit folgenden Teilschritten zu rechnen<sup>3</sup>: (vgl. dazu auch Abbildung 17)

1. Diffusion der Edukte durch die Filmdiffusionsschicht ( $\delta_G$ ) zur Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren (Porendiffusion)
3. Adsorption der Reaktanden an der inneren Oberfläche der Poren
4. Ablauf der chemischen Reaktion an der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Oberfläche des Katalysator
6. Diffusion der Produkte aus dem Poreninneren nach außen
7. Diffusion der Produkte vom Katalysator weg durch die Filmdiffusionsschicht in den Gasstrom.



**Abbildung 17:** Diffusionsvorgänge, aus <sup>3</sup>

erwünscht, da sie die innere Oberfläche des Katalysators erhöht, jedoch kann ein zu kleiner Porendurchmesser die Transportvorgänge behindern und somit die Reaktion ungünstig beeinflussen. Die Schritte 3, 4, 5 ereignen sich an fein verteilten Metallpartikeln innerhalb der Poren. Nach bisherigen Erkenntnissen läuft die katalytische Reaktion häufig bevorzugt

Bei der heterogenen Katalyse überlagern sich diese Teilschritte der Reaktion an dem Festkörper, daher kann man den Mechanismus der Reaktion nicht allein mit kinetischen Untersuchungen aufklären. Man muss sich mit dem Mechanismus der Einzelschritte vertraut machen und untersuchen, wie sich die Eigenschaften der Reaktanden bei der Adsorption verändern.<sup>3</sup> Ein Katalysator kann Poren mit unterschiedlichen Durchmessern und Formen besitzen. Diese Poren können untereinander verbunden sein. Diese Porosität ist erwünscht, da sie die innere Oberfläche des Katalysators

an Gitterfehlern dieser Metallpartikel ab. Abbildung 18 aus <sup>16</sup> zeigt ein Model für verschiedene charakteristische Gitterfehler an einem Metallpartikel. Diese Gitterfehler stellen oftmals die eigentliche

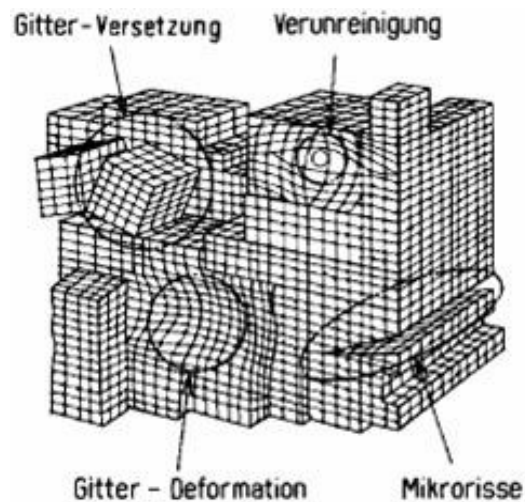


Abbildung 18: Metallpartikel<sup>16</sup>

katalytisch aktive Phase eines Katalysators dar, da hier unterschiedliche Adsorptionskonfigurationen ein und derselben Spezies möglich sind. So könnte z.B. ein Acroleinmolekül in einem Mikroriss auf andere Art und Weise adsorbiert sein und aktiviert werden, als auf einer glatten Oberfläche desselben Metallpartikels. Diese Gitterfehler sind höchst instabil und können schon bei moderaten Reaktionsbedingungen verändert, katalytisch aktiv gemacht werden. Diese durch Reaktion erzeugte aktive Phase kann aber auch durch die Anwendung von Methoden der Oberflächenphysik (z.B. TDS: sintern im UHV) zerstört werden.

### Zusammenfassung

- Katalytisch aktive Zentren eines Katalysators sind oft instabil und können durch die Reaktion und Vorbehandlungen verändert werden, dass bestimmte Reaktionspfade bevorzugt werden.
- Bei realen Reaktionen laufen viele verschiedene, einander bedingende oder konkurrierende, Reaktionen auf der Oberfläche des Katalysators, über einen weiten Temperaturbereich, ab.
- Die Vorgänge Adsorption, Reaktion und Desorption aber auch die Diffusion, setzten in vielen Fällen eine Aktivierungsenergie voraus.
- Unter UHV-Bedingungen (TDS) wird die Dicke der Filmdiffusionsschicht ( $\delta_G$ ) sehr klein sein
- Sehr kleine Poren können den Stofftransport und somit die Reaktion behindern.

### 3.1.1 Diffusion

Unter Diffusion versteht man die Bewegung von Teilchen in Richtung eines Konzentrationsgradienten von einem Ort höherer Konzentration zu einem Ort mit niedriger Konzentration hin (vgl. Gleichung 1). Hierin stellt der Diffusionskoeffizient  $D$  eine charakteristische Größe der diffundierenden Substanz, des Mediums und dessen Eigenschaften ( $p$ ,  $T$ ,  $t$ , Porosität) dar.<sup>17</sup> Findet in dem betrachteten System auch Konvektion statt, muss dieser Konvektionsfluss in die Gleichung mit einfließen. Läuft eine Reaktion ab, muss das Geschwindigkeitsgesetz für den Abbau bzw. für die Bildung dieser Substanz ebenfalls berücksichtigt werden wobei  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion darstellt<sup>17</sup>.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v \underbrace{\frac{\partial N}{\partial x}}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{kN}_{\text{Reaktion}}$$

Gleichung 1

Der durch Diffusion innerhalb einer Phase bewirkte Ausgleichsvorgang beruht auf dem Austausch von Teilchen durch die thermische Molekularbewegung. Diese ist bei Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern unterschiedlich. Deshalb ist auch die Diffusion je nach Art der Phase, in der sie stattfindet, recht verschieden<sup>17</sup>. Der Diffusionskoeffizient  $D$  kann mit Hilfe der Eigenschaften der diffundierenden Moleküle und dem Fluid oder Substrat in dem diese Moleküle diffundieren

beschrieben werden. Die Eigendiffusion von Gasmolekülen (Bewegung von Gasteilchen in niedriger konzentrierte Bereiche in einem homogenen Volumen, bestehend nur aus diesem Gas) kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie dargestellt werden (vgl. Gleichung 2). Hierin stellt  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge und  $c$  die mittlere Geschwindigkeit dar. Dabei nimmt  $\lambda$  mit steigendem Druck ab;  $c$  steigt mit höherer Temperatur<sup>14</sup>.

$$D_G = \frac{1}{3} \lambda c$$

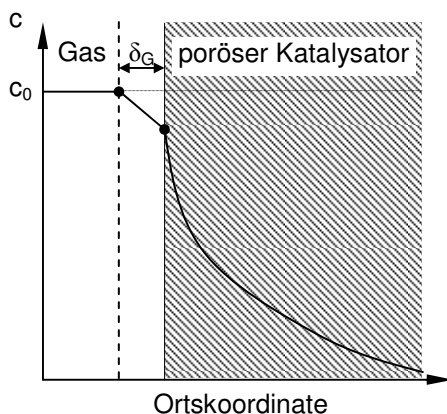
**Gleichung 2**

Der Mechanismus der Diffusion ist in kondensierter Phase jedoch grundlegend anders als in Gasen, da hier die mittleren freien Weglängen der Moleküle molekulare Dimensionen annehmen kann. Hier nimmt man die Diffusion als aktivierten Prozess an, der eine charakteristische Aktivierungsenergie benötigt (vgl. Gleichung 3)<sup>14</sup>.

$$D_{Fi} = D_0 e^{\frac{-E}{RT}}$$

**Gleichung 3**

In Poren können verschiedene Diffusionsmechanismen stattfinden: Freie molekulare Diffusion, Knudsen-, und konfigurale Diffusion. Bei molekularer Diffusion wird angenommen, dass die Moleküle selten die Wand treffen. Bei kleinem Gasdruck oder kleinen Porendurchmessern können die diffundierenden Moleküle weit häufiger gegen die Porenwand stoßen, als sie mit anderen Molekülen zusammentreffen. Dies tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser  $d_p$  ist (Knudsendiffusion).<sup>18</sup> Welche der Diffusionsmechanismen dominiert, ist vom Porendurchmesser und vom Gasdruck ( $p$  ist direkt proportional zur freien Weglänge der Moleküle), abhängig. Bei großen Druckgradienten entlang einer Pore kann der molekularen und Knudsen Diffusion noch ein Transport durch die sog. Poiseuille Strömung überlagert sein. Schließlich kann in bestimmten Fällen auch die Oberflächendiffusion adsorbierter Moleküle zum Stofftransport in der Pore beitragen.<sup>18</sup> Erreichen die



**Abbildung 19:** Stoffdurchgang, aus <sup>3</sup>

Poren des Feststoffs molekulare Dimensionen spricht man von konfigurale Diffusion.<sup>18</sup> Abbildung 19 zeigt den Stoffdurchgang aus einem Gas in einen porösen Festkörper. Zu Beginn sei die Konzentration der betrachteten Moleküle im Feststoff Null. Aufgrund des Konzentrationsgefälles diffundieren Moleküle aus dem Gas in den Festkörper. In der Konzentrationsgrenzschicht  $\delta_G$  entsteht eine lineare Abnahme. Die Diffusion im Festkörper verläuft jedoch nicht linear da hier andere Gesetzmäßigkeiten für die Diffusion gelten als in Gasen und zusätzlich die Oberflächentextur (Poren, raue Oberflächen etc.) die Diffusion beeinflusst.

### Zusammenfassung

- In Gasen, Flüssigkeiten und porösen Festkörpern herrschen unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten für die Diffusion von Molekülen.
- Läuft an einem Katalysator eine Reaktion ab, die z.B. Acrolein verbraucht, wird ein Diffusionsstrom von Acrolein in Richtung der verbrauchenden Reaktion erzeugt. Wird in der

Reaktionszone z.B. Allylalkohol gebildet, ergibt sich ein Diffusionsstrom, der Allylalkoholmoleküle aus der Reaktionszone hinausführt. Daraus folgt, dass der Diffusionsstrom des Eduktes zu einer aktiven Stelle hin, die Adsorption und der Diffusionsstrom des Produktes weg von der aktiven Stelle, die Desorption beeinflussen könnten.

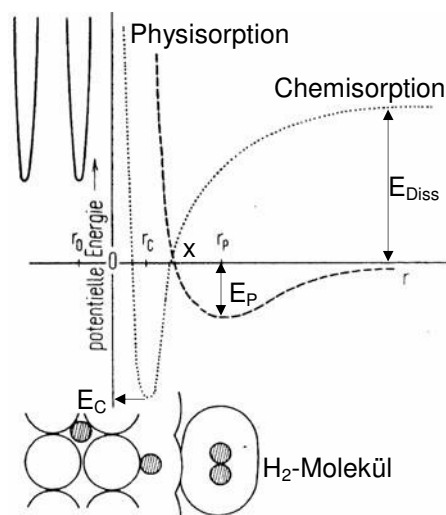
- Will man die Reaktion selbst studieren, sollte die Reaktion der langsamste und damit bestimmende Schritt sein. Die Poren dürfen also nicht zu klein um nicht den Antransport der Edukte und Abtransport der Produkte durch Diffusion zu behindern. Sonst ist die Diffusion der langsamste Teilschritt der Reaktion, man würde nur Transportphänomene studieren.
- Unter den Bedingungen eines TDS-Experimentes (UHV) gilt:  $\delta_G \rightarrow 0$ , Poissuelle-, Knudsen- und Oberflächendiffusion sind sehr wahrscheinlich, diese sind aktivierte Prozesse.

### 3.1.2 Die Adsorption

Atome oder Moleküle, die sich in der Oberfläche eines Festkörpers (Substrat) befinden, unterscheiden sich grundlegend von denen im Inneren. Sie können nicht drei dimensional sondern nur zwei dimensional mit den Nachbaratomen in Wechselwirkung treten. Deshalb weisen sie oft freie Bindungsmöglichkeiten auf, an denen Fremdatome oder -moleküle gebunden werden können.<sup>19</sup> Dieser Vorgang wird als Adsorption bezeichnet. Je nach Art der Bindung eines Adsorbats an das Substrat spricht man von Physisorption, wenn nur van-der-Waals Kräfte wirksam sind. Die Sorptionswärmen liegen hierbei in der Größenordnung von Kondensationswärmen.<sup>19</sup> Wenn die Bindung mehr chemischen Bindungskräften gleicht, spricht man von Chemisorption. Eine typische Chemisorption liegt bei der für katalytische Reaktionen wichtigen adsorptiven Bindung von Wasserstoff an Oberflächen von Übergangsmetallen vor. Wasserstoff adsorbiert hier nicht in molekularer sondern in atomarer Form (dissoziiert). Gesättigte Kohlenwasserstoffe werden von Übergangsmetallen kaum chemisorbiert, bei ihrer Bildung auf der Katalysatoroberfläche desorbieren sie bei Raumtemperatur sofort. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z.B. Acrolein) hingegen werden stark chemisorbiert.<sup>15</sup> Diese Kräfte können nach <sup>19</sup> bei der Adsorption wirksam werden:

1. Dispersionskräfte: zwischen zwei Atomen, bei denen trotz symmetrischer Ladungsverteilung, durch das Fluktuieren der Ladungswolke über Resonanz eine Anziehungskraft ausgeübt wird.
2. Abstoßungs- oder Repulsionskräfte: wenn sich die Partner sehr stark nähern und sich die Eigenfunktionen überlappen
3. Dipol-Wechselwirkungen: wenn ein polares Adsorbat (z.B. Acrolein), auf einem unpolaren Substrat (Silberpartikel) adsorbiert wird, hierbei wird durch das polare Adsorbat auch im unpolaren Substrat ein elektrisches Moment induziert.
4. Valenzkräfte: treten auf bei hinreichender Annäherung der Partner, wenn sich die Eigenfunktionen in geeigneter Weise überlappen können. Sie sind für Chemisorptionsbindungen verantwortlich.
5. Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen, wenn die Bedeckung des Substrates groß und der Abstand zwischen den Adsorbatmolekülen damit klein wird.

Die Art der Kräfte, die für eine Bindung des Adsorbates an das Substrat verantwortlich sind, ist sehr verschieden. Im Prinzip sind es die gleichen Kräfte, die zwischen zwei Atomen oder Molekülen wirksam sind. Jedoch liegt im Falle der Adsorption der eine Partner, das Substrat, nicht als einzelnes Atom, sondern als ein in einen Festkörper eingebautes Atom oder eine dem Festkörper angehörende Atomgruppierung vor.<sup>19</sup> Bei den Metallen zeigen die Übergangsmetalle das größte Bestreben, polare und unpolare Adsorbate relativ fest an ihre Oberfläche zu binden. Jedoch die den Übergangsmetallen im Periodensystem unmittelbar folgenden Metalle Kupfer, Silber und Gold zeigen völlig andere adsorptive Eigenschaften. Lässt sich Wasserstoff an Kupfer noch in geringem Ausmaß chemisorbieren so ist das bei Silber und Gold nicht mehr der Fall.<sup>19</sup> Die Enthalpie der Chemisorption erreicht typische Werte um 200 kJ/mol wobei Moleküle verzerrt oder auseinander gebrochen werden können. Die Chemisorption verläuft meist exotherm weil sich die Bewegungsfreiheit (z.B. Rotation) des Adsorbats verringert und damit Energie an die Umgebung (hier das Substrat) abgegeben wird. Als Ausnahme von der Exothermie gilt das Dissoziieren des Adsorbates (z.B. Wasserstoff) auf dem



**Abbildung 20:** Potentialkurven aus <sup>19</sup>

Substrat (z.B. Silber) da hier aus einem Molekül zwei freie Wasserstoff Atome entstehen die sich auf der Oberfläche praktisch frei bewegen können.<sup>15</sup> Von der chemischen Bindung unterscheidet sich die Chemisorption jedoch dadurch, dass die chemisorbierten Moleküle auf der Oberfläche des Adsorbens beweglich sein können. Abbildung 20 zeigt die potentielle Energie eines Moleküls das sich einer Festkörperoberfläche nähert, dissoziiert (z.B. Wasserstoff an einem Metall) und dann in das Gitter des Adsorbens eindringt. Hierin bedeuten  $E_C$  die Chemisorptionswärme,  $x$  den Übergang in den chemisorbierten Zustand und damit die Aktivierungsenergie der Chemisorption,  $E_P$  die Physisorptionswärme und  $E_{Diss}$  die Dissoziationsenergie. Die

Desorption von chemisorbierten Molekülen in Form von z.B.  $H_2$  ist demnach nur dann möglich, wenn mindestens eine Aktivierungsenergie von  $E_D = x + E_C$  aufgebracht wird. Die adsorbierten Moleküle können statistisch verteilt oder in streng geometrischer, der Struktur der Adsorbensoberfläche entsprechender Ordnung, vorliegen.<sup>19</sup> Die Chemisorption kann nicht weiter als bis zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage gehen. Manchmal bildet sich dann noch eine physikalisch adsorbierte Schicht über der Chemisorptionsschicht. Außerdem kann es sein, dass dasselbe System bei einer Temperatur Physisorption und bei einer anderen, höheren Temperatur Chemisorption zeigt. Besonderen Einfluss auf die Chemisorption übt auch die Art der Oberfläche aus. So spielen Ecken, Kanten und Gitterdefekte eine große Rolle. Besonders hervorgehobene Stellen, normalerweise Atome mit freien Valenzen, werden als aktive Zentren bezeichnet. Neben den energetischen und elektronischen Effekten spielen auch sterische (geometrische) Kriterien eine bedeutende Rolle bei der Chemisorption und heterogenen Katalyse. Ein sterischer Faktor beschreibt, dass ein Molekül in geeigneter Weise so am Katalysator adsorbiert sein sollte, dass es richtig auf die Oberflächenatome passt. Hat das Molekül eine optimale Position erreicht, kann es leicht aktiviert

werden.<sup>3</sup> Insbesondere bei hoher Bedeckung können sich die Adsorbatmoleküle auch gegenseitig beeinflussen, wodurch die Tiefe der Potentialmulde  $E_C$  verändert werden kann.<sup>19</sup>

### 3.1.3 Die Desorption

Die Desorption beschreibt die Umkehrung der Adsorption. Für die Desorption ist immer eine Aktivierung erforderlich, denn die Moleküle müssen aus der Potentialmulde (vgl. Abbildung 20) herausgehoben werden. Die Aktivierungsenergie für die Desorption kann man z.B. mit der Methode TDS messen. Bei der Interpretation ist aber Vorsicht geboten, denn sie hängt oft vom Ausmaß der Bedeckung ab und kann deshalb während der Desorption variieren.<sup>15</sup> Ein physisorbiertes Molekül schwingt in seiner relativ flachen Potentialmulde und kann allein durch diese Schwingung die Oberfläche wieder verlassen. Ein chemisorbiertes Molekül kann jedoch nur unter Energiezufuhr desorbieren. Für die Desorptionsrate gilt die Polanyi–Wigner–Gleichung<sup>20</sup> die in Gleichung 4 gezeigt ist. Zur Herleitung dieser Gleichung wurde davon ausgegangen, dass ein Festkörper ein Adsorptionspotential gegenüber Molekülen hat. Die Vorgänge Adsorption und Desorption sollen dann in der gleichen Weise wie eine Reaktion behandelt werden können und benötigen daher eine Aktivierungsenergie. Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der Anzahl von Molekülen die von einer bestimmten Fläche desorbieren:  $N(t)$  in der Einheit Moleküle je  $\text{cm}^2$  und s.

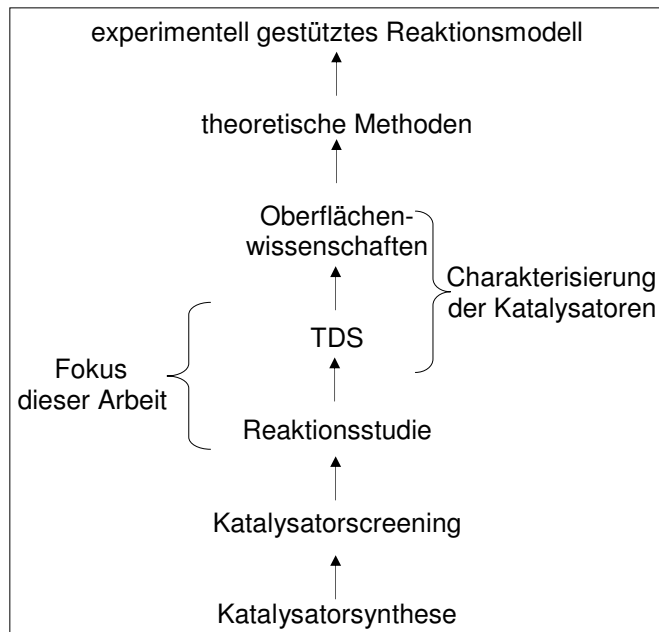
$$N(t) = -\frac{d\Theta}{dt} = v_n(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \cdot \Theta^{n(\Theta)} \quad \text{Gleichung 4}$$

Hierin bedeuten  $\Theta$  die Bedeckung der Oberfläche [Anzahl der Moleküle je  $\text{cm}^2$ ],  $v$  den Frequenzfaktor [1/s],  $n$  die Desorptionsordnung,  $R$  die Gaskonstante mit  $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $T$  die Temperatur der Probe in [K] und  $E_D$  die Aktivierungsenergie der Desorption [kJ/mol]. Die Übertragung von Konzepten wie ‚Reaktionsordnung‘ oder ‚Geschwindigkeitskonstante‘ auf die Desorption ist jedoch nicht eindeutig da man nur selten Beispiele findet, in denen die Desorption wirklich streng nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster oder zweiter Ordnung verläuft. Nach<sup>21</sup> und<sup>37</sup> bedeuten:

- $n = 0$  Desorption aus einem Reservoir heraus, z.B. Multilagen oder Mehrphasengleichgewicht; Desorptionsspektrum: stark asymmetrisch mit exponentieller Anstiegsflanke und fast senkrechtem Abstieg.
- $n = 1$  molekulare Desorption durch aufbrechen der Adsorbat–Substrat–Bindung, Desorptionsspektrum: asymmetrisch mit flacher Anstiegsflanke und steilem Abstieg, Temperaturmaximum bei steigender Bedeckung konstant, wenn  $E_D \neq f(\Theta)$  aber das Temperaturmaximum verschiebt sich zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate  $\beta$ .
- $n = 2$  Desorption nach Rekombination z.B. dissoziierte Wasserstoffatome (vgl. Abbildung 6), Desorptionsspektrum: symmetrisch, Temperaturmaximum verschiebt sich mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen und mit steigender Heizrate  $\beta$  zu höheren Temperaturen (unter sonst konstanten Bedingungen).
- $n =$  gebrochene Zahl Desorption z.B. vom Rand einer Insel.

### 3.2 Grundlegender Lösungsansatz zur Untersuchung von Katalysatoren

Ein allgemeines Ziel der Untersuchung von Katalysatoren, ist die Aufstellung eines experimentell gestützten Reaktionsmodells. Ein Vorschlag für den Weg dieses Ziel zu erreichen soll hier erläutert



**Abbildung 21:** Untersuchung von Katalysatoren

werden und ist in Abbildung 21 dargestellt.

**Katalysatorsynthese:** Zuerst müssen reproduzierbar Katalysatoren hergestellt werden, die den Anforderungen der später verwendeten Methoden und der Reaktionen genügen. Hierbei werden katalytisch aktive Komponenten (oftmals Metalle oder gemischte Übergangsmetalloxidphasen) auf einem katalytisch inaktiven Träger aufgetragen. **Katalysatorscreening:** Die Grundlage aller weiteren Untersuchungen stellt ein Katalysatorscreening dar. Hierbei wird eine Vielzahl möglicher Katalysatoren auf die katalytische Aktivität und Selektivität im Hinblick auf eine bestimmte Reaktion hin überprüft. Dazu kommen Hochdurchsatz-

reaktoren zum Einsatz, mit deren Hilfe mehrere Katalysatoren zeitgleich unter identischen Reaktionsbedingungen getestet werden können. Im Ergebnis gibt es eine Auswahl an Katalysatoren, die besonders hohe Aktivität aufweisen. Mit Hilfe kombinatorischer Methoden können neue optimierte Zusammensetzungen der Katalysatoren ermittelt werden. **Reaktionsstudie:** Die Katalysatoren, die im Katalysatorscreening die höchste Aktivität gezeigt haben, werden in einer Reaktionsstudie detaillierter untersucht. Dabei werden die Ausbeute, Selektivität und Umsatz in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur, -druck und -zeit sowie von Vorbehandlungen ermittelt. Kinetische Daten wie die Aktivierungsenergie der Reaktion, Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung können auch bestimmt werden. Für die Charakterisierung ist von Interesse, ob die Reaktion auch im Druckbereich von in situ Methoden abläuft. Daher muss die Reaktionsstudie den gesamten interessierenden Druckbereich abdecken. **Charakterisierung:** Mit Methoden der Oberflächenphysik versucht man Teilschritte der Reaktion und den Einfluss der Reaktion auf die Katalysatoroberfläche aufzuklären. **Theorie:** Theoretische Methoden wie z.B. DFT Berechnungen können angewendet werden, um wahrscheinliche Adsorptionszustände und Teilschritte der Reaktion zu berechnen. **Reaktionsmodell:** Letztendlich kann abschließend unter Berücksichtigung aller vorher gewonnenen Erkenntnisse ein möglichst wirklichkeitsnahes Reaktionsmodell auf molekularer Ebene, welches die Elementarschritte der Reaktion umfasst, aufgestellt werden. Ein solches Modell bietet durch ein grundlegendes Verständnis der Reaktion langfristig ein besseres Katalysator- und Reaktordesign, das den gezielten Einsatz von Promotoren möglich macht. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Schnittstelle und dem Übergang von angewandter Forschung (Reaktionsstudie) und Grundlagenforschung (TDS).



### 3.3 Technische Anwendung von Katalysatoren

Katalysatoren entfalten in der Regel erst dann ihre Eigenschaft voll, wenn sie in feiner Verteilung vorliegen, also ihre Oberfläche groß ist. Technische Katalysatoren haben spezifische Oberflächen zwischen einigen zehntel und einigen hundert Quadratmetern je Gramm. Die Bedeutung der Katalysatorträger liegt darin, dass sie einen hohen Metallverteilungsgrad und damit eine große Metalloberfläche je Gewichtseinheit des Metalls ermöglichen.<sup>3</sup> Die Eignung eines Katalysators für einen industriellen Prozess hängt hauptsächlich von den drei folgenden Eigenschaften ab:

- Aktivität, als ein Maß dafür, wie schnell eine Reaktion in Gegenwart eines Katalysators abläuft
- Selektivität, gibt an, welcher Anteil des Eduktes zum gewünschten Produkt umgesetzt wird
- Stabilität als Lebenszeit des Katalysators in technischen Reaktoren mit ihren chemischen, thermischen und mechanischen Einflüssen

Im Folgenden sollen diese Kenngrößen vorgestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  berechnet man als zeitliche Änderung der Stoffmenge  $n_A$  eines Reaktanden A bezogen auf das Reaktionsvolumen oder die Katalysatormasse:

$$r = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanden}}{\text{Volumen oder Katalysatormasse} \cdot \text{Zeit}} \text{ in } \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right] \text{ oder } \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{h}} \right] \quad \text{Gleichung 5}$$

Unter Aktivität  $a$  versteht man nach<sup>3</sup> allgemein das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu einer beliebigen Zeit  $t$  zu der Reaktionsgeschwindigkeit bei Beginn des Katalysatoreinsatzes  $t = 0$ :

$$a(t) = \frac{r(t)}{r(t=0)} \quad \text{Gleichung 6}$$

Der Umsatz  $X$  ist die, während der Reaktionsdauer umgesetzte Menge einer bestimmten Komponente  $n_i$ , ausgedrückt in Bruchteilen (Prozenten) der eingesetzten Menge  $n_{i0}$  dieser Komponente.<sup>18</sup>

$$X = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Ausbeute  $Y_k$  ist die während der Reaktion aus dem Ausgangsstoff  $i$  gebildete Menge eines Reaktionsproduktes  $k$  mit den entsprechenden chemischen Koeffizienten  $v_i$  und  $v_k$ .<sup>18</sup>

$$Y_k = \frac{n_k - n_{k0}}{n_{i0}} \cdot \frac{|v_i|}{|v_k|} \quad \text{Gleichung 8}$$

Die Selektivität gibt an, welcher Anteil des Ausgangsstoffes zum gewünschten Produkt umgesetzt wird und macht Aussagen über den eingeschlagenen Reaktionsweg.<sup>3</sup>

$$S_{ki} = \frac{Y_k}{X_i} \quad \text{Gleichung 9}$$

### 3.3.1 Deaktivierung

Die oft beobachtete zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität wird mit Katalysatordeaktivierung bezeichnet. Eine derartige Deaktivierung kann durch:

- Bedeckung der aktiven Oberfläche,
- Behinderung der Diffusion durch Verstopfen von Poren und
- Abnahme von aktiven Stellen durch Sintereffekte von Metallpartikeln

hervorgerufen werden. Diese Effekte sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

#### 3.3.1.1 Deaktivierung durch Bedeckung aktiver Oberfläche

An einem Katalysator laufen oftmals viele verschiedene Reaktionen gleichzeitig ab, von denen der Katalysator nur die gewünschte Reaktion beschleunigen sollte. Konkurrenzreaktionen können z.B. aktive Stellen des Katalysators bedecken wodurch diese Stellen nicht mehr der gewünschten Reaktion zur Verfügung stehen. Eine Abnahme von Selektivität und Umsatz sind die Folge. Ein derartig deaktivierter Katalysator kann durch eine geeignete Behandlung z.B. durch eine Totaloxidation der Rückstände mit Sauerstoff, wieder aktiviert werden.

#### 3.3.1.2 Deaktivierung durch Behinderung der Diffusion (Verstopfen von Poren)

Da die innere Oberfläche eines Katalysators häufig viel größer gegenüber der äußeren Oberfläche ist, werden die meisten Reaktionsprodukte an Metallpartikeln innerhalb des Porensystems gebildet. Die Blockierung dieser Poren durch Polymerkomponenten, vor allem Koks, ist eine häufig anzutreffende Ursache der Katalysatordeaktivierung. In zahlreichen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen bilden sich infolge Nebenreaktionen Polymere. Setzen sich diese in der Nähe der Poreneingänge ab, kann die Katalysatoraktivität durch Beeinträchtigung des Massentransports in und aus den Poren beeinflusst werden. Bei Temperaturen oberhalb von 200°C werden derartige Polymere zu Kohlenstoff dehydriert (Verkokung). Vor allem bei dem Einsatz von Hydrierkatalysatoren wird Verkokung beobachtet.<sup>3</sup>

#### 3.3.1.3 Deaktivierung durch Abnahme von aktiven Stellen (Sintereffekte von Metallpartikeln)

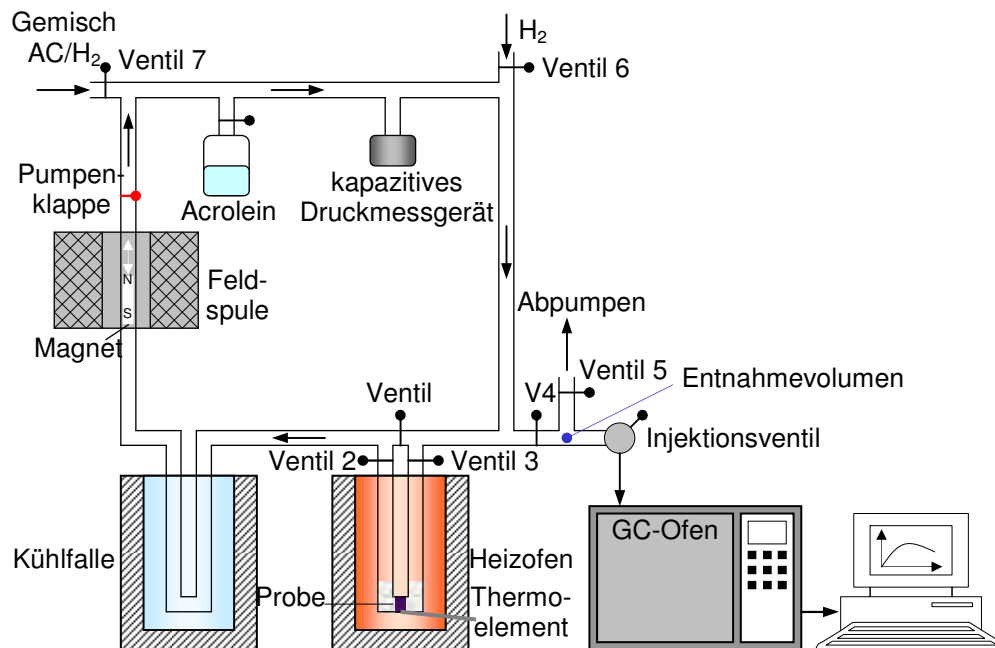
Ein weiterer Grund für die Deaktivierung eines Katalysators kann auch in Sintereffekten begründet sein. Der Vorgang des Sinterns ist ein bekanntes Phänomen in der Metallurgie, besondere Bedeutung haben Sinterprozesse aber auch in der Katalyse, selbst bei relativ niedrigen Temperaturen. Gründe hierfür sind extrem kleine Kristallitgrößen und reaktive Gase. So werden Katalysatoratome bereits mobil und agglomerieren bei Temperaturen von einem Drittel bis zur Hälfte des Schmelzpunktes.<sup>3</sup> Der Schmelzpunkt von Silber liegt unter normalen Bedingungen bei 962°C und unter den Bedingungen der hier angewendeten Methoden wie z.B. TDS mit einem Standarddruck von  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar nach <sup>22</sup> bei 450°C. Demnach können Sinterprozesse schon ab 150°C im UHV bei TDS Untersuchungen auftreten. Haupteffekt der Sinterung ist der Verlust an aktiver Oberfläche und der dadurch hervorgerufene Aktivitätsverlust der Katalysatoren. Liegt eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kristallitgröße vor, kommt zusätzlich noch eine Verlangsamung der Reaktion mit dem Auftreten größerer Kristallite hinzu. Ein Beispiel ist die technische Ethylenoxid-Synthese. Hier konnte gezeigt werden, dass die Abnahme der Silber Oberfläche infolge Sinterung für Deaktivierung des Katalysators verantwortlich ist. Die Abnehmende Aktivität des Katalysators macht sich jedoch nicht nur in einer sinkenden Produktionsleistung bemerkbar, häufig geht damit auch eine Abnahme der Selektivität einher.<sup>3</sup>

## 4 Experimentelle Methoden

### 4.1 Reaktionsstudie

#### 4.1.1 Apparativer Aufbau und Arbeitsweise der Reaktoranlage

Die Acroleinhydrierung an Silber und Silberkatalysatoren wurde an einem closed-loop-Batchreaktor am „Institute of Isotopes“ in Budapest durchgeführt. In Abbildung 22 ist der schematische Aufbau der



**Abbildung 22:** Reaktoranlage

Reaktoranlage dargestellt. Der Reaktor besteht im Wesentlichen aus Glasröhren die miteinander verschmolzen sind. Die gesamte Reaktoranlage kann mit einer Diffusionspumpe bis zu einem Druck von  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert werden. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb des Reaktors mit einem teflonummantelten Magneten durch den Reaktor gepumpt. Der Magnet wird durch die außen angebrachte Feldspule periodisch nach oben gezogen und dann fallen gelassen, wobei die Pumpenklappe eine Rückströmung des hindurch gepumpten Reaktionsgemisches verhindern soll. Auf diese Weise strömt das Reaktionsgemisch an dem Katalysator vorbei, es können also Strömungsbedingungen simuliert werden. Da jedoch während der Reaktion keine weiteren Gase in den Reaktor gelangen, sondern nur Anteile für die Analyse entnommen werden, entspricht diese Reaktoranlage einem CSBR<sup>18</sup> (continuously stirred batch reactor). Die Temperatur des Reaktors wird mit einem Thermoelement gemessen, das die Glaswand des Reaktors von außen berührt. Das Ergebnis wird an einen Regler weitergeleitet, der die Temperatur im Heizofen regelt. An die Reaktoranlage angeschlossen ist eine Druckgasflasche der Firma Linde AG, befüllt mit 4bar Gasmischung Wasserstoff und Acrolein im Verhältnis 20:1 welches für die Reaktion benutzt wird. In bestimmten Zeitabständen wird aus dem Reaktor ein Anteil des Gasmisches entnommen und dem Gaschromatographen<sup>23</sup> (GC) mit Flammenionisationsdetektor zur Analyse zugeführt.

### 4.1.2 Vorgehensweise

Zu Beginn einer Messreihe wurden 6mg des Katalysators in den Reaktor eingebracht und mit Glaswolle fixiert, dann wurde die gesamte Anlage evakuiert um Luft und Wasser zu entfernen. Danach folgt der Reduktionsschritt bei dem der Katalysator unter 800mbar Wasserstoff bei 250°C eine Stunde lang reduziert wurde. Dazu wurde die Anlage mit 800mbar Wasserstoff befüllt, der Heizofen auf 250°C eingestellt und die Reaktorpumpe eingeschaltet. Hierbei sind alle Ventile außer Ventil 2 und 3 zu schließen. Die Kühlfalle wurde mit flüssigem Stickstoff befüllt und soll Wasser und eventuelle Reduktionsprodukte aus dem Gasstrom entfernen und so die Probe reinigen. Nach dem Reduktionsschritt werden die Ventile 2 und 3 geschlossen, die Reaktionspumpe abgestellt, die Kühlfalle entfernt und mit Wasser die Zone der Kühlfalle erwärmt. Hierdurch soll das auskondensierte und gefrorene Wasser aus dem Reaktor entfernt werden denn zeitgleich wird die gesamte Anlage über Ventil 5 evakuiert. Soll eine Behandlung mit Luft erfolgen, wird durch langsames öffnen von Ventil 2 gegen die Atmosphäre, Luft in die Reaktoranlage eingelassen, bis der gewünschte Druck erreicht wurde. Die Behandlung mit Luft erfolgt dann analog zu Reduktion. Nach der Behandlung werden V2 und V3 geöffnet und das Reaktionsgemisch über Ventil 7 bis auf den jeweilig gewünschten Druck eingelassen und die Reaktion gestartet. Nach 3min Reaktionszeit wird eine Probe für die Analyse im GC entnommen. Dazu muss kurzzeitig V4 geöffnet werden wodurch die Reaktionsgase in den vorher evakuierten Raum gelangen können. Danach wird V4 wieder geschlossen und das Injektionsventil betätigt, dadurch wird das Reaktionsgas mit dem Trägergas (hier N<sub>2</sub>) vermischt und an den GC geschickt. Nun muss der Entnahmeteil wieder durch Öffnen von Ventil 5 evakuiert werden. Nach weiteren 6min wird ein weiterer Teil der Reaktionsgase (Entnahmevolumen) entnommen und dem Gaschromatografen zur Analyse zugeleitet und so weiter. Damit lassen sich Umsatz und Selektivität über einen bestimmten Zeitraum der Reaktion bestimmen. Tabelle 3 soll einen Überblick über die in der Reaktionsstudie verwendeten Parameter geben.

	Masse des Katalysators	Reduktion	Reaktion
Angabe	6mg (Ag-SiO <sub>2</sub> -iw)	1h, 250°C, 800mbar H <sub>2</sub>	T <sub>R</sub> : 250°C, t <sub>R</sub> :3 – 21min
Bemerkung	fixiert mit Glaswolle und -krümel	mit Kühlfalle	p <sub>R</sub> : 3mbar - 800mbar

**Tabelle 3:** Überblick über die bei der Reaktion verwendeten Parameter

## 4.2 Gassorption

Um die spezifische Oberfläche von Katalysatoren zu bestimmen, wird häufig die BET Methode<sup>26</sup> angewendet. Die BET-Isotherme berücksichtigt, dass die Adsorption an Oberflächen über die ursprüngliche Substrat-Adsorbat-Monolage hinausgehen kann<sup>24</sup>, also mehrere Lagen von adsorbierten Molekülen möglich sind. Dabei wird die Änderung der Oberflächenbedeckung  $\Theta$  mit dem Druck des umgebenden Gases, bei einer bestimmten Temperatur (Adsorptionsisotherme) gemessen.

$$\frac{1}{W \cdot \left[ \left( \frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{W_m \cdot C}$$

**Gleichung 10**

Gleichung 10 stellt die BET-Gleichung in linearer Form dar. Hierbei ist W die Masse des gesamten adsorbierten Gases bei einem bestimmten relativen Druck  $p/p_0$  und  $W_m$  die Masse einer Monolage.

Die BET Konstante wird mit C bezeichnet. Sie ist eng verwandt mit der Adsorptionsenergie in der ersten Monolage. Bei porösen Materialien werden die Porenvolumina und damit der ungefähre mittlere Porendurchmesser mit Gassorption bestimmt. Die Methode beruht auf der Druckabhängigkeit der Kapillarkondensation von den Porenradien, in denen diese Kondensation stattfindet. Für die Berechnung der Porengrößenverteilung muss die Ad- und Desorptionsisotherme ermittelt werden. Man kann damit zwischen der eigentlichen Adsorption und Kapillarkondensation unterscheiden.<sup>3</sup> Die Kapillarkondensation lässt sich mit der Kelvin Gleichung beschreiben (vgl. Gleichung 11).

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{2\sigma \cos \Theta}{r_p}$$

Gleichung 11

Hierin bedeuten p: Druck, p<sub>0</sub>: Sättigungsdruck, σ: Oberflächenspannung des Adsorbats Θ: Kontaktwinkel Adsorbat/Feststoff und r<sub>p</sub>: Porenradius. Ein Pulver oder Pellet kann verschiedene



Formen and Anzahl von Poren aufweisen. Abbildung 23 aus<sup>24</sup> gibt einen Überblick über die möglichen Porenformen und Zwischenräume. Der in dieser Arbeit verwendete Katalysator ist ein Pulver, das im Wesentlichen aus Siliziumdioxid-Kugeln, auf denen Silbernanopartikel haften, besteht. Dieses Pulver ist rieselfähig und um es in TDS Experimenten mit der zur Verfügung

Abbildung 23: Definition von Poren und Zwischenräumen<sup>24</sup>

stehenden Apparatur verwenden zu können, muss es zu einem Pellet gepresst werden. Dabei können die Siliziumdioxidkugeln derartig konglomerieren, dass ähnliche Verhältnisse, wie in Abbildung 23 dargestellt, auch hier zutreffend sein können. Der Katalysator wird mit dem Gerät Autosorb-1<sup>®</sup> der

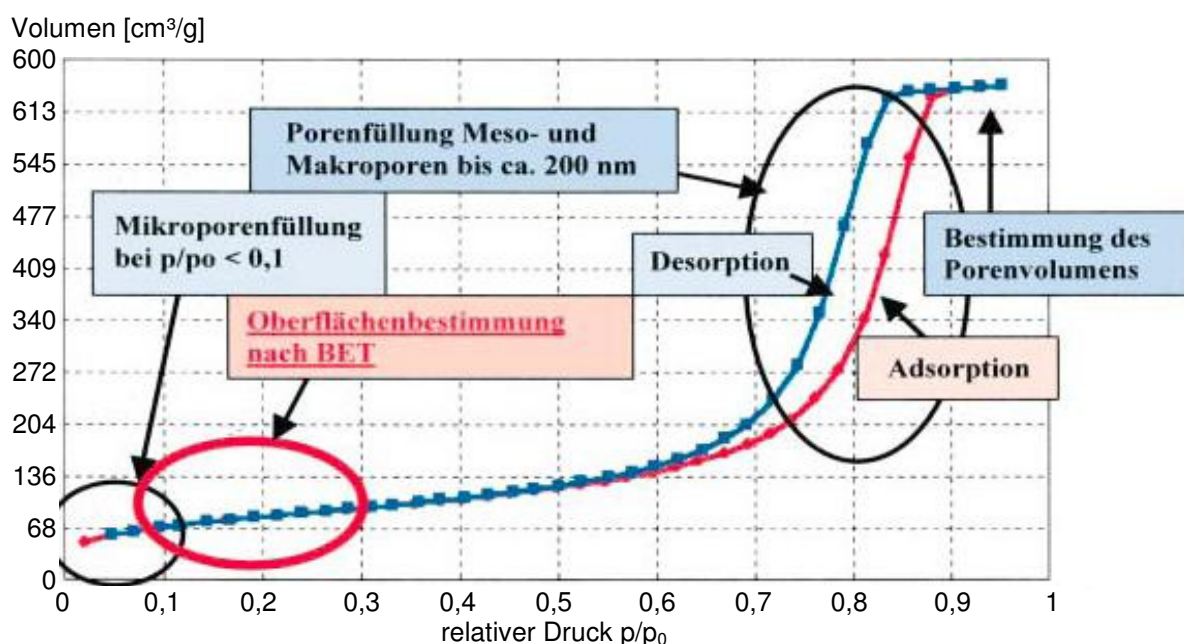


Abbildung 24: Isotherme (Kieselgel/N<sub>2</sub> 77K) mit allgemeinen Bereichen der Messmethode, aus<sup>24</sup>

Firma Quantachrome® untersucht. Als Adsorbat kommt Stickstoff bei 77K zum Einsatz. Abbildung 24 zeigt ein typisches Ergebnis dieser Methode; hierbei wird das Volumen über dem relativen Druck aufgetragen. Zunächst wird mit steigendem Druck eine Schicht (Monolage) gebildet. Wenn die Oberfläche vollkommen bedeckt ist, können weitere Moleküle auf dieser ersten Schicht adsorbiert werden (Multilagen) bis eine Kondensation des Gases möglich ist. Nach <sup>25</sup> kann auch an Kugelschüttungen Kapillarkondensation stattfinden. Dabei können sich an den Kontaktstellen zwischen den Kugeln Kondensate bilden. Mit der Methode Gassorption können drei unterschiedliche physikalische Mechanismen in einem Experiment untersucht werden. Mit der Mikroporenanalyse untersucht man den Mechanismus des Einfangens (trapping) von Molekülen in Mikroporen, da sich hier die Adsorptionspotentiale überlappen können. Der BET-Bereich beschreibt die Ad/Desorption und der Bereich der Hysterese die Kondensation. Diese drei Mechanismen können auch bei TDS-Experimenten eine Rolle spielen, wenn eine poröse Probe verwendet wird. Tabelle 4 zeigt eine Zusammenfassung von Analysemethoden, die häufig zur Auswertung von Gassorptionsexperimenten angewendet werden.

