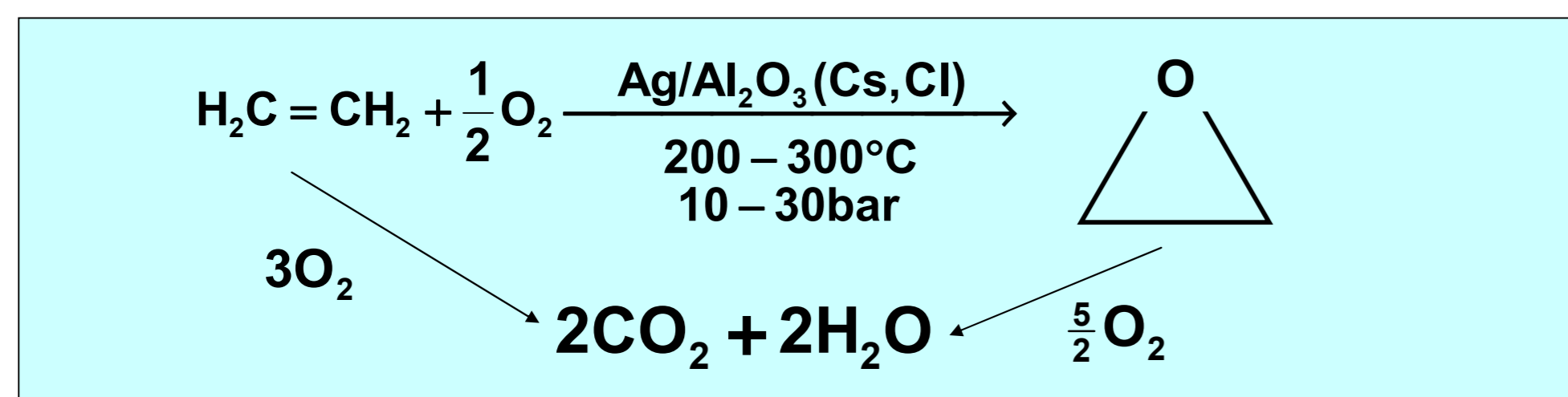


Zusammenfassung

Beim Einsatz von Metallen zur Katalyse kommt es zu massiven Restrukturierungen von Oberflächen und Volumina [1,2]. Die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen diesen durch Rastertunnelmikroskopie (STM) in situ bei Normaldruck und bei Temperaturen um 100°C im atomaren Bereich an der Oberfläche verfolgten Strukturbildungsvorgängen und der dadurch bedingten Veränderung der katalytischen Eigenschaften steht bisher jedoch am Anfang [3]. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die Selektivoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid an Ag eine geeignete Modellreaktion für in situ-Experimente an Ag-Einkristallen ist. Dazu wurde der Aktivierungsverlauf einer polykristallinen Ag-Folie unter Beachtung der Bedingungen des STM- Experimentes beobachtet und dieser Modellkatalysator ex situ auf strukturelle Veränderungen untersucht. Die in einem Testreaktor an Ag- Folie durchgeführten Experimente zeigen, dass Reaktion und Katalysator dafür geeignet sind: Bei 120°C und 1,8 bar kommt es in einem für STM- Untersuchungen passfähigen Zeitraum zur Restrukturierung des Ag-Katalysators, wobei die Entwicklung hinreichender katalytischer Aktivität und Selektivität nachweisbar war. In Zukunft sollen unter Einbeziehung eines Realkatalysators parallel zu Einkristall-STM- sowie XPS- und XRD-Untersuchungen bei möglichst vergleichbaren Bedingungen kinetische Parameter ermittelt und die eintretenden Oberflächen- und Volumenstrukturänderungen mit den Kinetik- Ergebnissen korreliert werden.