Methode	basiert auf	Porengeometrie	Berechnung von/der
BET <sup>26</sup>	Adsorption in Multilagen	keine	Oberfläche
Analyse von Mesoporen $\varnothing < 20$ bis $500 \text{ \AA}$			
BJH <sup>27</sup>	Kelvin Gleichung	Zylinder	Mesoporen
Analyse von Mikroporen $\varnothing < 20 \text{ \AA}$			
HK <sup>28</sup>	Adsorptionspotential (Polanyi)	Schlitz	Mikroporen

**Tabelle 4:** Zusammenfassung von verschiedenen Analysemethoden der Gassorption

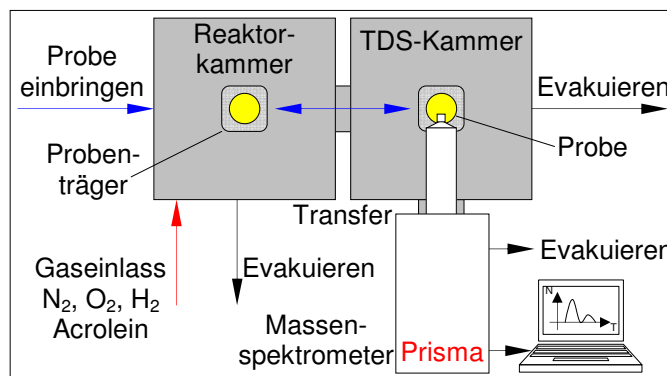
### 4.3 TDS

Die Methode TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) ist eine der frühesten Methoden die zur Untersuchung von adsorbierten Molekülen an Oberflächen eines Festkörpers angewendet wurde.<sup>29</sup> Sie ist eine Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Desorption von Molekülen von Oberflächen, des Frequenzfaktors der adsorbierten Moleküle und der Desorptionsordnung. Aber gerade das Extrahieren dieser Daten aus experimentellen TD-Spektren ist das schwierigste Problem, denn die Verschiedenartigkeit der Oberflächen von Katalysatoren beeinflussen Stofftransport, Diffusion und katalytische Reaktion sehr stark.<sup>30, 31</sup> Diese Methode kann viele Informationen liefern und ist dabei kostengünstig und einfach durchzuführen. Deshalb wird TDS oft zur Charakterisierung von Katalysatoren angewendet. Dabei lässt man ein Gas unter kontrollierten Bedingungen ( $T_{ad}$ ,  $p_{ad}$ ,  $t_{ad}$ ) auf einer Probe adsorbieren. Nach der Adsorption wird die Kammer evakuiert und die Probe mit einer konstanten Heizrate  $\beta$  auf eine gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die dabei desorbierenden Moleküle können mit einem Massenspektrometer detektiert werden. Das gemessene Spektrum besteht aus einem Diagramm, in dem das Signal des Massenspektrometers gegen die Temperatur aufgetragen wird. Dieses Diagramm enthält ein oder mehrere Maxima, deren Lage von der Aktivierungsenergie der Desorption ( $E_D$ ) abhängt, die ein Maß für die Festigkeit der Bindung darstellt.<sup>32</sup> Wenn mehrere Maxima derselben Spezies auftreten, können diese durch Adsorption auf verschiedenen Kristallflächen oder auch durch Adsorption in mehreren Schichten zu Stande kommen.<sup>15</sup> Wenn die Probe porös ist, sind zusätzlich alle Mechanismen die bei der Gassorption

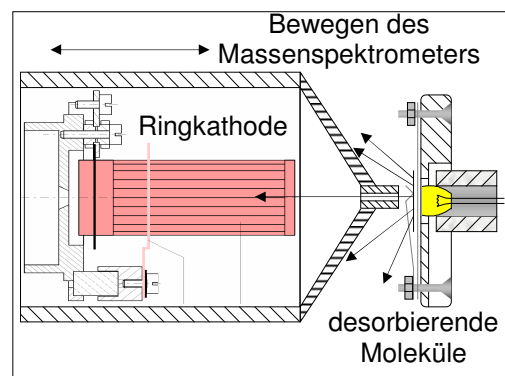
anzutreffen sind, möglich. Mit einer geeigneten Probe können TDS Kurven mit katalytischer Aktivität und Selektivität verknüpft werden.<sup>31</sup>

### 4.3.1 Aufbau des Thermodesorptionsspektrometers

Das hier verwendete Thermodesorptionsspektrometer besteht aus zwei UHV Kammern, einer Reaktorkammer und einer TDS-Kammer (vgl. Abbildung 25). Die Probe wird zunächst in die Reaktorkammer eingebracht und kann hier verschiedenen Reaktionsbedingungen bis max. 1bar

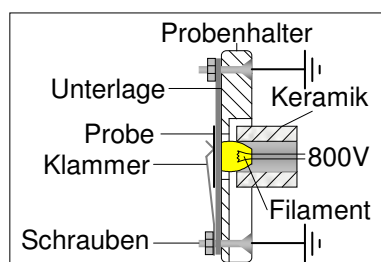


**Abbildung 25:** TDS Apparatur

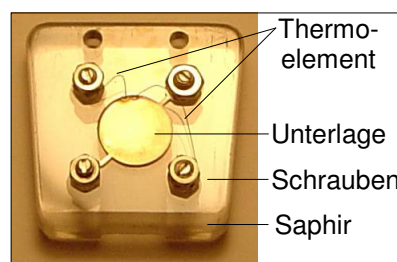


**Abbildung 26:** Probe und MS, z.T. aus<sup>33</sup>

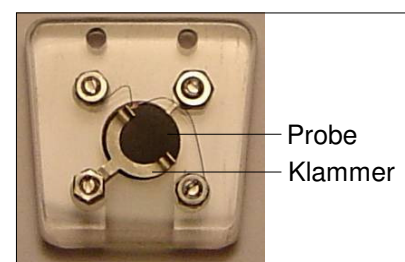
ausgesetzt werden. Nach evakuieren der Reaktorkammer wird die Probe in die TDS-Kammer transferiert, in der ein Standarddruck von  $\sim 3 \cdot 10^{-10}$  mbar herrscht. Das Massenspektrometer ist abgeschirmt und wird differentiell gepumpt, es kann vor die Probe bewegt werden (vgl. Abbildung 26). Diese Anordnung soll verhindern, dass Moleküle die auf dem Probenhalter oder der Elektronenstoßheizung adsorbiert sind, auch detektiert werden und somit Fehlsignale liefern. Daher sollten vorwiegend direkt von der Oberfläche der Probe desorbierende Moleküle detektiert werden. Als Massenspektrometer kommt hier das Standardgerät der Firma Pfeiffer Vacuum<sup>®</sup> GmbH „Prisma“ zum Einsatz, welches eine Untersuchung der Massenzahlen von 0 bis 200 erlaubt. Der Katalysator muss für die Experimente in ein Pellet gepresst werden. Dazu wird ein 8mm Presswerkzeug aus Edelstahl benutzt, womit sehr dünne Pellets mit 0,1mm Dicke hergestellt werden können. Der Probenhalter



**Abbildung 27:** Seitenansicht



**Abbildung 28:** Probenhalter



**Abbildung 29:** montierte Probe

besteht aus einem Saphirträger, auf dem mit zwei Edelstahlschrauben ein Edelstahlplättchen (Unterlage) befestigt ist. An dieser Unterlage ist ein Thermoelement angebracht, welches die Temperatur misst, die an den Temperaturregler weitergegeben wird (vgl. Abbildung 28). Abbildung 29 zeigt die Klammer aus Edelstahl welche den Pellet auf die Unterlage drückt wodurch ein guter Wärmeübergang von der Unterlage auf den Pellet gewährleistet werden soll. Die Unterlage und somit auch die Probe wird in der TDS-Kammer mit einer Elektronenstoßheizung (vgl. Abbildung 27) beheizt, die nur im UHV angewendet werden kann. Hierbei wird in der Nähe der Unterlage über ein Filament durch anlegen einer Spannung von 800V eine Elektronenwolke im Vakuum erzeugt. Da die Unterlage

geerdet ist kann nun ein Heizstrom aus der Elektronenwolke zur Unterlage fließen, dabei wird die kinetische Energie der Elektronen beim Aufprall auf die Unterlage in Wärmeenergie umgewandelt. Durch Ändern des Heizstromes kann man kontrolliert die Unterlage und somit die Probe aufheizen.

#### 4.3.2 Fragmentierung von Molekülen an dem Filament des QMS

Molekülonen die genügend Energie besitzen können in der Ionenquelle durch homolytische oder heterolytische Bindungsspaltungen in Bruchstücke (Fragmente) zerfallen. Sowohl Molekül- als auch Fragmentionen können mehrfach positiv geladen sein. Alle diese Ionen ergeben das Massenspektrum mit einem Fragmentierungsmuster welches von den einzelnen Molekülen, aber auch von den Konstruktions- und Operationsparametern des Massenspektrometers abhängt. Nur Ionen die eine genügend große Lebensdauer haben ( $>10^{-6}$ s), erreichen den Kollektor und werden mit ihrer Masse registriert.<sup>32</sup> Das Signal bei der höchsten Masse stellt den Molekül-Ionenpeak dar. Die  $\alpha$ -Bindungen zu Heteroatomen wie Sauerstoffatomen werden bevorzugt gespalten, wobei die Ladung durch das Heteroatom stabilisiert wird.<sup>34</sup>

#### 4.3.3 Poröse Materialien und die Methode TDS

Katalysatoren weisen oft eine sehr poröse Struktur auf, was zur Erhöhung der Oberfläche erwünscht ist. Viele theoretische<sup>30, 36</sup> und experimentelle<sup>31, 35</sup> Arbeiten befassen sich mit TDS an porösen Materialien. Den Ergebnissen dieser Arbeiten gemeinsam, ist das Auftreten von zwei typischen Desorptionsmaxima für eine desorbierende Spezies. Das erste Desorptionsmaximum beschreibt direkt von der Oberfläche desorbierende Moleküle und kann mit Desorptionsenergien der Moleküle

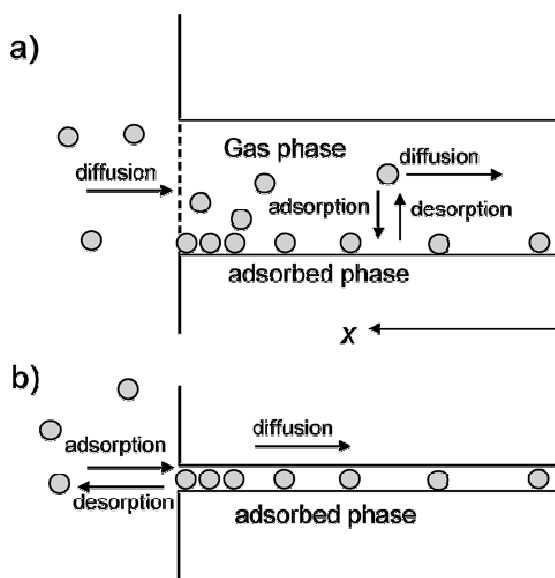
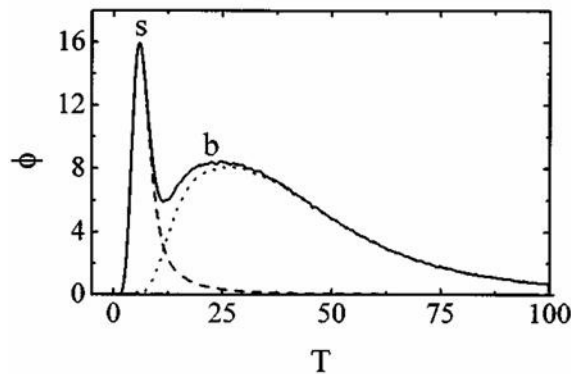


Abbildung 30: Diffusionsmechanismen aus<sup>35</sup>

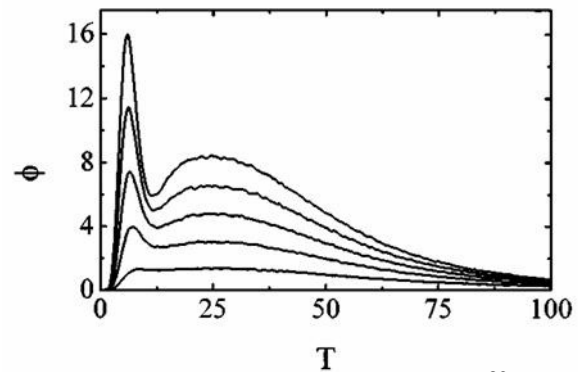
korreliert werden. Das zweite Desorptionsmaximum entsteht durch diffusionsbehafte Desorption. Hierbei desorbieren Moleküle in Poren, wenn ihre Aktivierungsenergie für die Desorption durch das Aufheizen der Probe überschritten wird. Diese Moleküle werden zeitlich verzögert vom Massenspektrometer detektiert da sie erst aus dem Inneren des Katalysators an die Oberfläche diffundieren müssen und dann erst die Probe verlassen können. Ein diffusionsbehaftetes Desorptionsmaximum kann daher nicht direkt mit der Aktivierungsenergie der Desorption in Einklang gebracht werden (vgl. Abbildung 30). Im Abschnitt b) von Abbildung 30 wird die Adsorption und Desorption in sehr kleinen

Poren verdeutlicht. Heterogene und raue Proben haben eine große Vielfalt von verschiedenen Adsorptionsplätzen die sich überlagern und sequentiell durch Desorption bei Erhöhung der Probentemperatur entleert werden können.<sup>29</sup> In<sup>36</sup> wurde das Problem der diffusionsbehafte Desorption mittels Computer-gestützten Simulationen eingehender untersucht. Abbildung 31 zeigt ein simuliertes TD Spektrum (durchgezogene Linie) als ein Ergebnis dieser Arbeiten. Dabei treten im Wesentlichen zwei Desorptionsmaxima auf, die mit s (surface) und b (bulk) bezeichnet werden. Mit steigender Dicke H der Probe steigt auch die Intensität des zweiten Maximums an. Abhängig von der





**Abbildung 31:** TD-Spektrum, nach <sup>36</sup>



**Abbildung 32:** TD Spektren  $f(\Theta)$ , nach <sup>36</sup>

Diffusion, der Reaktion und der Heizrate können diese beiden Maxima getrennt auftreten oder zu einem Maximum überlagert sein. Wenn beide Maxima getrennt auftreten, stammt das s-Maximum von der Oberfläche der Probe, während das b-Maximum die Diffusion charakterisiert.<sup>36</sup> Abbildung 32 zeigt weitere simulierte TD Spektren aus <sup>36</sup>, diesmal in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration  $n_0$ . Mit steigender Anfangskonzentration (von unten nach oben) steigt auch die Intensität des s- und b-Maximums, wobei das Temperaturmaximum konstant bleibt. Form, Lage und Intensität der s- und b-Maxima hängen also von der Aktivierungsenergie der Desorption, aber auch von Readsorption, Heizrate, Materialdaten und Abmessungen der Proben ab.

### Zusammenfassung

- Die direkte Desorption von der Oberfläche der Probe (s-Maximum) wird durch ein scharfes Maximum mit geringer Breite, symmetrischer Kurvenform (bis das b-Maximum an Einfluss gewinnt) und konstantem Temperaturmaximum  $T_s$  bei steigender Bedeckung gekennzeichnet.
- Die diffusionsbehaftete Desorption (b-Maximum) zeigt ebenfalls konstante Temperaturmaxima bei steigender Bedeckung (Desorption erster Ordnung), die Kurvenform ist asymmetrisch.

### 4.4 Analyse der TD-Spektren

Mit Hilfe der Analyse von TD-Spektren können die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_D$ , die Desorptionsordnung  $n$  und der Frequenzfaktor  $\nu$  bestimmt werden. Dazu wurden in der Literatur z.B. <sup>37</sup>, viele Methoden vorgeschlagen. Hier sollen jedoch nur die Methoden vorgestellt werden, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Grundlage aller Auswerteverfahren stellt die Polanyi-Wigner-Gleichung dar, die in Kapitel 3.1.3 vorgestellt wurde. Es konnte in <sup>37</sup> gezeigt werden, dass insbesondere die Methoden „Komplette Analyse“ nach King <sup>38</sup> und „Variation der Heizrate“ nach Falconer und Madix <sup>39</sup> gute Ergebnisse liefern. Andere Methoden wie z.B. „Leading Edge Analysis“ nach Habenschaden und Küppers <sup>40</sup> hängen stark von der Datenqualität ab oder wie z.B. die Methode nach Chan, Aris und Weinberg <sup>41</sup> gelten nach <sup>37</sup> nur im Bereich  $\Theta \rightarrow \text{Null}$ . Bei den hier durchgeführten Experimenten konnte weder eine hohe reproduzierbare Datenqualität erreicht werden noch geht die Bedeckung gegen Null. Deshalb erfolgt die Analyse der TD-Spektren in dieser Arbeit mit den Methoden nach Redhead, King und Falconer und Madix.

#### 4.4.1 Methode nach Redhead (RH)

In <sup>42</sup> wurde ein leicht zu realisierender Weg für die Berechnung der Aktivierungsenergie der Desorption gezeigt. Heizt man die Probe linear auf gilt  $T = T_0 + \beta \cdot t$ . Hierbei ist  $T_0$  die Anfangstemperatur der Probe in [K],  $\beta$  die Heizrate in [K/s] und  $t$  die Zeit in [s] bis zum Erreichen der maximalen Temperatur. Wird die Polanyi-Wigner-Gleichung differenziert und für  $T$  die Temperatur des Desorptionsmaximums  $T_P$  eingesetzt, erhält man an der Stelle:

$$\frac{d\left(-\frac{d\Theta}{dt}\right)}{dT} = 0 \quad \text{Gleichung 12}$$

mit einer Vereinfachung die Aktivierungsenergie gemäß Gleichung 13:

$$E_D = RT_P \left[ \ln\left(\frac{\nu T_P}{\beta}\right) - 3,64 \right] \quad \text{„RH“} \quad \text{Gleichung 13}$$

Der Frequenzfaktor  $\nu$  wird oft zu  $1 \cdot 10^{13}$  1/s gesetzt, oder mit Hilfe anderer Methoden (vgl. nächstes Kapitel) bestimmt und hier eingesetzt. Diese Methode kann auf jedes Desorptionsspektrum mit Desorptionsordnung  $n = 1$  und  $\nu$ ,  $E_D \neq f(\Theta)$  angewendet werden. Im Folgenden wird diese Methode mit RH bezeichnet. Geltungsbereich dieser Methode:

- Desorption erster Ordnung,  $E_D$  und  $\nu$  nicht abhängig von der Bedeckung
- keine Readsorption während des Desorptionsprozesses

#### 4.4.2 Variation der Heizrate nach Falconer und Madix <sup>39</sup>

Diese Methode ist besonders für geträgerte Katalysatoren geeignet, bei denen das Substrat mit dem Adsorbat vollständig bedeckt ist.<sup>37</sup> Dazu muss eine Messreihe mit verschiedenen Heizraten bei ansonsten gleichen Bedingungen erstellt werden. Anschließend trägt man  $\ln(\beta/T_P^2)$  über  $1000/T_P$  in einem Diagramm auf. Hierin stellt  $T_P$  das Temperaturmaximum dar, das bei der entsprechenden Heizrate  $\beta$  erzeugt wurde. Der sich daraus ergebende lineare Anstieg entspricht  $-E_D/R$ . Mit dieser Methode kann die Aktivierungsenergie der Desorption ohne Kenntnis des Frequenzfaktors oder der Desorptionsordnung ermittelt werden.

#### 4.4.3 Komplette Analyse nach King <sup>38</sup>

Bei dieser Methode muss nicht vorausgesetzt werden, dass  $\nu$  und  $E_D$  unabhängig von der Bedeckung sind. Aus einer TDS Messreihe mit unterschiedlicher Bedeckung (hier Reaktionsdruck) erstellt man dazu ein Diagramm mit der Desorptionsrate  $N$  über der Temperatur. Das Integral dieser Kurven ergibt mit fortschreitender Temperatur die Bedeckung  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus dem Diagramm der Bedeckung kann man die Temperaturen ablesen, bei denen die Proben die gleiche Bedeckung haben. Mit Hilfe dieser Temperaturen, kann man zu letzt die Desorptionsrate ablesen, bei der die Proben (mit unterschiedlicher Anfangsbdeckung  $\Theta_0$ ) die gleiche Bedeckung während des Aufheizens haben. Trägt man nun  $\ln(N)$  über  $1000/T$  auf, kann man  $E_D$  direkt aus dem Anstieg der Geraden ermitteln. Den Frequenzfaktor  $\nu$  kann man bestimmen, wenn man den y-Abschnitt dieser Geraden gleich  $n \cdot \ln \Theta + \ln \nu$  setzt. Im Falle hoher Bedeckung kann der Term  $n \cdot \ln \Theta$  vernachlässigt werden und somit  $\nu$  direkt, ohne die Desorptionsordnung zu kennen, berechnet werden.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Ergebnisse Reaktionsstudie

Ziel der Reaktionsstudie ist es, die Partial- und Gesamtdruckabhängigkeit von Umsatz und Selektivität

- ♦ Herstellung des Katalysators (Kapitel 2.2.1)
- ♦ Blindexperimente (Kapitel 5.1.1)
- ♦ Druckabhängigkeit der Reaktion (Kapitel 5.1.2)
- ♦ Partialdruckabhängigkeit der Reaktion (Kapitel 5.1.3)
- ♦ Vorbehandlungen mit Luft (Kapitel 5.1.4)
  - Reaktion mit  $p_R$ : 266mbar
  - Reaktion mit  $p_R$ : 800mbar
- ♦ Zusammenfassung und Diskussion (Kapitel 5.1.5)

**Abbildung 33:** Vorgehensweise Reaktionsstudie

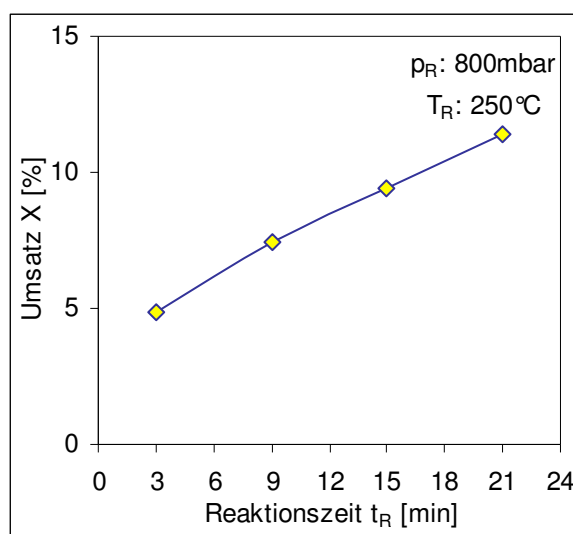
der Acroleinhydrierung zu den Produkten und den Einfluss von Vorbehandlungen des Katalysators mit Luft, darzustellen. Abbildung 33 zeigt die Vorgehensweise. Zuerst werden die Herstellung und Eigenschaften des Katalysators näher erläutert. Daran schließen sich die Ergebnisse der Blindversuche an. Danach werden die Abhängigkeiten der Reaktion vom Gesamtdruck und vom Partialdruck der Edukte gezeigt. Gefolgt von den

Ergebnissen der Experimente mit Luftvorbehandlung des Katalysators. Eine abschließende Zusammenfassung und Diskussion der vorgestellten Ergebnisse schließen dieses Kapitel ab.

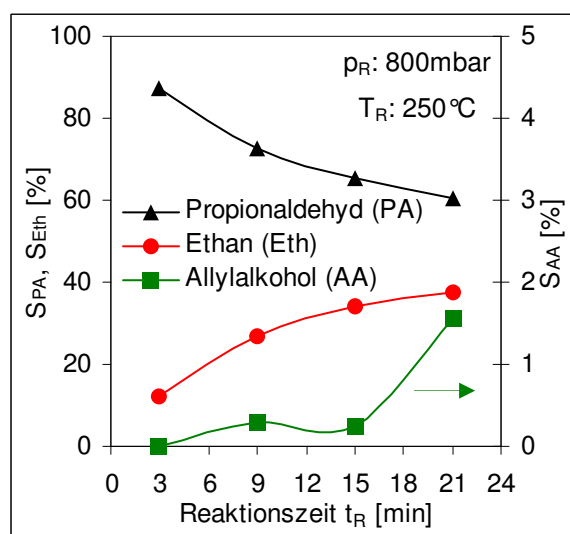
#### 5.1.1 Blindexperimente

##### 5.1.1.1 Reaktor mit Glaswolle und Glaskrümeln ( $\text{SiO}_2$ ), luftbehandelt

Hier soll der Einfluss des Reaktors auf die Reaktion mit Hilfe von Blindreaktionen untersucht werden. Dazu werden Glaswolle und Glaskrümeln in den Reaktor eingeführt, welche sonst die Aufgabe haben, den Katalysator zu fixieren und somit immer im Reaktionsraum anwesend sind. Der Reaktionszyklus wird unter exakt den gleichen Bedingungen und Vorbehandlungen durchgeführt, die in der Reaktionsstudie angewendet werden: Reduktion, Oxidation und dann Reaktion. Die exakte Vorgehensweise ist Kapitel 4.1 zu entnehmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt. Der Umsatz von Acrolein steigt mit der Reaktionszeit von ~5% bis ~12% an. Als



**Abbildung 34:** Blindumsatz als  $f(t_R)$



**Abbildung 35:** Produktselektivitäten als  $f(t_R)$

wesentliche Reaktionsprodukte treten hier Propionaldehyd und Ethan auf. Wobei die Selektivität zu Propionaldehyd mit der Reaktionszeit abnimmt, während die Selektivität zu Ethan mit der Reaktionszeit zunimmt. Nach  $t_R$ : 21min beträgt die Selektivität zu Allylkohol lediglich 1,8%. Die Bildung von Propionaldehyd ist jedoch beachtlich und muss stets herausgerechnet werden. Als zweitwichtigstes Produkt wird bei den Blindreaktionen Ethan gebildet. Da bei den späteren Reaktionen, unter Einsatz des Katalysators, Ethan nur noch in sehr geringem Maße ( $S_{\text{Ethan}} \sim 0,2\%$ ) gebildet wird, muss die Bildung von Ethan nicht weiter berücksichtigt werden. Die Blindreaktionen

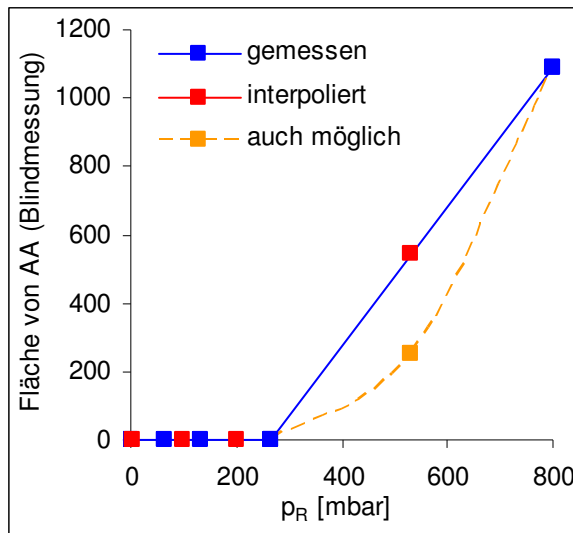


Abbildung 36: GC Fläche AA als  $f(p_R)$

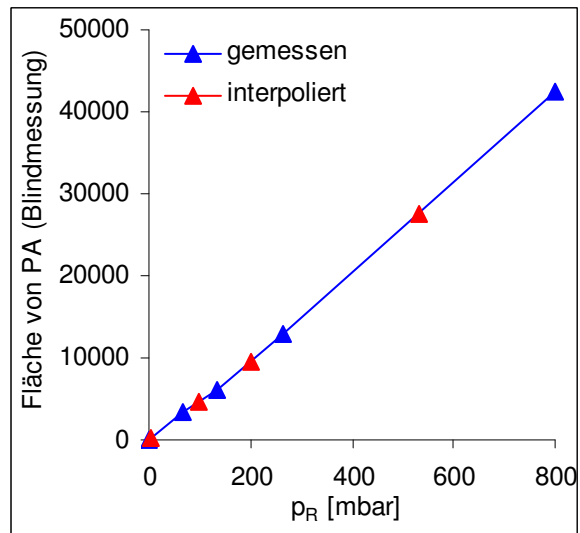


Abbildung 37: GC Fläche PA als  $f(p_R)$

wurde bei  $p_R$ : 66, 133, 266 und 800mbar durchgeführt. Um sie auch bei anderen Reaktionsdrücken berücksichtigen zu können, wird eine lineare Interpolation der vom GC ermittelten Fläche, als Maß für die Anzahl der jeweiligen Moleküle, zwischen den vermessenen Reaktionsdrücken durchgeführt. Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen die Ergebnisse dieser Interpolationen.

### 5.1.1.2 Reaktor mit polykristalliner Silberfolie, luftbehandelt

Es wurden Vergleichsexperimente an 5g Silberfolie durchgeführt. Die Silberfolie wurde unter den gleichen Bedingungen wie der Katalysator zur Reaktion gebracht. Abbildung 38 zeigt den Umsatz dieser Reaktion, der nach einer Reaktionszeit von 21 Minuten bei ca. 12 % liegt. Damit ist der Umsatz

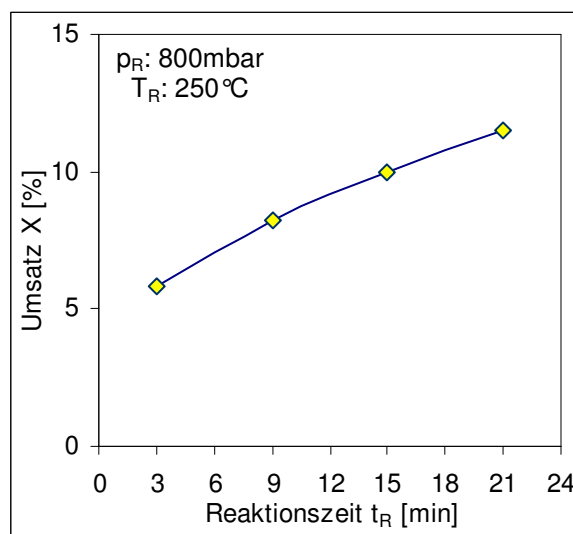


Abbildung 38: Umsatz an Silber als  $f(t_R)$

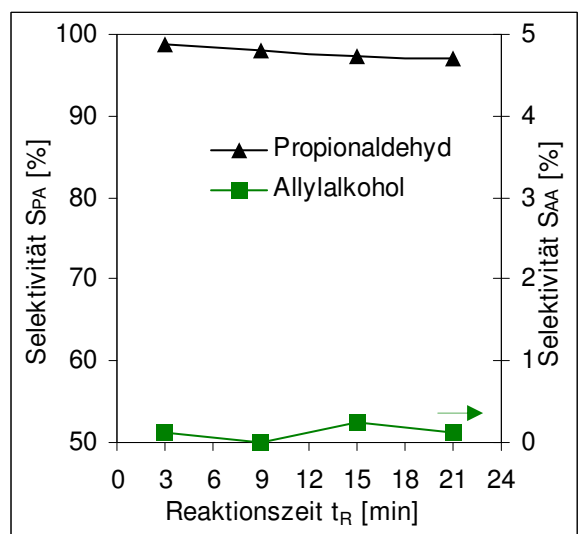


Abbildung 39: Selektivität der Produkte als  $f(t_R)$

an Silberfolie dem Blindumsatz sehr ähnlich. Abbildung 39 zeigt, dass sich der Umsatz zu fast 100% aus der Bildung von Propionaldehyd ergibt, d.h. ca. 12 % von dem Acrolein im Reaktionsgemisch wird umgesetzt und das fast vollständig zu Propionaldehyd. Anders als bei den Blindversuchen mit dem Glaskrümeln ( $\text{SiO}_2$ ) wird hier jedoch kaum noch Ethan gebildet. Alle weiteren Ergebnisse, die in dieser Arbeit in den nächsten Kapiteln gezeigt werden, sind mit dem Blindumsatz korrigiert worden.

### 5.1.2 Die Reaktion in Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Hier soll nun gezeigt werden, wie die Produktselektivitäten von dem Reaktionsdruck abhängen. Dazu wird das Wasserstoff Acrolein Gasgemisch mit dem Verhältnis 20:1 aus der Druckflasche und ein neuer Katalysator verwendet, der zunächst standardmäßig reduziert wird. Der Reaktionsdruck  $p_R$  beträgt jeweils 3, 66, 80, 100, 133, 200, 266, 532, und 800mbar. Abbildung 40 zeigt den Umsatz nach

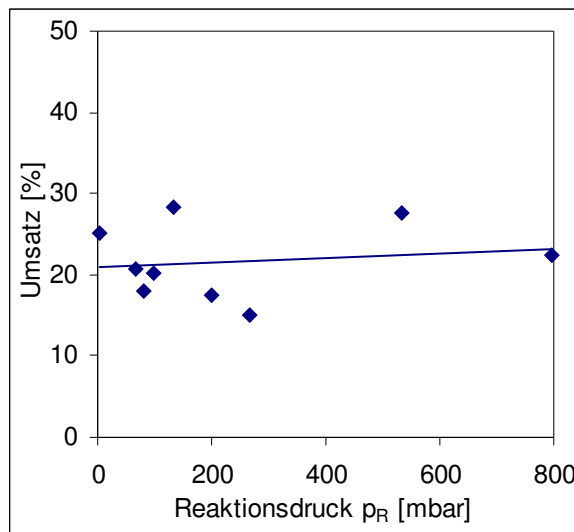


Abbildung 40 : Umsatz als  $f(p_R)$ ,  $t_R$ : 21min

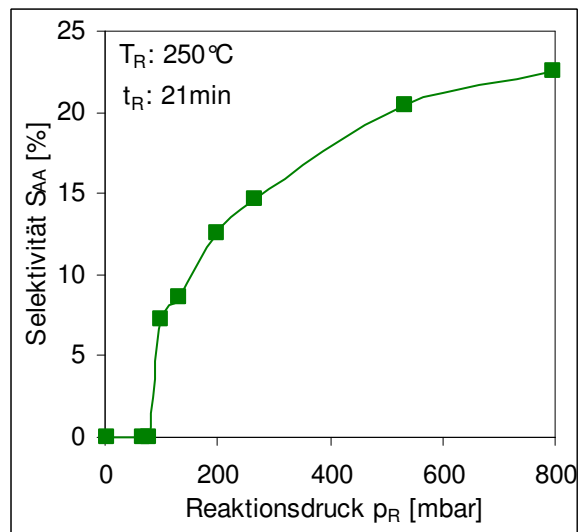


Abbildung 41:  $S_{AA}$  als  $f(p_R)$ ,  $t_R$ : 21min

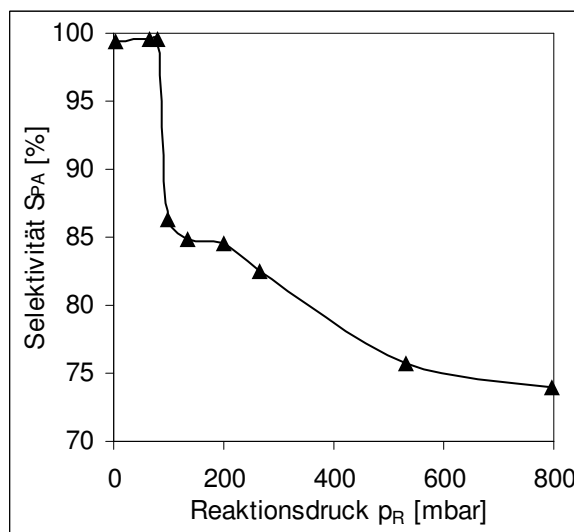
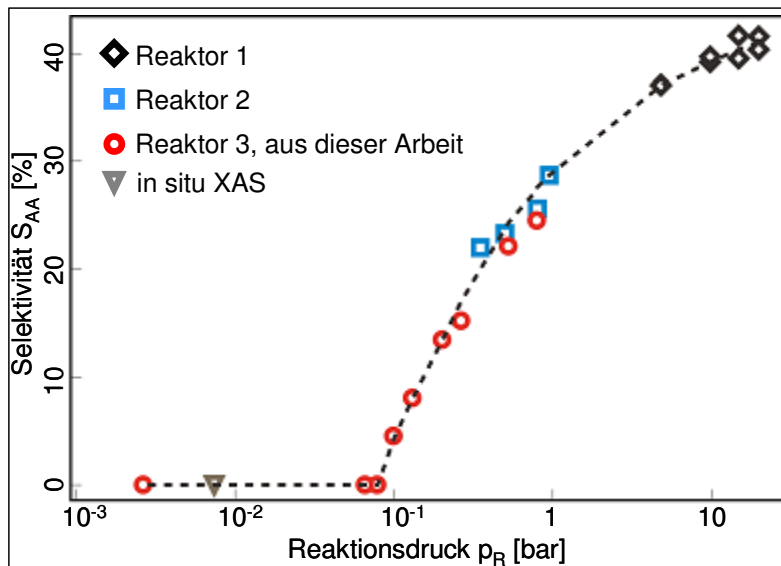


Abbildung 42 :  $S_{PA}$  als  $f(p_R)$ ,  $t_R$ : 21min

einer Reaktionszeit von 21 Minuten bei verschiedenen Reaktionsdrücken. Der Umsatz schwankt zwischen 15 und 30%, eine direkte Abhängigkeit des Umsatzes vom Reaktionsdruck kann hier nicht formuliert werden. Vielmehr erhöht sich sprunghaft die Selektivität zu Allylkohol bei  $p_R$ : 100mbar zu Lasten der Bildung von Propionaldehyd. Erst ab einem Reaktionsdruck von 100mbar wird Allylkohol gebildet (vgl. Abbildung 41). Dies entspricht einem Partialdruck Acrolein von 5mbar. Propionaldehyd wird bevorzugt bei niedrigen Reaktionsdrücken gebildet, die Selektivität liegt unterhalb von 100mbar bei nahezu

100% (vgl. Abbildung 42). Hier wird das umgesetzte Acrolein fast vollständig zu Propionaldehyd umgewandelt. Bei einem Reaktionsdruck von 100mbar fällt die Selektivität zu Propionaldehyd ab, die Bildung von Allylkohol setzt ein und Acrolein wird nun auch zu Allylkohol umgesetzt. Bei weiterer Erhöhung des Reaktionsdruckes erfolgt eine Abnahme der Bildung von Propionaldehyd. Abbildung 43

zeigt die Selektivität zu Allylkohol in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck in einer Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen die an dem Thema der Acroleinhydrierung gearbeitet haben. Die Messreihen wurden bei ähnlichen Reaktionsbedingungen aufgenommen. Hierbei ist eine



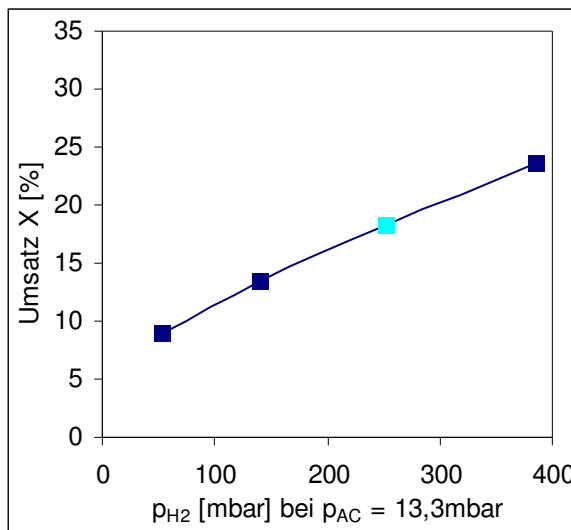
**Abbildung 43:** Zusammenstellung  $S_{AA}$  als  $f(p_R)$

nimmt die Selektivität nicht mehr so stark mit dem Reaktionsdruck zu wie das bei geringem Reaktionsdruck von 100mbar bis 1bar der Fall ist.

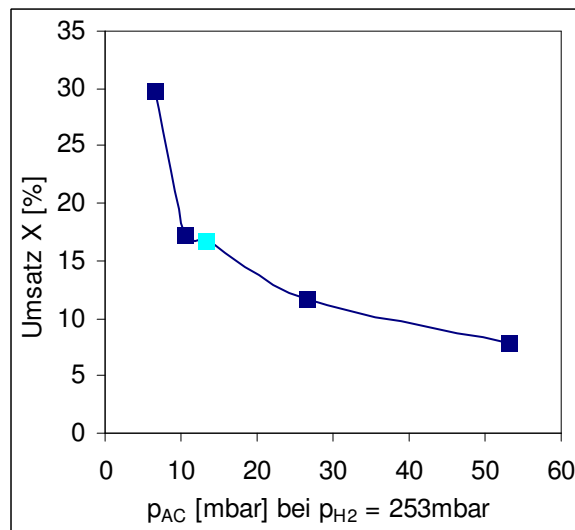
gute Übereinstimmung mit den Daten aus <sup>6</sup> in dem überlappenden Druckbereich auszumachen. Alle Daten zusammengenommen lassen den Schluss zu, dass bzgl. der Selektivität zu Allylkohol eine Barriere um 100mbar Reaktionsdruck existiert. Ab einem Reaktionsdruck von 100mbar nimmt die Selektivität zu Allylkohol stark zu, bei höheren Drücken über 10bar stellt sich eine Sättigung ein, hier

### 5.1.3 Die Reaktion in Abhängigkeit vom Partialdruck der Edukte

Zuerst wurde der Partialdruck von Acrolein bei 13,3mbar konstant gehalten und der Partialdruck des Wasserstoffes variiert. Dazu wird Acrolein aus einem Vorratsbehälter direkt in den Reaktor dosiert. Dann wurde Wasserstoff bis auf 53, 140, 253 und 386mbar eingelassen und die Reaktion gestartet.



**Abbildung 44:**  $X$  als  $f(p_{H_2})$  bei  $p_{AC} = 13,3\text{mbar}$



**Abbildung 45:**  $X$  als  $f(p_{AC})$  bei  $p_{H_2} = 253\text{mbar}$

Abbildung 44 zeigt den Umsatz in Abhängigkeit vom Partialdruck von Wasserstoff bei konstantem Partialdruck Acrolein. Bei steigendem Partialdruck von Wasserstoff steigt der Umsatz an. Wenn man nun den Partialdruck von Wasserstoff bei 253mbar konstant hält und den Partialdruck von Acrolein

erhöht (vgl. Abbildung 45), nimmt der Umsatz mit steigendem Partialdruck von Acrolein ab. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Umsatz den Verbrauch von Acrolein darstellt. Da nun mehr Acroleinmoleküle im System vorhanden sind, werden insgesamt weniger Acroleinmoleküle umgesetzt, was sich in einer Abnahme des Umsatzes bemerkbar macht. Die mit  $\blacksquare$  markierten Messpunkte stellen die gleichen Partialdruckverteilungen dar, sind jedoch an zwei verschiedenen Tagen aufgenommen worden und zeigen vergleichbare Umsätze und Selektivitäten. Im Vergleich zu den anderen Ergebnissen sind bei denselben Reaktionsbedingungen hier jedoch sehr schlechte

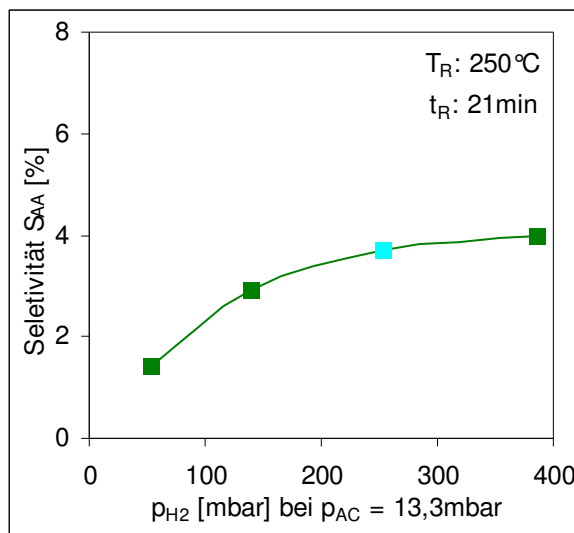


Abbildung 46:  $S_{AA}$  als  $f(p_{H_2})$  bei  $p_{AC} = 13,3\text{mbar}$

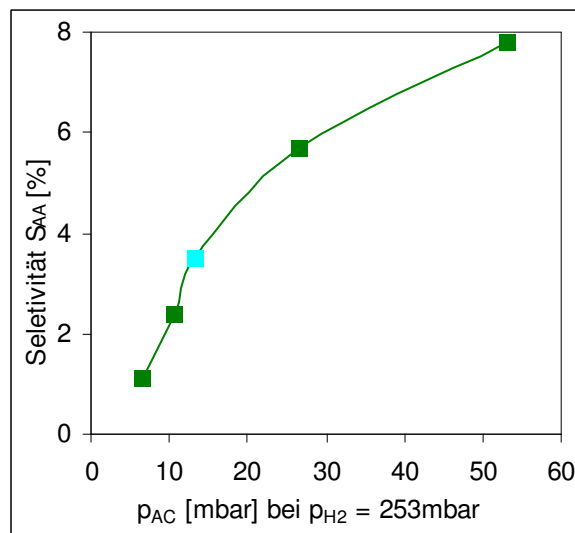


Abbildung 47:  $S_{AA}$  als  $f(p_{AC})$  bei  $p_{H_2} = 253\text{mbar}$

Selektivitäten zu verzeichnen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Experimente mit einer deaktivierten Probe durchgeführt worden sind (vgl. Abbildung 46 mit Abbildung 41). Eine qualitative Betrachtung dieser Experimente ist dennoch zulässig. Die Selektivität zu Allylalkohol hängt stärker vom Partialdruck Acrolein ab, wie der Vergleich von Abbildung 46 und Abbildung 47 zeigt. Dabei kann eine Verdoppelung der Selektivität mit höherem Partialdruck Acrolein erreicht werden. Nach Diskussion beider Messreihen kann formuliert werden, dass eine starke Abhängigkeit der Selektivität zum Allylalkohol vom Partialdruck beider Edukte besteht. Überwiegend ist jedoch die Abhängigkeit vom Partialdruck des Acroleins, da mit geringer Erhöhung des Partialdruckes von Acrolein die Selektivität stärker ansteigt, als bei gleicher relativer Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes.

#### 5.1.4 Vorbehandlung des Katalysators mit Luft

In Kapitel 2.4.2 wurde gezeigt, dass adsorbierter Sauerstoff einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität eines Katalysators, durch elektronische Veränderungen der Silbernanopartikel, ausüben kann. Deshalb soll hier vor der Reaktion eine Behandlung des Katalysators mit Luft angewendet werden. Dazu wird der Katalysator 3min lang mit 2mbar Luft bei 250°C behandelt. Anschließend wird eine Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie vorher durchgeführt.

##### 5.1.4.1 Behandlung der Probe mit Luft und Reaktion mit 266mbar Reaktionsdruck

Bei  $p_R$ : 266mbar zeigen nach  $t_R$ : 3min alle Proben, mit Ausnahme der deaktivierten Probe ( $\blacklozenge$ ), vergleichbare Umsätze wie die nicht mit Luft behandelten Proben, von ~8 bis ~12%. Erst mit längerer Reaktionszeit  $t_R$  bilden sich Unterschiede bzgl. des Umsatzes aus (vgl. Abbildung 48). Generell kann formuliert werden, dass die mit Luft behandelten Proben ( $\blacklozenge$ ) und bei Anwesenheit von Luft im

Reaktionsgemisch ( $\text{---}\blacklozenge\text{---}$ ) höhere Umsätze erzielt werden können als mit einer Probe, die nicht mit Luft behandelt wurde ( $\text{---}\blacklozenge\text{---}$ ). Wird eine mit Luft behandelte Probe nach der Luftbehandlung erneut reduziert ( $\text{---}\blacklozenge\text{---}$ ), zeigt sich ein vergleichbar guter Umsatz wie für die luftbehandelte Probe. Die Luftbehandlung stellt demnach einen irreversiblen Prozess dar, der die Probe dauerhaft verändert. Abbildung 49 zeigt

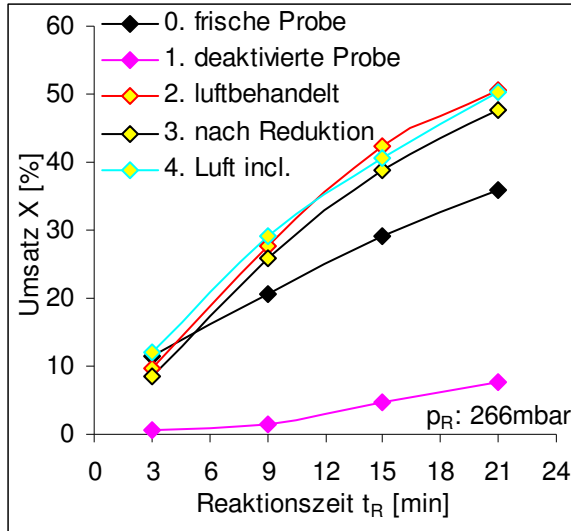


Abbildung 48: X als  $f(\text{Vorbehandlung})$  über  $t_R$

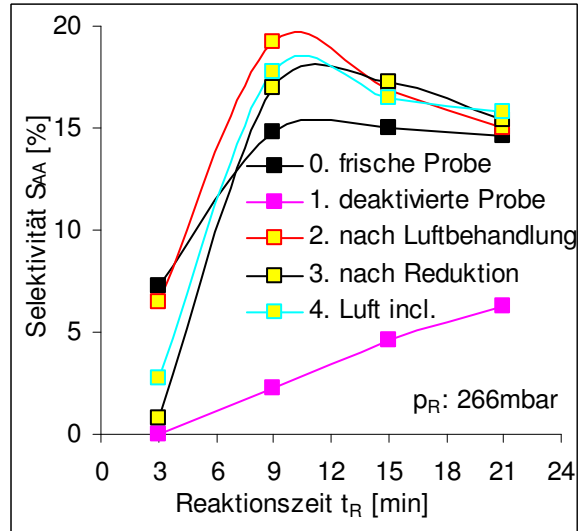


Abbildung 49:  $S_{AA}$  als  $f(\text{Vorbehandlung})$  über  $t_R$

die Selektivität zum Allylkohol in Abhängigkeit von verschiedenen Vorbehandlungen des Katalysators über der Reaktionszeit bei einem Reaktionsdruck von  $p_R$ : 266mbar. Die Kurve  $\text{---}\blacksquare\text{---}$  stellt dabei eine frische Probe dar und die Kurve  $\text{---}\blacksquare\text{---}$  dieselbe Probe nach längerer Benutzung in einer Messreihe. Die geringen Umsätze und Selektivitäten lassen sich durch eine Deaktivierung erklären. Nach Behandlung des Katalysators mit Luft ( $\text{---}\blacksquare\text{---}$ ) kann eine weitaus höhere Selektivität erzielt werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hier über den reinigenden Effekt des Luftsauerstoffs hinaus noch weitere Effekte hervorgerufen werden. Dies kann z.B. eine dauerhafte Veränderung des Katalysators sein. Die Selektivität zu Allylkohol (Abbildung 49) zeigt in der Anfangsphase der Reaktion ein ähnliches Verhalten wie der Umsatz, bei  $t_R$ : 3min sind die Selektivitäten einer luftbehandelten Probe mit der Selektivität der nur reduzierten Probe vergleichbar. Nach  $t_R$ : 9min wird jedoch eine wesentlich höhere Selektivität bei ebenfalls höherem Umsatz gemessen. Nach  $t_R$ : 21min sind die Selektivitäten wieder vergleichbar, bei höherem Umsatz der luftbehandelten Proben. Der höhere Umsatz und die bessere Selektivität zum Zielprodukt lässt sich zum einen dadurch erklären, dass der Sauerstoff den auf der Oberfläche des Katalysators befindlichen Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  umsetzt, welches desorbiert und damit die Oberfläche reinigt und zum anderen können durch Verkokung verstopfte Poren ebenfalls durch abbrennen des Kokes gereinigt werden. Der höhere Umsatz des luftbehandelten Katalysators lässt sich also durch einen reinigenden Effekt des Luftsauerstoffs erklären. Aber wenn eine vorher luftbehandelte Probe erneut reduziert wird ( $\text{---}\blacksquare\text{---}$ ) kann nach  $t_R$ : 9min eine ähnlich hohe Selektivität gezeigt werden, die über der des neuen Katalysators liegt jedoch nicht den guten Level der luftbehandelten Probe erreicht. Wenn ein geringer Anteil (2mbar) von Luft ( $\text{---}\blacksquare\text{---}$ ) in das Reaktionsgemisch hinzu gegeben wird, kann die gleiche Selektivität wie mit der Luft behandelten und dann reduzierten Probe erreicht werden. Dieser Einfluss wird mit Methoden der Oberflächenphysik näher untersucht werden.



### 5.1.4.2 Behandlung der Probe mit Luft und Reaktion mit 800mbar Reaktionsdruck

Dasselbe Phänomen, jedoch weitaus drastischer (besonders bzgl. der Selektivität zu Allylalkohol), ist

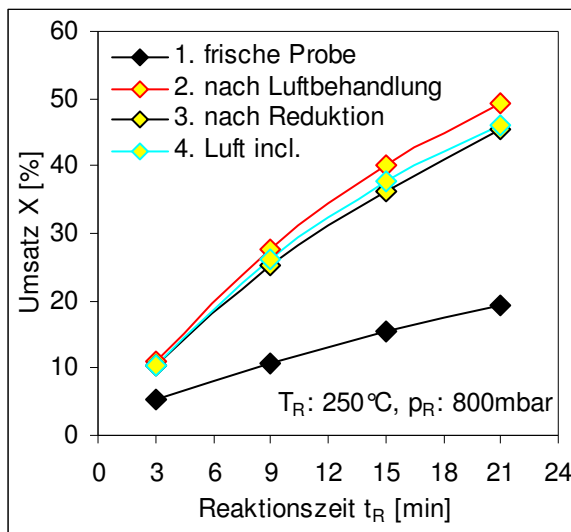


Abbildung 50: X als  $f$ (Vorbehandlung) über  $t_R$

bei höheren Reaktionsdrücken von  $p_R$ : 800mbar erkennbar. Zunächst ist schon zu Beginn der Reaktion nach  $t_R$ : 3min eine Verdoppelung des Umsatzes bei der luftbehandelten Probe ( $\blacklozenge$ ) zu erkennen (vgl. Abbildung 50). Mit längerer Reaktionszeit nimmt der Umsatz im Vergleich mit der nur reduzierten Probe ( $\blacklozenge$ ) überproportional weiter zu. Dies zeigt auch der sehr viel höhere Anstieg des Umsatzes der luftbehandelten Proben mit der Reaktionszeit im Vergleich mit der nur reduzierten Probe. Der gute Umsatz bleibt erhalten, wenn die luftbehandelte Probe erneut reduziert wird ( $\blacklozenge$ ). Hier zeigt sich ein generell ähnliches Verhalten wie beim vorher

untersuchten Reaktionsdruck von  $p_R$ : 266mbar. Die luftbehandelten Proben zeigen im Vergleich einen ähnlich guten Umsatz, unabhängig vom Reaktionsdruck. Betrachtet man nun die Selektivität zu Allylalkohol (vgl. Abbildung 51) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung über der Reaktionszeit, zeigt sich ein besonders hoher Unterschied in der Induktionsphase bei  $t_R$ : 3min zu Beginn der Reaktion.

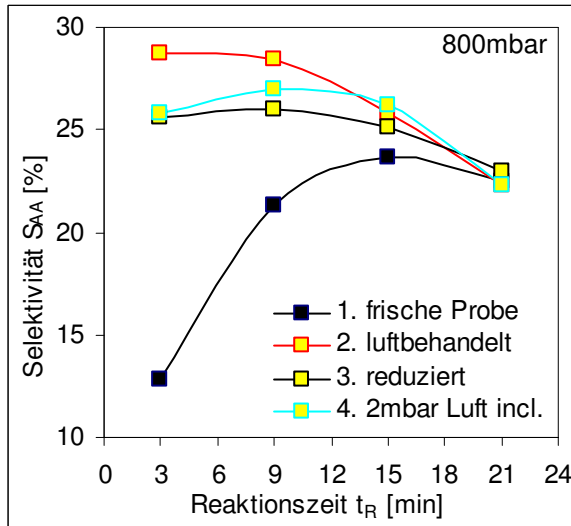


Abbildung 51:  $S_{AA}$  als  $f$ (Vorbehandlung) über  $t_R$

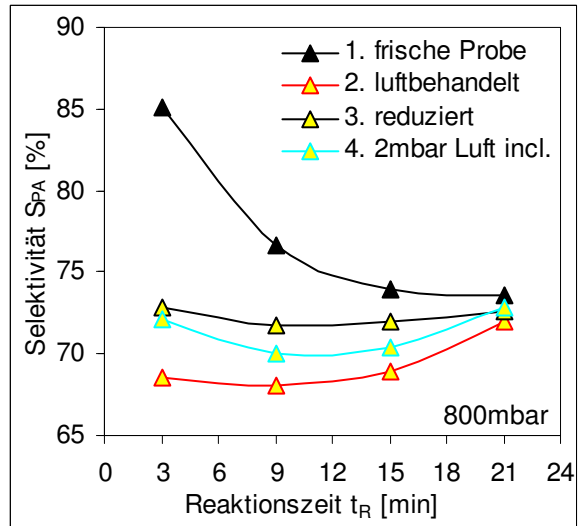


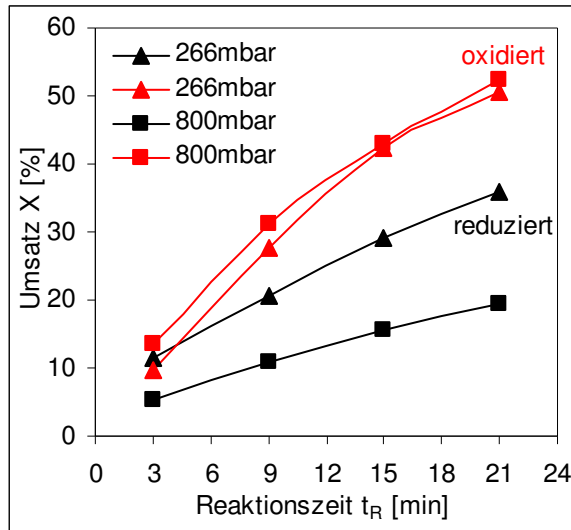
Abbildung 52:  $S_{PA}$  als  $f$ (Vorbehandlung) über  $t_R$

Hier ist die Selektivität zu Allylalkohol nach Luftbehandlung besonders hoch. Es scheint so, als ob die Behandlung mit Luft den Katalysator bei hohem Reaktionsdruck ( $p_R$ : 800mbar) in einen hochselektiven Zustand versetzt, bei dem keine Induktionsphase für die Reaktion mehr vonnöten ist. Nach  $t_R$ : 9min Reaktionszeit beginnt eine deutliche Abnahme der Selektivität zu Allylalkohol, vermutlich infolge der Abnahme von Acrolein im System und einer weiteren Hydrierung von Allylalkohol zu Propanol. Nach einer Reaktionszeit von 21 Minuten stellt sich eine ähnliche Selektivität wie beim reduzierten Katalysator ein, jedoch bei einem viel höheren Umsatz (vgl. Abbildung 50). Die Selektivität zu Propionaldehyd (vgl. Abbildung 52) zeigt ein genau umgekehrtes Verhalten wie die

Selektivität zu Allylkohol Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Bildung von Propionaldehyd als Konkurrenzreaktion neben der Bildung von Allylkohol verläuft.

### 5.1.4.3 Vergleich der Reaktion

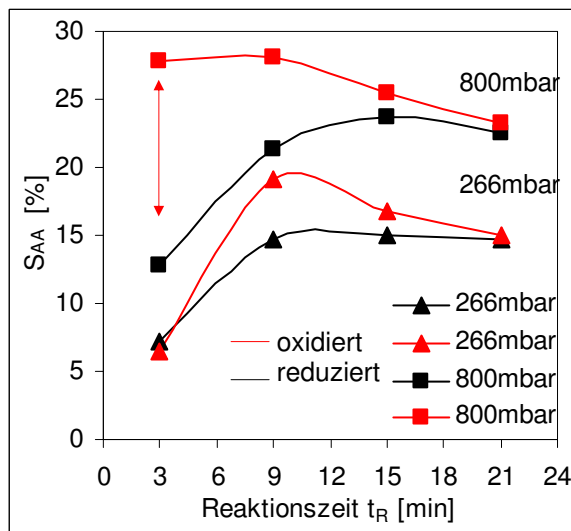
Vergleicht man den Umsatz, also den Verbrauch von Acrolein, bei verschiedenen Reaktionsdrücken und Behandlungen (vgl. Abbildung 53), kann ein kontinuierlich wachsender Umsatz von Acrolein mit



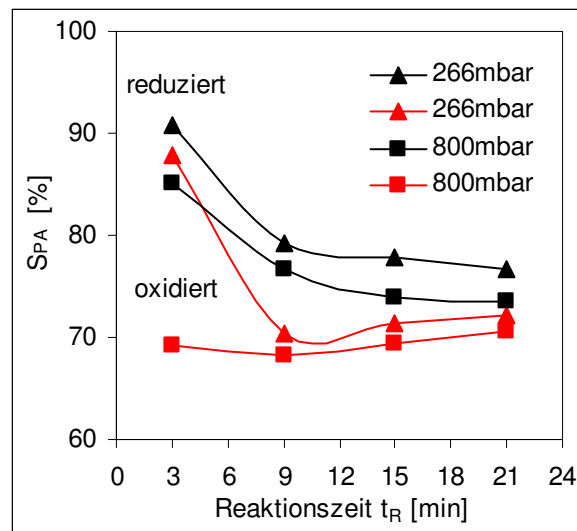
**Abbildung 53:** Vergleich X bei 266 und 800mbar

längerer Reaktionszeit festgestellt werden. Dies stellt ein typisches Verhalten bei Batchreaktionen dar. Der Umsatz hängt bei reduzierten Katalysatoren stark vom Reaktionsdruck ab und schwankt im Bereich von 15% bis 30% über den gemessenen Druckbereich (vgl. Abbildung 40). Die mit Luft behandelten Proben zeigen im Wesentlichen einen ähnlich hohen Umsatz bei unterschiedlichem Reaktionsdruck. Mit der Zeit sinkt zwar die Selektivität zu Allylkohol, der Umsatz von Acrolein steigt jedoch weiter an. Bei dem Vergleich der Produktselektivitäten bei unterschiedlichem Reaktionsdruck und anderen

Vorbehandlungen, fällt die große Diskrepanz in der Induktionsphase der Reaktion bei  $t_R$ : 3min auf (vgl. Abbildung 54 und Abbildung 55). Die reduzierten Katalysatoren verhalten sich jedoch recht ähnlich.

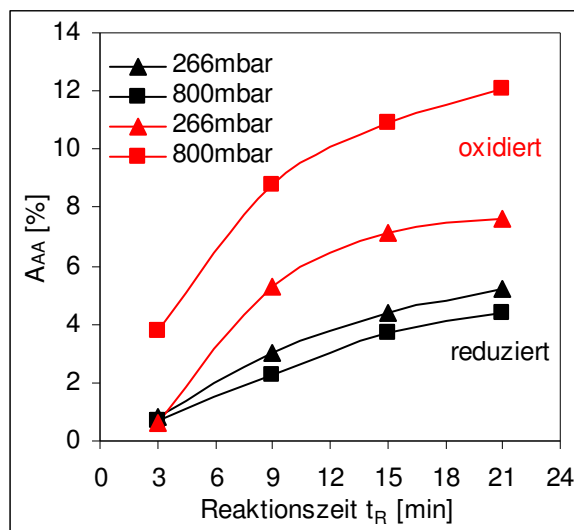
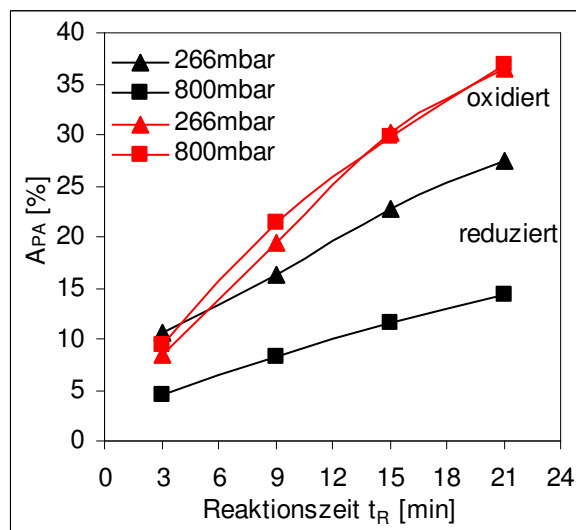


**Abbildung 54:** Vergleich  $S_{AA}$  als  $f(t_R$  und  $p_R)$



**Abbildung 55:** Vergleich  $S_{PA}$  als  $f(t_R$  und  $p_R)$

Die Selektivitäten zu Allylkohol scheinen, im Anschluss an die Induktionsphase nach  $t_R$ : 9min, fast parallel zueinander zu verlaufen. Bei den luftbehandelten Proben stellt sich diese Parallelität auch während des Maximums bei  $t_R$ : 9min ein. Nach einer Reaktionszeit von  $t_R$ : 21 min nähert sich die Selektivität zu Allylkohol sowohl bei höherem Druck als auch bei niedrigem Druck der Selektivität der frischen Proben an. Die gesamte Ausbeute an Allylkohol und Propionaldehyd zeigen Abbildung 56 und Abbildung 57. Besonders nach Luftbehandlung und bei hohem Reaktionsdruck ist die Ausbeute an Allylkohol besonders hoch und nimmt mit längerer Reaktionszeit zu.

Abbildung 56: Ausbeute Allylalkohol als  $f(t_R)$ Abbildung 57: Ausbeute Propionaldehyd als  $f(t_R)$ 

### 5.1.5 Zusammenfassung Reaktionsstudie

**Blindmessungen** Es konnte übereinstimmend mit anderen Arbeiten (vgl. Kapitel 2.2) gezeigt werden, dass die Bildung von Allylalkohol an Silberfolie, den Reaktorwänden oder an den Glaskrümeln (beide  $\text{SiO}_2$ ), welche den Katalysator fixieren, nicht möglich ist sondern nur Propionaldehyd erzeugt wird. Der Einsatz des Katalysators erlaubt erst die Bildung von Allylalkohol.

**Druckabhängigkeit und Drucklücke** Es wurde eine starke Abhängigkeit der Bildung von Allylalkohol sowohl vom Partialdruck Acrolein als auch vom gesamten Reaktionsdruck gezeigt. Des Weiteren wurde eine Drucklücke für die Bildung von Allylalkohol gefunden, erst oberhalb von  $p_R$ : 100mbar mit  $p_{\text{H}_2}$ : 95mbar und  $p_{\text{Acrolein}}$ : 5mbar wird Allylalkohol gebildet. Ein Partialdruck von Acrolein von mindestens 5mbar ist zur Bildung von Allylalkohol notwendig.

**Luftbehandlungen** Eine drastische Verbesserung des Umsatzes und der Selektivität zu Allylalkohol konnte erreicht werden, wenn der Katalysator mit Luft vorbehandelt wird oder wenn ein kleiner Anteil von Luft dem Reaktionsgemisch hinzu gegeben wird. Dabei wird zu Lasten der Bildung von Propionaldehyd mehr von dem Zielprodukt Allylalkohol erzeugt. Die größten Unterschiede der Selektivität zu Allylalkohol sind in den ersten Minuten der Reaktion bei hohem Reaktionsdruck (800mbar) erkennbar. Nach Durchlaufen eines Maximums nimmt die Selektivität ab und nähert sich der Selektivität eines nicht mit Luft behandelten Katalysators an. Dabei bleibt jedoch der höhere Umsatz erhalten. Dieser steigt mit der Reaktionszeit schneller gegenüber nicht mit Luft behandelte Proben an.

**Deaktivierung** Wird ein und dieselbe Probe lang anhaltend und mehrfach in einer Reaktionsstudie benutzt, sinken Umsatz und Selektivität beträchtlich ab, es stellt sich mit der Zeit eine Deaktivierung des Katalysators ein (vgl. Kapitel 3.3.1).

### 5.1.6 Diskussion

An einem Silbereinkristall (vgl. Kapitel 2.2), Silberfolie oder an dem Katalysatorträger ( $\text{SiO}_2$ ) allein kann kein Allylalkohol gebildet werden. Erst wenn Silbernanopartikel zum Einsatz kommen, kann das Zielprodukt Allylalkohol erzeugt werden. Wird der Katalysator mit Luft vorbehandelt, wird der Umsatz

drastisch gesteigert. Auch die Selektivität zu Allylalkohol konnte erhöht werden und dies kann nur mit einer besseren katalytischen Wirkung erklärt werden. Insbesondere Reaktionen bei hohem Reaktionsdruck (800mbar) zeigen nach Luftbehandlungen des Katalysators erstaunliche Anstiege in Umsatz und Selektivität. Hier scheint die Induktionsphase der Reaktion übersprungen zu werden, der Katalysator ist sofort in aktivem Zustand. Mit der Luftbehandlung wird also ein ähnlicher Effekt auf die Silbernanopartikel ausgeübt wie mit den Reaktionsbedingungen selbst, nur um ein vielfaches effektiver. Insbesondere dem Luftsauerstoff wird diese aktivierende Wirkung zugeschrieben. Dieser kann  $O_\alpha$  und  $O_\beta$  in der Oberfläche der Silbernanopartikel bilden (vgl. Kapitel 2.4) und damit den Katalysator aktivieren. Deshalb sei hier die These aufgestellt, dass in der Induktionsphase der Reaktion von, an bestimmten exponierten Stellen der Silbernanopartikel, stark adsorbierten Acroleinmolekülen jeweils ein Sauerstoffatom abgespalten wird. Dieses wandert in die Oberfläche der Silbernanopartikel und bildet dort  $O_\alpha$  und damit auch  $O_\beta$ . Dieser Vorgang ist weniger effektiv und langsamer als wenn Sauerstoff direkt auf der Oberfläche adsorbiert, in  $O_\alpha$  dissoziiert und  $O_\beta$  erzeugt.

Die gefundene Druckbarriere ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktion von der Adsorptionskonfiguration der Reaktanden abhängig ist. Hier wird nun eine weitere These aufgestellt, wonach bei geringer Bedeckung der Probe, die Mehrheit der Acroleinmoleküle, den für sie energetisch günstigsten Adsorptionsplatz mit der höchsten Adsorptionsenergie, finden können. Bei derartig adsorbierten Acroleinmolekülen wird die C=C Bindung bevorzugt hydriert und somit Propionaldehyd auch unterhalb der Drucklücke gebildet. Werden alle diese energetisch günstigen Plätze mit steigender Bedeckung besetzt, können weitere Acroleinmoleküle nur noch anderweitig auf den Silbernanopartikeln, zwischen den energetisch am günstigsten gebundenen Molekülen, adsorbieren. Adsorbiert nun ein Acroleinmolekül nur mit dem funktionellen Kopf in einer Lücke zwischen den energetisch am günstigsten adsorbierten Acroleinmolekülen, kann die C=O Bindung hydriert werden ohne die C=C Bindung zu hydrieren.

## 5.2 Ergebnisse TDS

Zunächst soll die generelle Vorgehensweise erläutert werden (vgl. Abbildung 58). Zu Beginn wird die

- ♦ Experimentelle Durchführung (Kapitel 5.2.1)
- ♦ Kalibration (Kapitel 5.2.2)
- ♦ Blindexperimente und Vorversuche (Kapitel 5.2.3)
  - Einfluss des Probenhalters
  - Coadsorption  $H_2$  und Acrolein (Silberfolie)
  - Heizratenvariation ( $SiO_2$ -Pellet)
- ♦ Druckabhängigkeit der Reaktion (Kapitel 5.2.4)
- ♦ Zeitabhängigkeit der Reaktion (Kapitel 5.2.5)
  - niedriger Reaktionsdruck  $p_R$ : 266mbar
    - reduziert
    - oxidiert
  - hoher Reaktionsdruck  $p_R$ : 800mbar
    - reduziert
    - oxidiert
- ♦ Zusammenfassung und Diskussion (Kapitel 5.2.6)

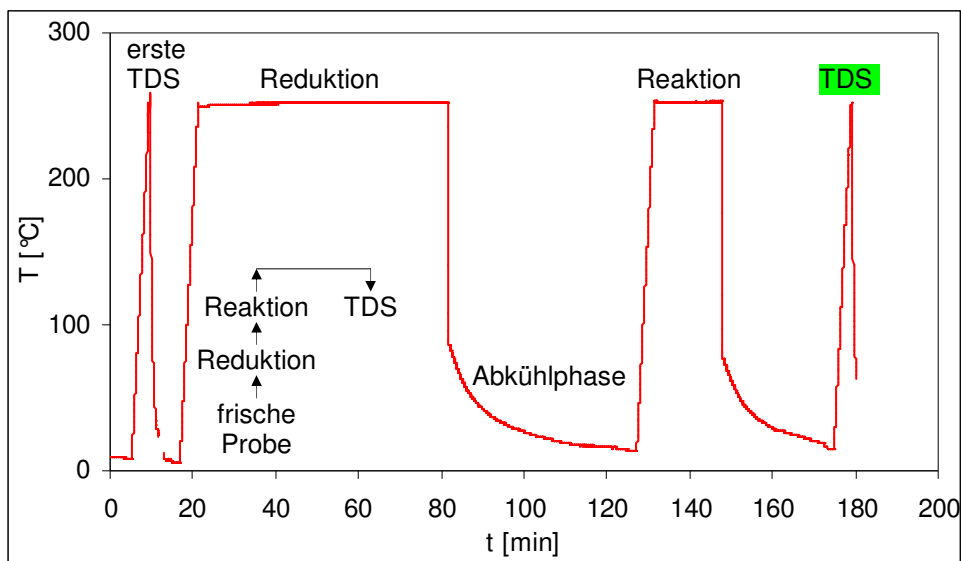
experimentelle Durchführung vorgestellt. Daran schließen sich die Ergebnisse der Kalibration an. Danach werden Blindexperimente und Vorversuche gezeigt. Dem Folgend, werden TD-Spektren einer unbehandelten, einer reduzierten und einer mit Sauerstoff behandelten Probe dargestellt. Diese Vorbehandlungen werden vor den Reaktionen angewendet. Danach werden die TD-Spektren nach Reaktionen mit unterschiedlichem Reaktionsdruck, die mit den Ergebnissen der Druckabhängigkeit aus der Reaktionsstudie korreliert werden, gezeigt. Im Weiteren Verlauf der TDS Studie, werden TD-Spektren nach Reaktion mit unterschiedlicher Reaktions-

**Abbildung 58:** generelle Vorgehensweise TDS

zeit, bei niedrigem (266mbar) und hohem(800mbar) Reaktionsdruck, einmal reduziert und einmal mit Sauerstoff behandelt gezeigt. Eine Zusammenfassung und Diskussion runden dieses Kapitel ab.

### 5.2.1 Experimentelle Durchführung

Abbildung 59 zeigt das gemessene Temperaturprofil eines gesamten TDS Experimentes über der Zeit; hier TDS nach Reaktion mit reduzierter Probe, welches im Folgenden detailliert erläutert wird.



**Abbildung 59:** gemessenes Temperaturprofil der Probe eines gesamten Experimentes

**erste TDS** Zu Beginn eines jeden Experimentes wird eine frische Probe in die Reaktorkammer (vgl. Abbildung 25) eingebracht und die Kammer evakuiert. Mit Erreichen eines Druckes von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar wird die Probe in die TDS Kammer überführt und dort mit einer Heizrate von

$\beta = 1\text{K/s}$  auf  $250\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Dies wird im Folgenden mit „TDS einer frischen Probe“ bezeichnet. Die Temperaturrampe in den Minuten 4 – 8 in Abbildung 59 entspricht dieser ersten TDS.

**Vorbehandlung Reduktion** Nach der ersten TDS wird die Probe wieder in die Reaktorkammer überführt und dort in 800mbar Wasserstoff bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  eine Stunde lang reduziert und dann 30 Minuten lang in dieser Wasserstoffatmosphäre abgekühlt. Die Kammer wird erst bis auf  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert, wenn die Probe auf  $40\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt ist, um Sintereffekte zu vermeiden. Soll die Probe zusätzlich mit Sauerstoff behandelt werden, wird nun die Probe eine Stunde lang mit Sauerstoff ( $p_{\text{O}_2}$ : 800mbar) bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  behandelt, danach schließen sich wiederum 30 Minuten Abkühlung in der Sauerstoffatmosphäre an. Der Temperaturverlauf von Minute 20 bis Minute 120 in Abbildung 59 beschreibt diese Vorbehandlung der Probe mit Wasserstoff.

**Reaktion** Nach der Vorbehandlung des Katalysators, findet die eigentliche Reaktion statt. Dazu wird Wasserstoff in die vorher bis auf  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuierte Reaktorkammer dosiert, bis ein Druck von 5mbar erreicht ist. Dann wird Acrolein bis auf einen Gesamtdruck von 18,3mbar hinzudosiert. Hiernach wird wieder Wasserstoff in die Kammer eingelassen bis der Reaktionsdruck von 266mbar erreicht ist. Dies entspricht der Partialdruckverteilung von 95% Wasserstoff zu 5% Acrolein, die auch in der Reaktionsstudie angewendet wurde. Soll ein Reaktionsdruck von 800mbar erreicht werden, wird 5mbar Wasserstoff in die Reaktorkammer eingelassen und dann Acrolein hinzudosiert bis ein Gesamtdruck von 45mbar in der Reaktorkammer herrscht. Anschließend lässt man Wasserstoff in die Kammer ein, bis der Reaktionsdruck von 800mbar erreicht wird. Nach der Dosierung wird die Probe mit  $\beta = 1\text{K/s}$  auf  $T_R = 250\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und diese Temperatur entsprechend der Reaktionszeit  $t_R = 3, 9, 15$  und  $21$  Minuten lang gehalten. Die Probe kühlt nach Abschluss der Reaktionszeit in der Reaktionsatmosphäre bis auf  $40\text{ }^\circ\text{C}$  ab. Ist diese Temperatur erreicht, wird die Kammer evakuiert, bis ein Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht wird. Bei einem Reaktionsdruck von 266mbar genügen 10min Abpumpzeit bis der gewünschte Druck erreicht ist. Im Gegensatz dazu braucht man etwa 30min Abpumpzeit, wenn die Reaktion bei 800mbar durchgeführt wurde. Der Abschnitt von Minute 120 bis Minute 170 in Abbildung 59 verdeutlicht die Reaktion.

**TDS** Nach der Reaktion wird die Probe in die TDS Kammer transferiert. Dort herrscht ein Basisdruck von  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar. Dann wird das Massenspektrometer vor die Probe gedreht (vgl.

m/z	Zuordnung
2	Wasserstoff
18	Wasser
28	Fragment, CO
32	Sauerstoff
44	Kohlendioxid
56	Acrolein
57	Allylalkohol
58	Propionaldehyd
59	Propanol

**Tabelle 5:** Massenzahlen

Abbildung 26) und die Probe mit  $1\text{K/s}$  aufgeheizt. Mit dem differentiell gepumpten Massenspektrometer wird während des Aufheizens ein TD Spektrum in Abhängigkeit von der Probentemperatur aufgenommen. Hierbei werden die Massen 2, 18, 28, 32, 44, 56, 57, 58 und 59 aufgezeichnet. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Bedeutung der Massen. Diese Massen können jedoch nicht eindeutig einem bestimmten Molekül zugeordnet werden. So setzt sich z.B. die Masse 2 aus in dem Restgas der TDS-Kammer, von der Probe stammender Wasserstoff und zusätzlich von Kohlenwasserstoffen abgespaltener und rekombinierter Wasserstoff zusammen. Auch Reaktionen sind in der Umgebung des Filamentes des Massenspektrometers möglich (vgl. Kapitel4.3.2). Im

nächsten Kapitel wird erläutert, wie die Anteile der jeweils anderen Moleküle aus den Signalen herausgerechnet werden können.

### 5.2.2 Kalibration

Wie in Kapitel 4.3.2 diskutiert, laufen im Massenspektrometer chemische Reaktionen und Fragmentationen der Moleküle ab. Wenn zum Beispiel Acrolein kontrolliert in die TDS Kammer eingelassen wird, finden sich unter anderem auch Tochtersignale in den Massen 57 und 58 wieder, die von Isotopen der Kohlenstoffatome im Acroleinmolekül herrühren können. Daher muss untersucht werden, wie hoch der Anteil der gemessenen Tochtersignale am Muttersignal ist. Dazu werden die Edukte und Produkte (Acrolein, Propionaldehyd und Allylalkohol) gesondert untersucht. Dies sei am Beispiel der Kalibration von Acrolein (Muttersignal 56) näher erläutert. Hierzu wird Acrolein kontrolliert in die TDS Kammer eingelassen und so der Druck in der Kammer stetig erhöht. Dabei wird mit dem Massenspektrometer die Einlasskurve in der TDS-Kammer aufgezeichnet (vgl. Abbildung 60).

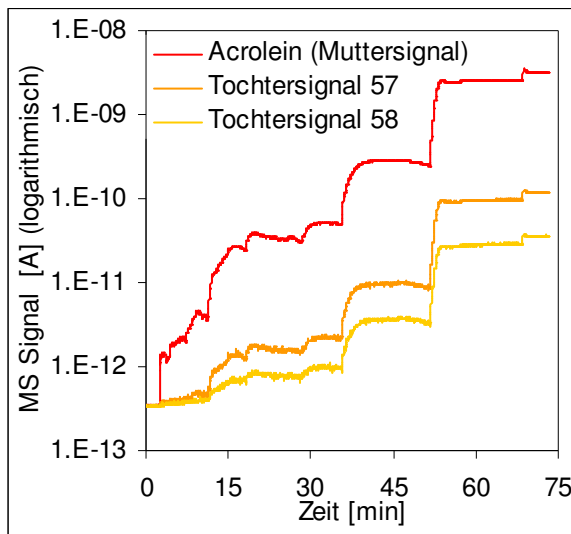


Abbildung 60: Einlasskurve von Acrolein

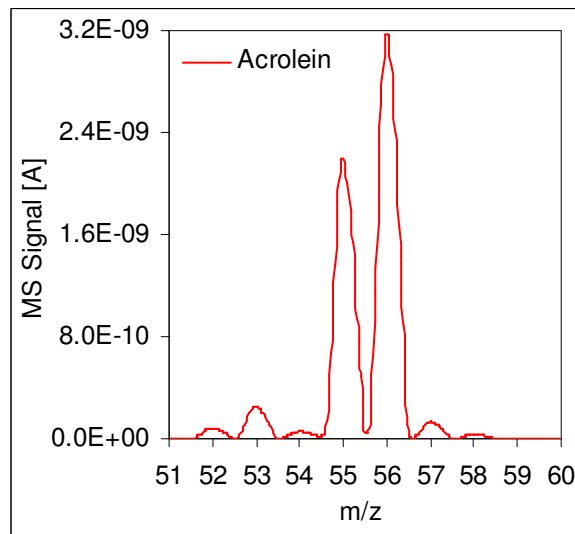


Abbildung 61: Massenspektrum von Acrolein

Analog zum Anstieg der Masse 56 (überwiegend Acrolein) steigen ebenso die Massen 57 (sonst überwiegend Allylalkohol) und 58 (sonst überwiegend Propionaldehyd) an. Dies können Isotope von Kohlenstoffatomen sein, die in

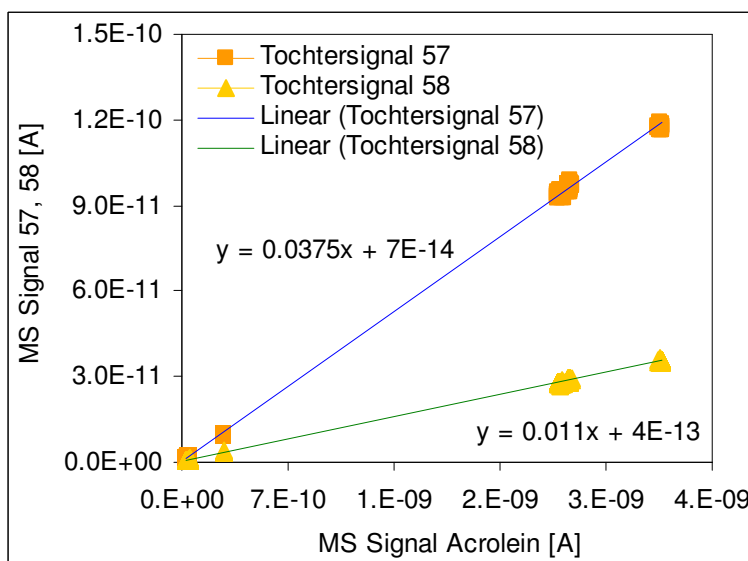


Abbildung 62: Kalibrierkurve Acrolein, Anstieg m/e 57 und 58

einigen Acroleinmolekülen vorkommen. Diese müssen bei den TDS Experimenten abgezogen werden um nur Intensitäten der aus der Katalyse hervorgegangenen Moleküle zu erhalten. Im Anschluss wurde ein Massenspektrum über die Massen 0 bis 60 durchgeführt, Abbildung 61 zeigt einen Ausschnitt aus dieser Messung, wobei ebenfalls zu erkennen ist, dass Acrolein unter anderem auch Signale in den

Massen 57 und 58 erzeugt. Um den Anteil der Tochtersignale am Muttersignal zu quantifizieren, werden in dem nächsten Schritt die Massen 57 und 58 in Abhängigkeit der Masse 56 dargestellt (vgl. Abbildung 62). Der lineare Anstieg der Kalibrierkurven stellt den jeweiligen Bildungsfaktor oder prozentualen Anteil der Tochtersignale am Muttersignal dar. Diese Faktoren sind in Tabelle 6 dargestellt und werden dazu verwendet, den jeweiligen Anteil der Tochtersignale herauszurechnen um reale TD Spektren zu erhalten.

	Fragmentmasse 56	Fragmentmasse 57	Fragmentmasse 58
Acrolein	–	$X_{AC}^{57} = 0,0375$	$X_{AC}^{58} = 0,011$
Allylalkohol	$X_{AA}^{56} = 0,021$	–	$X_{AA}^{58} = 0,308$
Propionaldehyd	$X_{PA}^{56} = 0,0117$	$X_{PA}^{57} = 0,268$	–

**Tabelle 6:** Bildungsfaktoren der Tochtersignale, bestimmt aus den Muttermolekülen

Als erste Näherung an die realen Signale können die folgenden Berechnungsgleichungen genutzt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich jede bei TDS Experimenten gemessene Masse aus der Summe der realen Muttermoleküle und den Tochtersignalen der jeweils anderen Muttermoleküle zusammensetzt. Das Ergebnis ist also noch nicht die reale Kurve sondern nur eine erste Annäherung.

Aufstellung des Gleichungssystems zur Berechnung:

$$I \quad 56^g = AC^{56} + AA^{56} + PA^{56} = AC^{56} + X_{AA}^{56} \cdot AA^{57} + X_{PA}^{56} \cdot PA^{58}$$

$$II \quad 57^g = AC^{57} + AA^{57} + PA^{57} = X_{AC}^{57} \cdot AC^{56} + AA^{57} + X_{PA}^{57} \cdot PA^{58}$$

$$III \quad 58^g = AC^{58} + AA^{58} + PA^{58} = X_{AC}^{58} \cdot AC^{56} + X_{AA}^{58} \cdot AA^{57} + PA^{58}$$

Lösung des Gleichungssystems:

$$AC^{real} = 1,00078 \cdot 56^g - 0,01898 \cdot 57^g - 0,00662 \cdot 58^g$$

$$AA^{real} = -0,03769 \cdot 56^g + 1,09069 \cdot 57^g - 0,29186 \cdot 58^g$$

$$PA^{real} = 0,00060 \cdot 56^g - 0,33572 \cdot 57^g + 1,08997 \cdot 58^g$$

Genauso wird auch der Anteil von Wasserstoff, der von den Kohlenwasserstoffen stammt, im Signal des Massenspektrometers herausgerechnet. Bei der Aufnahme der Einlasskurve (vgl. Abbildung 60) wurde auch die Masse 2 mit gemessen. Diese wird nun verwendet um den Anteil des gebildeten Wasserstoffes zu bestimmen.

$$H_2^{real} = 2^g - X_{AC}^2 \cdot AC^{real} - X_{AA}^2 \cdot AA^{real} - X_{PA}^2 \cdot PA^{real}$$

$$H_2^{real} = 2^g - 0,4838 \cdot AC^{real} - 0,3591 \cdot AA^{real} - 0,2685 \cdot PA^{real}$$

Hierbei bedeuten  $^g$  wie gemessen,  $^{real}$  das berechnete Signal, bereinigt von den Signalen der anderen Moleküle,  $AC^{56}$  Signal in Masse 56, erzeugt durch Acrolein,  $X_{AA}^{56}$  prozentualer Anteil des Signals in Masse 56, erzeugt durch Allylalkohol etc. Nicht alle Experimente können auf diese Weise korrigiert werden, da ein Filamentwechsel des Massenspektrometers mit anschließender Kalibrierung nötig war. Alle TD-Spektren die nach diesem Filamentwechsel aufgenommen wurden, unterscheiden sich durch einen unbekanntem Faktor mit den vorherigen Messungen. Deshalb ist nur noch ein qualitativer Vergleich von TD-Spektren die vor und nach dem Filamentwechsel aufgenommen wurden, zulässig. Die korrigierten Messungen werden in den entsprechenden Abbildungen mit einem \* markiert.

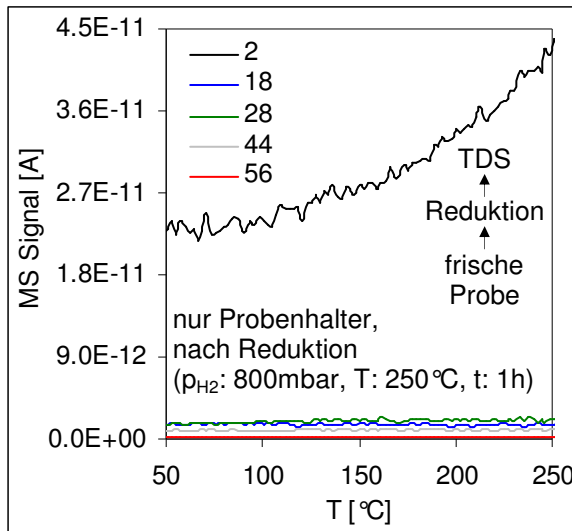


### 5.2.3 Blindexperimente und Vorversuche

Im Folgenden werden der Einfluss des Probenhalters, der metallischen Phase des Katalysators (Silberfolie) und des Katalysatorträgers ( $\text{SiO}_2$ ) untersucht. Es werden im mikroskopischen Bereich und bzgl. der Reaktion Unterschiede zwischen Katalysator und Träger erwartet. Die makroskopischen Eigenschaften wie z.B. die Porosität von  $\text{SiO}_2$ - und Katalysatorpellets sollten jedoch innerhalb einer gewissen Verteilung recht ähnlich und deshalb übertragbar sein.

#### 5.2.3.1 Einfluss des Probenhalters

Um den Einfluss des Probenhalters (vgl. Kapitel 4.3.1) darzustellen, wurden TDS Experimente ohne



**Abbildung 63:** TDS Probenhalter (Edelstahl)

Proben durchgeführt. Dazu wird der Probenhalter den Bedingungen der Vorbehandlungen und Reaktionen ausgesetzt und anschließend ein TD-Spektrum aufgenommen. Abbildung 63 zeigt das TD-Spektrum von dem Probenhalter nach Reduktion, die für eine Stunde bei 250°C in 800mbar Wasserstoff durchgeführt wurde. Zu erkennen ist, dass nach Reduktion lediglich etwas Wasserstoff desorbiert, jedoch in so geringem Maße, dass der Einfluss im Vergleich zur Probe vernachlässigt werden kann. Die Adsorption von Wasserstoff auf Edelstahl ist bekannt. Die Desorption des Wasserstoffs erfolgt bei höheren

Temperaturen von  $T_D^{\text{max}}$ :  $\sim 300^\circ\text{C}$ , wie eigene Experimente an Edelstahl demonstrieren (hier nicht gezeigt). Die Desorption von Wasserstoff von dem Probenhalter wird im Folgenden vernachlässigt.

#### 5.2.3.2 Coadsorption Acrolein und Wasserstoff an Silberfolie

Hier soll untersucht werden, wie die Edukte Wasserstoff und Acrolein an der katalytisch aktiven Phase, hier Silberfolie, adsorbiert werden. Dazu wird 99.999%iges polykristallines Silber in Form eines flachen Zylinders mit einem Durchmesser von 1cm und einer Dicke von 3mm als Probe benutzt. Für die Coadsorption der Edukte kommt dasselbe Gasgemisch der Firma Linde AG zum Einsatz, dass auch in der Reaktionsstudie verwendet wurde. Für die vergleichende Adsorption von Wasserstoff wird eine andere Gasflasche und Zuleitung verwendet. Abbildung 64 und Abbildung 65 zeigen ein TD-Spektrum, welches nach Coadsorption von Wasserstoff und Acrolein an Silberfolie aufgenommen wurde. Die Adsorption fand bei unterschiedlichen Gesamtdrücken, für jeweils eine Stunde bei Raumtemperatur in der Präparationskammer der TDS Apparatur statt. Nach Ablauf der Adsorptionszeit wurde die Kammer evakuiert und die Probe in die TDS-Kammer überführt und dort mit  $\beta = 1,74\text{K/s}$  bis auf  $300^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die vollständige Messreihe ist in Anhang A dargestellt. Hierbei wird im Wesentlichen nur Wasser und Acrolein desorbiert. Das Signal von Wasserstoff ist stark verrauscht und zeigt einige Artefakte. Die gesamte Messreihe zeigt jedoch keinen signifikanten Anstieg von Wasserstoff. Wasser hat ein Temperaturmaximum bei  $75^\circ\text{C}$  und ein Hochtemperaturmaximum (vgl. Abbildung 66), das sich mit steigender Bedeckung zu höherer Temperatur verschiebt. Dieses repräsentiert entweder sehr stark adsorbierte Spezies oder andere Vorgänge als eine Desorption. Die Aktivierungsenergie der Desorption von Wasser von Silberfolie liegt bei einem an-

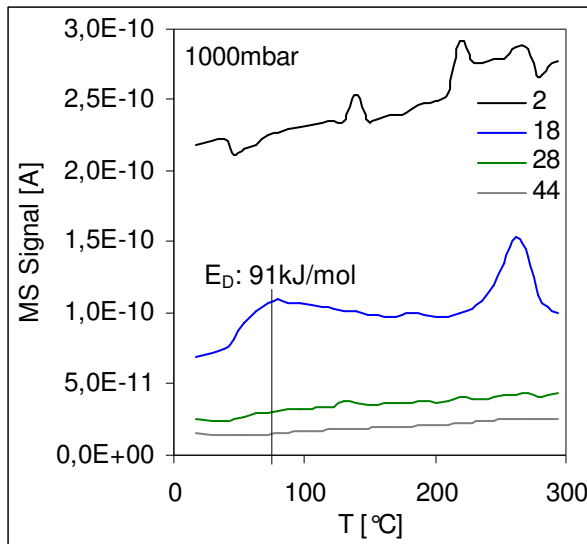


Abbildung 64: TDS nach Coadsorption an Ag

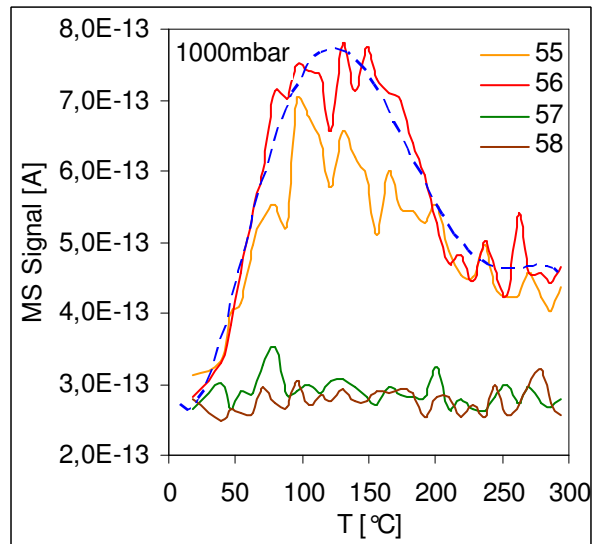


Abbildung 65: TDS nach Coadsorption an Ag

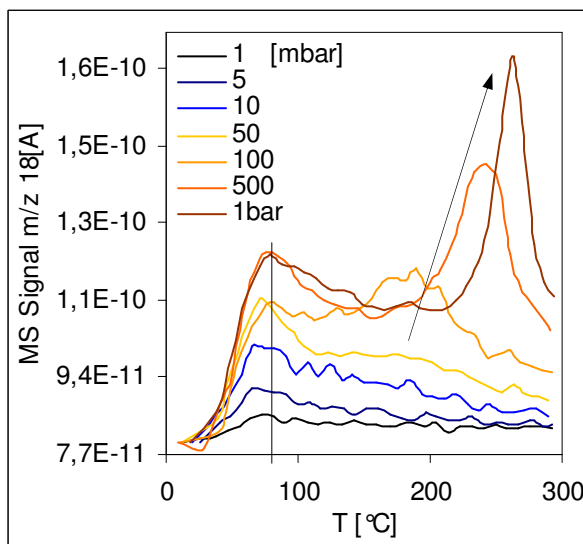


Abbildung 66: Desorption m/z 18 von Silberfolie

genommen Frequenzfaktor von  $\nu = 1 \cdot 10^{13}$  1/s für das erste Maximum nach RH bei  $E_D^{\text{H}_2\text{O}}(75^\circ\text{C}) = 91$  kJ/mol und kann für das zweite Maximum nicht eindeutig bestimmt werden, da RH nur für Desorption erster Ordnung gilt. Auch Acrolein zeigt eine Desorption. Da dieses Experiment Nahe der Nachweisgrenze des Massenspektrometers durchgeführt wurde, kann aufgrund des stark verrauschten Signals kein eindeutiges Temperaturmaximum zur Berechnung der Aktivierungsenergie von Acrolein bestimmt werden. Mit Hilfe einer Trendlinie in Abbildung 65 soll das Temperaturmaximum wenigstens eingegrenzt werden:  $T_p$  liegt hier zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$ . Die Aktivierungsenergie von Acrolein von Silberfolie beträgt  $E_D^{\text{AC}} 105 \pm 7$  kJ/mol mit  $\nu = 1 \cdot 10^{13}$  1/s. Den Vergleich zur Coadsorption der Edukte und Adsorption von Wasserstoff ist Anhang A zu entnehmen. Dort wird ein TD-Spektrum nach Adsorption von Wasserstoff bei 1bar ohne Acrolein gezeigt, das unter sonst gleichen Bedingungen erstellt wurde. Wie erwartet kann keine Desorption festgestellt werden. Lediglich Wasser zeigt, wiederum bei  $75^\circ\text{C}$ , eine leichte Erhöhung der Intensität.

### 5.2.3.3 Variation der Heizraten ( $\text{SiO}_2$ – Pellet)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente von TDS mit verschiedenen Heizraten nach Reaktionen an dem Katalysatorträger ( $\text{SiO}_2$ ) dargestellt. Die komplette Messreihe kann Anhang B entnommen werden. Jedes Experiment wurde mit einer frischen Probe durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren mit  $p_R: 250^\circ\text{C}$ ,  $t_R: 15\text{min}$  und  $p_R: 266\text{mbar}$  für alle Proben gleich. Nach der Reaktion wurden die Proben mit Heizraten von  $\beta: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60$  und  $70$  K/min aufgeheizt. Abbildung 67 und Abbildung 68 zeigen exemplarisch für m/z 2 und m/z 56 jeweils ein TD-Spektrum nach Reaktion mit unterschiedlichen Heizraten für Wasserstoff und Acrolein aus dieser

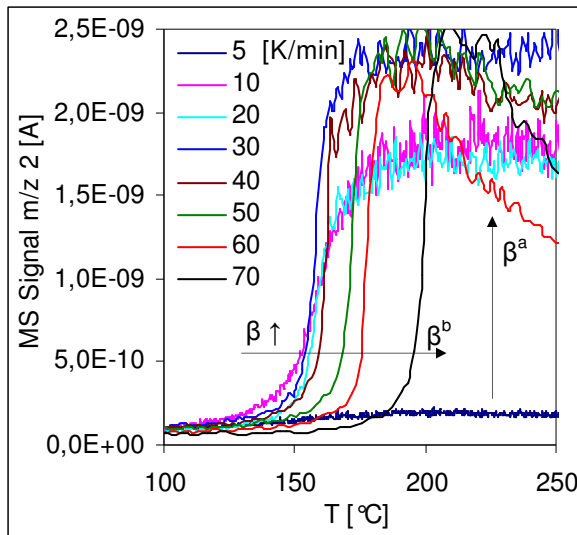


Abbildung 67: TDS nach Reaktion m/z 2

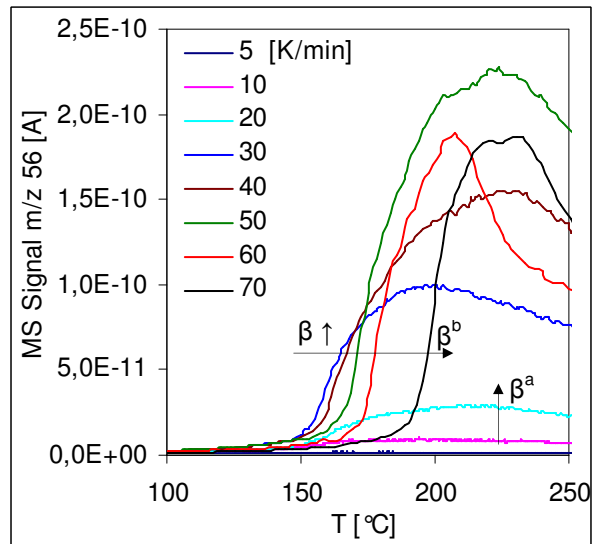
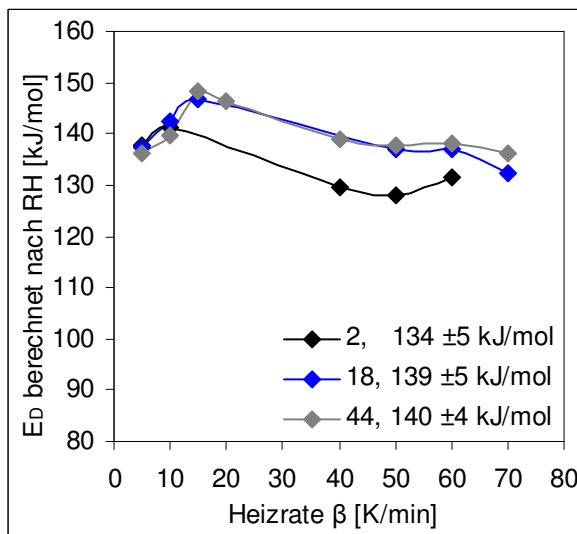
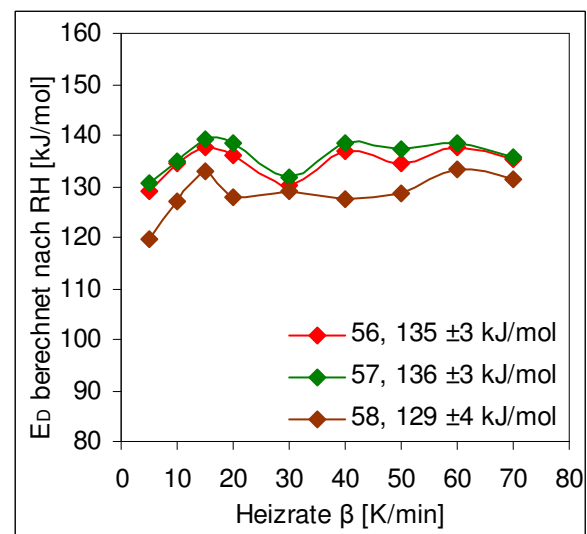
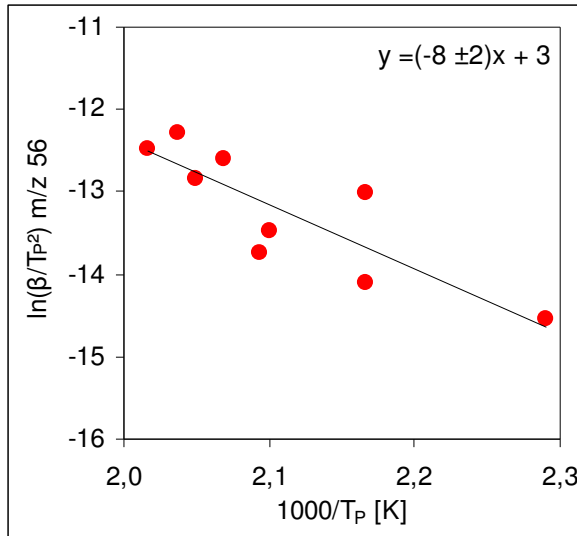
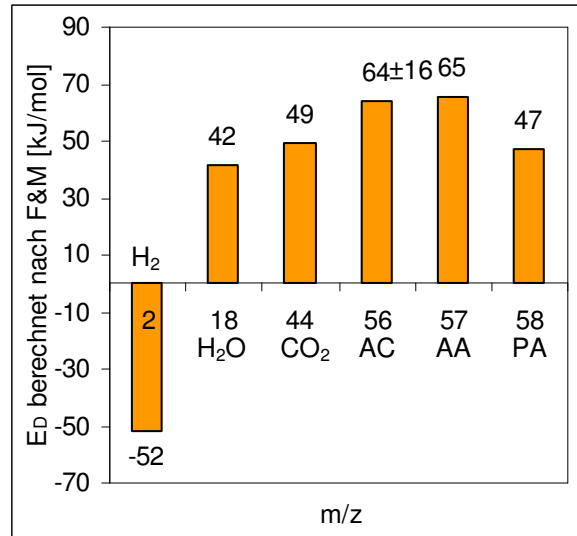


Abbildung 68: TDS nach Reaktion m/z 56

Messreihe. Hierbei ist ein gemeinsamer Anstieg der Intensitäten bei 150 °C ( $\beta$ : 30K/min) zu erkennen. Die Intensität von Wasserstoff verläuft nach dem Anstieg, bei allen Experimenten (außer  $\beta$ : 5K/min) unabhängig von der Heizrate, auf ähnlichem Niveau. Im Bereich langsamer Heizraten ( $\beta^a$ : 5 – 20K/min) erfolgt zunächst eine Verbreiterung und Zunahme der Intensität mit schnellerer Heizrate. Im Bereich schnellerer Heizraten ( $\beta^b$ : 30 – 70K/min) wird der gemeinsame Anstieg zu höherer Temperatur verschoben. Für die Massen 2, 18 und 44 kann nicht bei jedem Experiment ein klares

Abbildung 69:  $E_D$  für  $H_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  nach RHAbbildung 70:  $E_D$  für AC, AA und PA nach RH

Temperaturmaximum ermittelt werden, eine ebenso eindeutige Tendenz kann für die Temperaturmaxima nicht gefunden werden. Hier treten Schwankungen im Bereich von 190 °C – 240 °C auf. Die exakten Werte sind Anhang B zu entnehmen. Diese sollen nun dazu verwendet werden, die Aktivierungsenergie der Desorption nach RH mit  $\nu = 1 \cdot 10^{13}$  1/s zu bestimmen. Abbildung 69 und Abbildung 70 zeigen die Ergebnisse. Zum Vergleich wird die Aktivierungsenergie auch nach Falconer und Madix (vgl. 4.4.2) berechnet. Dazu wird  $\ln(\beta/TP^2)$  über  $1000/T_p$  aufgetragen, wie exemplarisch in Abbildung 71 gezeigt ist. Aus dem linearen Anstieg lässt sich die Aktivierungsenergie der Desorption bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 72 dargestellt; die Unterschiede der Aktivierungsenergie

Abbildung 71:  $\ln(\beta/T_P^2)$  vs.  $1000/T_P$  für F&MAbbildung 72:  $E_D$  nach F&M

sind auf die Genauigkeit und den Geltungsbereich der Methode zurückzuführen. Den Methoden gemeinsam ist aber die Tendenz, dass m/z 57 die höchste Aktivierungsenergie, dicht gefolgt von m/z 56 und m/z 58 die niedrigste Aktivierungsenergie für die Desorption von  $\text{SiO}_2$  haben.

#### 5.2.3.4 Wiederholte TDS nach Reaktion und Ausgasexperiment

Die vorangegangenen TDS Experimente zeigen in keinem Fall einen Zurückgang der Intensität auf Ausgangsniveau. Es bleibt immer ein Ausläufer bestehen (vgl. Abbildung 68). Deshalb soll hier untersucht werden, ob nach einem TDS-Experiment Moleküle in der Probe enthalten sind. Dazu wird

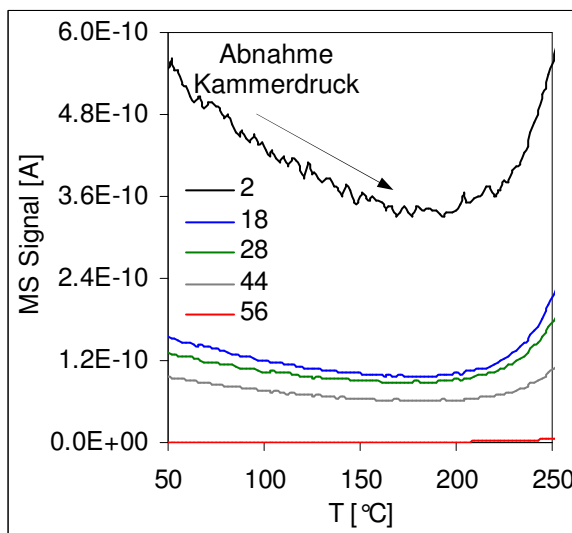


Abbildung 73: Wiederholung TDS nach 10min

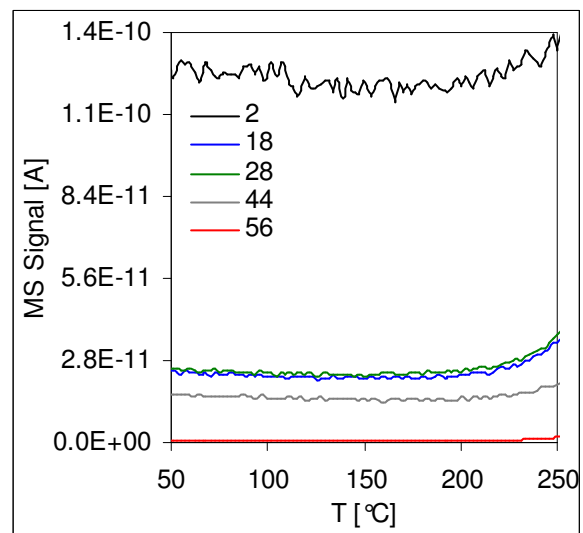
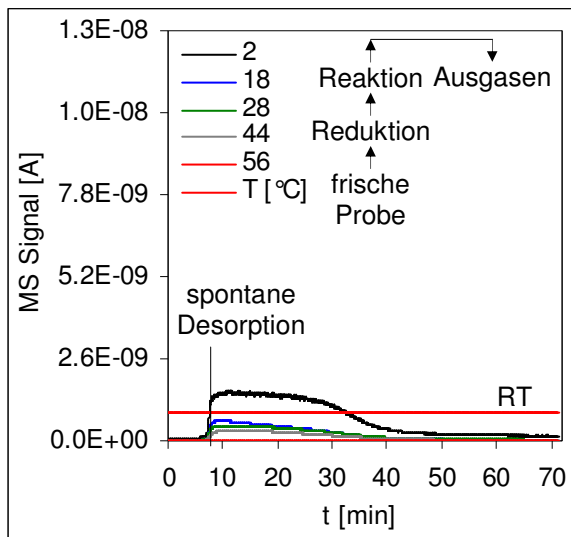


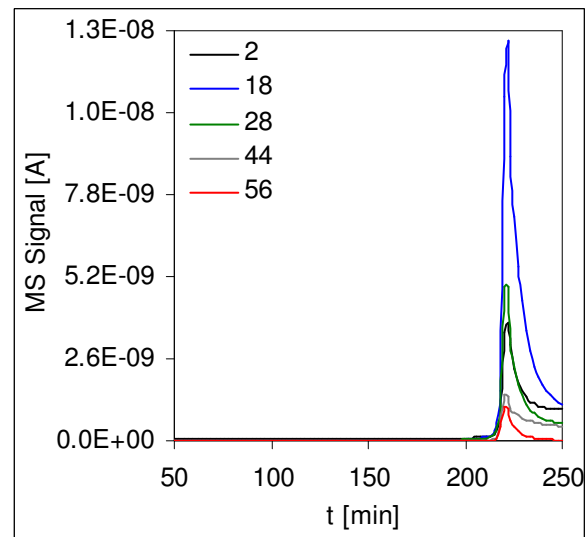
Abbildung 74: Wiederholung TDS nach 20min

im Anschluss an ein TDS Experiment die Probe 10min in der TDS-Kammer unter UHV Bedingungen belassen und dann die Probe wiederholt aufgeheizt (vgl. Abbildung 73). Zunächst spiegelt sich der abnehmende Kammerdruck in der abfallenden Intensität wieder, doch ab  $\sim 200^\circ\text{C}$  schließt sich eine Desorption an. Wird dieselbe Probe nach weiteren 10min im UHV erneut aufgeheizt, desorbieren wieder Moleküle oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  (vgl. Abbildung 74) jedoch mit geringerer Intensität. Das heißt, nach dem ersten und zweiten TDS-Experiment wurden nicht alle Moleküle aus der Probe entfernt. Für das Ausgasexperiment wurde ein neuer  $\text{SiO}_2$ -Pellet der Standardvorbehandlung und Reaktion ( $p_R$ : 266mbar,  $t_R$ : 15min,  $T_R$ :  $250^\circ\text{C}$ ) unterzogen. Anschließend wurde die Probe in die TDS-Kammer

überführt und dort für 16 Stunden bei Raumtemperatur belassen (vgl. Abbildung 75). Dabei ist eine



**Abbildung 75:** Ausgasen bei Raumtemperatur

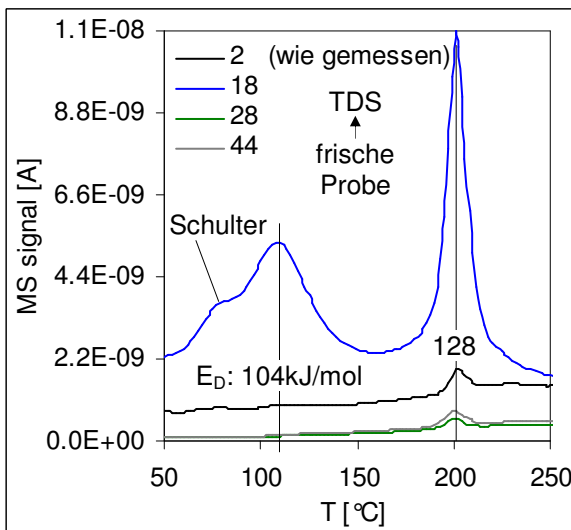


**Abbildung 76:** TDS nach 16h ausgasen

spontane Desorption bei Raumtemperatur nach 8 Minuten Ausgaszeit zu sehen. Nach der Wartezeit von 16 Stunden wurde dann die Probe mit 1 K/s aufgeheizt (vgl. Abbildung 76). Hierbei ist ein fast senkrechter Anstieg aller Massen bei 230°C zu verzeichnen während unterhalb dieser Temperatur kaum etwas desorbiert. Eine detaillierte Darstellung wird in Anhang C gezeigt.

### 5.2.3.5 TDS einer frischen Probe (Katalysator)

Um die Probe von Rückständen der Präparation, Kondensaten und adsorbierten Molekülen aus der



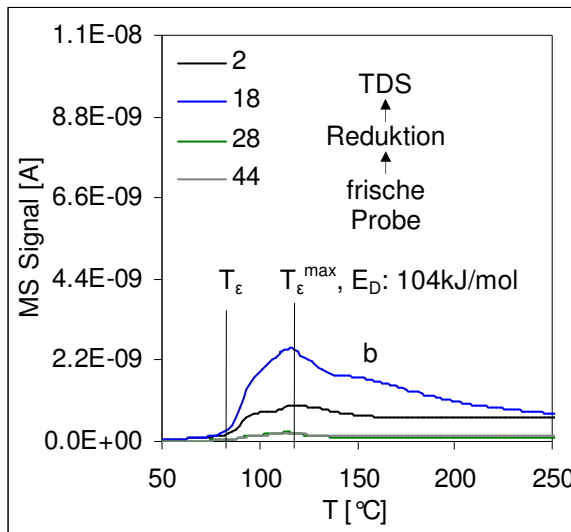
**Abbildung 77:** TDS einer frischen Probe

Atmosphäre zu reinigen, wird die Probe in die TDS Apparatur eingebracht und mit einer Heizrate von 1K/s auf 250°C aufgeheizt. Abbildung 77 stellt ein solches TD-Spektrum dar. Hier werden die Massen 2, 18, 28, 44 und 56 bis 59 (hier nicht gezeigt) desorbiert. Dies können adsorbierte Gase und Verunreinigungen aus der Atmosphäre, Restgase der UHV-Kammer sowie Rückstände der Präparation sein. Während der Präparation wurde Kieselsäure ( $m/z$  78,  $H_2SiO_3$ ) und Silberlactat ( $m/z$  197,  $CH_3CH(OH)COOAg$ ) verwendet. Dieses TD-Spektrum kann zum Teil auf Fragmente dieser Stoffe zurückzuführen sein. Wasser zeigt bei der

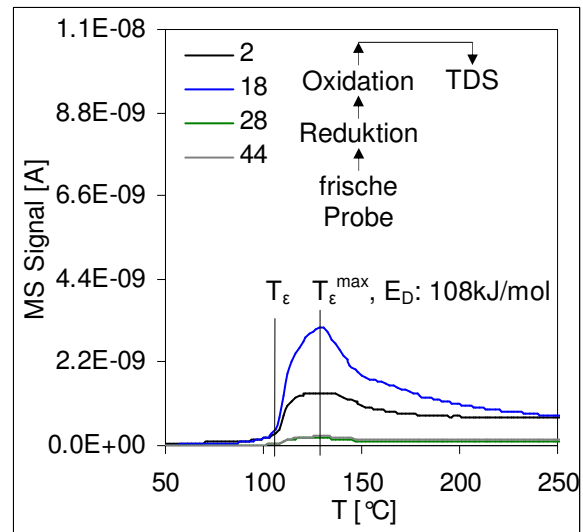
Desorption eine Schulter bei 80°C und zwei deutliche Temperaturmaxima bei 115°C und 200°C (vgl. Abbildung 77). Für Kohlenwasserstoffe, die der Präparation zuzuordnen sind und nicht eindeutig spezifiziert werden können ( $m/z$  56 bis 59, hier nicht gezeigt), sowie für  $CO_2$  ( $m/z$  44) ist nur ein Maximum um 200°C erkennbar. Die Aktivierungsenergie der Desorption wurde mit  $\nu = 1 \cdot 10^{13}$  1/s nach RH bestimmt, die Ergebnisse sind in Abbildung 77 gezeigt. Diese Kurvenform kann für alle frischen Proben gezeigt werden. Die Lage der Temperaturmaxima ist nicht für jede Probe exakt gleich, es gibt innerhalb einer gewissen Verteilung Schwankungen in Lage und Intensität (vgl. Kapitel 4.3.3).

### 5.2.3.6 TDS nach Behandlung mit Wasserstoff und Sauerstoff

Wie in Abbildung 59 erläutert, wird eine frische Probe reduziert und anschließend ein TDS-Experiment



**Abbildung 78:** TDS nach Behandlung mit  $H_2$



**Abbildung 79:** TDS nach Sauerstoffbehandlung

durchgeführt. Das dazugehörige TD-Spektrum zeigt Abbildung 78. Das für die frische Probe gefundene, typische Hochtemperatur Maximum um  $200^\circ\text{C}$ , fällt hier weg. Erkennbar ist eine gemeinsame Anstiegsflanke der Massen 18 (Wasser) und 2 (Wasserstoff) mit  $T_\epsilon$ :  $80^\circ\text{C}$  und dem dazugehörigen Maximum mit  $T_\epsilon^{\text{max}}$ :  $115^\circ\text{C}$ . Ab  $140^\circ\text{C}$  schließt sich dann für Wasser eine breite Desorption (b) an. Um den Zustand nach der Sauerstoffbehandlung darzustellen, wird eine frische Probe verwendet und derselben Prozedur unterworfen wie Abbildung 59 gezeigt. Nach dem Reduktionsschritt wird nun die Probe zusätzlich unter  $800\text{mbar } O_2$  eine Stunde lang bei  $250^\circ\text{C}$  oxidiert. TDS nach diesem Oxidationsschritt zeigt wiederum eine gemeinsame Anstiegsflanke der Massen 2 (Wasserstoff) und 18 (Wasser) bei  $T_\epsilon$ :  $105^\circ\text{C}$  mit dem dazugehörigen TD-Maximum mit  $T_\epsilon^{\text{max}}$ :  $130^\circ\text{C}$  (vgl. Abbildung 79). Daran schließt sich ein flacher Ausläufer an. Nach der Sauerstoffbehandlung wird von der Probe sowohl Wasser als auch Wasserstoff desorbiert.

### 5.2.4 TDS nach Reaktionen mit unterschiedlichem Reaktionsdruck (Katalysator)

In der Reaktionsstudie wurde eine Druckbarriere ( $p_R$ : ~100mbar) und mit dem Reaktionsdruck steigende Selektivität zu Allylkohol gezeigt (vgl. Abbildung 41). Hier soll untersucht werden, wie TD-Spektren nach Reaktionen diese Eigenschaften widerspiegeln. Dazu wurde die Reaktion in der Reaktorkammer mit  $p_R$ : 10, 100, 300, 500, und 700mbar simuliert ( $T_R$ : 250°C,  $t_R$ : 10min).

#### 5.2.4.1 TDS nach Reaktionen mit niedrigem Reaktionsdruck ( $p_R \leq 266$ mbar)

Abbildung 80 zeigt ein TD-Spektrum nach Reaktion mit  $p_R$ : 10mbar. Hier ist ab  $T_\epsilon$ : 100°C eine gemeinsame Anstiegsflanke erkennbar, der das  $\epsilon$ -Maximum bei 150°C folgt. Dem schließt sich ein hoher Ausläufer an. Wasserstoff folgt der gemeinsamen Anstiegsflanke, bildet jedoch kaum ein  $\epsilon$ -Maximum aus sondern verbleibt auf hohem Niveau. Bei  $p_R$ : 100mbar (vgl. Abbildung 81) wächst die

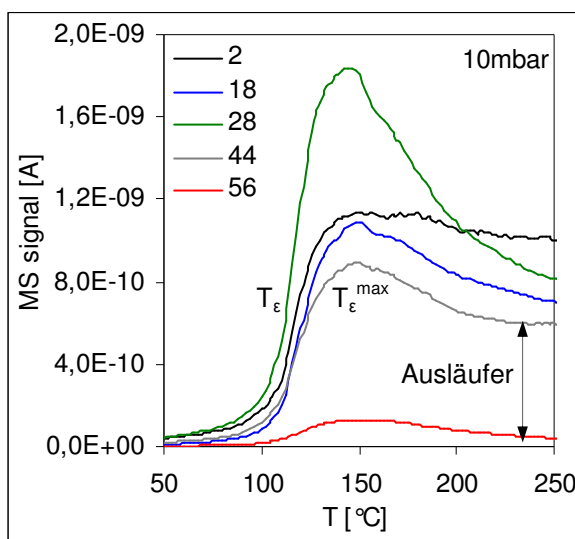


Abbildung 80: TDS nach Reaktion  $p_R$ : 10mbar

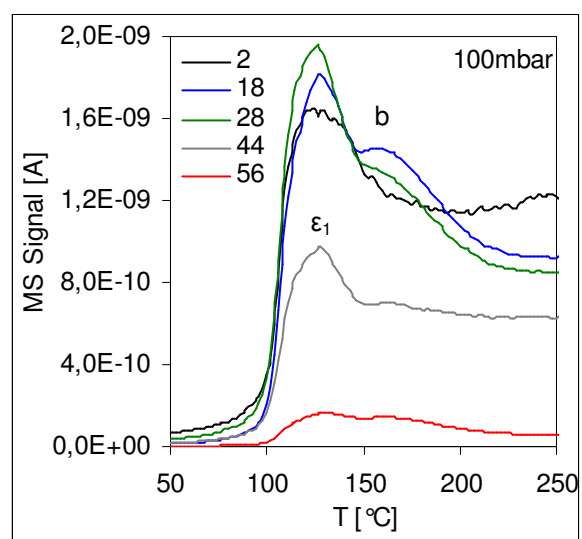


Abbildung 81: TDS nach Reaktion  $p_R$ : 100mbar

Intensität des  $\epsilon$ -Maximums von  $H_2$  und  $H_2O$  an. Das b-Maximum wird nur durch Wasser, Acrolein, Allylkohol und Propionaldehyd ( $CO_2$ ) gebildet. Die Anstiegsflanke wird mit steigendem Druck steiler.

#### 5.2.4.2 TDS nach Reaktionen mit hohem Reaktionsdruck ( $p_R \geq 300$ mbar)

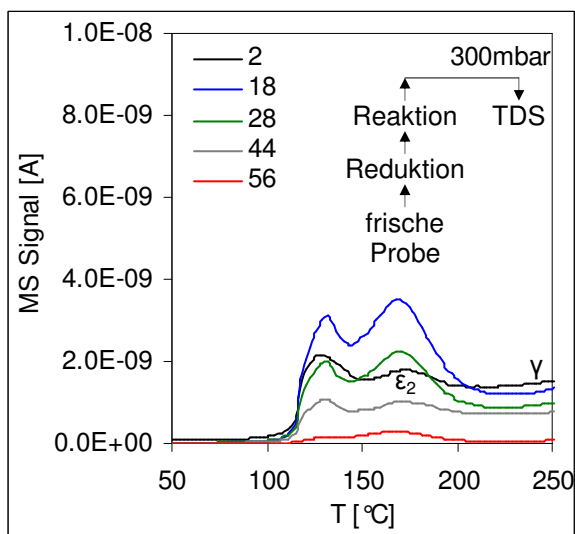
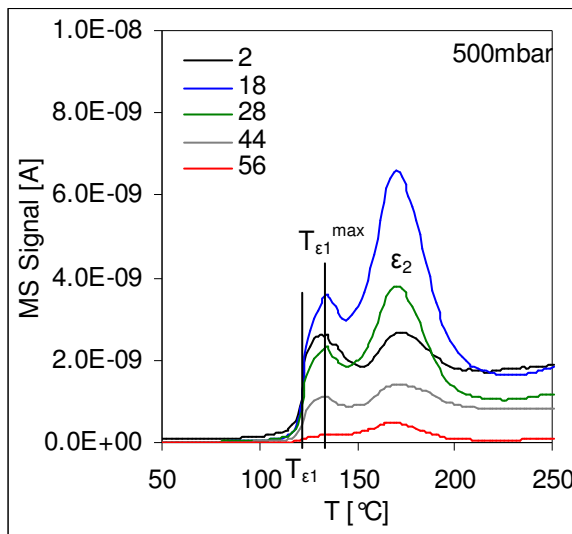


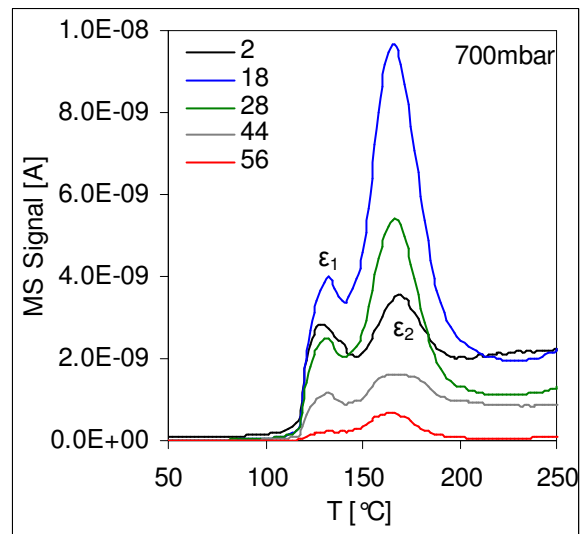
Abbildung 82: TDS nach Reaktion  $p_R$ : 300mbar

Ab  $p_R$ : 300mbar (vgl. Abbildung 82) scheint das  $\epsilon$ -Maximum gesättigt, zusätzlich zeichnet sich hier auch bei  $H_2$  und  $m/z$  28 ein zweites Maximum, jedoch leicht versetzt zum b-Maximum ab. Hier bildet sich die Anstiegsflanke mit  $T_{\epsilon_1}$ : 115°C und dem dazugehörigen Maximum mit  $T_{\epsilon_1}^{max}$ : 130°C fast senkrecht aus. Es gibt eine Differenz in der zweiten Anstiegsflanke mit  $T_{\epsilon_2}$  zwischen Wasserstoff und den übrigen Molekülen. Diese kann aufgrund der überlappenden Signale nicht eindeutig analysiert werden. Mit steigendem Reaktionsdruck bildet sich der  $\epsilon_1$ -Anstieg bei 125°C immer schärfer aus (vgl. Abbildung 83 und

Abbildung 84). Die Intensität des  $\epsilon_1$ -Maximums nimmt mit höherem Reaktionsdruck für alle Massen schwach zu. Die Intensität des  $\epsilon_2$ -Maximums steigt überproportional mit dem Reaktionsdruck an. Signifikant sind gleiche Temperaturmaxima bei unterschiedlichen Molekülen wie z.B.  $H_2$  und Acrolein.

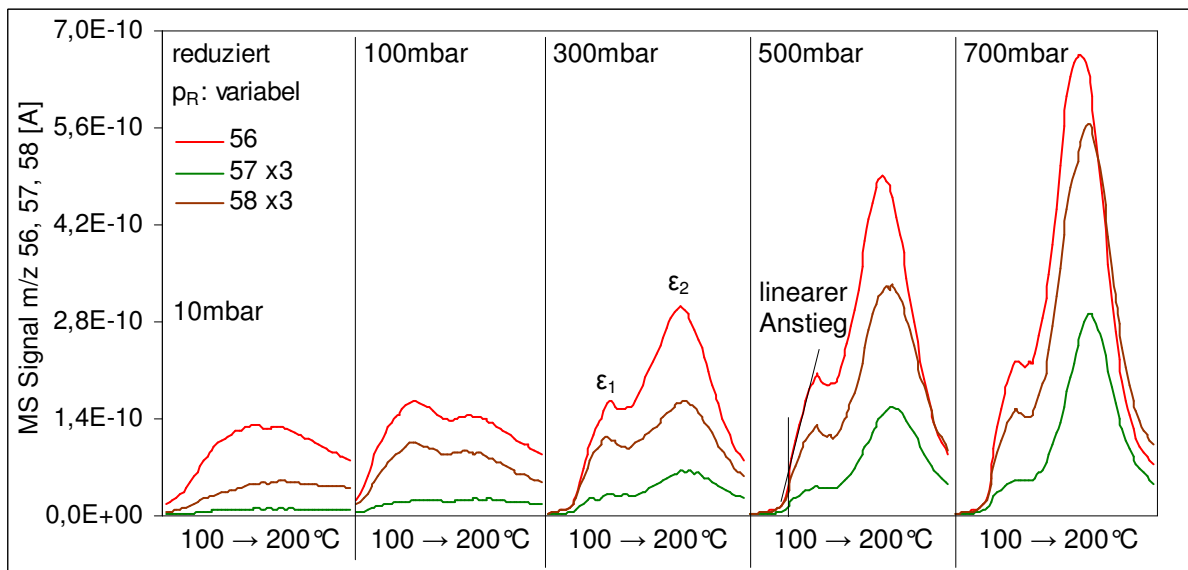


**Abbildung 83:** TDS nach Reaktion  $p_R$ : 500mbar



**Abbildung 84:** TDS nach Reaktion  $p_R$ : 700mbar

Abbildung 85 zeigt eine Zusammenfassung der TDS-Experimente mit Fokus auf  $m/z$  56, 57 und 58. Hier werden die TD-Spektren nur über den Temperaturbereich von 100 °C bis 200 °C dargestellt. Zu sehen ist, dass mit steigendem Reaktionsdruck der Kurvenverlauf prägnanter und die Intensität zunimmt. Generell ergibt sich für diese Massen ein ähnlicher Kurvenverlauf wie für die oben gezeigten



**Abbildung 85:** TDS nach Reaktion mit ansteigendem Reaktionsdruck

anderen Massen. Während bei  $p_R$ : 10mbar im Wesentlichen nur ein Maximum vorherrscht und das zweite Maximum kaum erkennbar ist bildet sich das zweite Maximum bei  $p_R$ : 100mbar aus und wächst dann mit dem Reaktionsdruck schneller als das erste Maximum an. Man kann gut die Zunahme der Steigung der Anstiegsflanke mit dem Reaktionsdruck beobachten. Insbesondere bei hohem Reaktionsdruck ist die Anstiegsflanke fast senkrecht ausgebildet. Dem fast senkrechten Abschnitt der Anstiegsflanke folgt ein linearer Anstieg der bis zu dem spitzen  $\epsilon_1$ -Maximum verläuft. Während das  $\epsilon_1$ -Maximum nur langsam zunimmt, wächst die Intensität des  $\epsilon_2$ -Maximums überproportional mit dem



Reaktionsdruck an. Bei Allylkohol ( $m/z$  57) sind die TD-Maxima nach einer Reaktion bei niedrigem Reaktionsdruck von 10mbar oder 100mbar besonders gering ausgeprägt (Druckbarriere). Deutliche TD-Maxima treten erst ab 300mbar auf. Im Gegensatz zu Propionaldehyd, der schon bei 100mbar ein  $\epsilon_1$  Maximum ausbildet. Die b- und  $\epsilon_2$ -Maxima von Allylkohol steigen ab  $p_R$ : 300mbar überproportional an. Abbildung 86 und Abbildung 87 zeigen die Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  proportional zu dem Reaktionsdruck. Die Anfangsbedeckung entspricht dem Flächenintegral des TD-Spektrums und repräsentiert

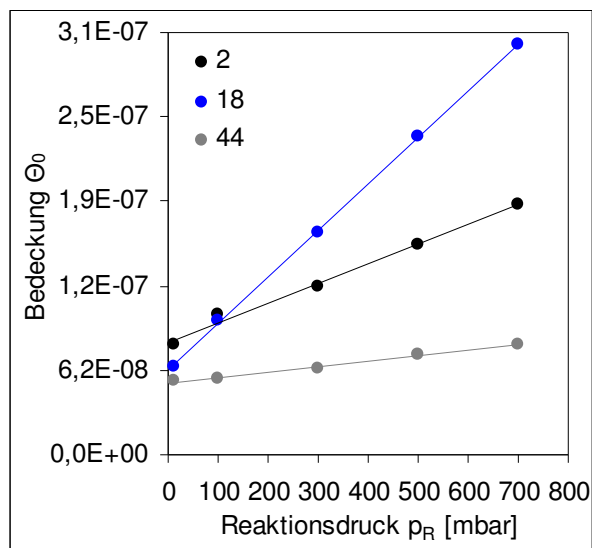


Abbildung 86: Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(p_R)$

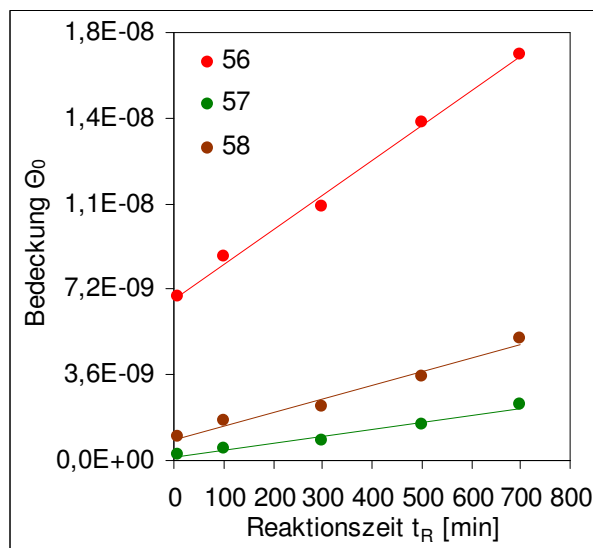


Abbildung 87: Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(p_R)$

anteilig alle Moleküle dieser Masse, die bei einem TDS-Experiment vom Massenspektrometer detektiert werden. Hier findet man für z.B. Wasser und Acrolein einen fast linearen Anstieg mit steigendem Reaktionsdruck,  $m/z$  28 ist konstant und  $m/z$  57 nimmt erst ab  $p_R$ : 300mbar merklich zu.

### 5.2.4.3 Auswertung der TD-Spektren nach Redhead (RH)

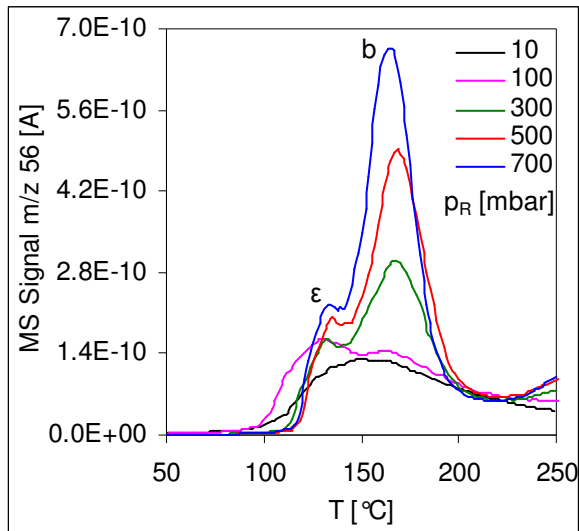
Die Ergebnisse der Auswertung der Desorptionsspektren nach RH mit  $\nu = 1 \cdot 10^{13}$  1/s ist in Tabelle 7 dargestellt. Die Aktivierungsenergie der Desorption liegt für das  $\epsilon$ -Maximum bei  $\sim 109$  kJ/mol und für das b-Maximum bei  $\sim 120$  kJ/mol. Da sich die Temperaturmaxima mit dem Reaktionsdruck kaum ändern, ist die Aktivierungsenergie der Desorption, berechnet nach RH, auch annähernd gleich.

$p_R$ [mbar]		m/z 2	m/z 18	m/z 44	m/z 56	m/z 57	m/z 58
10	$E_D$	115	114	114	114	114	114
100	$E_D^\epsilon$	108	108	108	108	109	108
	$E_D^b$	–	119	117	117	120	116
300	$E_D^\epsilon$	108	109	109	109	109	109
	$E_D^b$	120	119	120	119	120	120
500	$E_D^\epsilon$	109	110	110	110	110	110
	$E_D^b$	121	120	120	119	120	120
700	$E_D^\epsilon$	108	109	109	109	110	109
	$E_D^b$	119	118	119	118	120	119

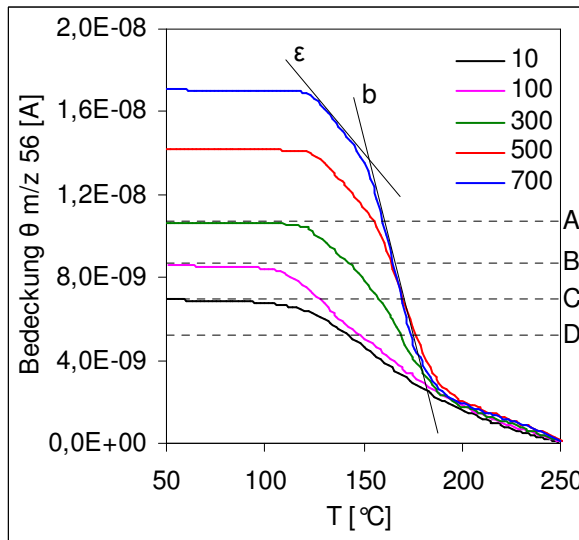
Tabelle 7: Aktivierungsenergie der Desorption  $E_D$  [kJ/mol] nach Redhead (RH)

### 5.2.4.4 Auswertung der TD-Spektren mit der „kompletten Analyse“ (vgl. Kapitel 4.4.3)

Da hier eine Messreihe mit unterschiedlichen Bedeckungen vorliegt, kann eine komplette Analyse der TD-Spektren versucht werden. Dies soll beispielhaft an  $m/z$  56 (überwiegend Acrolein) gezeigt

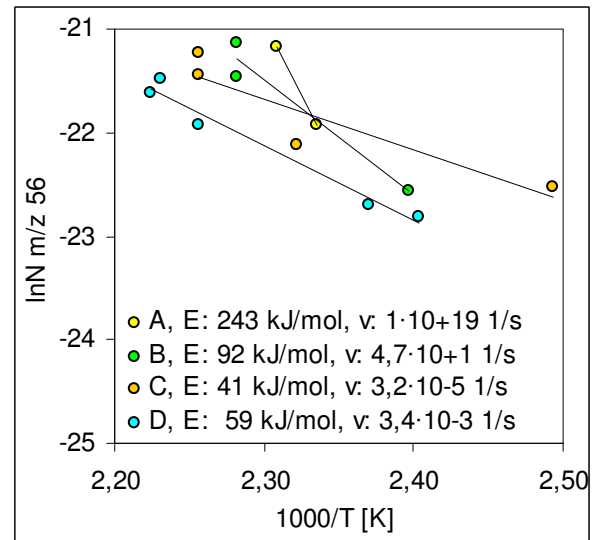


**Abbildung 88:** TDS nach Reaktion  $m/z$  56  $f(p_R)$

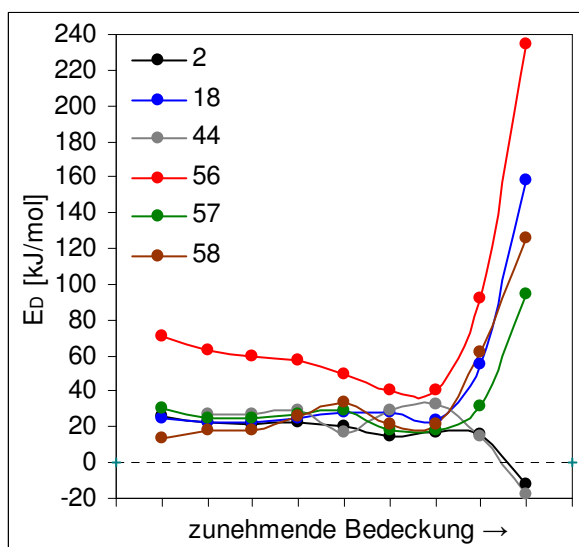


**Abbildung 89** Bedeckung  $\Theta$   $m/z$  56 als  $f(p_R)$

werden. Abbildung 88 zeigt eine Zusammenfassung der TD-Spektren dieser Masse. Im nächsten Schritt wird aus diesen Spektren die Bedeckung  $\Theta$  extrahiert (vgl. Abbildung 89). Da hier im Wesentlichen zwei verschiedenartige physikalische Prozesse überlagert sind ( $\epsilon$ - und  $b$ -Maximum), sind auch in der Darstellung der Bedeckung zwei unterschiedliche Anstiege zu beobachten. Aus Abbildung 89 wird die Temperatur bestimmt, bei der die Proben die gleiche Bedeckung haben (gestrichelte Linie). Aus diesen Temperaturen wird dann aus dem TD-Spektrum (vgl. Abbildung 88) die dazugehörige



**Abbildung 90:**  $\ln(N)$  vs.  $1000/T$  bei gleicher  $\Theta$



**Abbildung 91:**  $E_D$  als  $f(\Theta)$  nach King<sup>38</sup>

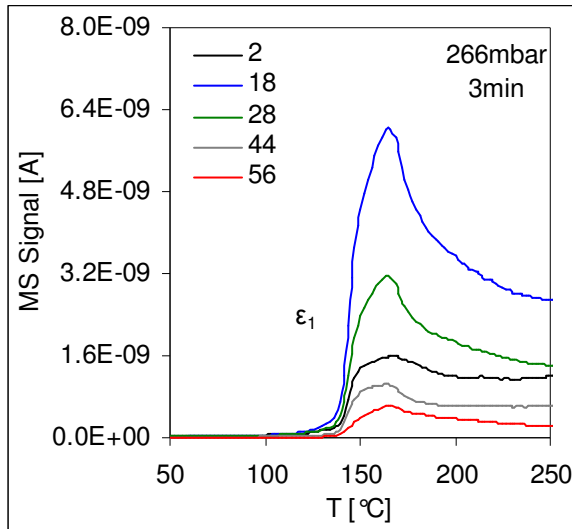
hoher Bedeckung, negative Aktivierungsenergien von  $H_2$  und  $CO_2$  gefunden. Bei niedriger Bedeckung ist das Edukt Acrolein mit  $\sim 60$  kJ/mol stärker gebunden, als die Produkte Allylalkohol mit  $E_D$ :  $\sim 30$  kJ/mol und Propionaldehyd mit  $E_D$ :  $\sim 20$  kJ/mol.

Desorptionsrate  $N$  in abgelesen und dann  $\ln(N)$  über  $1000/T$  aufgetragen (vgl. Abbildung 90). Aus dem Anstieg dieser Kurven lassen sich die Aktivierungsenergie der Desorption und der Frequenzfaktor in Abhängigkeit von der Bedeckung bestimmen. Dies erfolgt ohne Kenntnis der Desorptionsordnung oder von Temperaturmaxima. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 91 dargestellt. Hier fällt die recht hohe Aktivierungsenergie von Wasser und den an der Reaktion beteiligten Molekülen bei hoher Bedeckung auf. Dagegen wurden, ebenfalls bei hoher Bedeckung, negative Aktivierungsenergien

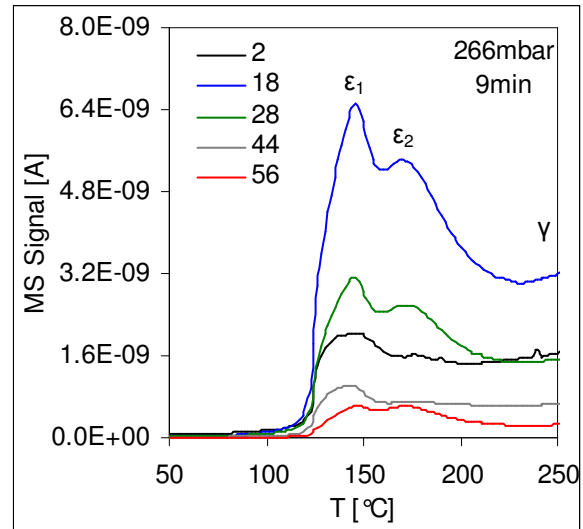
## 5.2.5 TDS nach Reaktionen mit verschiedenen Reaktionszeiten und Vorbehandlungen

### 5.2.5.1 TDS nach Reaktion bei $p_R$ : 266mbar ohne Sauerstoff Behandlungen

Zunächst wird eine Messreihe bei einem Reaktionsdruck von 266mbar, mit jeweils frischen Proben und ohne Behandlung mit Sauerstoff erarbeitet (vgl.  $\blacktriangle$  in Abbildung 54). Die dabei aufgenommenen

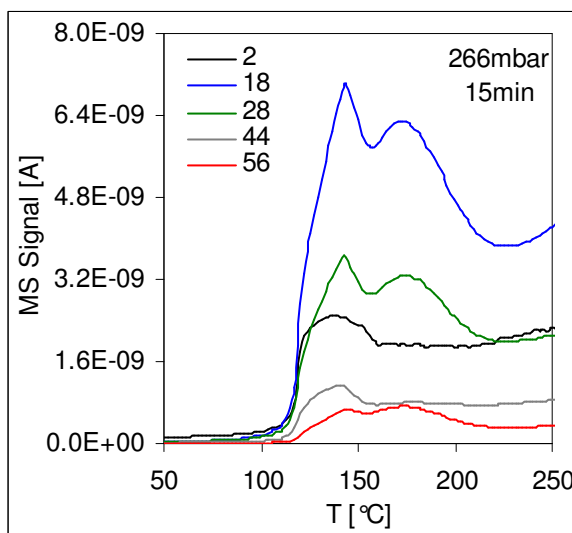


**Abbildung 92:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min

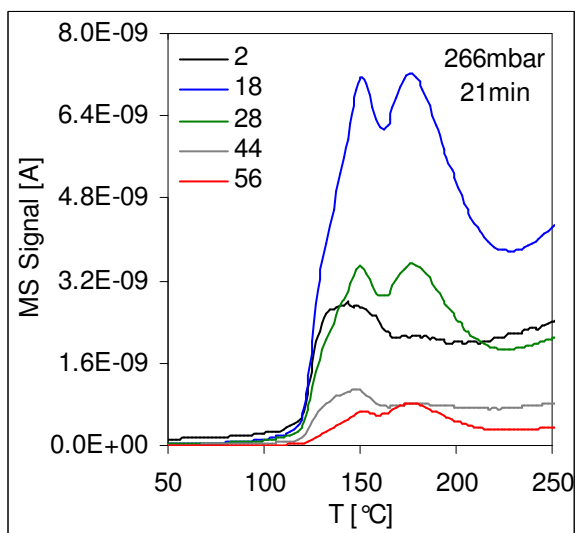


**Abbildung 93:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 9min

TD-Spektren sind Abbildung 92 bis Abbildung 95 zu entnehmen. Allen Spektren gemeinsam, ist das Auftreten einer gemeinsamen Anstiegsflanke der gemessenen Massen bei  $T_\varepsilon$ . Nach einer Reaktionszeit von 3min ist im Wesentlichen nur das  $\varepsilon$ -Maximum mit langsam abfallenden Ausläufern zu sehen. Mit längerer Reaktionszeit bildet sich immer mehr das b- Maximum aus. Wie auch schon in vorangegangenen TDS-Experimenten zu sehen, gibt es auch hier eine unterschiedliche Kurvenform von  $H_2$  und  $CO_2$  im Vergleich zu den anderen Massen. Des Weiteren ist hier eine stärker adsorbierte

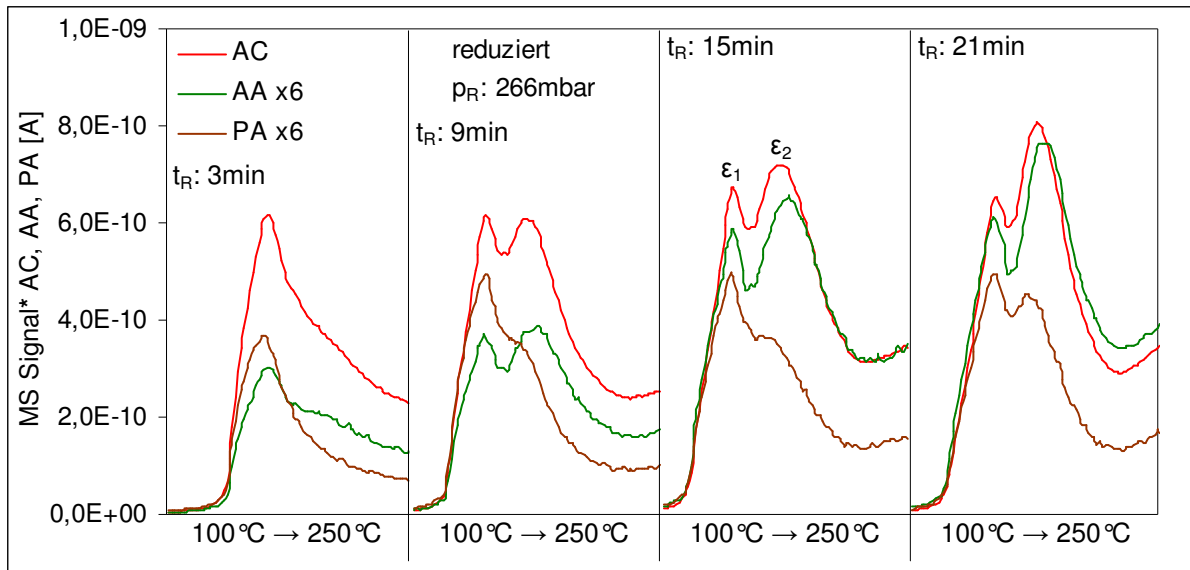


**Abbildung 94:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 15min



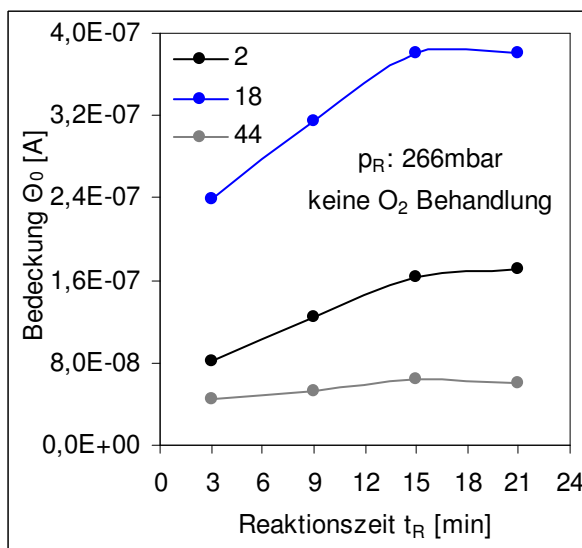
**Abbildung 95:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 21min

Spezies ( $\gamma$ ) vorhanden, die ab 225°C desorbiert. Der Anteil dieser Spezies nimmt mit längerer Reaktionszeit zu. Während die Intensität des  $\varepsilon$ -Maximums mit längerer Reaktionszeit annähernd gleich bleibt, steigt das b-Maximum an. Dieses Verhalten wurde schon bei Experimenten mit unterschiedlichem Reaktionsdruck beobachtet (vgl. Kapitel 5.2.4). Abbildung 96 zeigt eine Zusammenfassung der Experimente für die Acrolein (AC), Allylalkohol (AA) und Propionaldehyd (PA).

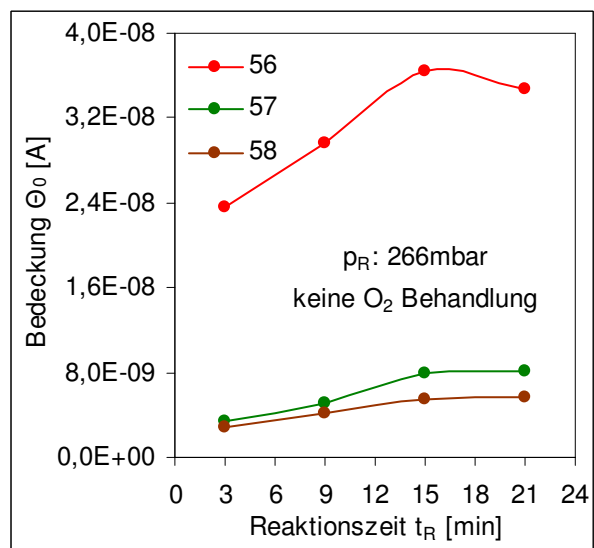


**Abbildung 96:** Zusammenfassung TDS nach Reaktion, reduziert,  $p_R$ : 266mbar\*

Beim Vergleich der Produkte Propionaldehyd und Allylalkohol zeigen sich Unterschiede in der Kurvenform und Ausbildung des b-Maximums, das sich bei Allylalkohol schon nach 3min andeutet und nach 9min ausgebildet ist. Die Intensität des  $\epsilon_2$ -Maximums steigt bei Allylalkohol mit der Reaktionszeit an und wird nicht vom Wasserstoff überlagert. Dagegen bildet Propionaldehyd zunächst eine Schulter und nach 21min ein schwaches Maximum aus. Abbildung 97 und Abbildung 98 zeigen die Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  über der Reaktionszeit. Hier zeigt sich die generelle Tendenz, dass ein linearer Anstieg bis zu einer Reaktionszeit von 15min vorherrscht. Bei noch längerer Reaktionszeit von 21min scheint die Probe gesättigt zu sein; sie kann nun keine weiteren Moleküle mehr aufnehmen.



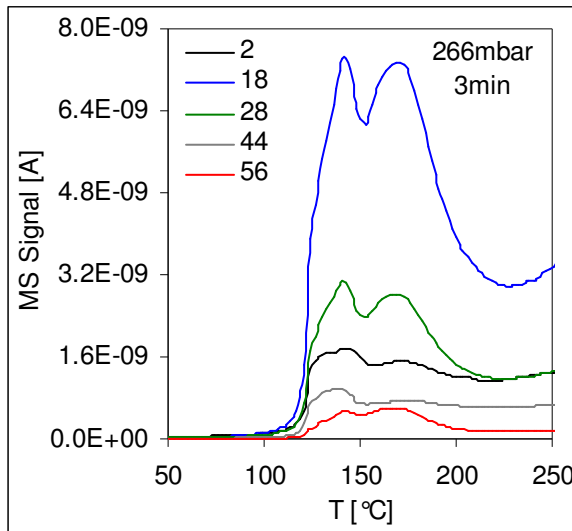
**Abbildung 97:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$



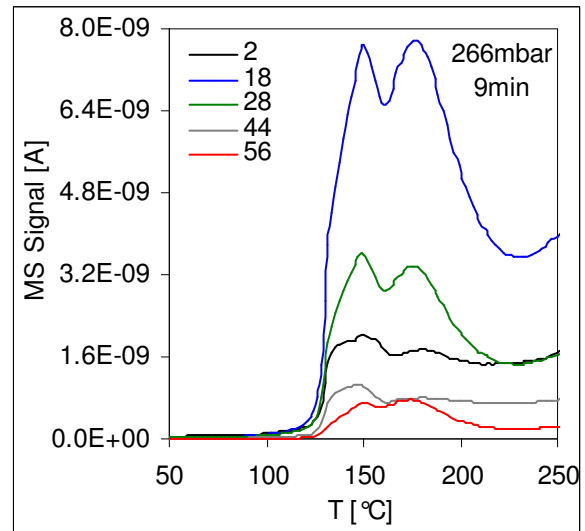
**Abbildung 98:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$

### 5.2.5.2 TDS nach Reaktion bei $p_R$ : 266mbar mit Sauerstoff Behandlungen

Wird die Probe vor der Reaktion einer Sauerstoffbehandlung unterzogen (vgl.  $\blacktriangle$  in Abbildung 54) ist bereits nach 3min das b-Maximum voll ausgeprägt (vgl. Abbildung 99). Zusätzlich zu dem früheren Auftreten der b-Desorption, wächst auch für Wasserstoff sehr schwach ein weiteres  $\epsilon$ -Maximum an.

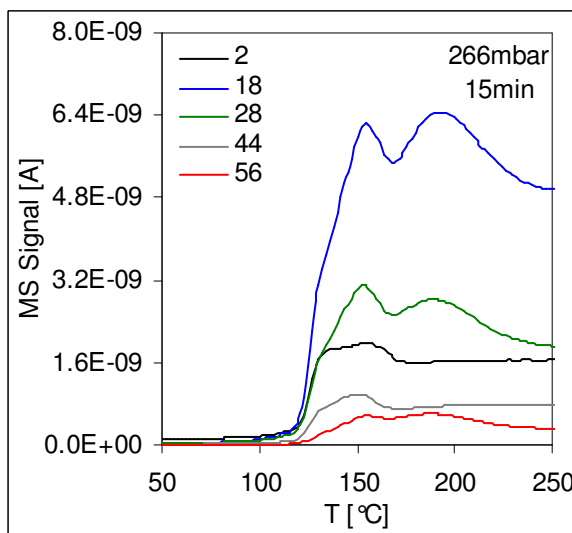


**Abbildung 99:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min

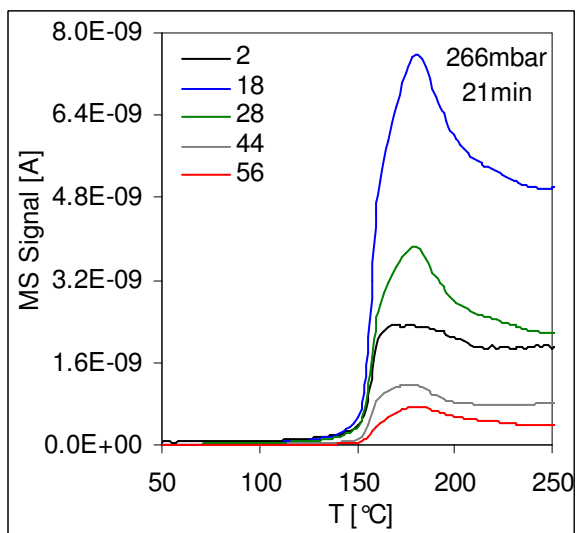


**Abbildung 100:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 9min

Wie auch vorher schon beobachtet, ist jedoch das TD-Maximum von Wasserstoff etwas verschoben zur  $\beta$ -Desorption. Hier ist eine höhere Intensität der Ausläufer mit längerer Reaktionszeit zu erkennen. Das TD-Spektrum nach 21min weicht von den anderen Spektren ab, hier zeigt sich nur ein  $\epsilon$ -Maximum. Es wird davon ausgegangen das der Pellet hier keinen gleich guten Kontakt zum Edelstahlplättchen hatte und daher der Pellet nicht gleich gut erwärmt werden konnte wie bei den anderen Experimenten. Auch ist eine etwas andere Porosität möglich. Grundsätzlich weichen die Kurvenverläufe von Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  von den anderen Molekülen ab. Eine Abhängigkeit der Anstiegsflanke von der hier Veränderlichen, der Reaktionszeit, kann nicht erkannt werden. Hier erfolgt die Anstiegsflanke bei 120°C, mit Ausnahme dem Experiment nach 21 min, das ja generell von der

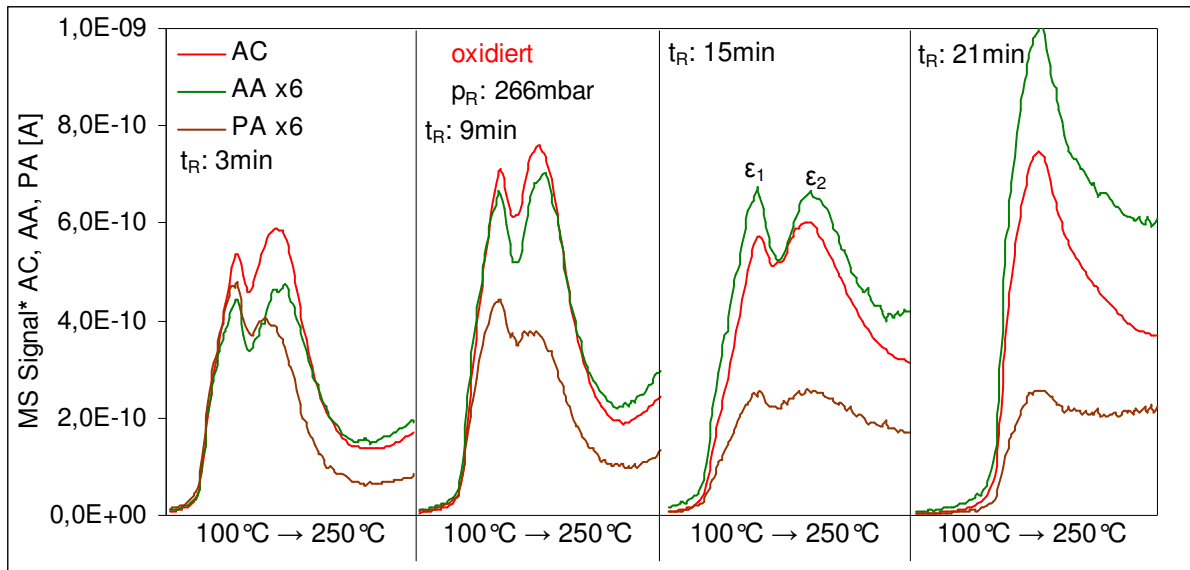


**Abbildung 101:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 15min



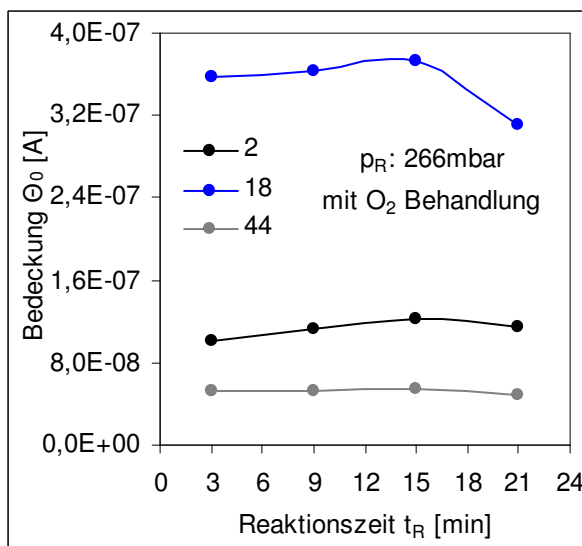
**Abbildung 102:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 21min

allgemeinen Tendenz abweicht. Die Zusammenfassung, dargestellt in Abbildung 103, verdeutlicht wieder das Auftreten von  $\epsilon$ -Anstieg und -Maximum das allen Molekülen gemein ist und auch der vorher schon gezeigte Unterschied in der Form des  $\epsilon$ -Maximums. So verlaufen Wasser, Acrolein und

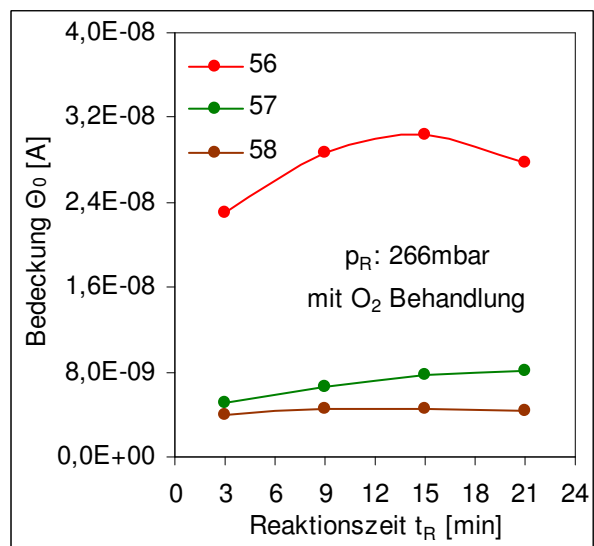


**Abbildung 103:** Zusammenfassung TDS nach Reaktion, mit Sauerstoff behandelt,  $p_R$ : 266mbar\*

Allylalkohol recht ähnlich mit einem spitzen  $\epsilon$ -Maximum und einem breiten b-Maximum. Die Intensität von  $\epsilon$ - und b-Maximum des Konkurrenzproduktes Propionaldehyd nehmen dagegen mit längerer Reaktionszeit immer mehr ab. Auch ist das b-Temperaturmaximum von Propionaldehyd ca. 15K niedriger als von Acrolein und Allylalkohol. Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  haben im Wesentlichen nur das  $\epsilon$ -Maximum jedoch in flacher Form und verlaufen dann auf einem hohen Plateau unabhängig von der Proben temperatur. Im nächsten Schritt wird die Anfangsbedeckung dargestellt wird (vgl. Abbildung 104 und Abbildung 105). Hier kann keine Zunahme mit der Reaktionszeit gezeigt werden.



**Abbildung 104:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$



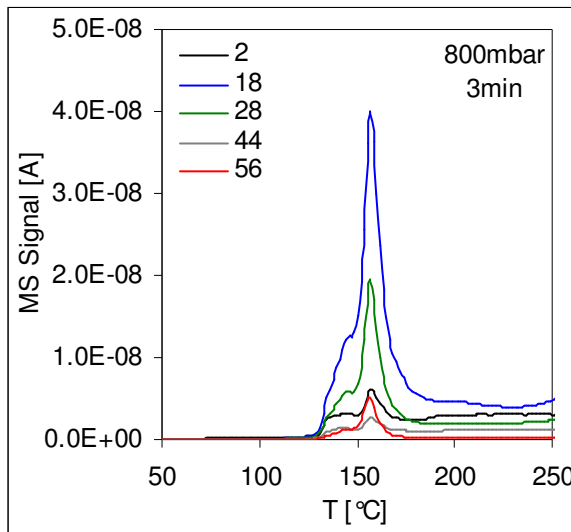
**Abbildung 105:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$

Wasser, Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  zeigen selbst bei geringem Reaktionsdruck schon Stagnation. Demnach scheint die Probe schon ihre volle Aufnahmekapazität erreicht zu haben. Nur das Produkt Allylalkohol zeigt kontinuierlich steigende Anfangsbedeckung mit längerer Reaktionszeit.

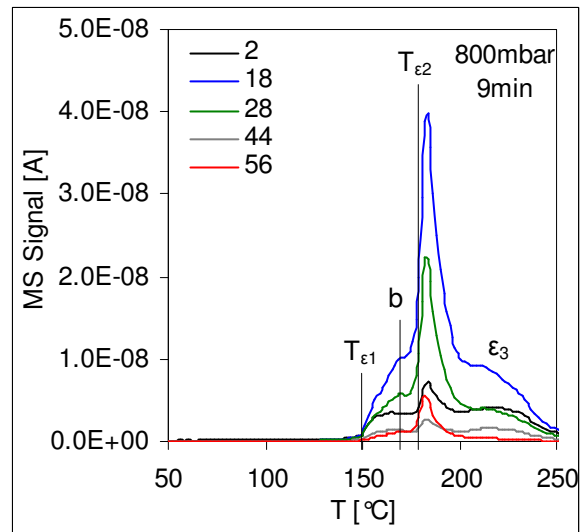
### 5.2.5.3 TDS nach Reaktion bei $p_R$ : 800mbar ohne Sauerstoff Behandlungen

Wird ein höherer Reaktionsdruck von  $p_R$ : 800mbar verwendet (vgl.  $\blacksquare$  in Abbildung 54), muss die Reaktorkammer 3-mal länger abgepumpt werden, um den gleichen Standarddruck wie nach Reaktion mit niedrigem Reaktionsdruck zu erreichen. Bei den entsprechenden TDS-Experimenten erfolgt die

Anstiegsflanke (vgl. Abbildung 106 bis Abbildung 109) aller Massen um 25K höher als bei niedrigem Reaktionsdruck, nämlich bei  $T_{\epsilon_1} \sim 150^\circ\text{C}$ . Bei hohem Reaktionsdruck formt das  $\epsilon_1$ -Maximum nur eine

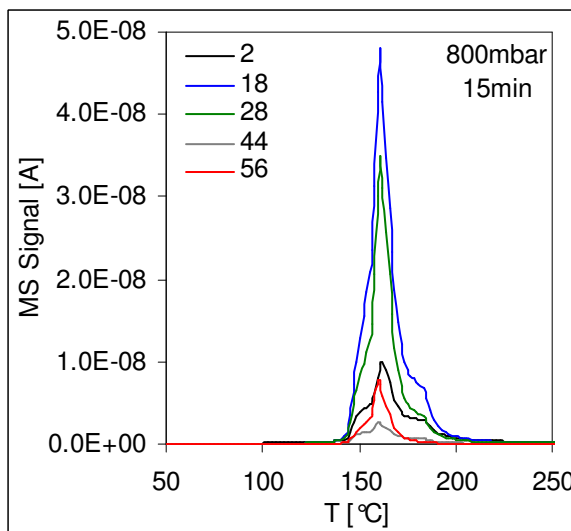


**Abbildung 106:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min

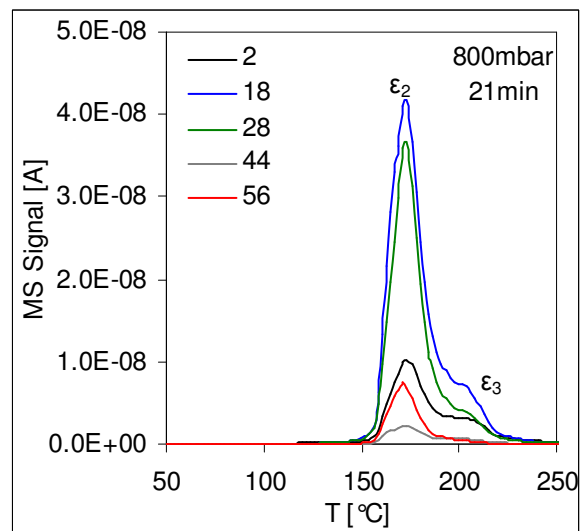


**Abbildung 107:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min

Schulter aus und wird von dem bei niedrigen Reaktionsdrücken gefundenen b-Maximum fast vollständig überlagert. Die Abstiegsflanke des b-Maximums wird nun seinerseits durch eine weitere gemeinsame Anstiegsflanke bei  $T_{\epsilon_2}$  überlagert. Hier tritt ebenfalls ein zweiter Anstieg ( $\epsilon_2$ ) von Wasserstoff und Wasser auf. Nur für Wasserstoff, Wasser und  $\text{CO}_2$  gibt es zusätzlich noch ein drittes Desorptionsmaximum ( $\epsilon_3$ ) oberhalb von  $200^\circ\text{C}$ . Wasserstoff zeigt nach der Reaktion bei hohem Druck, nach 9min (vgl. Abbildung 107) besonders ausgeprägt, drei TD-Maxima. Ein genereller Anstieg der Intensitäten mit längerer Reaktionszeit, wie bei TDS nach Reaktionen mit niedrigem Reaktionsdruck,



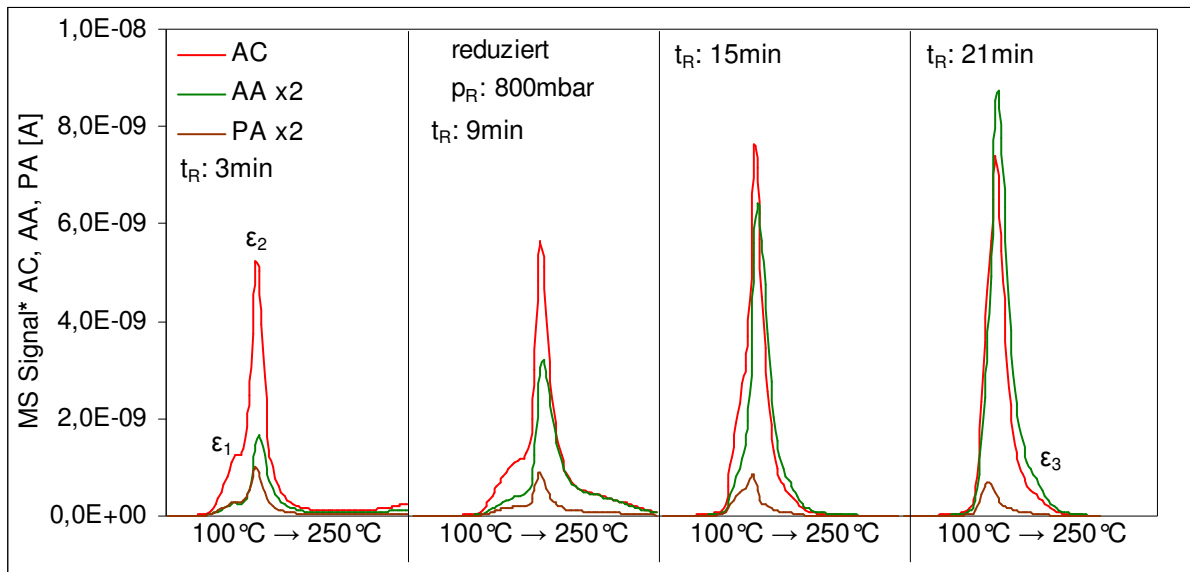
**Abbildung 108:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 15min



**Abbildung 109:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 21min

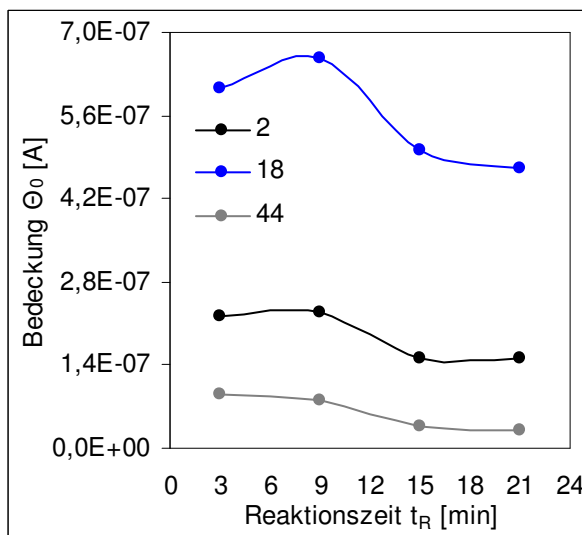
kann hier nicht gefunden werden. Anscheinend ist die Probe schon nach einer Reaktionszeit von  $t_R$ : 3min gesättigt und kann dann mit längerer Reaktionszeit kaum mehr Moleküle aufnehmen. Das  $\epsilon_2$ -Maximum bildet sich hier ebenso spitz aus wie das  $\epsilon_1$ -Maximum bei niedrigem Reaktionsdruck, jedoch folgen hier auch Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  diesem spitzen Kurvenverlauf. Abbildung 110 zeigt die Zusammenfassung der TD-Spektren von  $100^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$ . Nach 3min Reaktionszeit präsentiert sich das  $\epsilon_1$ -Maximum als Schulter, gefolgt von b-Anstieg und  $\epsilon_2$ -Maximum. Mit längerer Reaktionszeit,

besonders nach 21min verschiebt sich diese Kurvenform. Hier ist kaum noch ein  $\epsilon_1$ -Maximum zu erkennen sondern nur noch  $\epsilon_2$  gefolgt von  $\epsilon_3$ . Die Spektren verschlanken sich zunehmend mit längerer

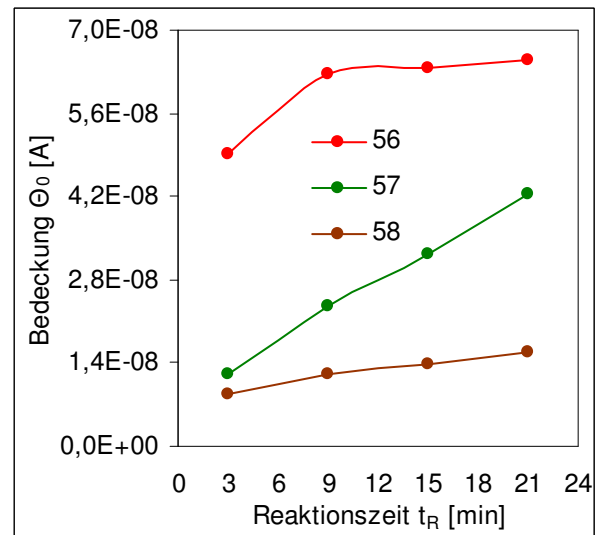


**Abbildung 110:** Zusammenfassung TDS nach Reaktion, reduziert,  $p_R$ : 800mbar\*

Reaktionszeit. Die Intensität von Acrolein scheint unabhängig von der Reaktionsdauer etwa gleich zu sein. Insbesondere die Intensität von Propionaldehyd nimmt jedoch mit längerer Reaktionsdauer ab wohingegen die Intensität von Allylkohol stark zunimmt. Acrolein, Allylkohol und Propionaldehyd zeigen wieder einen eigenen ähnlichen Kurvenverlauf der von den Verläufen von Wasserstoff, Wasser und  $\text{CO}_2$  abweicht. Diese bilden ein drittes Hochtemperatur-maximum ( $\epsilon_3$ -Maximum) aus. Abbildung 111 und Abbildung 112 zeigen die Anfangsbedeckung. Für Wasser,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  ergibt sich eine Sättigung. Mit längerer Reaktionszeit stagniert die Anfangsbedeckung und nimmt tendenziell ab. Für Allylkohol ergibt sich ein linearer Anstieg der Anfangsbedeckung mit der Reaktionszeit, Acrolein und Propionaldehyd bleiben dagegen auf gleichem Niveau.



**Abbildung 111:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$



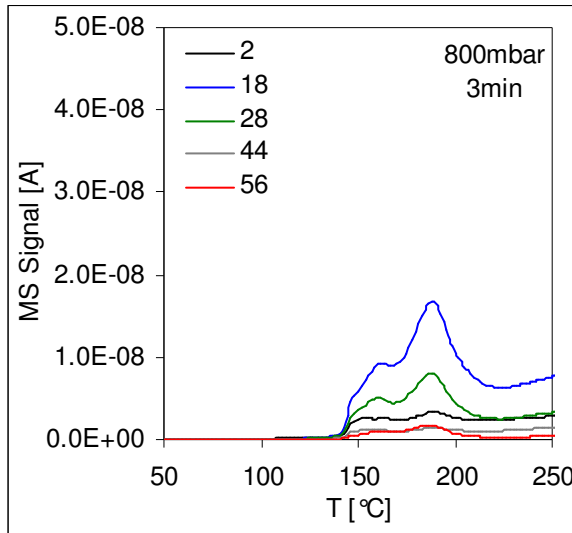
**Abbildung 112:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$

#### 5.2.5.4 TDS nach Reaktion bei $p_R$ : 800mbar mit Sauerstoff Behandlungen

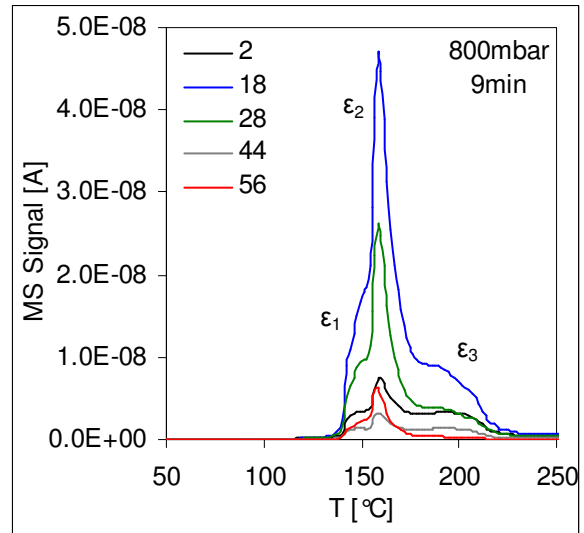
Bei einem Reaktionsdruck von 800mbar zeigen die mit Sauerstoff vorbehandelten Proben (vgl. ■ in Abbildung 54) einen ähnlichen Kurvenverlauf mit der hohen Intensität wie Proben, die nicht mit



Sauerstoff behandelt wurden und bei gleichen Reaktionsbedingungen (800mbar) zum Einsatz kamen. Die Messung nach  $t_R$ : 3min (vgl. Abbildung 113) weicht von der allgemeinen Tendenz ab. Generell findet man bei dieser Messreihe wieder dieselben Strukturen, die vorher schon bei  $p_R$ : 800mbar und

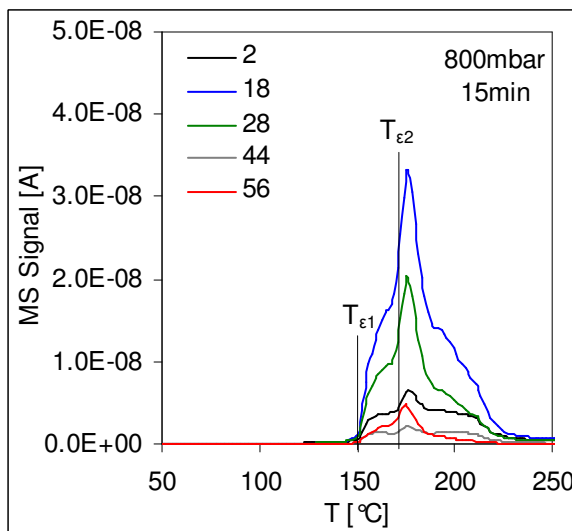


**Abbildung 113:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min

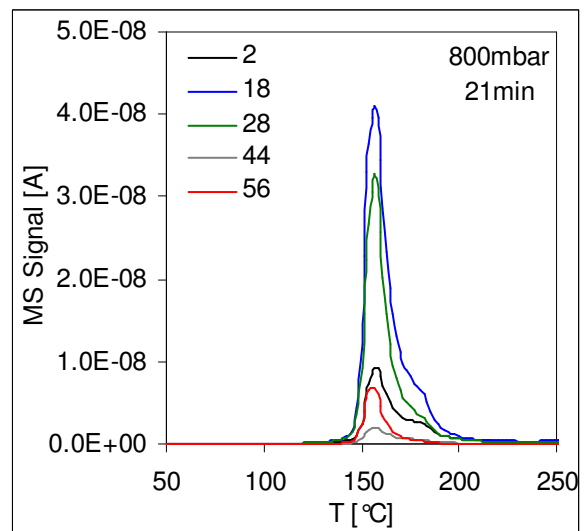


**Abbildung 114:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min

nur reduzierten Proben gezeigt wurden. Also eine Anstiegsflanke ( $\epsilon_1$ -Anstieg) gefolgt von der  $\epsilon_1$ -Schulter. Daran schließt sich wieder die b-Desorption an, die überlagert mit einer weiteren Anstiegsflanke bei  $T_{\epsilon_2}$  ist. Nach dieser Anstiegsflanke bildet sich für alle Massen ein sehr spitz zulaufendes Temperaturmaximum aus. Zusätzlich bildet sich ein drittes Maximum ( $\epsilon_3$ ) in Form einer Schulter aus, während das erste Maximum ( $\epsilon_1$ ) immer mehr zurückgedrängt wird. Dieses Verhalten konnte auch schon bei Reaktion mit hohem Reaktionsdruck aber ohne Sauerstoffbehandlung gezeigt werden und scheint charakteristisch für hohe Reaktionsdrücke. Bei genauer Untersuchung der Spektren zeigt sich wieder ein kleiner Unterschied in den Kurvenverläufen von Wasserstoff, Wasser



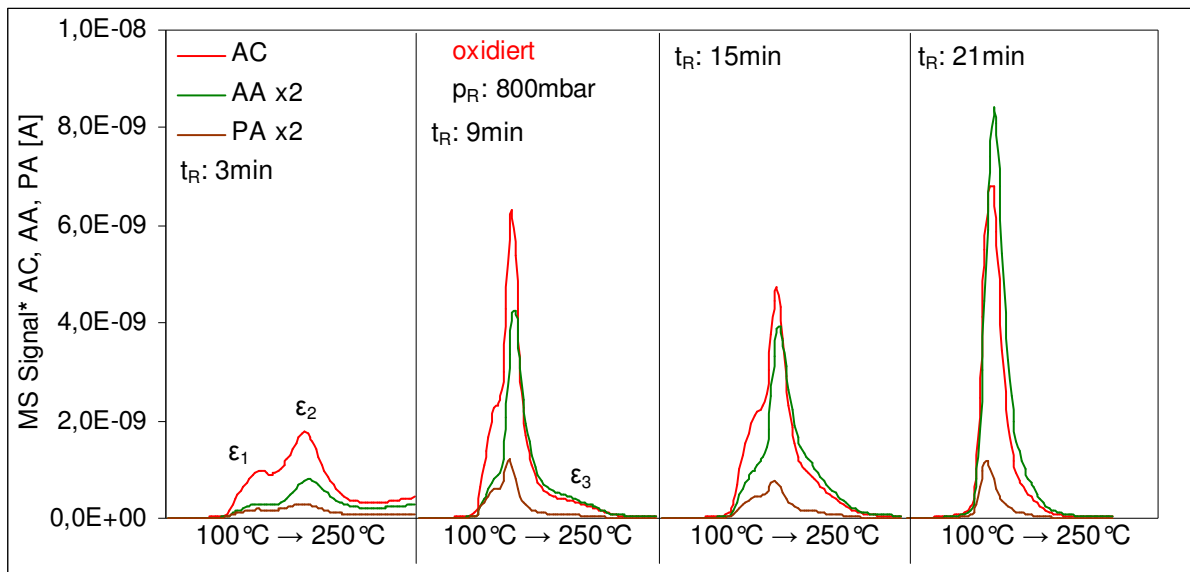
**Abbildung 115:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min



**Abbildung 116:** TDS nach Reaktion,  $t_R$ : 3min

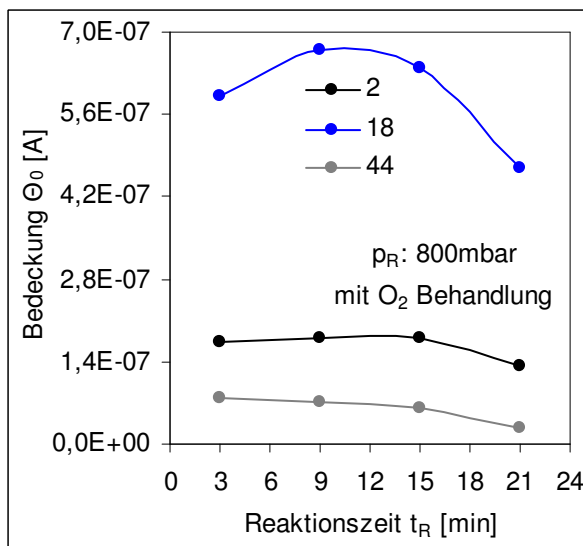
und  $\text{CO}_2$  einerseits und den übrigen Molekülen andererseits. Nur Wasserstoff, Wasser und  $\text{CO}_2$  zeigen das  $\epsilon_3$ -Maximum. Abbildung 117 verdeutlicht noch einmal die generelle Tendenz für Acrolein, Allylalkohol und Propionaldehyd. Wesentliche Unterschiede zu Experimenten die ebenfalls bei  $p_R$ :

800mbar durchgeführt, aber ohne Sauerstoff durchgeführt wurden, treten nicht auf. Auch hier zeigen

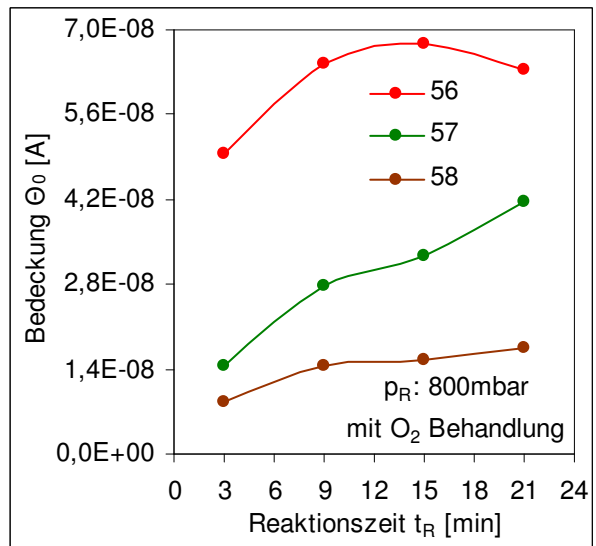


**Abbildung 117:** Zusammenfassung TDS nach Reaktion, mit Sauerstoff behandelt,  $p_R$ : 800mbar\*

die Produkte Allylalkohol und Propionaldehyd kein  $\epsilon_3$ -Maximum. Die Intensität von Propionaldehyd scheint unabhängig von der Reaktionsdauer zu sein. Dagegen steigt die Intensität von Allylalkohol mit längerer Reaktionszeit weiter an. Dieses gegensätzliche Verhalten der Reaktionsprodukte konnte für alle Experimente gezeigt werden, die in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgenommen wurden. Dieses Verhalten ist demnach unabhängig vom Reaktionsdruck. Trägt man die Anfangsbedeckung über die Veränderliche, hier die Reaktionszeit, auf (vgl. Abbildung 118 und Abbildung 119), zeigt sich



**Abbildung 118:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$

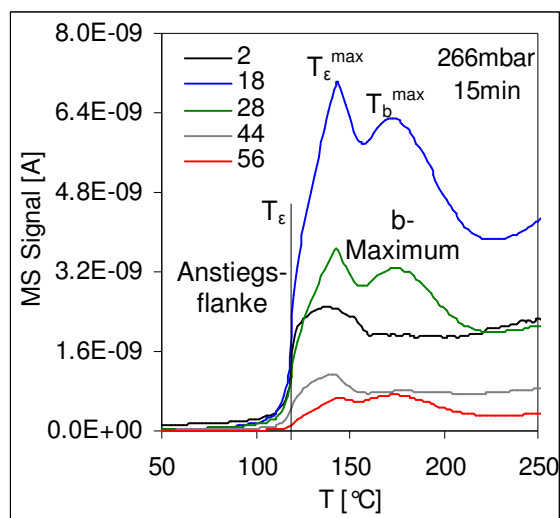


**Abbildung 119:** Anfangsbedeckung  $\Theta_0$  in  $f(t_R)$

für  $\text{CO}_2$  eine abnehmende Tendenz während Wasserstoff und Wasser eher stagnieren. Nur Allylalkohol zeigt eine lineare, deutlich steigende Tendenz.

### 5.2.6 Diskussion der TDS-Experimente

Viele der hier gezeigten, gleichzeitig gemessenen TD-Spektren verschiedener  $m/z$ -Verhältnisse, haben eine gemeinsame Anstiegsflanke und einen ähnlichen Kurvenverlauf mit ähnlichen Temperaturmaxima (vgl. Abbildung 120). Bei einer Desorption sollte man einen Kurvenverlauf gemäß der Polanyi-Wigner-Gleichung erwarten (vgl. Kapitel 4.4), die eine fast senkrechte Anstiegsflanke ausschließt. So verschiedenartige Moleküle wie z.B.



**Abbildung 120** TDS nach Reaktion

Wasserstoff oder Acrolein sollten Unterschiede in der Aktivierungsenergie der Desorption und somit auch im Temperaturmaximum zeigen, da H<sub>2</sub> und auch CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur nicht ad- und desorbierende Spezies sind. Dagegen ist ein ähnliches Temperaturmaximum von Acrolein, Allylalkohol und Propionaldehyd aufgrund der Ähnlichkeit dieser Moleküle durchaus erklärbar. Bei Auftreten einer gemeinsamen Anstiegsflanke oder eines gemeinsamen Temperaturmaximums von H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Acrolein ist anzunehmen, dass andere Mechanismen als für eine Desorption gelten. Folgende Mechanismen können bei einem

TDS-Experiment mit porösen Proben (vgl. Abbildung 132) und Abfolge (vgl. Abbildung 59) auftreten:

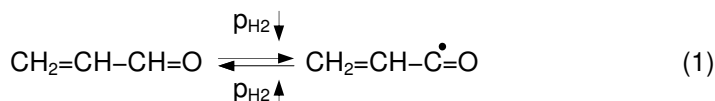
- i.) Oberflächen- und diffusionsbehaftete Desorption an Korngrenzen und Poren<sup>31, 36</sup>
- ii.) Polymerisation und Zersetzung (im Folgenden Zersetzungsreaktion)<sup>43, 44, 45</sup>
- iii.) Kondensation und Verdampfung in Poren (Literatur aus dem Gebiet Gassorption<sup>24 – 28</sup>)

Diese Mechanismen sollen nun genauer vorgestellt und an Abbildung 120 diskutiert werden.

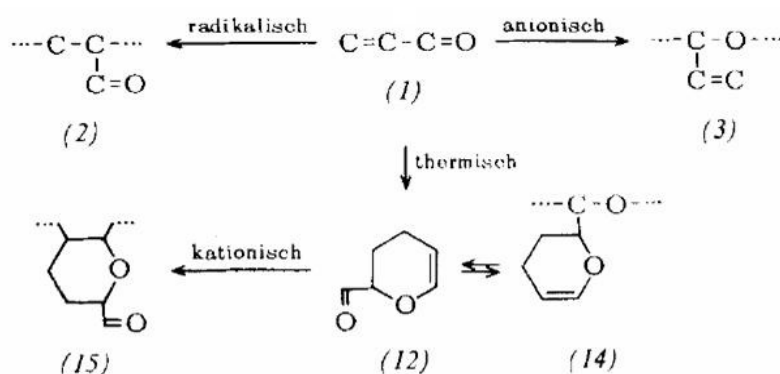
i.) Die Oberflächendesorption beschreibt Desorption direkt von der Oberfläche der Probe. Sie erfolgt gemäß der Polanyi-Wigner-Gleichung mit exponentiellem Anstieg und kann innerhalb des  $\epsilon$ -Maximums, überlagert durch andere Prozesse, vorliegen. Die diffusionsbehaftete Desorption (vgl. Kapitel 4.3.3) meint Moleküle, die von Porenwänden oder entlang an Korngrenzen desorbieren. Diese Moleküle treten aufgrund der Diffusionslimitierung zeitlich versetzt aus der Probe aus und erzeugen im TD-Spektrum einen, dem Oberflächenmaximum nachfolgenden, recht Kurvenverlauf. H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zeigen kein b-Maximum bei niedrigem Reaktionsdruck ( $p_R \leq 266$  mbar) sondern verlaufen auf einem Plateau. Dies weist auf eine konstante Ausgasrate, unabhängig von der steigenden Proben-temperatur, hin. Die anderen Moleküle zeigen ein wachsendes b-Maximum mit höherem Reaktionsdruck oder längerer Reaktionszeit. Dies ist ein typisches Verhalten diffusionsbehafteter Desorption (vgl. 4.3.3). Mit längerer Reaktionszeit oder höherem Reaktionsdruck, können mehr Moleküle in die Probe diffundieren. Dies macht sich bei einem TDS-Experiment als höhere Intensität in demselben Temperaturbereich bemerkbar. Folglich kann das b-Maximum in Abbildung 120, bei niedrigem Reaktionsdruck, mit diffusionsbehafteter Desorption erklärt werden, weil hier Wasserstoff kein Maximum vorweist, da Wasserstoff unter diesen Bedingungen weder an Silber noch an SiO<sub>2</sub> adsorbiert (vgl. Kapitel 2.3), im Gegensatz zu den anderen Molekülen. Diese beiden Formen der

Desorption, die hier Typ i.) genannt werden, können nicht zu einem fast senkrechten Anstieg oder gleichen Temperaturmaxima unterschiedlicher Spezies in einem TD-Spektrum führen.

ii.) Das mit höherem Reaktionsdruck  $p_R \geq 300\text{mbar}$  zusammen mit den anderen Molekülen ansteigende zweite TD-Maximum von Wasserstoff in Nähe des bei niedrigen Drucken auftretenden b-Maximums (vgl. Abbildung 84 mit Abbildung 120), deutet auf eine Zersetzungsreaktion hin, da hier die Temperaturmaxima von z.B.  $\text{H}_2$  und Acrolein ähnliche Werte haben. Die Bildung von Polymerisaten aus Acrolein<sup>45</sup> und deren Zersetzung<sup>43, 44, 46</sup> wurden vielseitig untersucht. Nach diesen Arbeiten stellt Acrolein eines der wenigen Monomere dar, das zwei polymerisationsfähige Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthält und somit verschiedene Möglichkeiten zum Aufbau von Polymeren ermöglicht.<sup>45</sup> So ist die Polymerisation der Vinylgruppe ( $\text{C}=\text{C}$ ) und der Carbonylgruppe ( $\text{C}=\text{O}$ ), die durch z.B. Silberoxide<sup>47</sup> katalysiert wird, möglich. Auch die Produkte Allylalkohol und Propionaldehyd können polymerisieren und diese Polymerisate bei einem TDS Experiment zersetzt werden. Es wird angenommen, das Acrolein unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms adsorbiert und ein Acroleinradikal bildet wie in (1) dargestellt.



Wird nun die Reaktorkammer nach der Reaktion evakuiert, verarmt die Probe an Wasserstoff. Die auf der Oberfläche verbleibenden Acroleinradikale können sich nun zu einem Polymerisat vernetzen. Diese können Poren verstopfen und durch ihre intermolekularen Kräfte sehr stark auf der Oberfläche

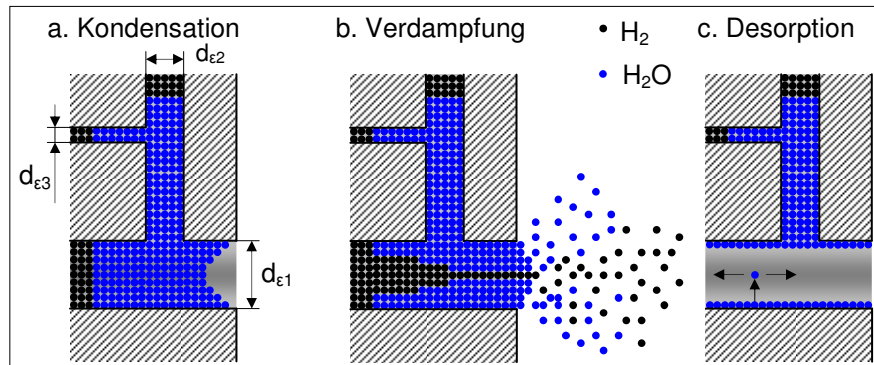


**Abbildung 121:** Polymer aus Acrolein, nach<sup>45</sup>

adsorbiert werden. Abbildung 121 aus<sup>45</sup> zeigt ein Schema der Bildung von Polymeren aus Acrolein. Demnach wird durch einen Radikalmechanismus (2) überwiegend die  $\text{C}=\text{C}$  Bindung aufgespalten und weitere Acroleinmoleküle an die offene Doppelbindung angelagert. Ein anionischer Mechanismus führt

zur Spaltung der  $\text{C}=\text{O}$  Bindung und entsprechender Polymerisation (3). Thermisch aktiviert kann auch ein Ringschluss erreicht werden (12). Bei einem TDS-Experiment können sich diese Polymerisate durch die ansteigende Temperatur der Probe zersetzen. Die Zersetzung ist ein aktivierter Prozess und verläuft exponentiell wie eine Desorption, oft in mehreren Zersetzungsstufen, abhängig von der Temperatur<sup>46</sup>. Man kann das Polymerisat als Substrat ansehen, auf dem  $\text{H}^*$  und  $\text{OH}^*$  Moleküle adsorbiert sind. Diese rekombinieren beim Aufheizen und desorbieren als  $\text{H}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ . In einer weiteren Zersetzungsstufe bei höherer Temperatur könnte die gesamte Struktur aufgebrochen werden und die unterschiedlichen Basismoleküle (hier z.B. Acrolein, Allylalkohol,  $\text{H}_2\text{O}$  etc.) gemeinsam desorbieren. Die Folge ist ein charakteristisches Massenspektrum verschiedener Massen im selben Temperaturbereich mit nahezu gleichen Temperaturmaxima. Dieser Mechanismus, der im Folgenden mit Typ ii.) bezeichnet wird, scheint bei niedrigen Reaktionsdrücken von untergeordneter Bedeutung zu sein (vgl. Abbildung 120) dagegen mit zunehmender Bedeckung in den Vordergrund zu treten.

iii.) Während der Reaktion, kann z.B. Wasserstoff wegen seiner geringen Größe und hohen Geschwindigkeit auch in sehr kleinen Poren der Probe als Gas vorhanden sein. Wird die Probe nach der Reaktion in der Reaktionsatmosphäre abgekühlt, kann z.B. Wasser oder Acrolein, in den Poren der Probe auskondensieren. Abbildung 122 zeigt ein Modell zur Erklärung der gemeinsamen Anstiegsflanke und diffusionsbehafterer Desorption, wie in i.) erläutert. Das Kondensat schließt



**Abbildung 122:** Modell zur Erklärung der Anstiegsflanke und diffusionsbehafterer Desorption

Wasserstoff ein, der vorher in z.B. Flaschenhalsporen vorhanden war (vgl. a. in Abbildung 122). Die Kelvingleichung (vgl. Kapitel 4.2) stellt einen Zusammenhang von Umgebungsdruck, kondensierter Phase und dem Porendurchmesser her. Während der Abkühlphase ist nach dieser Gleichung die Kondensation von z.B. Wasser in den Poren möglich. Wenn nach dem Abkühlen die Reaktorkammer evakuiert wird, kann nun z.B. Wasser aus den größeren Poren in das Vakuum entweichen. Nach der Kelvingleichung, die sich auf den Gleichgewichtszustand und größere Poren beschränkt, sollten die größeren Poren unter HV-Bedingungen leer sein. Da in der Probe aber auch sehr kleine Poren nachgewiesen wurden (vgl. Kapitel 5.3.2), verläuft dieser Vorgang in den sehr kleinen Poren langsam ab. Die Probe verhält sich wie ein Schwamm, der einen kontinuierlichen Strom von Molekülen in die Kammer abgibt. Die Erwärmung der Probe bei TDS Experimenten kann den Prozess der Verdampfung und des Ausgasens explosionsartig beschleunigen. Zeitgleich mit der Verdampfung von z.B. Wasser, kann nun auch dahinter eingeschlossene Wasserstoff entweichen. Dieser Mechanismus kann so zu einer gemeinsamen fast senkrechten Anstiegsflanke in einem TD-Spektrum führen (vgl. b. in Abbildung 122). Auch andere Reaktionspartner wie  $\text{CO}_2$ , Acrolein etc. können hierzu beitragen. So kann  $\text{CO}_2$  wie Wasserstoff gasförmig gespeichert sein und z.B. Acrolein in der flüssigen Phase vorliegen. Die gemeinsame Anstiegsflanke soll im Folgenden mit  $\epsilon$ -Anstieg und die Temperatur, bei der dieser Anstieg erfolgt, mit  $T_\epsilon$  bezeichnet werden. Die Kurvenform des  $\epsilon$ -Maximums verläuft für Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  mit ihren flachen Kurvenverläufen unterschiedlich im Vergleich zu den anderen Molekülen (vgl. Abbildung 120), die einen spitzen Verlauf zeigen. Dies wird den anderen Stoffeigenschaften dieser Moleküle zugeschrieben, die eine höhere mittlere freie Weglänge und schneller sind, als die größeren Moleküle wie z.B. Acrolein. Sind die Poren nach der Verdampfung von Kondensat entleert, können nun an den Wänden der Poren adsorbierte Moleküle desorbieren, wenn die Aktivierungsenergie der Desorption überschritten wird (vgl. c. in Abbildung 122). Grundsätzlich können alle porösen Proben kondensierte Phase beinhalten. Der Mechanismus von Kondensation und Verdampfung soll im Folgenden mit Typ iii.) bezeichnet werden.

### 5.2.6.1 Diskussion Blindexperimente und Vorversuche

#### • Coadsorption Acrolein und Wasserstoff an Silberfolie

Wird nur Wasserstoff zur Adsorption auf Silberfolie angeboten, kann bei einem folgenden TDS-Experiment keine Desorption von Wasserstoff oder anderen Molekülen festgestellt werden (vgl. Anhang A) Nach einer Coadsorption desorbieren nur Wasser und Acrolein (vgl. Abbildung 64 und Abbildung 65). Mit zunehmendem Druck der Coadsorption, bildet Wasser zwei Maxima aus. Das TD-Signal von Wasser kann mit zwei verschiedenen Mechanismen erklärt werden:

**i.) Oberflächendesorption** Wasser ist in handelsüblichem Acrolein vorhanden (~3%) und kann auf diese Weise in die Kammer eindosiert werden und dann auf der Probe adsorbieren und in  $H^{\bullet}$  und  $OH^{\bullet}$  dissoziieren. Beim Aufheizen der Probe in einem TDS Experiment können diese Radikale gemäß  $OH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2O$  rekombinieren und dann desorbieren.

**ii.) Zersetzungsreaktion** Das Wasser kann auch erst während des TDS-Experimentes infolge einer Zersetzung von Polymerisaten gebildet und reaktiv desorbiert werden:  $OH^* + H^* \rightarrow H_2O$ .

Das erste Maximum könnte nach i.) und das zweite nach ii.) gebildet werden, da sich das Temperaturmaximum mit höherer Bedeckung zu höheren Werten verschiebt (vgl. Abbildung 66). Eine gemeinsame Anstiegsflanke kann hier nicht gezeigt werden, Kondensation und Verdampfung nach Typ iii.) und diffusionsbehaftete Desorption sollten bei Silberfolie (nicht poröser Festkörper mit rauer Oberfläche) keine Rolle spielen. Für Acrolein liegt nur ein recht breites TD-Maximum vor. Für Acrolein gelten dieselben Mechanismen wie für Wasser, also Typ i.) Oberflächendesorption und ii.) Zersetzungsreaktion, sind hier möglich. Jedoch stellt sich das für Zersetzungsreaktion typische gemeinsame Temperaturmaximum von z.B. Propionaldehyd,  $H_2$  und Acrolein nicht ein. Tatsächlich kann hier nur eine Desorption von Wasser und Acrolein in jeweils unterschiedlichen Temperaturbereichen festgestellt werden (vgl. Anlage A). Daher ist Desorption nach Typ i.) für Acrolein wahrscheinlicher. Der Verlauf von Wasserstoff in Abbildung 64 spiegelt Artefakte wieder, hier liegt keine echte Desorption vor.

#### • Variation der Heizraten ( $SiO_2$ – Pellet)

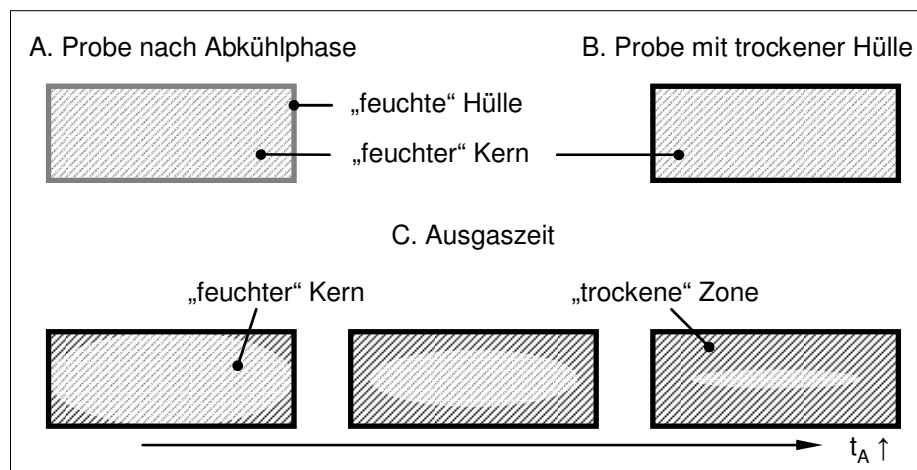
Bei TDS-Experimenten mit unterschiedlicher Heizrate nach Reaktion an dem Katalysatorträger konnten, außer für Wasserstoff, zwei unterschiedliche Geschwindigkeitsregime identifiziert werden, die einen unterschiedlichen Kurvenverlauf in den TD-Spektren hervorrufen. Bei langsamen Heizraten ( $\beta^a$ : 5 – 20K/min) können Ausgleichsvorgänge wie z.B. Diffusion in der Probe und Verdampfung aus Poren heraus ungehindert ablaufen. Das Aufheizen der Probe läuft langsamer ab als diese Ausgleichsvorgänge, daher zeigt ein TD-Spektrum mit langsamer Heizrate hier einen typischen recht breiten symmetrischen Kurvenverlauf der so schon oft in der Literatur<sup>35</sup> beschrieben wurde. Mit schnellerer Heizrate ( $\beta^b$ : 30 – 70K/min) können diese Ausgleichsvorgänge nicht mehr vollständig ablaufen. Das Aufheizen der Probe erfolgt nun schneller als diese Ausgleichsvorgänge ablaufen können. Diese langsam ablaufenden Prozesse werden dann durch die ansteigende Temperatur forciert. Mit schnellerer Heizrate wird die Anstiegsflanke steiler und verschiebt sich zu höherer Temperatur, die Ausgleichsvorgänge können der Probentemperatur immer weniger folgen. Mit Hilfe einer schnelleren Heizrate kann man also relativ langsame Prozesse von relativ schnellen Prozessen unterscheiden. Da hier eine poröse Probe vorliegt, können alle drei Mechanismen i.), ii.) und iii.) wirksam sein. Die Aktivierungsenergie der Desorption wurde nach RH und F&M bestimmt, dabei

wurde mit RH eine fast doppelt so hohe Aktivierungsenergie gefunden, was sehr ungewöhnlich ist. Man sollte ähnliche Werte erwarten können. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in der Methode RH, die nur für Desorption erster Ordnung gilt, der Frequenzfaktor  $\nu$  zu  $1 \cdot 10^{13}$  1/s gesetzt wurde, was bei UHV-TDS mit geringer Bedeckung an Einkristallen durchaus zu rechtfertigen ist. Hier liegt jedoch das Substrat als poröser Festkörper mit einer rauen Oberfläche vor, zudem ist Bedeckung in Multilagenn wahrscheinlich, also eine starke intermolekulare Attraktion des polaren Adsorbates möglich. Diese Bedingungen können den Frequenzfaktor stark beeinflussen und um einige Größenordnungen verringern<sup>38</sup>. Die Berechnung der Aktivierungsenergie nach der Methode F&M erfolgt unabhängig von dem Frequenzfaktor, wodurch sich die Unterschiede in der Aktivierungsenergie ergeben.

#### • Wiederholte TDS nach Reaktion und Ausgasexperiment (SiO<sub>2</sub>-Träger)

Durch ein TDS Experiment können nicht alle Moleküle aus der Probe entfernt werden. Aufgrund der Porosität verhält sich die Probe wie ein Schwamm, der die Moleküle in seinem Porennetzwerk speichert. Das Ausgasexperiment (vgl. Abbildung 75) und das anschließende TDS-Experiment (vgl. Abbildung 76) weisen auf die oben beschriebenen Mechanismen von Kondensation und Polymerisation hin. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bzgl. der Porosität keine homogenen Proben vorliegen. Dies wird durch SEM-Experimente untermauert, bei denen eine Art Haut gefunden wurde (vgl. Abbildung 127), welche als Diffusionsbarriere wirken kann. Der Einfluss der makroskopischen Beschaffenheit der Probe auf das Ausgasen und die folgenden TDS-Experimente sollen nun diskutiert werden. Dazu wird das Modell der Probe in Form eines Pellets (vgl. Abbildung 123) herangezogen. Hierin bedeuten:

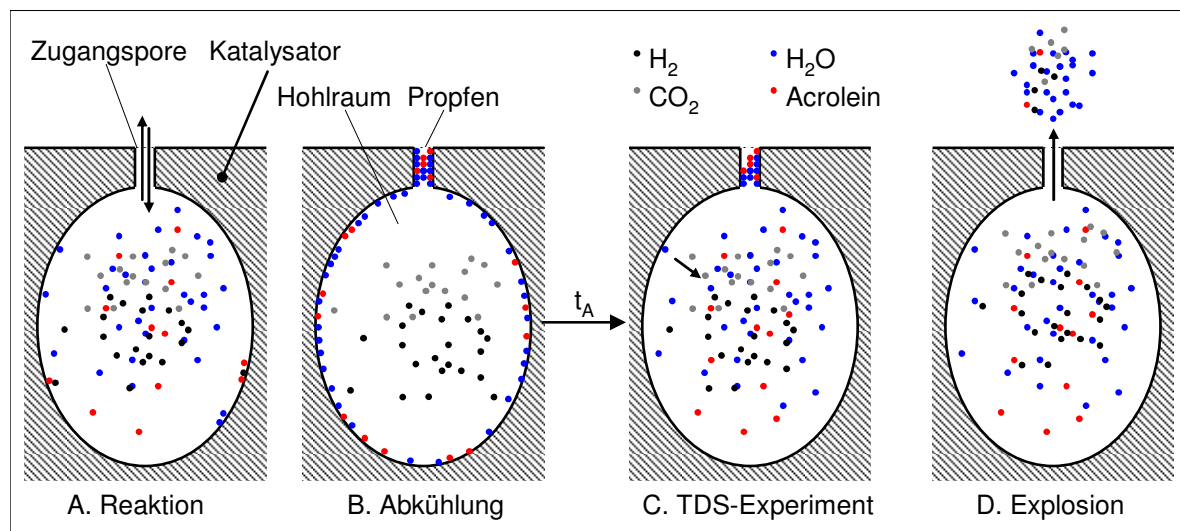
- A. Die Probe habe andere Eigenschaften bzgl. der Porosität in der Hülle als im Kern. Direkt nach der Abkühlphase nach einer Reaktion ist die gesamte Probe mit Reaktionspartnern voll gesogen. Wird nun die Kammer evakuiert, entweichen zuerst die Moleküle aus der Hülle. Dieser Zustand wird zu Beginn eines jeden TDS Experimentes angenommen. Der Vorgang des Ausgasens aus der Hülle dauert aufgrund der Kapillarkräfte recht lange.
- B. Nach ca. 8 Minuten sei das Ausgasen aus der Hülle abgeschlossen und das spontane Ausgasen aus dem Kern, der andere makroskopische Eigenschaften besitzt, kann beginnen.
- C. Mit längerer Ausgaszeit, wird die Zone in der kondensierte Materie vorhanden ist, immer kleiner und die Probe verarmt immer mehr an Wasserstoff. In der „trockenen“ Zone kann z.B. Acrolein vernetzen da Wasserstoff fehlt.



**Abbildung 123:** Modell der Probe (Schnitt durch ein Pellet)

Nach einer Ausgaszeit von  $t_A$ : 16 Stunden wurde ein TDS Experiment durchgeführt, dass im TD-Spektrum einen fast senkrechten Anstieg bei 230°C zeigt (vgl. Abbildung 76). Während der sehr langen Ausgaszeit können Ausgleichsmechanismen wie z.B. Diffusion in der Probe stattfinden, die es insbesondere physisorbierten Molekülen erlauben, die Probe zu verlassen. Nur die sehr stark adsorbierten Moleküle oder mit anderen Mechanismen wie nach Typ ii.) gespeicherten Moleküle bleiben nach der Ausgaszeit in der Probe. Abbildung 124 zeigt ein Modell, dass diese Mechanismen erläutern soll. In dieser Abbildung bedeuten:

- Unter Reaktionsbedingungen ist zu erwarten, dass die Poren frei sind und Edukte wie Produkte freien Zugang zu dem Porennetzwerk der Probe haben.
- Während der Abkühlung der Probe in der Reaktionsatmosphäre können die Moleküle an den Wänden eines Hohlraumes adsorbieren und in einer möglichen Zugangspore kondensieren. Der Hohlraum sollte weitere Moleküle aufnehmen können, bis die Zugangspore verstopft ist.
- Während des Ausgasens können Wasserstoff und Wasser die Zugangspore verlassen, so dass überwiegend Acrolein übrig bleibt und die Bildung von Acroleinradikalen immer wahrscheinlicher wird.
- Wird die Probe bei einem TDS-Experiment aufgeheizt, desorbieren innerhalb des Hohlraumes adsorbierte Moleküle nach Typ i.) und ii.) und erhöhen so den Druck in dem Hohlraum.
- Wird ein kritischer Druck im Hohlraum überschritten, reißt die kondensierte oder vernetzte Phase in der Zugangspore auf und die Moleküle können explosionsartig entweichen. Dies spiegelt sich in dem nahezu senkrechten Anstieg im TD-Spektrum wieder und stellt eine Kombination der Mechanismen i.), ii.) und iii.) dar.



**Abbildung 124:** Modell forcierte Verdampfung / Zersetzungsreaktion in Poren und Hohlräumen

Das Auftreten eines gemeinsamen Anstiegs im Desorptionsspektrum hängt demnach von der Anzahl der Moleküle im Hohlraum (Reaktionsdruck + Aufnahmefähigkeit des Hohlraumes während der Abkühlphase) und dem Durchmesser der Zugangspore ab. Zusätzlich spielt noch die Art und Weise wie der Pfropfen gebildet wird eine Rolle. Bei einem hier typischerweise angewendeten TDS-Experiment mit voll bedeckter Probe fehlt der sehr lange Ausgleichsmechanismus. Hohlräume wie hier beschrieben, könnten z.B. durch forcierte Verdampfung der voll belegten Probe zerstört werden. Zugangsporen können mit einem Wasser/Acrolein-Gemisch verstopft sein, dass bei niedrigeren



Temperaturen entweicht als wenn vernetztes Acrolein vorhanden wäre. Eine weitere Erklärung für das Auftreten des ähnlichen Kurvenverlaufes kann auch wieder eine Zersetzungsreaktion sein. Hierbei ist vorstellbar, dass während des langen Ausgasens die Polymerisation sehr weit fortschreiten konnte und einen Großteil der in der Probe befindlichen Moleküle erfasst hat. Nach dieser Vorstellung ist die Oberfläche der Probe nach 16 Stunden im UHV überwiegend mit Polymerisat bedeckt, dass sich bei dem TDS-Experiment ab 230°C zersetzt.

• **TDS einer frischen Probe (Katalysator)**

TDS einer frischen Probe zeigt für Wasser zwei (115°C und 200°C) und für alle anderen Moleküle nur ein TD-Maximum bei 200°C. Diese Kurvenform ist charakteristisch und kann für alle hier verwendeten Pellets gezeigt werden. Hier können alle drei vorgeschlagenen Prozesse möglich sein:

**i.) Desorption** Wasser und weitere Stoffe aus der Atmosphäre können auf der Oberfläche der Probe adsorbieren und in die Probe hinein diffundieren. Bei einem TDS-Experiment desorbieren diese Stoffe wenn ihre Aktivierungsenergie überschritten wird.

**ii.) Zersetzungsreaktion** Das Hochtemperaturmaximum scheint eher von einer Vorstufe zu einem Polymerisat abzustammen, da hier alle Moleküle inkl. Wasserstoff ein gemeinsames Temperaturmaximum aufweisen. Durch die Katalysatorsynthese ist Milchsäure in den Poren der Probe vorhanden. Nach der Synthese wird der Katalysator in 325°C Wasserstoff im Strom reduziert. Es ist aber gut möglich, dass ein Rest der Milchsäure in sehr kleinen Poren verbleibt. Dieser Rest kann sich während des TDS-Experimentes in zwei Stufen zersetzen. In der ersten Zersetzungsstufe könnte nur Wasser gebildet werden und in der zweiten Stufe Kohlenwasserstoffe, die das TD-Maximum bei 200°C verursachen.

**iii.) Kondensation** Da sich die Probe stark hygroskopisch verhält, können Wasser und andere organische Verunreinigungen aus der Atmosphäre von der Probe aufgenommen werden. Das erste Maximum von Wasser kann demnach durch kondensierte Phase in Poren erklärt werden.

TDS nach Reduktion zeigt zunächst kein Hochtemperaturmaximum mehr, die hierfür verantwortlich gemachten organischen Verbindungen sind demnach durch die erste TDS und den Reduktionsschritt aus der Probe entfernt worden oder als Reste der Zersetzungsreaktion in verkorkter Form sehr stark auf der Oberfläche adsorbiert, so dass sie unterhalb von 250°C noch nicht desorbieren. Es ist ein gemeinsamer Anstieg aller Massen bei 80°C zu sehen, der auf eine Verdampfung kondensierter Phase (insbesondere Wasser) nach Typ iii.) zurückgeführt wird. Während der Sauerstoffbehandlung werden die Poren frei sein und der Sauerstoff kann in der Probe befindliche Kohlenwasserstoffe überwiegend zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O abbrennen. In der Abkühlphase kann z.B. Wasser in der Probe auskondensieren und Wasserstoff sowie die Oxidationsprodukte in Hohlräumen oder Kapillaren einschließen. Die Kurvenform von Wasser und Wasserstoff sind unterschiedlich und haben kein exakt gemeinsames Maximum ( $T_{\epsilon}^{\max}$ ) was aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften dieser Stoffe erklärbar ist. Der Vergleich der TD-Spektren zeigt eine höhere Intensität des Wasserstoffmaximums bei 115°C nach Sauerstoffbehandlung, über dem der neuen und reduzierten Probe. Dies stützt die in Kapitel 2.4.2 vorgestellten Thesen, wonach die Bildung von subsurface Sauerstoff in Silber, die Adsorption und Dissoziation weiterer Sauerstoff- und Wasserstoffmoleküle begünstigt.

### 5.2.6.2 TDS nach Reaktion mit unterschiedlichem Reaktionsdruck

TDS Experimente nach Reaktionen mit niedrigem Reaktionsdruck zeigten generelle Unterschiede im Kurvenverlauf der TD-Spektren im Vergleich mit TD-Spektren, die nach Reaktionen mit hohem Reaktionsdruck aufgenommen wurden. Erst ab  $p_R \geq 300\text{mbar}$  zeigen  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  ein b-Maximum. Deshalb wird hier die Diskussion der TD-Spektren nach dem Reaktionsdruck unterschieden.

#### • TDS nach Reaktion mit niedrigem Reaktionsdruck ( $p_R \leq 266\text{mbar}$ )

Hier kann reproduzierbar eine gemeinsame Anstiegsflanke zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $125^\circ\text{C}$  sowie zwei TD-Maxima ( $\epsilon$  und b) ab  $p_R \geq 100\text{mbar}$  gezeigt werden.  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  haben generell (vgl. Abbildung 80, Abbildung 81 und Kapitel 5.2.5.1) nur das  $\epsilon$ -Maximum und verlaufen in dem Bereich, in dem die anderen Moleküle das b-Maximum zeigen, auf einem Plateau. Daher können die TD-Spektren nach Reaktionen mit niedrigem Reaktionsdruck wie folgt interpretiert werden:

**i.) diffusionsbehaftete Desorption** Wie bisher schon argumentiert, ist Desorption von der Oberfläche der Probe wahrscheinlich, wird aber durch das Ausgasen aus der Probe überlagert. Diffusionsbehaftete Desorption zeigt sich in dem Maximum, das sich der gemeinsamen Anstiegsflanke anschließt und ab  $p_R \geq 100\text{mbar}$  zu dem b-Maximum anwächst. Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  zeigen kein Maximum sondern verlaufen auf einem Plateau.

**iii.) Kondensation** Der Prozess der Verdampfung zeigt sich bei geringem Reaktionsdruck noch nicht so stark ausgeprägt. Eine gemeinsame Anstiegsflanke ist vorhanden, jedoch mit etwas flacherem Anstieg als bei hohen Reaktionsdrucken.

Die Polymerisation scheint bei relativ niedrigen Reaktionsdrucken noch nicht umfassend abzulaufen.

#### • TDS nach Reaktion mit hohem Reaktionsdruck ( $p_R \geq 300\text{mbar}$ )

Ab einem Reaktionsdruck  $\geq 300\text{mbar}$  zeigen auch Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  das b-Maximum, dessen Intensität mit steigendem Reaktionsdruck weiter zunimmt. Demnach können hier alle drei vorgeschlagenen Prozesse möglich sein:

**i.) diffusionsbehaftete Desorption** Generell nimmt mit steigendem Reaktionsdruck die Intensität des b-Maximums aller Moleküle immer mehr zu und die Temperaturmaxima haben gleiche Werte. Dies lässt den Schluss zu, dass hier die diffusionsbehaftete Desorption mit einer Zersetzungsreaktion überlagert wird.

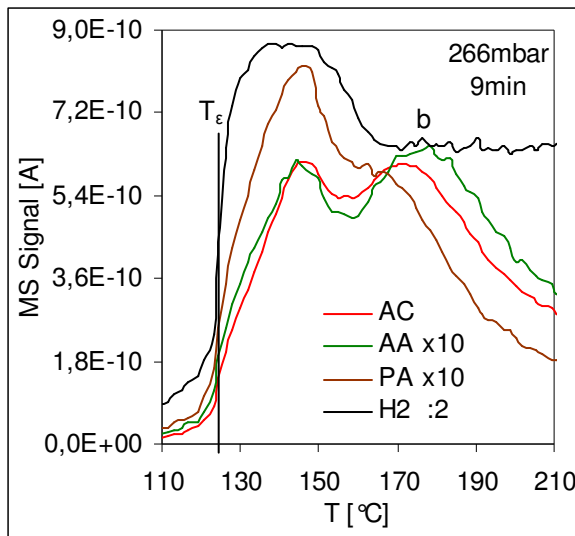
**ii.) Zersetzungsreaktion** Mit steigendem Druck können nun immer mehr Moleküle an der Polymerisationsreaktion teilnehmen. Dies macht sich in einem Anstieg der Intensität des b-Maximums bemerkbar da bei dem TDS-Experiment mehr Moleküle aus der Zersetzungsreaktion gebildet werden können.

**iii.) Kondensation** Die gemeinsame Anstiegsflanke ist ab  $500\text{mbar}$  Reaktionsdruck voll ausgebildet und zeigt einen fast senkrechten Anstieg. Die Intensität des  $\epsilon$ -Maximums nimmt nicht weiter zu, anscheinend ist die Kapazität der Probe, kondensierte Phase aufzunehmen, erschöpft.

### 5.2.6.3 TDS nach Reaktion mit unterschiedlicher Reaktionszeit

#### • TDS nach Reaktion mit niedrigem Reaktionsdruck (266mbar) als $f(t_R)$

Bei allen diesen Experimenten zeigen  $H_2$  und  $CO_2$  kein ausgeprägtes b-Maximum weshalb davon aus-

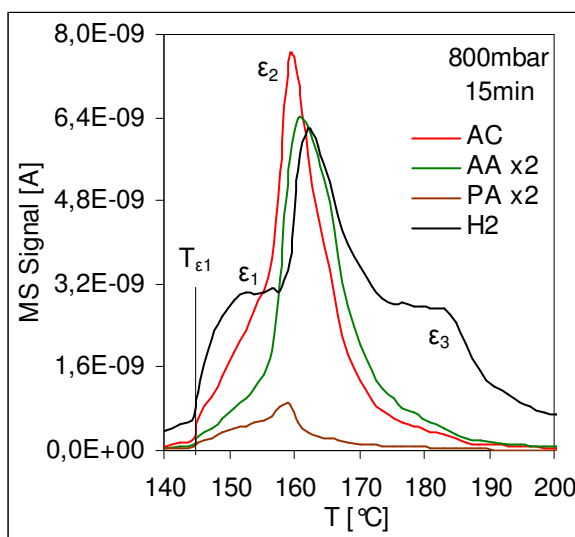


**Abbildung 125:** TDS nach Reaktion

gegangen werden kann, dass kaum Zersetzungsreaktionen stattfinden (vgl. Abbildung 125). Nur Desorption und Kondensation sollten bei diesen Experimenten eine Rolle spielen. Bei  $T_\epsilon$ : 125 °C liegt eine Verdampfung nach Typ iii.) vor. Innerhalb von Sekunden erhöht sich der Druck in der TDS-Kammer von  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar auf  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar. Ebenso rasch sinkt der Druck in der TDS-Kammer ab, wenn die Poren entleert sind. Hieraus resultiert das spitz zulaufende Maximum von Acrolein bei  $T_\epsilon^{\max}$ : 145 °C. Wasserstoff zeigt einen etwas flacheren Kurvenverlauf; es wird angenommen, dass Wasserstoff aufgrund seiner Stoffeigenschaften (bei diesen Bedingungen gasförmig) durch das Porennetzwerk aus kleineren Poren nachgeliefert wird. An die Verdampfung schließt sich ein diffusionsbehaftetes TD-Maximum (b) mit  $T_b^{\max}$ : 180 °C an. Der Beginn der Desorption kann nicht eindeutig bestimmt werden da eine Überlagerung mit der Verdampfung vorliegt. Diese Überlagerungen können mit dem aktuellen Wissensstand nicht separiert werden. Wasserstoff zeigt kein b-Maximum sondern verläuft waagrecht bei weiter steigender Proben temperatur. Dies weist auf eine konstante, Temperatur unabhängige Ausgasrate von Wasserstoff aus der Probe hin. Das Porennetzwerk behindert den Transport des Wasserstoffs; nicht alle Wasserstoffmoleküle können auf einmal die Probe verlassen. Daher ergibt sich ein Stoffstrom von Wasserstoff in die TDS-Kammer.

#### • TDS nach Reaktion mit hohem Reaktionsdruck (800mbar) als $f(t_R)$

Hier ist zu berücksichtigen, das bei einer Reaktion mit  $p_R$ : 800mbar eine 3-mal längere Abpumpzeit



**Abbildung 126:** TDS nach Reaktion

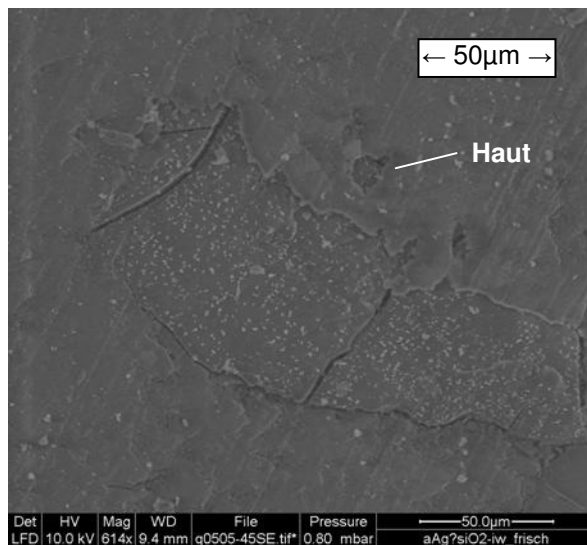
vonnöten war, um denselben Standarddruck in der Reaktorkammer zu erreichen wie bei niedrigem Reaktionsdruck. Analog, der insbesondere in dem Ausgasexperiment, gefundenen Mechanismen, ist auch hier mit einer Zunahme von Prozessen nach Typ ii.) zu rechnen, da hier die Probe längere Zeit Vakuumbedingungen ausgesetzt war als bei niedrigem Reaktionsdruck. TD-Spektren nach Reaktion mit hohem Reaktionsdruck (800mbar) zeigen zunächst wieder die gemeinsame, fast senkrechte Anstiegsflanke bei  $T_{\epsilon 1}$ : 145 °C (vgl. Abbildung 126). Doch im Unterschied zu TDS nach

Reaktionen mit niedrigem Reaktionsdruck ergibt sich die Tendenz, dass mit längerer Reaktionsdauer das  $\epsilon$ -Maximum mehr und mehr die Form einer Schulter annimmt, während sich ein drittes Hochtemperaturmaximum immer stärker herausarbeitet (vgl. Abbildung 126). Diese Darstellung ist ein Ausschnitt aus Abbildung 94. Hierbei können drei Temperaturmaxima ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  und  $\epsilon_3$ ) identifiziert werden. Die Anstiegsflanke bei  $T_{\epsilon_1}$  wird wieder auf eine Verdampfung aus Poren entsprechend Typ iii.) zurückgeführt. Der restliche Kurvenverlauf wird eher einer diffusionsbehafteten Desorption nach Typ i.) zugeschrieben, die fast vollständig durch die einsetzende Zersetzungsreaktion nach Typ ii.) überlagert ist. Das bei 800mbar erstmalig auftretende Hochtemperaturmaximum stammt, analog den bisher eingeführten Gesetzmäßigkeiten, von einer weiteren Zersetzungsstufe nach Typ ii.) ab.

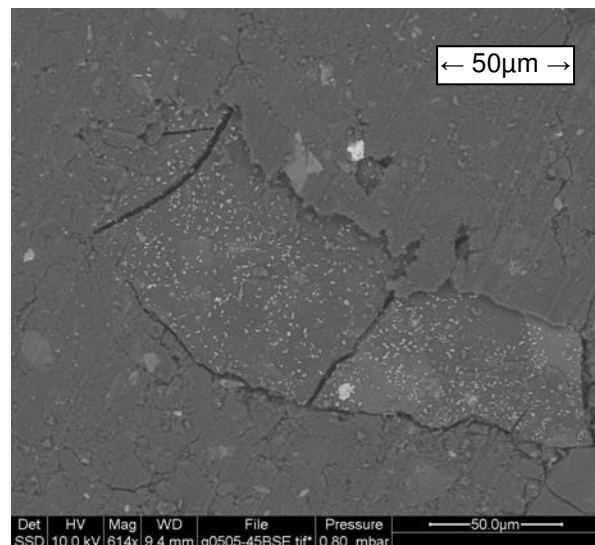
### 5.3 Ergebnisse Charakterisierung

#### 5.3.1 Ergebnisse SEM

Der Katalysator, der in den TDS-Experimenten in Form einer gepressten Probe Anwendung findet, soll nun mit der Methode SEM<sup>15</sup> untersucht werden. Hier sind folgende Punkte von besonderem Interesse: Anzahl- und Partikelgrößenverteilung der Silberpartikel, Oberflächentextur des Pellets mit Porengröße und -verteilung in der Probe. Dazu wird zunächst eine unbehandelte, zu einem Pellet gepresste Probe, in das Elektronenmikroskop eingebracht. Verwendet wurde hier das Gerät „Quanta FEG“ der Firma FEI. Nach der Evakuierung der SEM-Messkammer wurde 8mbar Wasserdampf in die

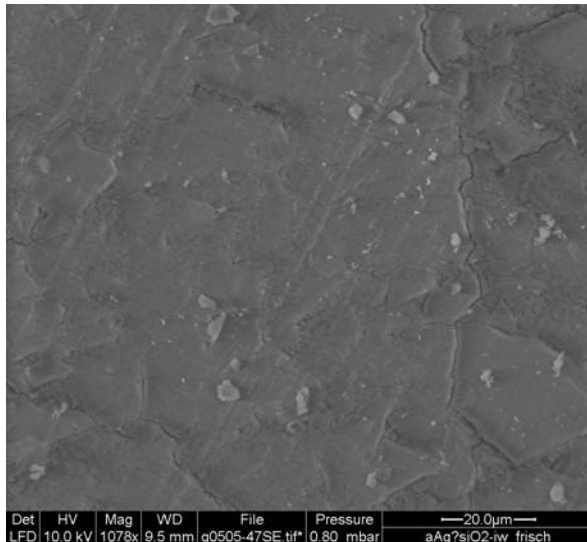


**Abbildung 127:** SEM Pellet, 614fach (SE)

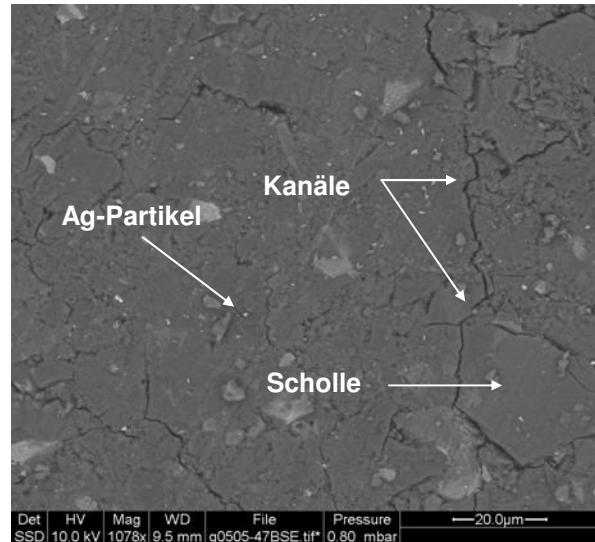


**Abbildung 128:** SEM Pellet, 614fach (BSE)

Kammer eingelassen, um Aufladungseffekte zu vermeiden und dann eine Aufnahme gemacht. Abbildung 127 zeigt die SEM Aufnahme (SE) von diesem unbehandelten Pellet in 614facher Vergrößerung. Der Katalysator wurde vor dem Pressen gemörsert, dabei wurden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel zerstört und pulverisiert. An der mit SEM erkennbaren Oberfläche zeigt sich dies in einer recht ebenen Oberfläche. Kugelähnliche Formen treten überhaupt nicht mehr auf. Es ist sogar die Textur des Presswerkzeuges erkennbar. Zudem scheint bei unbehandelten Proben ein Unterschied in der Beschaffenheit auf der direkten Oberfläche und in der Tiefe der Probe zu bestehen. Dieses Phänomen ist besser im BSE-Modus zu verfolgen (vgl. Abbildung 128), wo Höhen und Tiefen der Proben besser zur Geltung kommen. Es bildet sich auf der Oberfläche eine Art Haut aus, die als zusätzliche Diffusionsbarriere wirken kann. Diese Haut ist an manchen Stellen aufgerissen und erlaubt eine Ansicht auf den darunter liegenden Kern der Probe. Der Kern der Probe weist große Spalten auf, darüber hinaus sind sehr große Silberpartikel als helle Bereiche erkennbar. Der Pellet besitzt keine geschlossene Oberfläche; sie ist von Kanälen und Rissen durchzogen. Innerhalb dieser Kanäle und Risse können sich weitere Poren oder ganze Netzwerke von Poren befinden. Bei einer 1078fachen Vergrößerung dieser Probe (vgl. Abbildung 129) ist die Ausbildung von Schollen erkennbar. Dies ist ein weiterer Hinweis auf ein Porennetzwerk in der Tiefe der Probe. Die Poren haben eine Verbindung untereinander. Ein Teil dieses Porennetzwerkes kann zur Ausbildung von Schollen führen. Unter mechanischen Belastungen können solche Schollen aus der Probe heraus

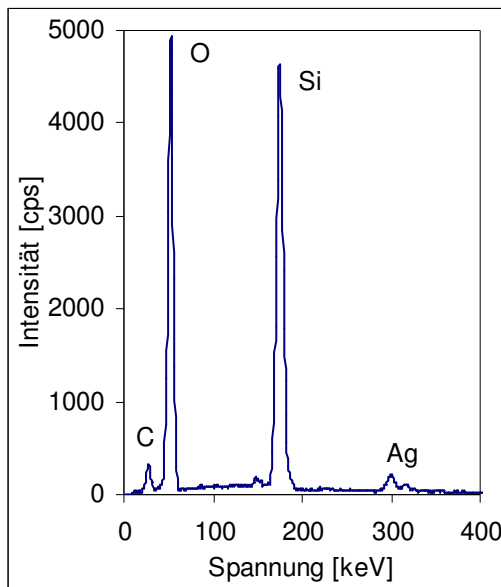


**Abbildung 129:** SEM Pellet, 1078fach (SE)



**Abbildung 130:** SEM Pellet, 1078fach (BSE)

gebrochen werden. Sie reißen entlang des Porennetzwerkes ab. Vereinzelt sind recht große Silberpartikel in den hellen Spots erkennbar. Der BSE-Modus (vgl. Abbildung 130) verdeutlicht dieses



**Abbildung 131:** EDX-Spektrum

Element	Gewichtsanteil [%]	Atomarer Anteil [%]
C	4,16	6,98
O	52,2	65,76
Al	0,59	0,44
Si	35,37	25,38
Ag	7,67	1,43
Summe	100	100

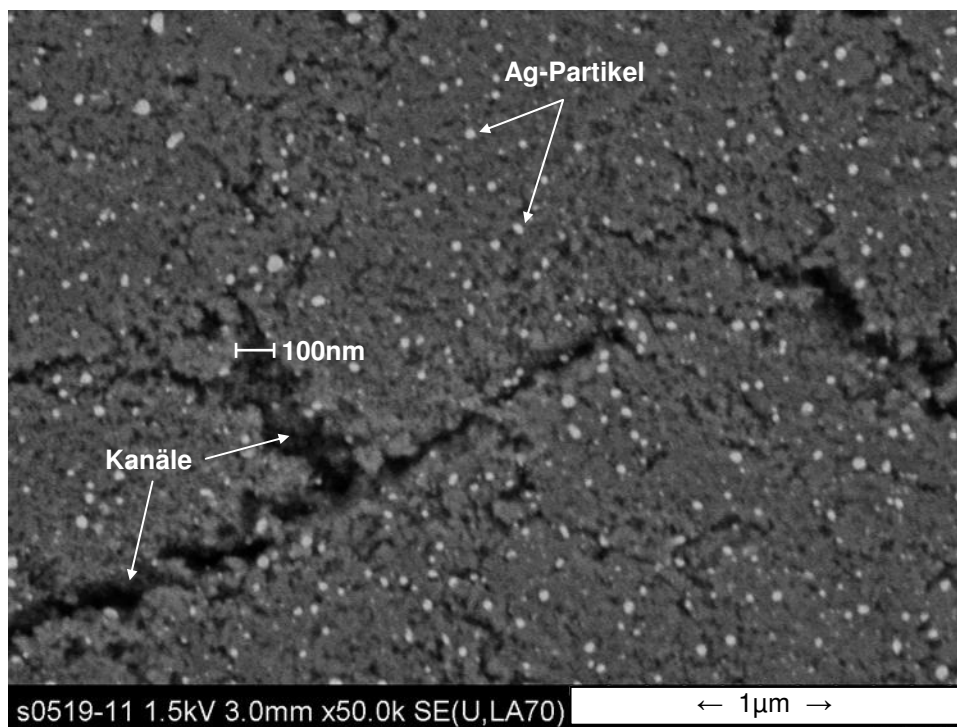
**Tabelle 8:** Atomare- und Gewichtsanteile (EDX)

Phänomen noch einmal. Auch in dieser hohen Auflösung sind keine Kugelformen mehr erkennbar. Abbildung 131 zeigt das, ebenfalls bei dieser Messung aufgenommene, EDX-Spektrum und Tabelle 8 die daraus bestimmten Atomare- und Gewichtsanteile. Hierzu wird standardmäßig das System „Genesis“ der Firma EDAX verwendet. Der Aufnahmedurchmesser beträgt bei dieser Methode ~3.5mm Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Informationstiefe der Methode EDX bei 10kV Anregungsspannung in Silber ~300nm und bei SiO<sub>2</sub> ~800nm beträgt und damit sehr viel tiefer geht als die Methode XPS (vgl. Tabelle 9). Dies erklärt die unterschiedlichen Anteile der Elemente auf der Probe die beide Methoden zeigen. Es wurde eine Pellet

untersucht, der sehr wahrscheinlich aufgrund des Pulverisierens vor dem Pressvorgang an der Oberfläche eine andere Struktur besitzt, als in seiner Tiefe. Aus den EDX-Daten ist zu entnehmen, dass Silizium und Sauerstoff den höchsten Anteil stellen. Dies ist nicht anders zu erwarten da, die Probe im Wesentlichen aus SiO<sub>2</sub> besteht. Jedoch stimmen die Verhältnisse

von 2 Anteilen Sauerstoff zu einem Anteil Silizium für SiO<sub>2</sub> nicht überein. Es ist zusätzlich noch Aluminium auf der Oberfläche nachgewiesen worden. Hier ist noch unklar, woher dieses stammen könnte. EDX Untersuchungen an anderen Pellets zeigen keine Anwesenheit von Aluminium. Der

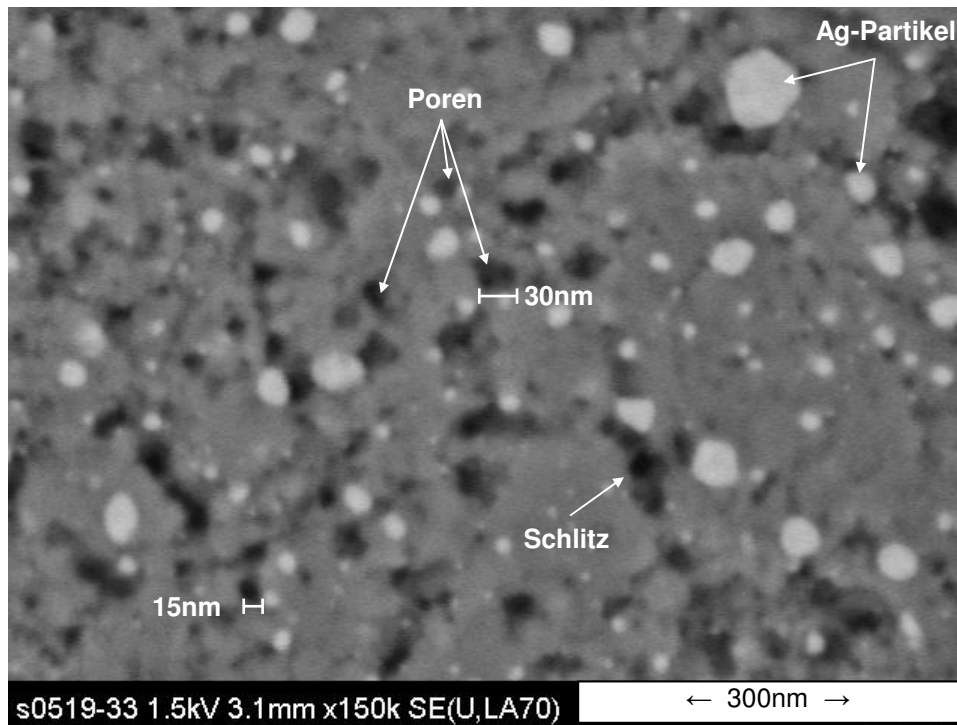
Anteil von Aluminium ist jedoch so gering das er im Weiteren vernachlässigt werden kann. Der Gewichtsanteil von Silber mit ~8% stimmt mit dem in Kapitel 2.2.1 formulierten Eigenschaften es Katalysators weitgehend überein. Weiterhin wurde auch ein nicht zu vernachlässigender Anteil von Kohlenstoff auf der Probe gefunden. Dieser Kohlenstoff repräsentiert unter anderem Moleküle, die von der Präparation stammen und zusätzlich von der Atmosphäre adsorbierte Kohlenwasserstoffe. Sauerstoff hat einen um ~15% höheren atomaren Anteil als durch  $\text{SiO}_2$  erwartet. Dies kann durch die Anwesenheit von Wasser erklärt werden, dass hier sehr wahrscheinlich in den Poren vorhanden ist, da in der SEM-Kammer ein Wasserdruck von 8mbar herrscht. Leider kann die Methode EDX keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Wasserstoff geben. Der hohe Überschuss von Sauerstoff kann auch auf adsorbierte organische Moleküle zurückzuführen sein die Sauerstoff enthalten. Z.B. wurde bei der Präparation des Katalysators Milchsäure verwendet, die Sauerstoff enthält. Um noch höhere Vergrößerung der Aufnahmen zu erreichen, werden die Proben nun mit dem Gerät der Firma Hitachi im UHV untersucht. Dabei kommen dieselben Pellets zum Einsatz, die vorher in TDS-Experimenten verwendet wurden. Hierbei wurde eine Anregungsspannung von 1,5kV verwendet,



**Abbildung 132:** SEM unbehandelte Probe (Pellet)

die eine Informationstiefe von ~10nm erlaubt. Bei einer Vergrößerung von 50.000fach (vgl. Abbildung 132) ist die Oberflächentextur der Probe und die Verteilung der Silberpartikel besser erkennbar. Deutlich zu sehen sind die Kanäle (schwarze Bereiche) die eine Breite von ~100nm aufweisen können. Bei dieser Vergrößerung sind nur die recht großen Silberpartikel und Kanäle zu erkennen. Diese großen Silberpartikel konzentrieren sich nicht in einem bestimmten Bereich sondern sind breit über die Probe verteilt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Probe nicht gesintert ist. Hierbei handelt es sich um den Rohzustand einer frischen Probe. Im Vergleich dazu wurden auch Proben untersucht die reduziert und mit Sauerstoff behandelt wurden (hier nicht gezeigt). Dabei können ähnliche Verteilungen der Silberpartikel beobachtet werden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die erste TDS, die Reduktion und Behandlung mit Sauerstoff noch nicht zu einem Sintereffekt führt.

Bei 150.000facher Vergrößerung (vgl. Abbildung 133), sind die Silberpartikel als helle Abschnitte zu



**Abbildung 133:** SEM mit Sauerstoff behandelte Probe (Pellet)

erkennen. Die Silbernanopartikel können mit SEM nicht beobachtet werden da sie für diese Methode zu klein sind. Die Poren treten als schwarze Bereiche in Erscheinung. Hierbei sind Poren mit unterschiedlichen Durchmessern zu erkennen. Manche Poren sind zusammengewachsen und bilden recht große Schlitze aus.

### Zusammenfassung und Diskussion

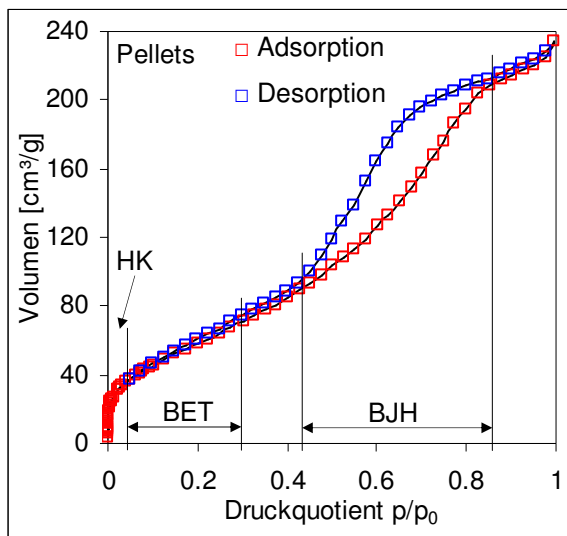
Die Ergebnisse der SEM Untersuchungen unterstützen die These, dass die Proben stark porös sind. Aufgrund des Zusammenwachsens von Poren herrscht eine weite Porengrößenverteilung vor, zudem werden Schlitze ausgebildet. Mit SEM sind Poren mit Durchmessern von 15nm und kleiner deutlich zu erkennen. Jedoch kann mit dieser Methode nicht das vorhanden sein von Mikroporen bestätigt werden, da die Auflösung zu gering ist.

#### 5.3.2 Ergebnisse Gasadsorption

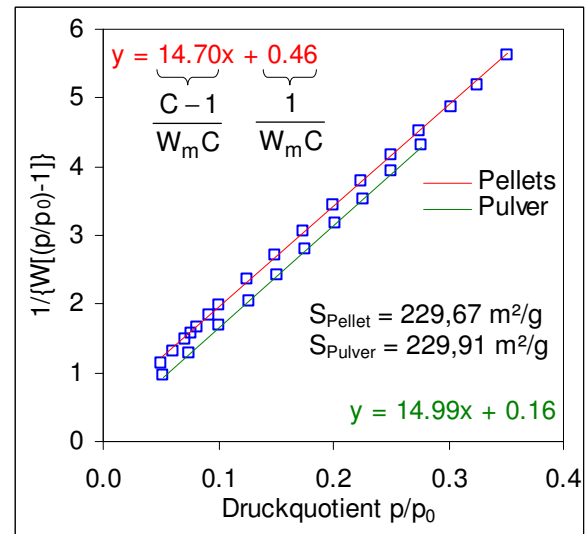
Mit Hilfe der Gasadsorption sollen die Oberfläche, das Porenvolumen und der Porenradius so wie die Porengrößenverteilung von der pulverförmigen Probe und der in TDS verwendeten gepressten Probe bestimmt werden. Dazu wurden 5 Pellets mit je 12,5mg (~60mg, da Bruchabfall entstand) in das „Glasrohr“ der BET Anlage eingeführt. Der Durchmesser des Glasröhrchens beträgt 6mm, daher mussten die Pellets in kleinere Stücke zerbrochen werden damit sie in das Glasröhrchen passen. Zur Untersuchung des Pulvers wurde exakt die gleiche Masse eingewogen. Abbildung 134 zeigt die N<sub>2</sub>-Sorptionisotherme, die standardmäßig mit dem Gerät Autosorb-1 der Firma Quantachrom aufgenommen wird. Sie weist den Typ IV, mit der Hystereseform H2, auf. Diese Form ist für mesoporöse Strukturen typisch. Es liegen also Poren mit unterschiedlichen Durchmessern und Längen, in nicht einheitlicher Verteilung, in einem Porennetzwerk vor. Derartige Eigenschaften wurden vorher schon mit der Methode SEM gezeigt und können nun mit den Gassorptionsexperimenten



präzisiert werden. Abbildung 135 zeigt die Auswertung dieser Experimente nach der BET Methode

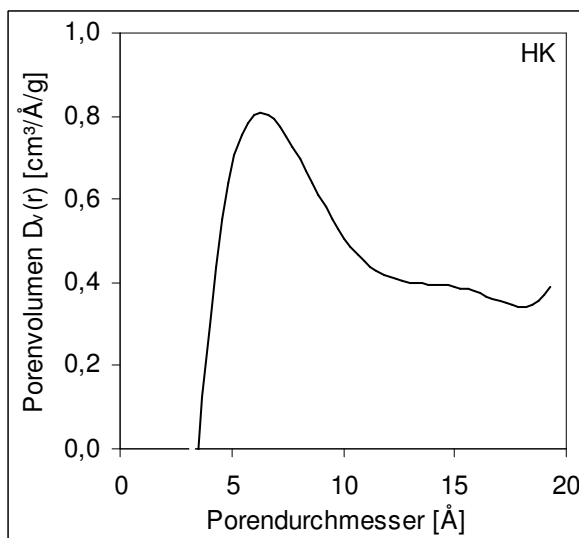


**Abbildung 134:** N<sub>2</sub> Isotherme vom Katalysator

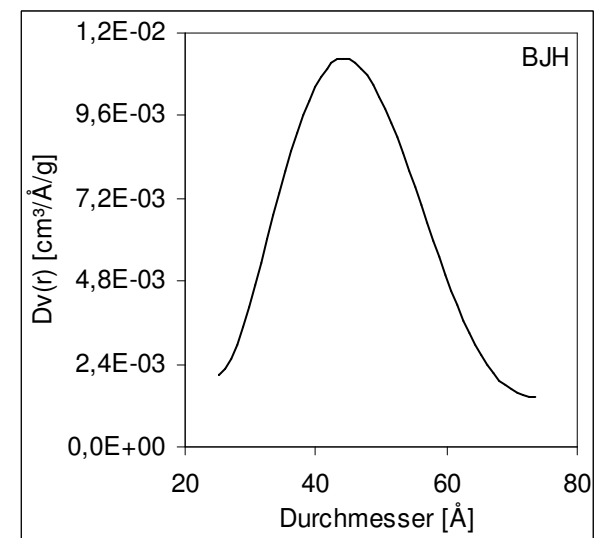


**Abbildung 135:** Multipunkt BET, Pellets & Pulver

und die errechneten Ergebnisse. Hierbei wurde eine etwa gleich große spezifische Oberfläche von ~230m<sup>2</sup>/g für Pellets und Pulver gefunden. Die Mikroporenanalyse nach HK (vgl. Abbildung 136) weist



**Abbildung 136:** Ergebnis der Mikroporenanalyse



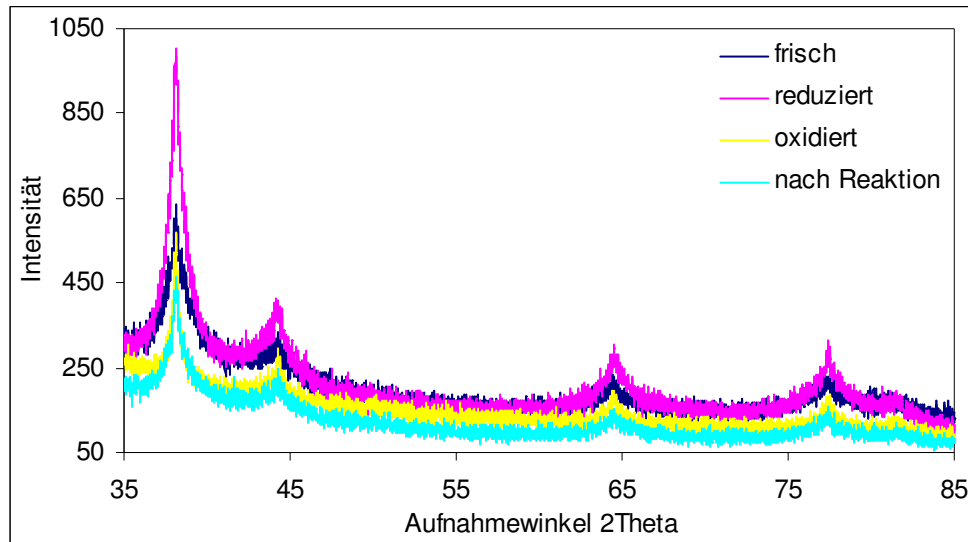
**Abbildung 137:** Ergebnis der Mesoporenanalyse

auf das Vorhandensein von Mikroporen mit einem Durchmesser von ~5 – 8Å hin. Die Mesoporenanalyse nach BJH (vgl. Abbildung 137) zeigt Poren mit einem Durchmesser von 40 – 50Å. Demnach liegt eine bimodale Porenverteilung in den Proben vor.

### 5.3.3 Ergebnisse XRD

Um den Einfluss der Vorbehandlungen und der Reaktion auf die Beschaffenheit des Katalysators zu ermitteln wurde die Methode XRD<sup>15</sup> angewendet. Dazu wurden Proben in der Reaktorkammer der TDS Anlage den verschiedenen Bedingungen der Vorbehandlungen und Reaktionen ausgesetzt. Anschließend musste der behandelte Pellet aus der Reaktorkammer entnommen und zermörsert werden, da für XRD Untersuchungen nur pulverförmige Materialien zum Einsatz kommen können. Abbildung 138 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen, die Kurvenform und Lage der Maxima weisen auf Silber und SiO<sub>2</sub> hin. Die Kurvenform jedoch lässt nur den Schluss zu, dass die

Silberpartikel nicht in homogener Größenverteilung sondern in verschiedene Größen vorliegen, wie schon in Kapitel 2.2.1 gezeigt wurde. Dazu können keine wesentlichen Abweichungen der Kurven voneinander festgestellt werden. So bleibt zum einen das Verhältnis der Intensitäten der Kurvenmaxima zueinander überwiegend gleich und zum anderen treten keine neuen Maxima nach



**Abbildung 138:** XRD vom Katalysator nach verschiedenen Vorbehandlungen und Reaktion

den verschiedenen Behandlungsschritten auf. Untersucht wurden verschieden behandelte Proben:

- frische Proben: ohne jede Behandlung
- reduzierte Proben: eine Stunde lang in 800mbar Wasserstoff bei 250 °C
- oxidiert: erst reduziert dann eine Stunde lang unter 800mbar Sauerstoff bei 250 °C behandelt.
- nach Reaktion: reduziert, dann Reaktion in 35mbar Acrolein, 35mbar H<sub>2</sub> t<sub>R</sub>: 30min T<sub>R</sub>: 250 °C

Wesentliche Unterschiede können hier nicht gefunden werden. Daraus lässt sich folgern, dass Reduktion, Oxidation und Reaktion keinen wesentlichen Einfluss auf die Bulkstruktur der Silberpartikel ausüben. Der in dieser Arbeit gezeigte starke Einfluss von Vorbehandlungen auf die Reaktion und der Einfluss der Reaktion selbst auf den Katalysator scheinen sich im Wesentlichen auf die Oberfläche der Silberpartikel zu beschränken. Die tiefere Struktur der Silberpartikel scheint davon unbeeinflusst.

### 5.3.4 Untersuchung des Zustandes des Katalysators mit XPS-ESCA

#### 5.3.4.1 Sintereffekte

Bei der Reaktionsstudie und in TDS-Experimenten wurde eine Deaktivierung des Katalysators bei lang anhaltendem und wiederholtem Gebrauch im Vakuum und in der Reaktion festgestellt. XPS zeigte beim Vergleich einer frischen pulverförmigen Probe mit einer Ausbauprobe (Pellet), dass der atomare Anteil von Silber von ursprünglich 2,7% auf 0,26% gesunken war. Die Probe scheint nach Reaktionen kaum noch Silber zu enthalten. Die deaktivierte Probe wird nun mit SEM und EDX näher betrachtet (vgl. Abbildung 139 und Abbildung 140). Hierbei sind recht große vereinzelte Silberpartikel mit einem Durchmesser ca. 200nm zu sehen (vgl. rot markierter Bereich in Abbildung 139). EDX zeigt, dass die hellen Spots überwiegend aus Silber bestehen, während der Hintergrund kaum noch Silber enthält. Die für die katalytische Aktivität bedeutenden sehr kleinen Silbernanopartikel können mit SEM nicht

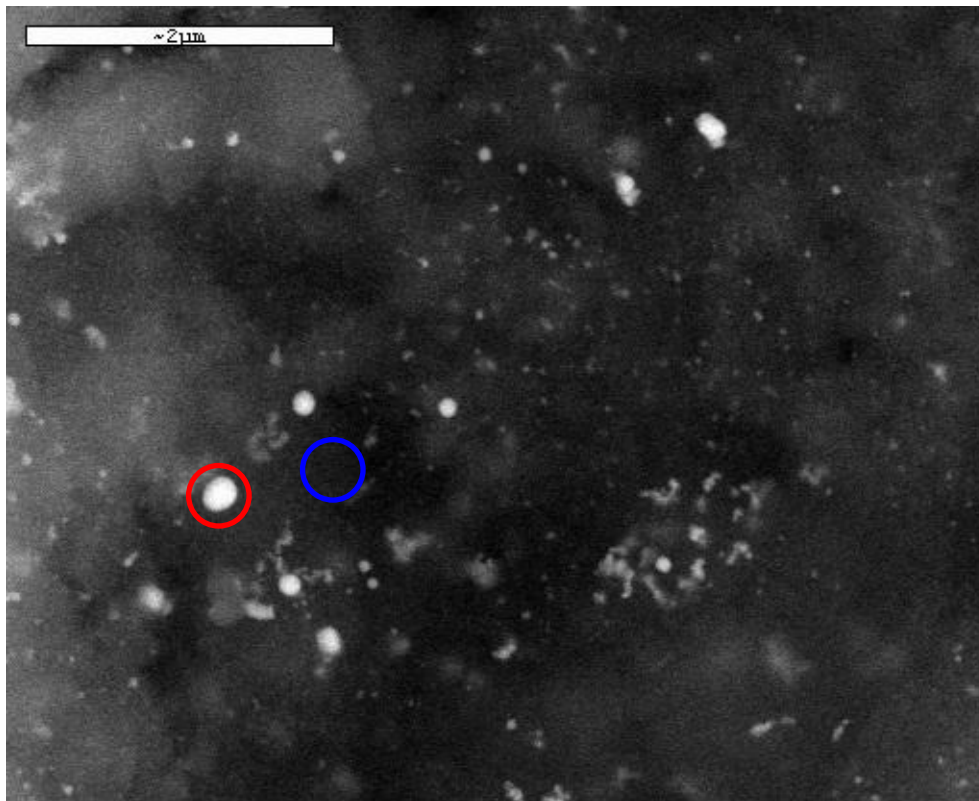


Abbildung 139: SEM, in Messreihen verwendete Probe

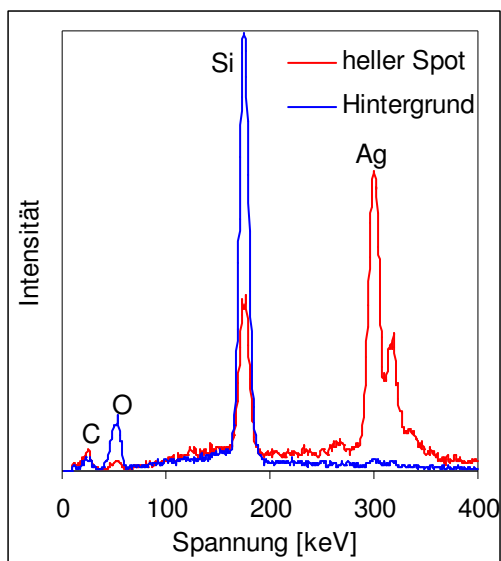


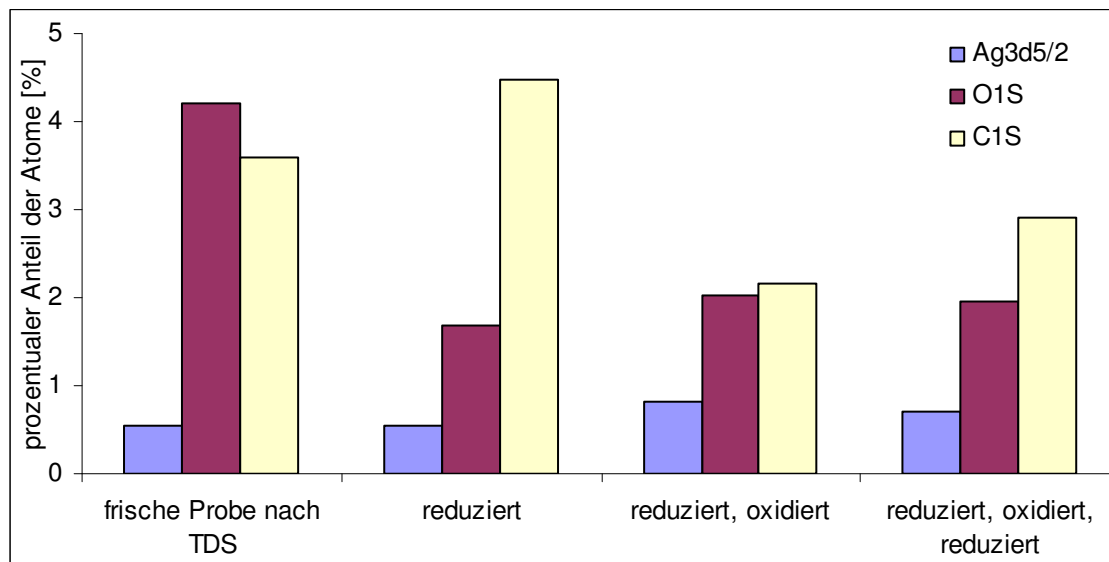
Abbildung 140: EDX-Spektrum

nachgewiesen werden. EDX zeigt bei diesem Experiment an einer Stelle weitab des Silberspots (vgl. blau markierter Bereich in Abbildung 139) kaum noch Silber (um 300keV), dies kann ein deutlicher Hinweis auf einen Sintereffekt sein. Die Silbernanopartikel können unter UHV Bedingungen, bei höherer Temperatur, zusammenlaufen. Eine Abnahme der Silbernanopartikel durch sintern kann die verminderte Aktivität nach vielen Reaktionen, Vorbehandlungen und TDS Zyklen erklären. Aufgrund des Sintereffektes wird jedes weitere Experiment mit jeweils einer frischen Probe durchgeführt werden. Dies schließt ein, dass jede Probe derselben Vorbehandlung unterzogen wird. Also, erst TDS der frischen Probe und dann reduzieren, immer unter den gleichen Bedingungen.

#### 5.3.4.2 Untersuchung des Zustandes des Katalysators nach den einzelnen Behandlungen

Mit Hilfe einer ESCA Anlage <sup>15</sup> soll der Zustand des Katalysators nach den einzelnen Vorbehandlungen bestimmt werden. Dazu werden die frischen pulverförmigen, nicht gepressten Proben, in der Präparationskammer der ESCA Anlage genau den gleichen Bedingungen wie in der Reaktorkammer der TDS Anlage ausgesetzt. Anschließend wird die Probe in die Hauptkammer überführt und XPS Spektren aufgenommen. Hierbei werden im wesentlichen Silber, Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium detektiert. Daraus lässt sich nun der prozentuale Anteil dieser Elemente auf der Probe bestimmen. Tabelle 9 zeigt das Ergebnis dieser Messung wobei der Anteil von Sauerstoff

im  $\text{SiO}_2$  des Trägers mit dem Verhältnis Si : O wie 1 : 2,15 herausgerechnet wurde. Wenn man die bei XPS Experimenten mit unterschiedlichen Proben gefundenen atomaren Anteile von Silber mit einander vergleicht, fällt eine Diskrepanz des Silberanteils auf. Dieser kann darauf zurückzuführen sein das hier unterschiedliche Chargen der Proben verwendet wurden. Die erste Charge wurde im Jahr 2001 erstellt. Mit dieser Probe wurden Vorexperimente (hier nicht gezeigt) erbracht bei denen der gefundene Sintereffekt auftrat. Alle in dieser Arbeit gezeigten Experimente, einschließlich Reaktionsstudie und TDS wurden mit demselben, im Jahr 2003 hergestellten, Katalysator angefertigt.



**Tabelle 9:** prozentualer Anteil von Silber, Sauerstoff und Kohlenstoff, ohne den Anteil von  $\text{SiO}_2$

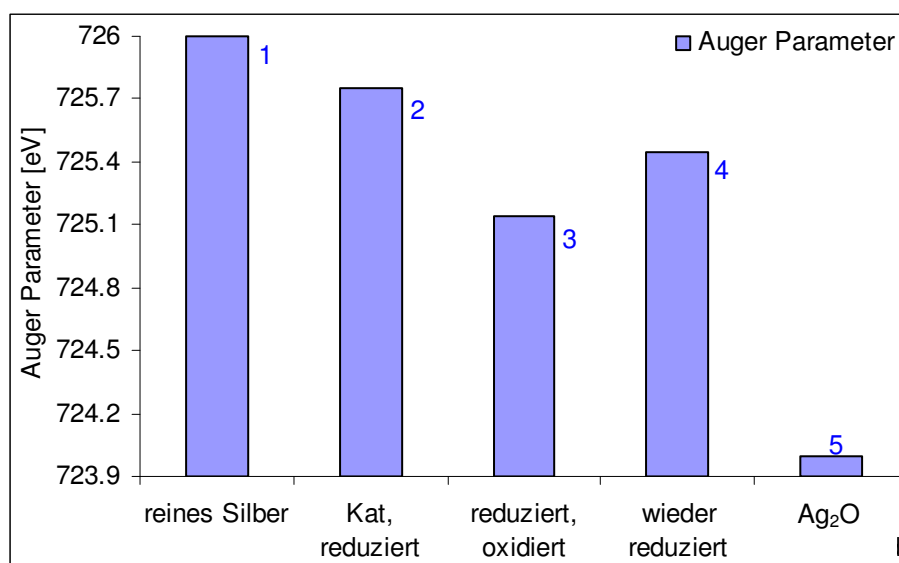
**Frische Probe nach aufheizen im Vakuum:** Hier werden Silber und Silizium (nicht gezeigt) wie erwartet gefunden, darüber hinaus befindet sich auf der neuen Probe auch Sauerstoff und Kohlenstoff. Diese Elemente können von aus der Atmosphäre adsorbierten organischen Molekülen und von Resten der Präparation stammen.

**Reduzierte Probe:** Wird nun die Probe reduziert, bleibt der Anteil von Silber etwa gleich, also kann mit XPS kein Sintereffekt festgestellt werden. Der Anteil von Sauerstoff verringert sich und wird vermutlich mit dem angebotenen Wasserstoff zu Wasser umgesetzt. Der Anteil von Kohlenstoff jedoch nimmt zu. Es scheint so, als ob die Reduktion eine Mobilisierung von innerhalb der Probe befindlichen Kohlenwasserstoffen bewirkt, die durch die vorangegangenen Behandlungen nicht vollständig aus der Probe entfernt werden konnten. Auch eine Hydrierreaktion der im Katalysator verbliebenen Kohlenwasserstoffe und damit eine erhöhte Mobilität der Hydrierprodukte aus den Poren heraus an die Oberfläche sind denkbar.

**Sauerstoff behandelte Probe:** Nach Oxidation der Probe nimmt der Kohlenstoffanteil stark ab und sinkt unter den Wert der neuen Probe, die Kohlenwasserstoffe können zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt werden. Der Sauerstoffanteil nimmt im Vergleich zur reduzierten Probe schwach zu. Dies kann auf adsorbierte Sauerstoffspezies zurückzuführen sein. Auch der Silberanteil nimmt etwas zu, hier können vorher mit Kohlenwasserstoffen bedeckte Flächen durch die Oxidation freigelegt wurden und die darunter liegenden Silberpartikel jetzt mit detektiert werden. Auch nach Oxidation liefert XPS keinen Hinweis auf einen Sintereffekt.

**Reduktion nach Oxidation:** Bei Reduzierung der mit Sauerstoff behandelten Probe nimmt der Sauerstoffanteil nur schwach ab. Der bei der Oxidation adsorbierte Sauerstoff kann demnach nicht vollständig durch die hier angewendete Reduktion entfernt werden. Der Anteil von Kohlenstoff nimmt wieder leicht zu, erreicht jedoch nicht den Wert der nur reduzierten Probe. Vermutlich tritt hier wieder ein mobilisierender Effekt oder eine Hydrierreaktion der im Katalysator verbliebenen Kohlenwasserstoffe auf.

Der Anteil von Silber blieb bei allen Experimenten im Wesentlichen gleich, hier kann kein Hinweis auf einen Sintereffekt festgestellt werden. Bei der Aufnahme des XPS Spektrums werden ebenfalls die dabei auftretenden Auger Elektronen<sup>15</sup> mit detektiert, aus denen sich der Auger Parameter bestimmen lässt. Dieser Parameter kann als Hinweis auf den Zustand des untersuchten Materials interpretiert werden. Tabelle 10 zeigt die Auger Parameter für Ag (1) und Ag<sub>2</sub>O (5) aus der Literatur, im Vergleich mit denen der Probe nach den verschiedenen Behandlungen. Demnach enthält eine frische reduzierte Probe (2) bereits kein reines Silber mehr. Die hier angewendete Reduktion reicht also nicht aus um reines Silber auf dem Träger zu erzeugen. Die Bedingungen der Reduktion werden jedoch beibehalten, um Vergleichbarkeit mit der Reaktionsstudie zu gewährleisten. Wird die Probe nach Reduktion mit Sauerstoff behandelt (3) sinkt der Auger Parameter ab, erreicht jedoch nicht den Wert für Ag<sub>2</sub>O. Wie die Reaktionsstudie zeigte, befindet sich der Katalysator nach Oxidation in aktivsten



**Tabelle 10:** Auger Parameter aus Literatur und gemessen als  $f$ (Vorbehandlungen)

Zustand und erzeugt die höchsten Umsätze und Selektivitäten, ohne dafür eine Einfahrzeit (hoher Reaktionsdruck) zu benötigen. Wird die Probe nach der Oxidation wieder reduziert (4), erhöht sich der Auger Parameter wieder ohne den ursprünglichen Wert (2) zu erreichen. Die Effekte die durch die Oxidation hervorgerufen wurden können demnach durch die hier angewendete Reduktion nicht wieder rückgängig gemacht werden und stellen eine permanente Änderung des Katalysators dar.

## 6 Abschließende Diskussion

Zusammenfassend sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse der Experimente diskutiert werden. Es wird auch versucht, ein Ansatz für einen möglichen Reaktionsmechanismus der Acroleinhydrierung an Silberkatalysatoren entwickelt werden. Acrolein ist sehr reaktiv und kann auf Metalloberflächen vielfältig reagieren. Deshalb sollte ein geeigneter Katalysator, der nur partiell hydriert und Allylalkohol produzieren soll, ein schlechter Hydrierkatalysator sein, an dem keine Totalhydrierung stattfinden kann. Ein guter Katalysator sollte nur die C=O Bindung, jedoch nicht die C=C Bindung aktivieren und weitere Reaktionswege nicht katalysieren. Silber und Gold auf einem passiven Träger scheinen diese Voraussetzungen einigermaßen zu erfüllen, wie die Reaktionsstudie zeigte. An diesen Metallen ist die Wasserstoffaktivierung wenig ausgeprägt und die Zersetzung von Acrolein läuft noch nicht vollständig ab. Doch selbst an dem hier untersuchten Katalysator Ag-SiO<sub>2</sub> kann Acrolein mannigfaltig reagieren. Es sind unterschiedliche Reaktionswege jeweils an den Silberpartikeln, der Grenzfläche von Silberpartikeln und Träger, sowie am Träger selbst möglich. Die Reaktion hängt von den folgenden Faktoren ab:

1. Druck
  - a.) Druckbarriere  $p_R$ : 100mbar → Änderung der Adsorptionskonfiguration
  - b.) Wasserstoffaktivierung unabhängig von  $p_R$
2. Material
  - a.) Morphologie der Silberpartikel (niedrig koordinierte Stufen, Ecken, Kanten)
  - b.) Eigenschaften des Katalysatorträgers (SiO<sub>2</sub>), der hier nicht inert ist
3. Sauerstoff → positiv geladene Silberatome (Ag<sup>δ+</sup>), gebildet durch subsurface Sauerstoff
4. Wasserstoffaktivierung durch H<sub>2</sub> Dissoziation an Ag<sup>δ+</sup> und durch Acroleinzersetzung
5. Polymerisation, Zersetzung, Abdeckung von aktiveren Zentren, Verunreinigungen
6. Induktionsphase und die Plateauphase der Reaktion (vgl. Kapitel 5.1.4.3).

Will man ein Reaktionsmodell aufstellen, müssen diese Punkte berücksichtigt werden, die im Folgenden vorgestellt und abschließend diskutiert werden.

### 6.1 Einfluss des Druckes

Für die Bildung von Allylalkohol ist ein Reaktionsdruck von  $p_R$ : 100mbar notwendig (vgl. Abbildung 43). Unterhalb dieses Druckes wird nur Propionaldehyd gebildet. Dies bedeutet, dass die Aktivierung von Wasserstoff nicht druckabhängig sein kann, da Propionaldehyd auch unterhalb der Druckbarriere produziert wird und dazu aktivierter Wasserstoff anwesend sein muss. Oberhalb dieses Druckes nimmt die Selektivität zu Propionaldehyd ab; gleichzeitig steigt die Selektivität zu Allylalkohol bei gleich bleibendem Umsatz. Die Produktion von Allylalkohol erfolgt also als Parallelreaktion zur Bildung von Propionaldehyd, die erst ab  $p_R$ : 100mbar plötzlich einsetzt. In situ XAS Experimente zeigten unterhalb der Druckbarriere flach adsorbierte Propionaldehyd ähnliche Spezies (vgl. Kapitel 2.3.2). Mit dieser Methode wurde entweder eine „teilweise“-hydrierte Spezies oder adsorbierter Propionaldehyd, dessen Desorption die höchste Energiebarriere in der Hydrieroute darstellt<sup>48</sup>, beobachtet. Es wird nun angenommen, dass die Adsorptionsgeometrie des Eduktes Acrolein die Selektivität beeinflusst, hier seien zwei Adsorptionsgeometrien von Acrolein auf der Silberoberfläche möglich:

- flach adsorbiertes Acrolein führt zu Propionaldehyd und
- bei höherem Druck z.B. aufrecht adsorbiertes adsorbiertes Acrolein führt zu Allylalkohol.

Unterhalb von  $p_R$ : 100mbar ist demnach Acrolein überwiegend flach auf der Oberfläche adsorbiert und über diesem Reaktionsdruck sind zusätzlich andere Adsorptionsgeometrien möglich, die zur Bildung von Allylalkohol führen. Mit höherem Reaktionsdruck kann sich aber auch die Oberfläche durch die verstärkende Zersetzung von Acrolein verändern, dadurch können sich auf der Oberfläche Kohlenstoffatome ablagern, die allein oder gemeinsam mit Silberatomen als aktive Zentren wirken und somit die Bildung von Allylalkohol erlauben.

## 6.2 Einfluss des Materials (strukturelle Eigenschaften von Silber und dem Katalysatorträger)

Die Aufklärung der Reaktion stand bei diesem Projekt im Vordergrund, deshalb dürfen keine Einkristalle oder Silberfolie verwendet werden, da an diesen Materialien die Adsorption von Acrolein nur sehr schwach ist (vgl. Tabelle 2). Daher sollte die Reaktion an anderen Stellen als an Ag (110) oder Ag (221) ablaufen.<sup>10</sup> Zudem wurde experimentell gefunden, dass die Acroleinhydrierung an Ag (111) gar nicht abläuft<sup>6</sup> oder und an Silberfolie nur Propionaldehyd (vgl. Kapitel 5.1.1.2) produziert wird. Es muss also ein Material verwendet werden, an dem nachweisbar die Reaktion abläuft, was bei dem hier verwendeten Katalysator der Fall ist. Der Einfluss der Struktur der Silberpartikel auf Umsatz und Selektivität der Acroleinhydrierung wurde durch Variation der Partikelgröße in<sup>48</sup> untersucht. Es wurde steigende Selektivität zu Allylalkohol mit sinkendem Partikeldurchmesser gefunden. Allylalkohol wird demnach bevorzugt an Defektstellen wie z.B. Ecken und Kanten gebildet, die an Silberpartikeln mit TEM<sup>48</sup> nachgewiesen worden sind. Die Reaktionsstudie zeigte, dass an dem Katalysatorträger ausschließlich Propionaldehyd gebildet wird (vgl. Abbildung 39). Da an dem Katalysatorträger mit TAP kein H–D–Austausch festgestellt werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass an dem Träger ein weiterer Reaktionsmechanismus zur Bildung von Propionaldehyd abläuft. TDS Experimente an dem Träger zeigten zusätzlich die Möglichkeit von Polymerisation und Zersetzung.

## 6.3 Einfluss von Sauerstoff

Selektivität und Umsatz konnten durch eine Luftbehandlung drastisch erhöht werden (vgl. Kapitel 5.1.4). TEM-Experimente zeigten, dass der mittlere Durchmesser, unabhängig von einer Vorbehandlung mit Sauerstoff, gleich bleibt.<sup>48</sup> Vergleichende XRD Experimente von reduzierten und mit Sauerstoff behandelten Proben zeigen, dass der Hauptanteil des Silbers metallisch bleibt, also sich die Behandlung überwiegend auf die Oberfläche des Silbers beschränkt (vgl. Abbildung 138). Damit kann die Erhöhung von Selektivität und Umsatz weder auf eine Änderung der Partikelgröße, noch auf eine Modifizierung des Bulks der Silberpartikel zurückzuführen sein. Die Ergebnisse der XPS Experimente lassen vermuten, dass im Silber gelöster Sauerstoff elektropositive Stellen in seiner Umgebung induziert ( $Ag^{\delta+}$ ), die besonders aktiv sind (vgl. Kapitel 5.3.4.2). Die Sauerstoffbehandlung führt zu einer Erniedrigung des Auger–Parameters; Silber wird von einem überwiegend metallischen Ausgangszustand zu einem mehr oder weniger oxidierten Zustand verändert. Grundsätzlich kann subsurface Sauerstoff während der Präparation in den Silberpartikeln erzeugt werden, der durch die hier verwendete Reduktion in Wasserstoff bei 325°C nicht wieder entfernt werden kann.

## 6.4 Aktivierung von Wasserstoff

Es ist sehr überraschend, dass Silber als Katalysator überhaupt in einer Hydrierreaktion wirksam ist, denn dazu sollte Wasserstoff unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen an Silber

adsorbieren und dissoziieren. Bisher ist keine dissoziative Chemisorption von Wasserstoff auf Silbereinkristallen oder -folien unter Reaktionsbedingungen gezeigt worden.<sup>6</sup> Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Wasserstoffaktivierung an speziellen Plätzen z.B. an der Grenze Träger/Silberpartikel abläuft. Das komplett gefüllte d-Band von Silber und die Position des d-Band Zentrums relativ zum Fermilevel wird für die schlechte Reaktivität mit Wasserstoff verantwortlich gemacht. Neuere Ergebnisse<sup>10</sup> zeigen, dass Wasserstoffaktivierung an Silber (111) erleichtert wird, wenn subsurface Sauerstoff vorliegt. Die hier verwendete Sauerstoffbehandlung führt zu derartigem subsurface Sauerstoff, welcher leicht positiv geladenes Silber erzeugt. Diese an Elektronen verarmten Stellen erleichtern die Wasserstoffaktivierung. Dies steht in guter Übereinstimmung mit DFT Berechnungen<sup>37, 62</sup>. Zum selben Ergebnis kommt man auch durch die Ergebnisse der Reaktionsstudie, in der höhere Selektivität und Umsatz nach Sauerstoffbehandlung gezeigt worden war, die nur bei gleichzeitig besserer Wasserstoffaktivierung möglich ist. Jedoch sind dissoziierte Wasserstoffatome nur schwach gebunden und sollten schnell rekombinativ als H<sub>2</sub> desorbieren. Aus der Literatur<sup>48</sup> ist bekannt, dass Reduktion um 500°C nicht zu reinem metallischem Silber führt. Die höchste hier verwendete Temperatur bei der Reduktion war 325°C. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Sauerstoff von der Präparation in den Silberpartikeln verbleibt, besonders in den Regionen, in denen subsurface Sauerstoff gebildet werden kann. Es kann also auch ohne Vorbehandlung mit Sauerstoff derartiger subsurface Sauerstoff vorhanden sein. Dies wird durch die XPS Experimente gestützt in denen gezeigt werden konnte, dass der Auger Parameter, selbst des frischen reduzierten Katalysators, von metallischem Silber abweicht (vgl. Tabelle 10). Demnach wird der bessere Umsatz nach Sauerstoffbehandlung mit einer höheren Anzahl aktiver Stellen für die Wasserstoffaktivierung erklärt. Diese aktiven Stellen existieren auch im frischen, reduzierten Katalysator, aber in geringerer Anzahl. Eine weitere Quelle für aktiven Wasserstoff kann aber auch sich zersetzendes Acrolein sein.

### 6.5 Polymerisation und Zersetzungsreaktion von Acrolein

Acrolein ist ein hochreaktives Molekül. Daher läuft die Zersetzung unter Reaktionsbedingungen wahrscheinlich parallel zur Acroleinhydrierung, insbesondere in der Induktionsphase der Reaktion ab. Diese Zersetzung stellt eine Wasserstoff- und Sauerstoffquelle dar. Zusätzlich erzeugt die Zersetzung eine Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenstoff. Der dadurch erhaltene Wasserstoff kann in aktivierter Form an der Hydrierung weiterer Acroleinmoleküle teilnehmen oder mit ebenfalls abgespaltenen Sauerstoffatomen zu Wasser abreagieren. Weitere abgespaltene Sauerstoffatome können in der Silberoberfläche als subsurface Sauerstoff gespeichert werden und so geladene Silberatome erzeugen. Zusätzlich können die auf der Oberfläche verbleibenden Kohlenstoffatome allein oder zusammen mit den durch subsurface Sauerstoff geladenen Silberatomen aktive Zentren bilden. Mit fortschreitender Reaktionszeit bedecken die Reste der Acroleinzersetzung diejenigen Regionen der Silberoberfläche, an denen gerade die Zersetzung von Acrolein bevorzugt wird ( $\alpha$ -aktive Stellen). Dadurch sollte im weiteren Verlauf der Reaktion die Zersetzung unterdrückt und die überwiegend in der Induktionsphase gebildeten weniger aktiven Zentren ( $\beta$ -aktive Stellen), frei bleiben. Somit kann die Verunreinigung der Oberfläche durch Kohlenstoff als Promotor der Reaktion wirksam sein. Durch die Bedeckung der  $\alpha$ -aktiven Stellen verschiebt sich der Hauptanteil der Reaktion in Regionen mit  $\beta$ -aktiven Stellen. An denen wird die Bildung von Allylalkohol bevorzugt. Aber auch



die Hydrierreaktion an dem nun „schlechteren“ Katalysator hinterlässt Zersetzungsprodukte auf der Oberfläche, die ihrerseits die  $\beta$ -aktiven Stellen bedecken, womit sich die Deaktivierung des Katalysators bei längerem Gebrauch erklären lässt.

### 6.6 Induktions- und Plateauphase

Die Induktions- und Plateauphase sind vom Druck und auch von der Vorbehandlung der Probe abhängig. Bei niedrigem Reaktionsdruck zeigt sich die Induktionsphase besonders ausgeprägt und unabhängig von der Vorbehandlung. Sie läuft innerhalb der ersten neun Minuten der Reaktion ab, hierbei erhöhen sich Selektivität zu Allylalkohol und der Umsatz sehr stark. Dies geht mit entsprechender Abnahme der Selektivität zu Propionaldehyd einher (vgl. Abbildung 54 und Abbildung 55). Daran schließt sich die Plateauphase an, in der die Selektivitäten und der Umsatz in etwa gleich bleiben. Wird eine Probe mit Luft behandelt und lässt man dann die Reaktion bei 800mbar ablaufen, wird diese Induktionsphase übersprungen und die höchste Selektivität kann gleich zu Beginn der Reaktion gemessen werden. Hieraus folgt, dass unterschiedliche Mechanismen während der Induktions- und Plateauphase ablaufen. Hier wird nun angenommen, dass zu Beginn der Reaktion, an besonders aktiven Stellen, von sehr stark adsorbierten Acroleinmolekülen ein Sauerstoffatom abgespalten wird und als subsurface Sauerstoff im Silber gespeichert wird. Der Rest des Acroleinmoleküls verbleibt an dieser Stelle. Das subsurface Sauerstoffatom erzeugt positiv geladene Silberatome ( $\text{Ag}^{\delta+}$ ) die zusammen mit dem Acroleinrest die Aktivität der Stelle so verändern, dass nicht mehr die Abspaltung von Sauerstoff von Acrolein unterstützt wird, sondern die Bildung von Allylalkohol. Durch eine Luftbehandlung wird die Bildung von  $\text{Ag}^{\delta+}$  durch subsurface Sauerstoff forciert, deshalb ist der Mechanismus der Sauerstoffabspaltung von Acrolein zu Erzeugung von subsurface Sauerstoff nicht mehr nötig. Bei einer Reaktion mit hohem Reaktionsdruck von 800mbar an derartig verändertem Material ist die Induktionsphase extrem kurz.

### 6.7 Acroleinhydrierung auf molekularer Ebene

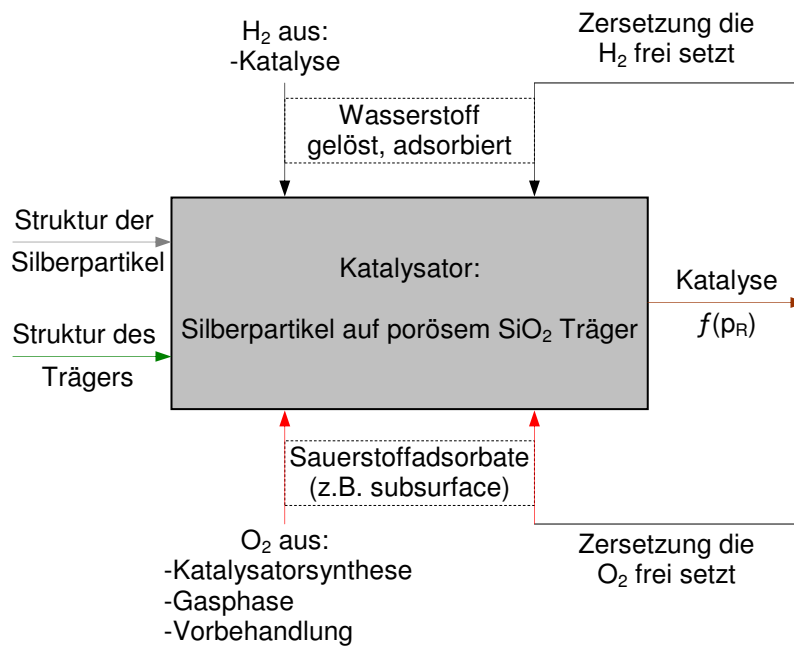
Loffreda et al.<sup>12</sup> zeigten eine von dem Bedeckungsgrad abhängige Adsorptionsgeometrie von Acrolein an Pt (111) mit der Aussage, das Acrolein bei niedriger Bedeckung flach und bei höherer Bedeckung mit der C=O Gruppe von der Oberfläche abweist (vgl. Kapitel 2.4.1). Ein derartiger Wechsel des Adsorptionszustandes ist auch an Silber vorstellbar. Es muss jedoch klar gestellt werden, welcher Teil des Acroleinmoleküls an der Oberfläche verbleibt. Subsurface Sauerstoff erzeugt geladene Silberatome ( $\text{Ag}^{\delta+}$ ). Diese sollten die Adsorption der C=O Gruppe gegenüber der C=C Bindung favorisieren. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption der C=C Bindung an Kanten und Stufen bevorzugt ist und das subsurface Sauerstoff in Silber zusätzlich die Bindung von Ethylen, also einer C=C Bindung, verstärkt.<sup>62</sup> Dieser Effekt sollte mit einer C=O Gruppe noch ausgeprägter sein. Itoh et al.<sup>65</sup> haben gefunden, dass Acrolein bei niedrigem Druck (niedriger Bedeckung) voll koordiniert ( $\eta_4$ ) auf der Oberfläche gebunden wird. Diese Art der Adsorption kann nur bis zu einer bestimmten Bedeckung möglich sein, bis alle Silberatome betätigt sind. Weitere Acroleinmoleküle können bei steigendem Druck nur noch zwischen den flach adsorbierten Acroleinmolekülen  $\eta_2$  oder  $\eta_3$  adsorbiert werden, die zur Bildung von Allylalkohol führen. Am wahrscheinlichsten ist, dass elektropositive Plätze als Ankerpunkte für die C=O Gruppe fungieren<sup>48</sup>. Dies würde die Limitierung der Selektivität erklären, die dann durch das Verhältnis von elektropositiven Plätzen zu normalen Plätzen bestimmt wird.

## 6.8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde diese Reaktion an Silberfolie und einem SiO<sub>2</sub> geträgertem Silberkatalysator untersucht. Im Fokus der Untersuchungen stand der Einfluss der Katalysatorstruktur und des Reaktionsdruckes auf die Aktivität und Selektivität der Reaktion. Die Acroleinhydrierung kann als Parallelreaktion der Hydrierung zweier Doppelbindungen C=C und C=O betrachtet werden. Die Hydrierung der C=O Bindung ist dabei stark unterdrückt und findet erst ab einem charakteristischem Reaktionsdruck, einhergehend mit einer bestimmten Bedeckung satt. Deshalb kann an dem Beispiel der Acroleinhydrierung der Einfluss von Reaktionsdruck und verwendetem Katalysatormaterial auf die Aktivität und gleichzeitig auch auf die Selektivität zu einem Produkt hin untersucht werden. Es wurde eine Druckbarriere für die Bildung von Allylalkohol bei 100mbar Reaktionsdruck ( $T_R$ : 250 °C, H<sub>2</sub>:AC = 20:1) gefunden. Diese Druckbarriere wird mit einer Änderung der Adsorptionsgeometrie ab einer bestimmten Bedeckung begründet. Kleinere Silberpartikel (im Nanometerbereich), eine Sauerstoffbehandlung des Katalysators und ein hoher Reaktionsdruck führen zur erhöhten Bildung des gewünschten Produktes Allylalkohol. Die Selektivität zu dem Konkurrenzprodukt Propionaldehyd nimmt unter diesen Bedingungen gleichzeitig ab. Die Gegenwart von Sauerstoff, am wahrscheinlichsten als subsurface Sauerstoff und Defekte der Oberfläche der Silberpartikel, üben einen starken Einfluss auf die katalytische Aktivität aus.

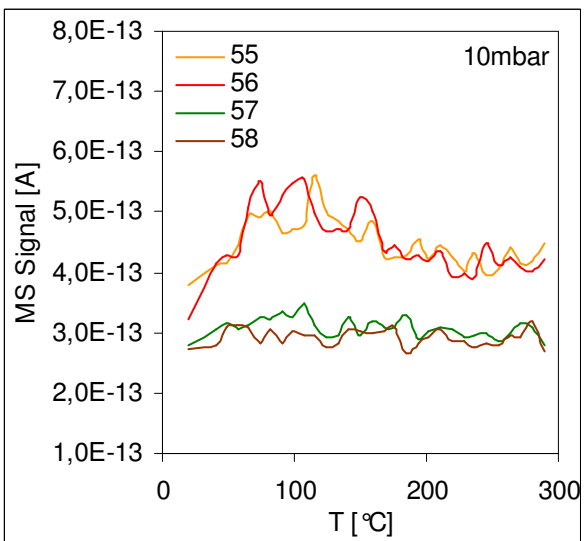
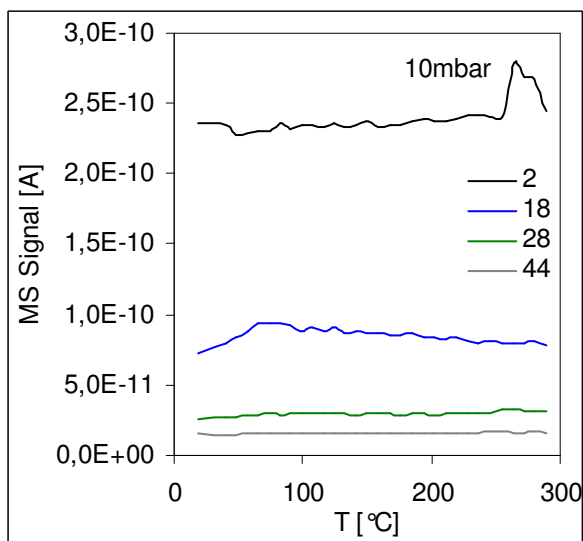
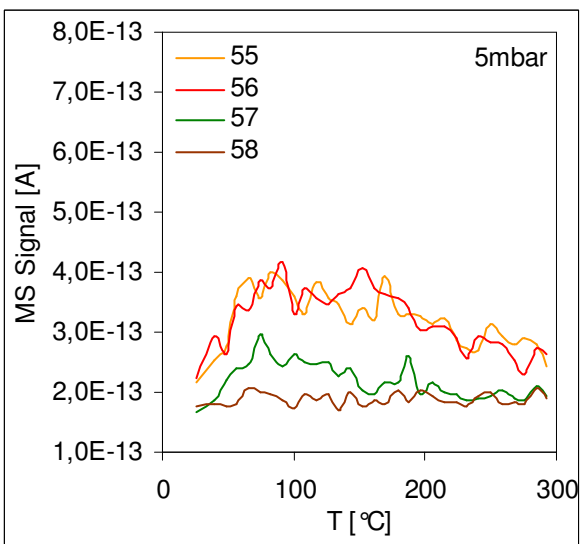
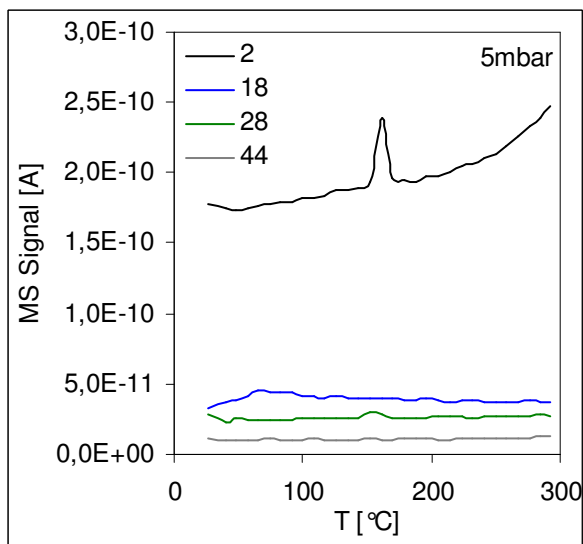
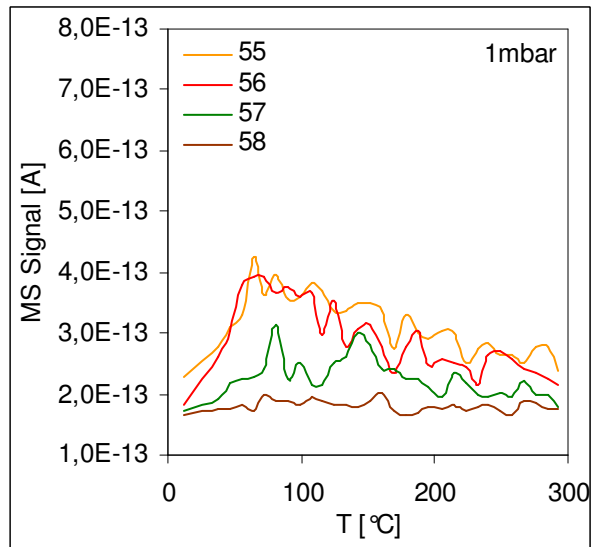
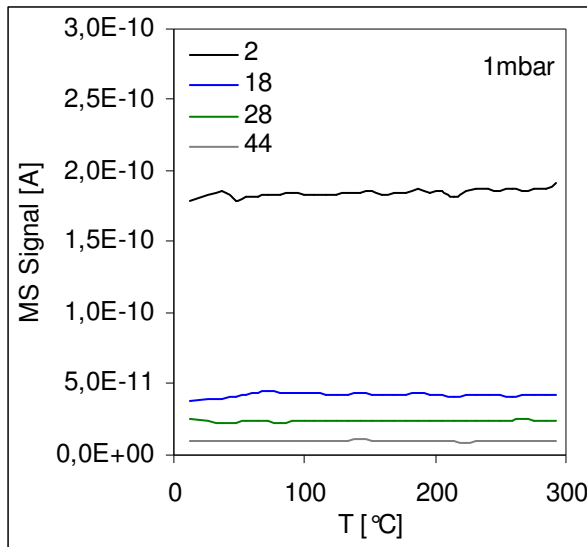
## 6.9 Abschließende Bemerkungen

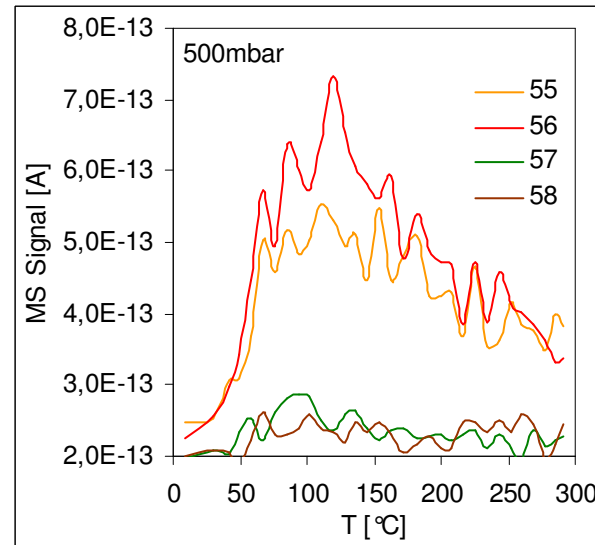
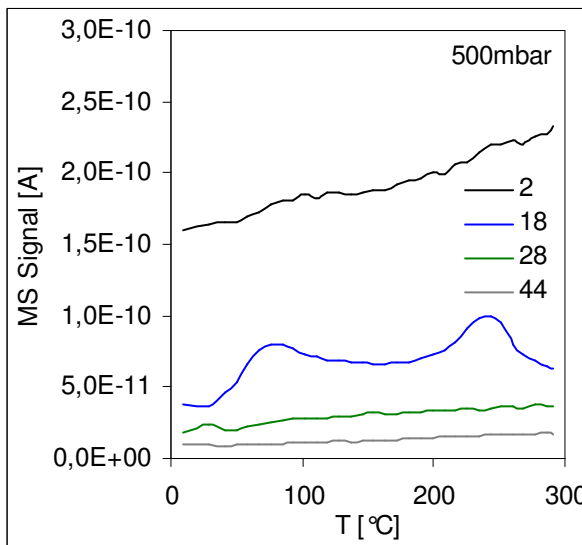
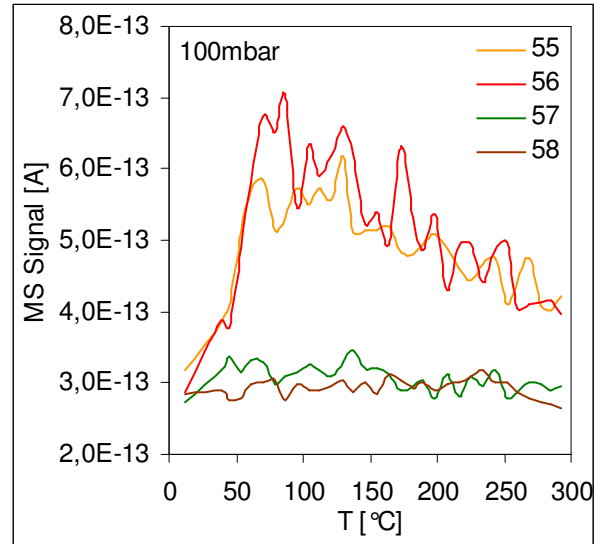
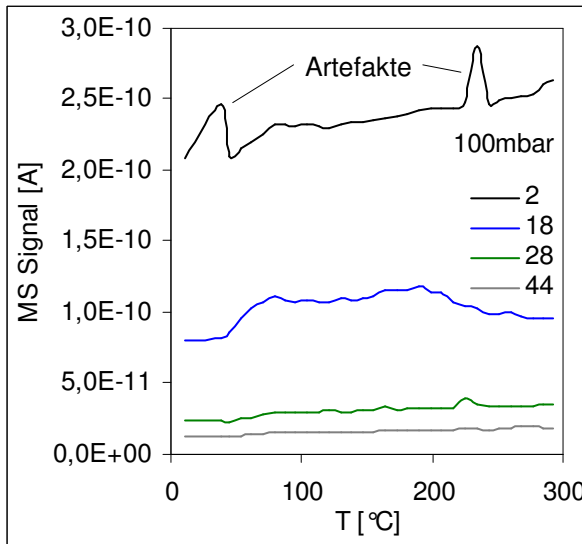
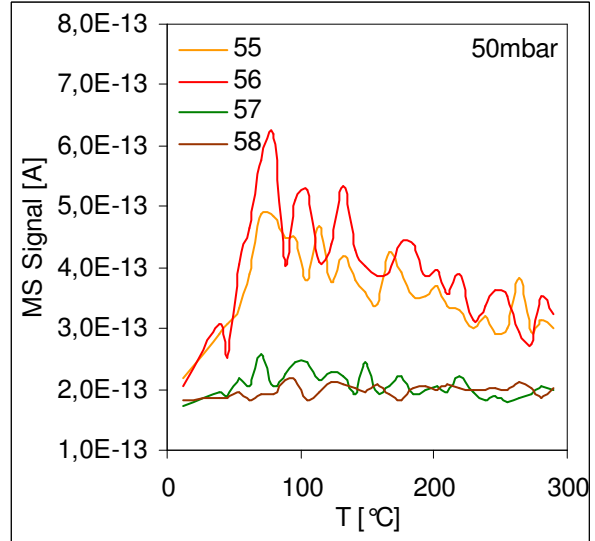
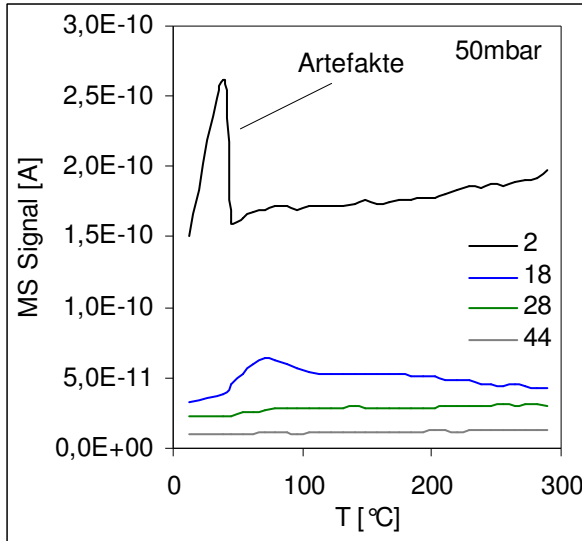
In dieser Arbeit wurde gefunden, dass die Gasphasenhydrierung von Acrolein an Silber sehr stark vom Reaktionsdruck abhängt. Zusätzlich kommt erschwerend hinzu, dass die Reaktion auch von Struktur, Morphologie und Grad der Reduktion der Silberpartikel sowie vom Träger selbst abhängt. Diese Eigenschaften sind ihrerseits eine Funktion der Katalysatorsynthese, von Vorbehandlungen und Reaktionsbedingungen. Die Druckbarriere macht die Untersuchung der Reaktion mit Methoden der Oberflächenforschung unmöglich. Zudem ändern sich die Morphologie der Silberpartikel und die Zersetzungsreaktion von Acrolein dramatisch unter Vakuum- oder Reaktionsbedingungen, dies macht es unmöglich Ergebnisse von z.B. TDS-Experimenten auf die Reaktion zu übertragen. Die katalytische Leistung verbessert sich mit der Anzahl an Defektstellen und folgerichtig wurden Informationen von unerwünschten Nebenreaktionen an idealen Silberoberflächen beobachtet (Materiallücke). Die Katalysatorchemie ändert sich unter Reaktionsbedingungen, Sauerstoff ist in dem Reaktionsmechanismus involviert, der aus der Präparation und der Präsenz von Acrolein stammt. Die Struktur der Silberpartikel kann nicht als unveränderliche Eigenschaft angenommen werden, Sinterprozesse und Redispersion kann in Abhängigkeit vom Träger auftreten. Dies führt zu sehr unterschiedlichen strukturellen Merkmalen. Beide sich gegenüberstehende Effekte hängen zusätzlich vom Reaktionsdruck ab und somit ist der Effekt von Druck- und Materiallücke untrennbar vernetzt. Mit diesen dynamischen Eigenschaften des Materials kann eine Aufklärung nur mit in situ Experimenten bei typischen Reaktionsbedingungen (hier > 100mbar) gelingen. Gegenwärtig ist es nicht möglich eine detaillierte mikrokinetische Analyse der Reaktion durchzuführen.

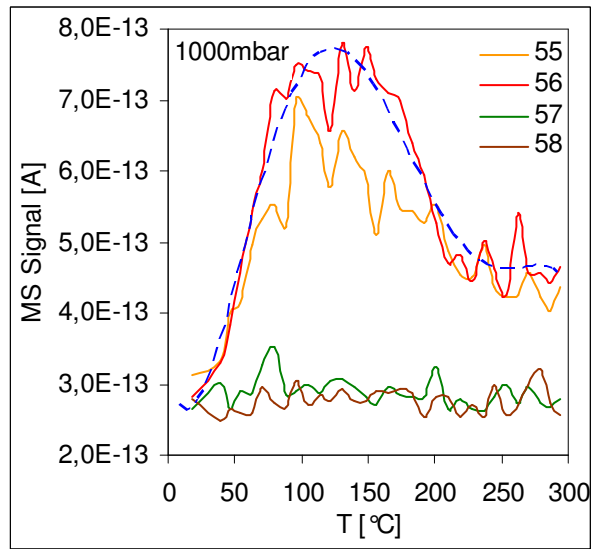
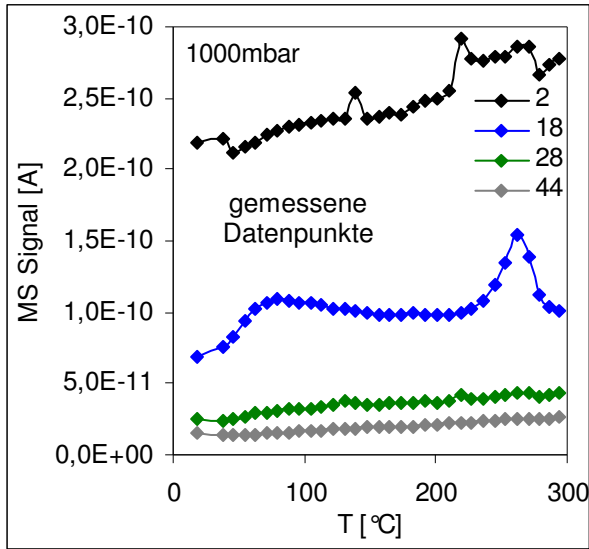


**Abbildung 141:** Einflussfaktoren auf die Reaktion und den Zustand des Katalysators

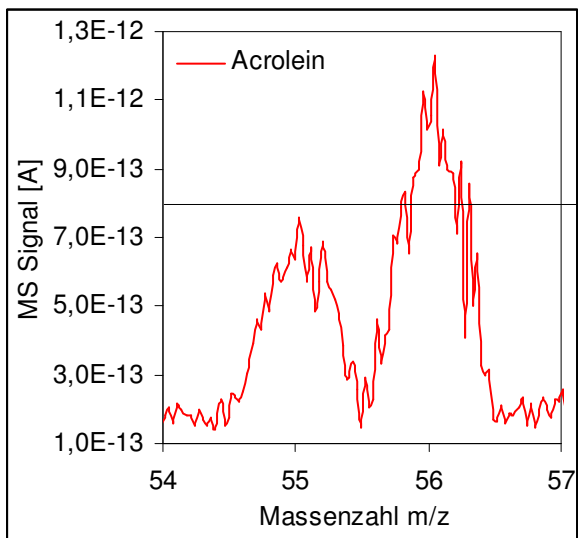
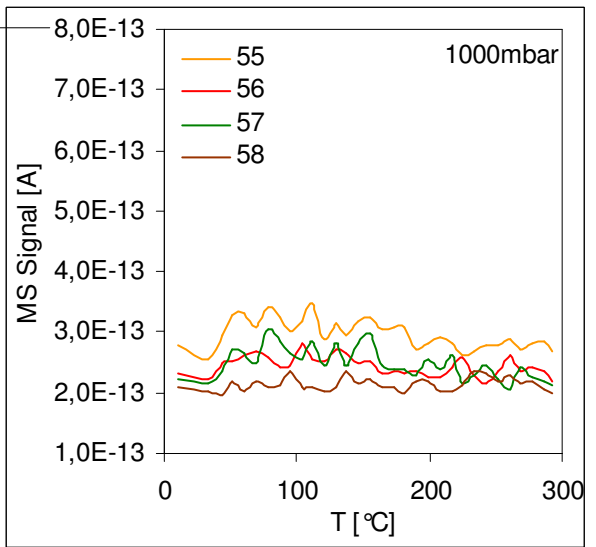
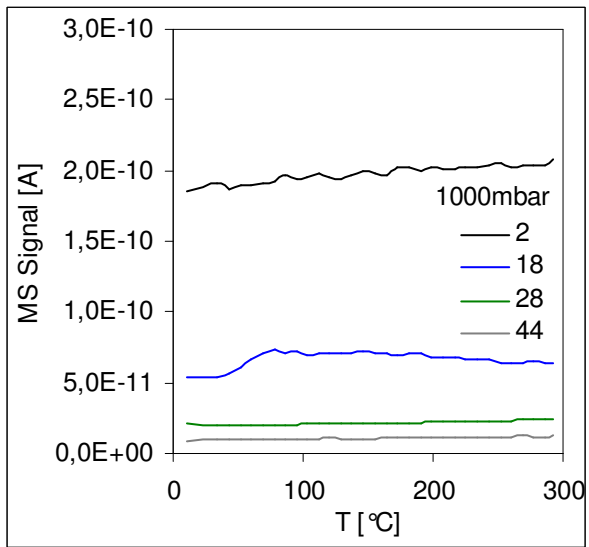
Das Schema in Abbildung 141 soll die Einflussfaktoren auf die Reaktion selbst und den Zustand des Katalysators verdeutlichen. Die Reaktion und der Zustand verhalten sich dynamisch. Zudem erwies sich der Träger als Speicher für organische Moleküle.

**Anhang A**TDS nach Coadsorption an Silberfolie H<sub>2</sub> : Acrolein im Verhältnis 20 : 1, T<sub>Ad</sub>: 25 °C, t<sub>Ad</sub>: 1h, β: 1,73 K/s

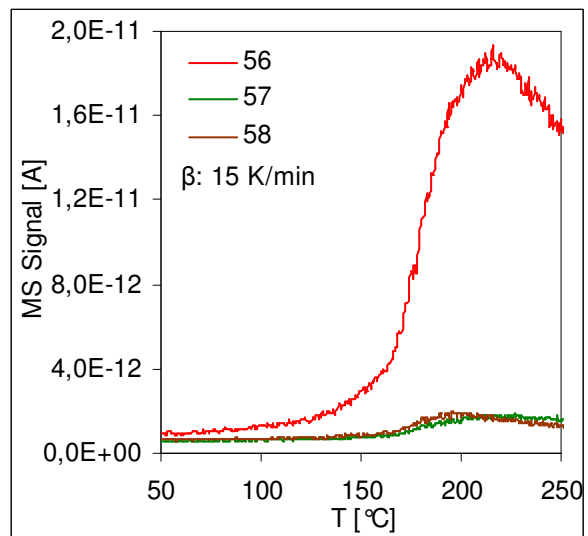
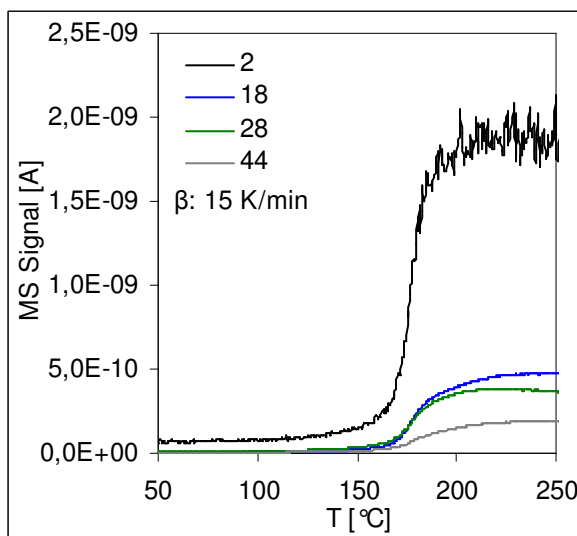
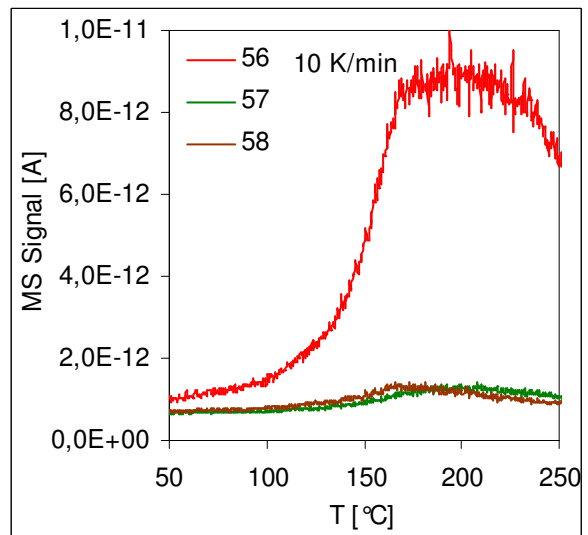
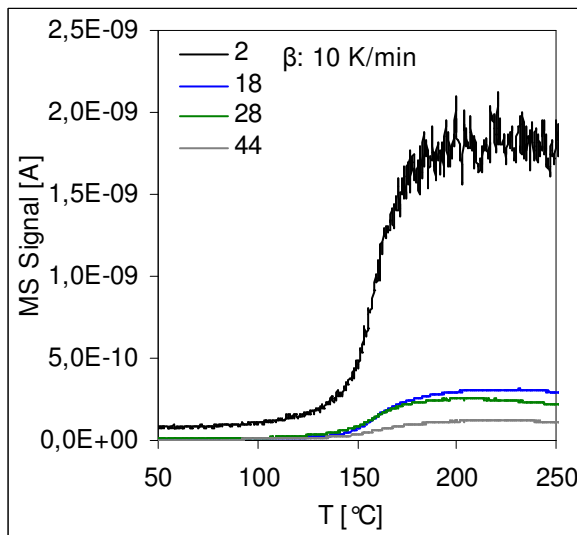
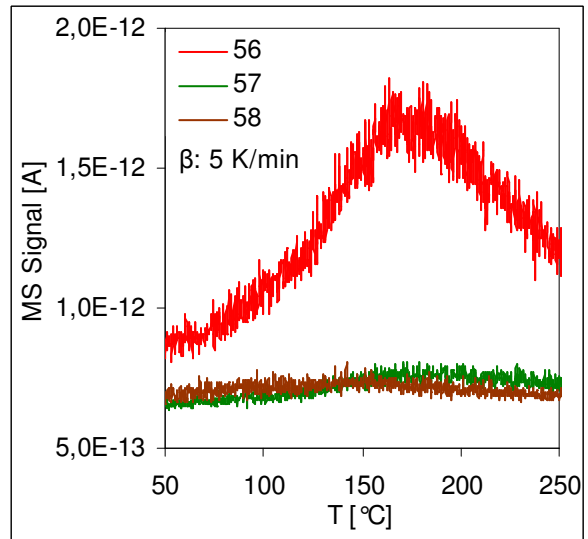
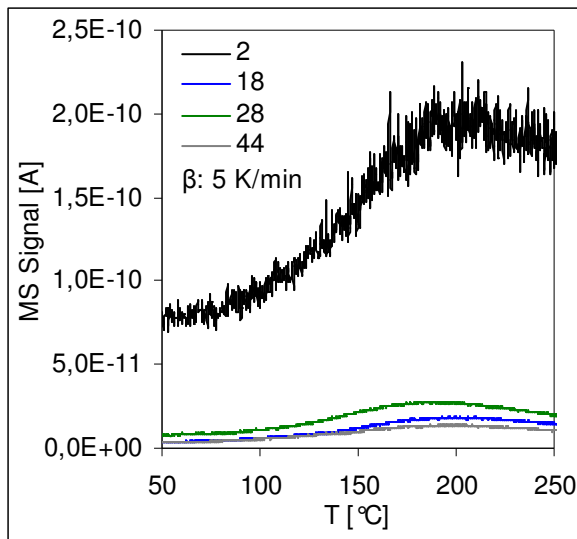


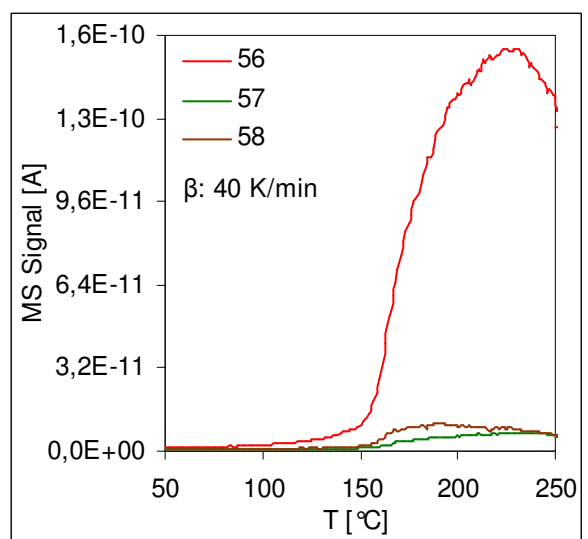
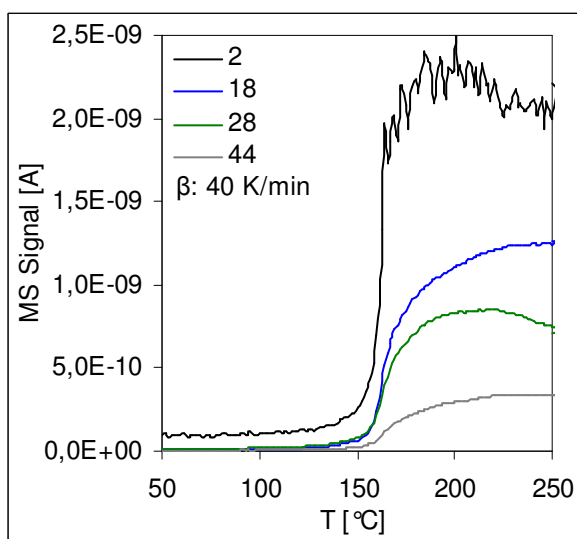
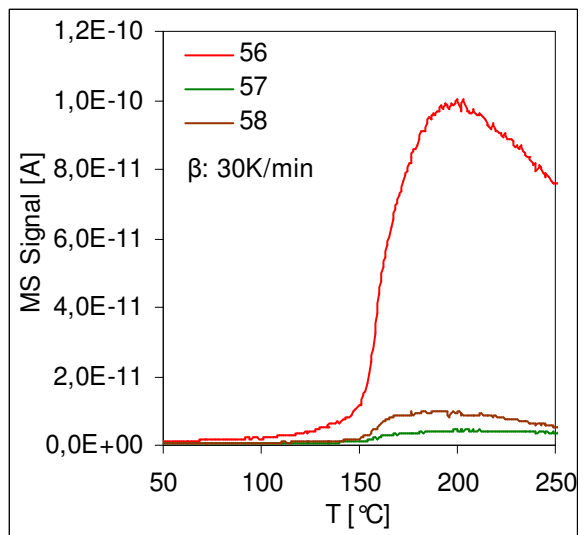
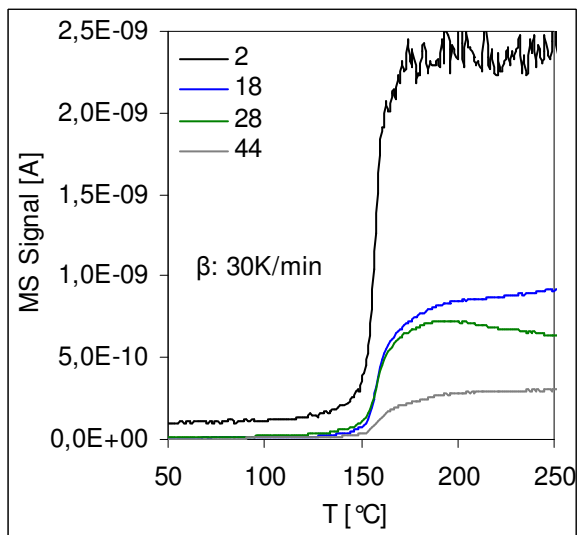
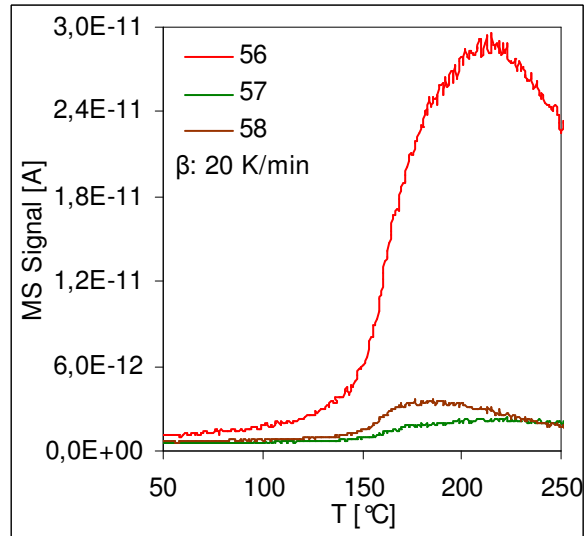
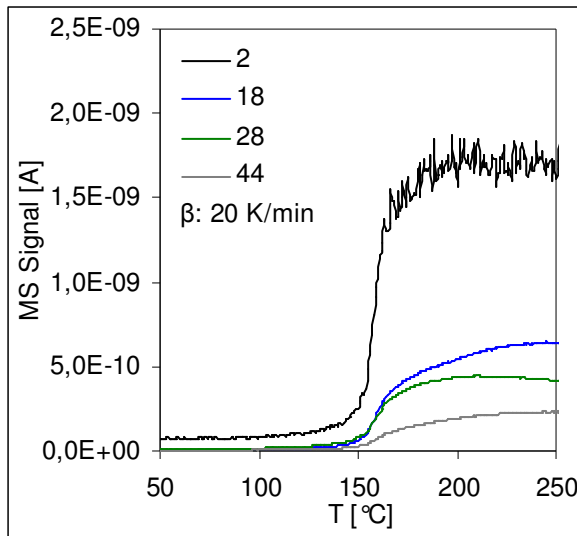


Zum Vergleich: TDS nach Wasserstoffadsorption unter sonst gleichen Bedingungen, ohne Acrolein

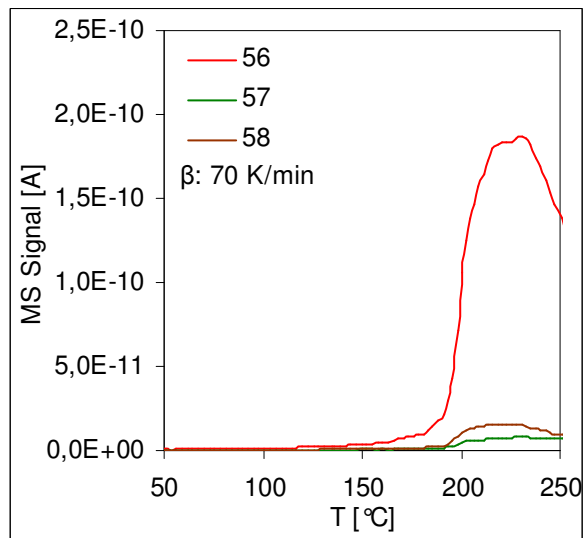
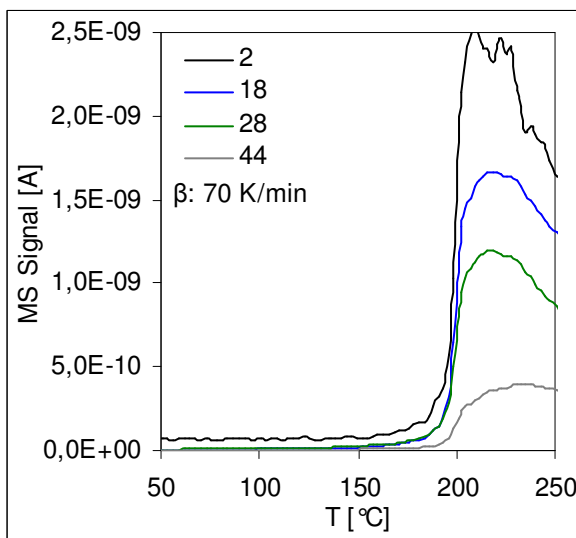
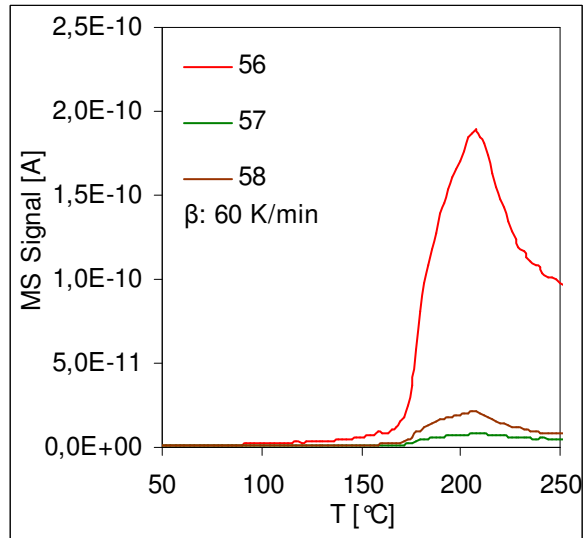
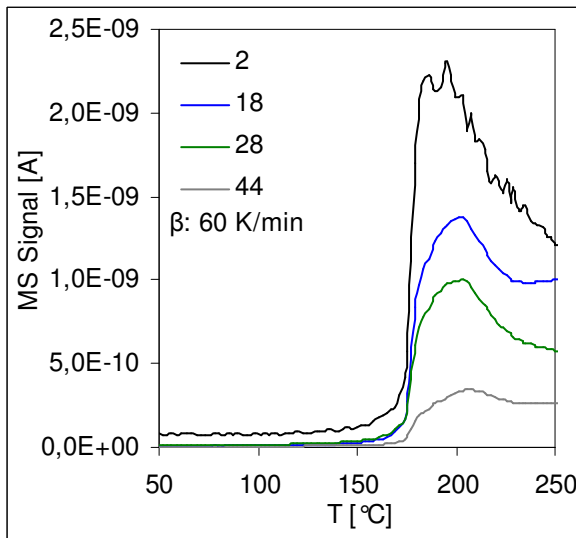
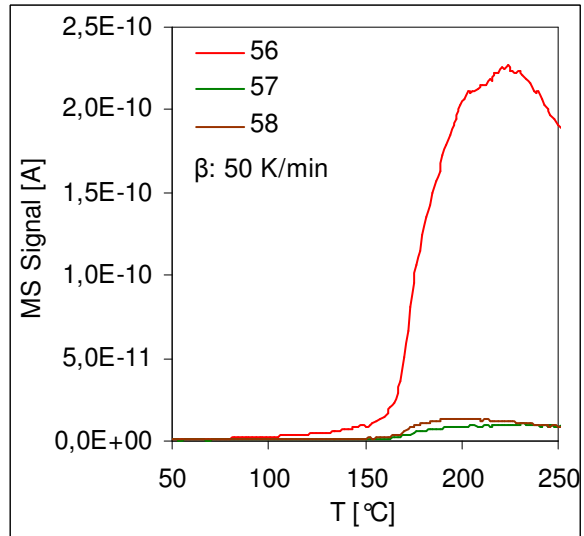
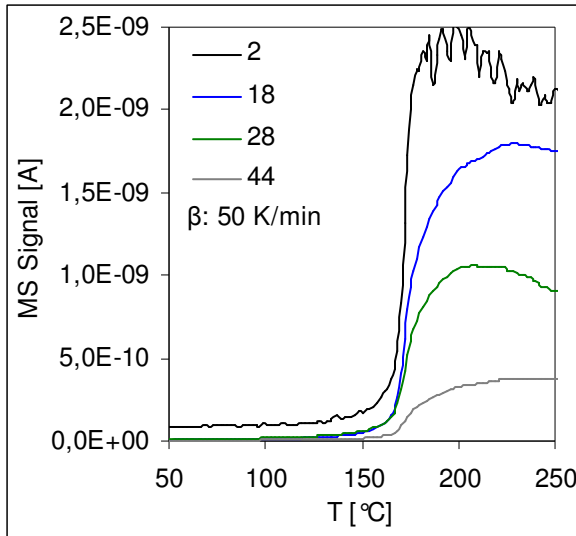


Massenspektrum von Acrolein

**Anhang B**





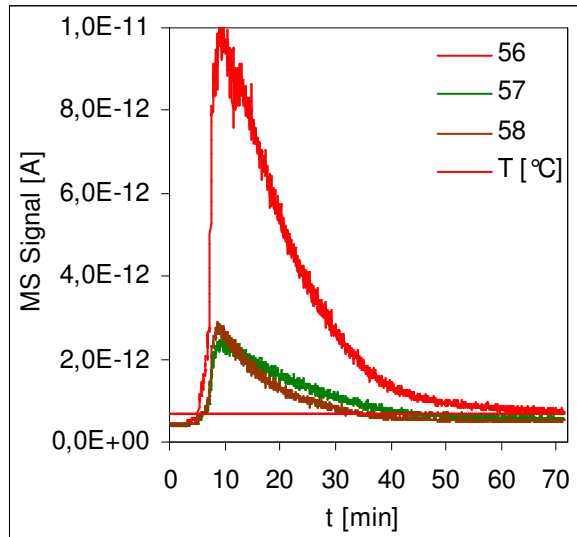
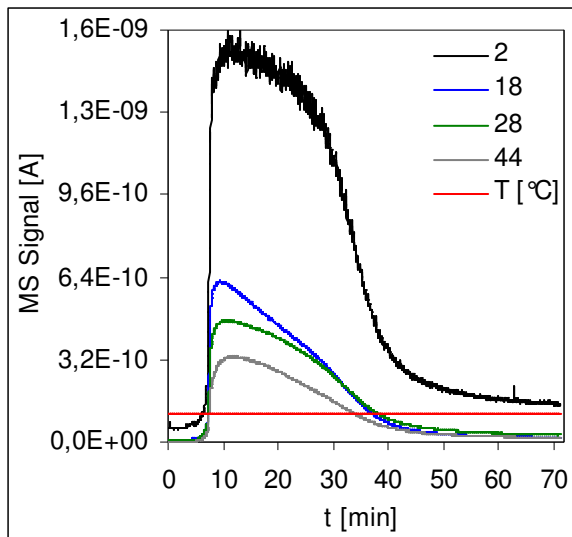


$\beta$ [K/min]	2	18	28	44	56	57	58	59
5	202	201	191	198	173	179	142	
10	222	226	205	218	199	201	174	196
15		247	221	252	217	222	200	223
20			214	250	214	222	185	201
30			194		199	204	195	191
40	200		217	235	227	233	193	204
50	199	231	211	234	222	232	200	205
60	214	233	231	238	236	238	219	223
70		218	218	233	230	231	216	221

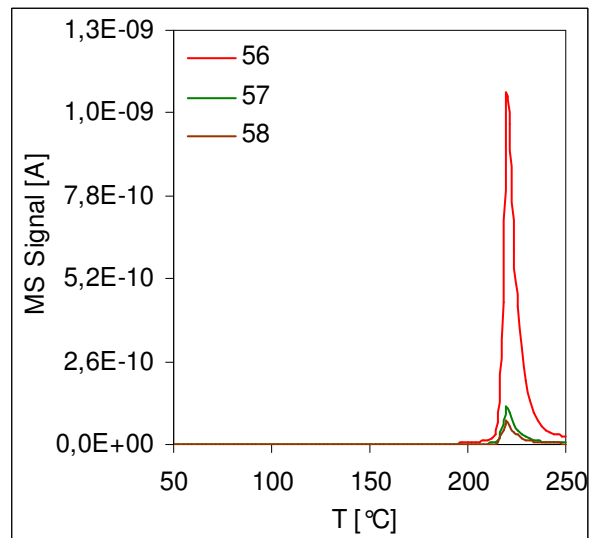
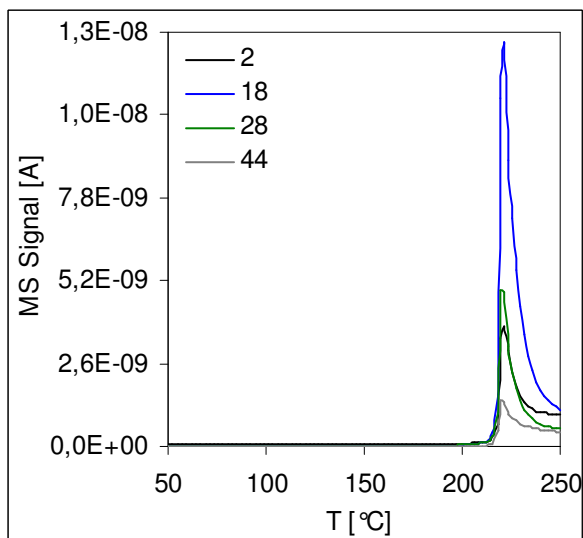
Tabelle 11

**Anhang C**

spontanes Ausgasen nach Reaktion



TDS nach 16 Stunden Wartezeit im UHV



- 
- <sup>1</sup> F. Schüth, Chem. Unserer Zeit, 40, 92-103, (2006)
  - <sup>2</sup> M. Lucas, P. Claus, Chem. Eng. Techn., 28, 867-870 (2005)
  - <sup>3</sup> J. Hagen: „Technische Katalyse“, Verlag VCH, (1996)
  - <sup>4</sup> GESTIS Stoffdatenbank
  - <sup>5</sup> M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus, Z. Phys. Chem., 218, 1–19, (2004)
  - <sup>6</sup> Ringo Födisch: “Heterogen katalysierte Hydrierreaktionen in konventionellen und Mikrostrukturreaktoren in der Flüssig- und Gasphase” ,Dissertation, (2003)
  - <sup>7</sup> V. Zhukov, K.D. Rendulic, A. Winkler, Vacuum, 47, 5-111 (1996)
  - <sup>8</sup> Xin Li, Zhong Li, Qibin Xia, Hingxia Xi: Applied Thermal Engineering (2006)
  - <sup>9</sup> Changyong Qin and Jerry L. Whitten\* J. Phys. Chem. B, 109, 8852-8856, (2005)
  - <sup>10</sup> Kok Hwa Lim, Zhao-Xu Chen, M. Neyman, N. Rösch, Chemical Physics Letters, (2006)
  - <sup>11</sup> M. Bron et al. Journal of Catalysis 234 (2005) 37–47
  - <sup>12</sup> D. Loffreda, Y. Jugnet, F. Delbecq, J.C. Bertolini, P. Sautet. Chem. B, 108, 9085-9093, (2004)
  - <sup>13</sup> D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigne, P. Sautet, JACS, 128, 1316-1323, (2006)
  - <sup>14</sup> G. Wedler „Physikalische Chemie“
  - <sup>15</sup> Peter W. Atkins: „Physikalische Chemie“ Verlag VCH
  - <sup>16</sup> C. Orr, Chem.-Ing.-Tech., Nr. 8, 680, (1976)
  - <sup>17</sup> Kraume „Vorlesungsskript Verfahrenstechnik I“
  - <sup>18</sup> M. Baerns: „Chemische Reaktionstechnik“ Verlag Wiley-VCH, (1999)
  - <sup>19</sup> G. Wedler: „Adsorption“ Verlag Chemie
  - <sup>20</sup> M. Polanyi, E. Wigner, Zeitschrift für Elektrochemie, 439, (1928)
  - <sup>21</sup> D. Bröcker: „Adsorption von Benzol und Ethylen auf Si(100) und Ge/Si(100)“, Diplomarbeit, (2000)
  - <sup>22</sup> A. Roth: „Vacuum Technology“
  - <sup>23</sup> Diesterweg „Gaschromatographie“, (1983)
  - <sup>24</sup> Partikelwelt Quantachrome GmbH
  - <sup>25</sup> J.D.F. Ramsay, E. Hoinkis, Physica B, 248, 322-326, (1998)
  - <sup>26</sup> Brunauer, Emmett, Teller, Journal of the American Chemical Society 60: 309-319, (1938)
  - <sup>27</sup> Barret, Joyner, Halenda, Journal of the American Chemical Society, 73, 373-380, (1951)
  - <sup>28</sup> Horvath, Kawazoe, Journal of Chemical Engineering of Japan, 16, 470-475, (1983)
  - <sup>29</sup> K. Christmann: „Introduction to Surface Physical Chemistry“ Steinkopff Verlag
  - <sup>30</sup> P. Kowalczyk et al. Journal of Colloid and Interface Science 291 (2005) 334–344
  - <sup>31</sup> R.J. Gorte, Catalysis Today, 28, 405-414, (1996)
  - <sup>32</sup> Budzikewicz „Massenspektrometrie“
  - <sup>33</sup> Pfeifer Vakuum Manual Massenspektrometer
  - <sup>34</sup> M. Hesse et al.: „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“
  - <sup>35</sup> J.A. Delgado, J.M. Gomez, Langmuir, 21, 3503-3510, (2005)
  - <sup>36</sup> Castro, Sanchez, Meyer, J. Chem. Phys., Vol. 109, No. 16, (1998)

- <sup>37</sup> A.M. deJong, J.W. Niemantsverdriet, *Surface Science* 355, (1990)
- <sup>38</sup> D.A. King, *Surface Science*, 384, (1975)
- <sup>39</sup> J.L. Falconer, R.J. Madix, *Surface Science*, 393, (1975)
- <sup>40</sup> E. Habenschaden, J. Küppers, *Surface Science*, L147, (1984)
- <sup>41</sup> C.M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg, *Applied Surface Science*, 360, (1978)
- <sup>42</sup> P.A. Redhead, *Vacuum*, 203, (1962)
- <sup>43</sup> E. Shustorovich, *Surface Science*, 279, 355-366, (1992)
- <sup>44</sup> J.C. de Jesu's, F. Zaera *Surface Science* 430 (1999) 99–115
- <sup>45</sup> R. C. Schulz „Polymere aus Acrolein“, *Angewandte Chemie*, 357-392, (1964)
- <sup>46</sup> B. Kaesche-Krischer, H.J. Heinrich, *Chem-Ing.-Techn.*, (1960)
- <sup>47</sup> US.-Pat. 2819252 (1954), Erf.: E. C. Shokal; Franz. Pat. 1138853 (1955)
- <sup>48</sup> M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F. C. Jentoft, *Abschlussbericht PCCP* (2007)