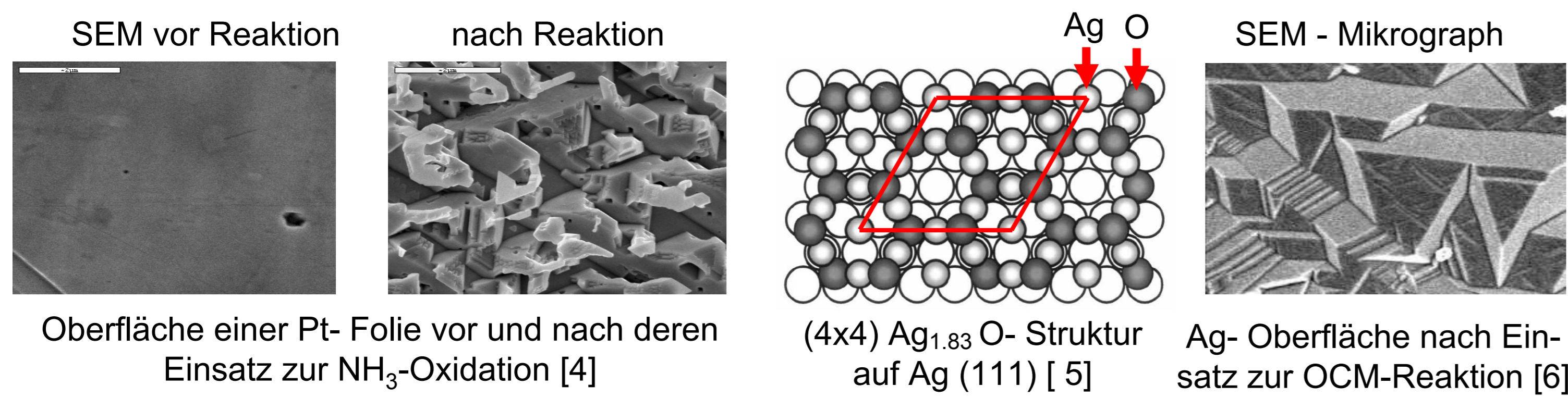
Einführung und Aufgabenstellung

Modellreaktion: Ethylen-Epoxidation an Ag



Technische Ethylenepoxid-Synthese

Mesoskopische und mikroskopische Strukturänderungen an Metallkatalysatoren unter Katalysebedingungen:

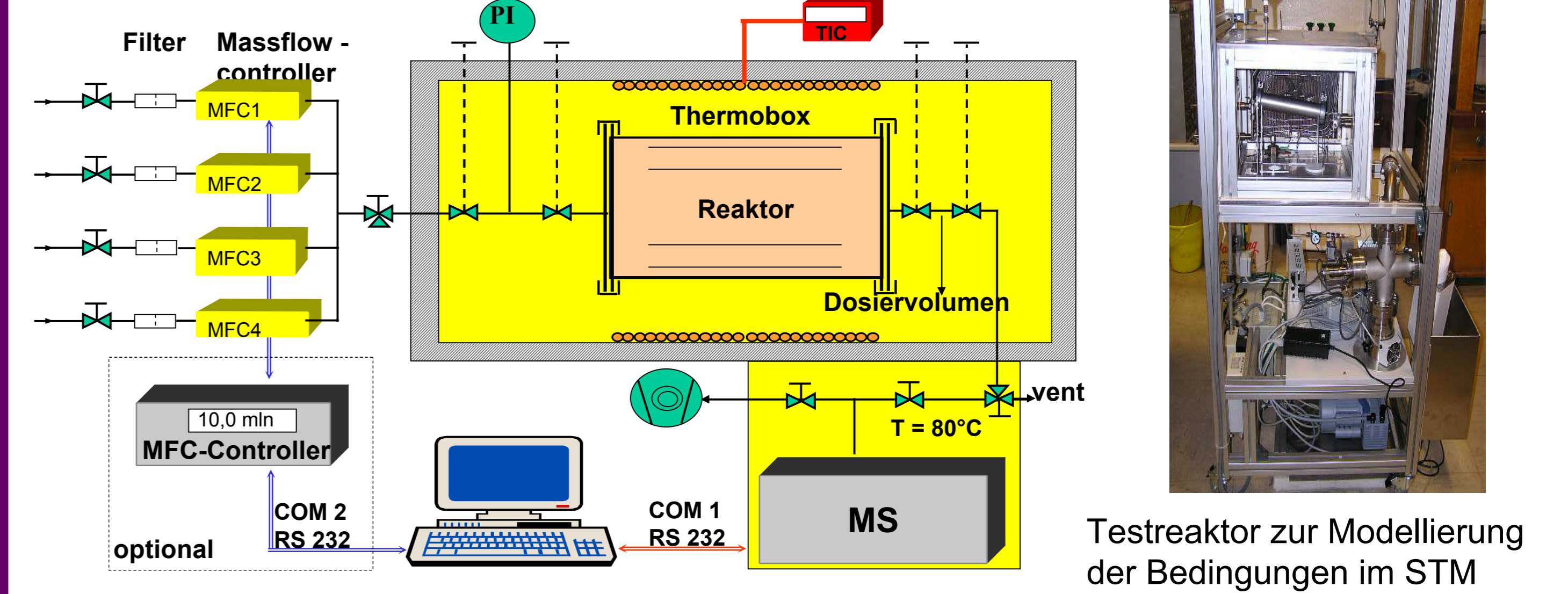


Aufgabenstellung:

- Eignung der Ethylenoxidation an polykristallinem Ag als Modellreaktion?
- Passfähigkeit der Modellreaktionsbedingungen zu den STM-Grenzbetriebs-Bedingungen?
- Inhibierung durch adsorbierte Reaktionsprodukte? Blindreaktionen des Ethylens vernachlässigbar?
- Durch MS hinreichend genaue Umsatzbestimmung und Produktanalytik möglich?

Experimentelles

Testreaktor: Aufbau



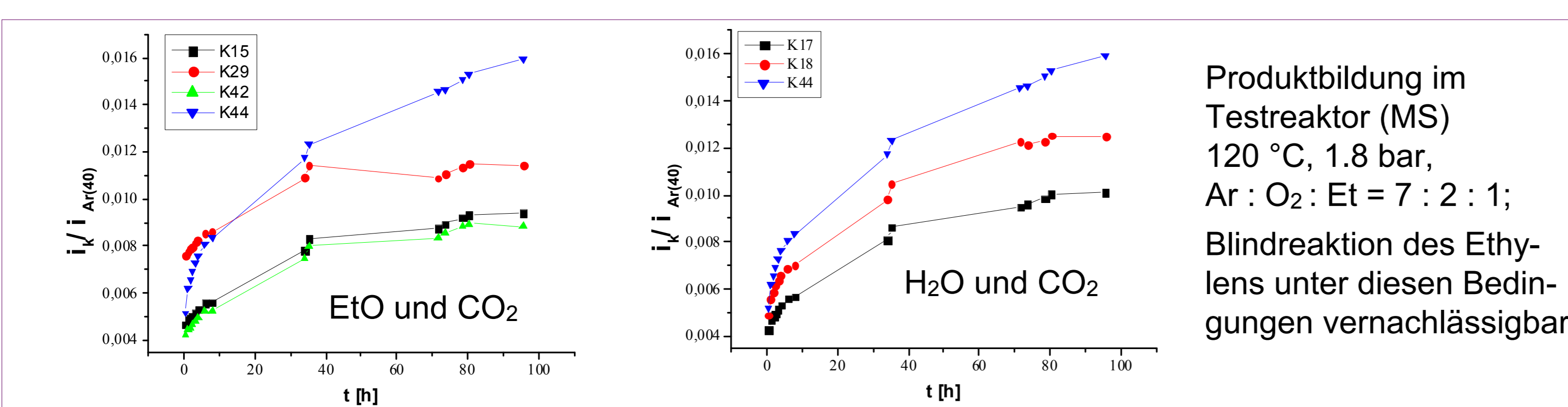
Reaktionsbedingungen:

T: 393 K, p < 1,8 bar, t_{max} < 200 h,
Katalysator: polykristalline Ag-Folie; Oberfläche: 68 cm², Dicke: 0,1mm;
Reaktor: L= 220 mm, ID: 40 mm
Ar: O₂: Et = 7 : 2 : 1; 3 : 1 : 1; 37 : 2 : 1;
MS: QMS 200 M2, Pfeiffer Vacuum, 1-200 amu, MID mode

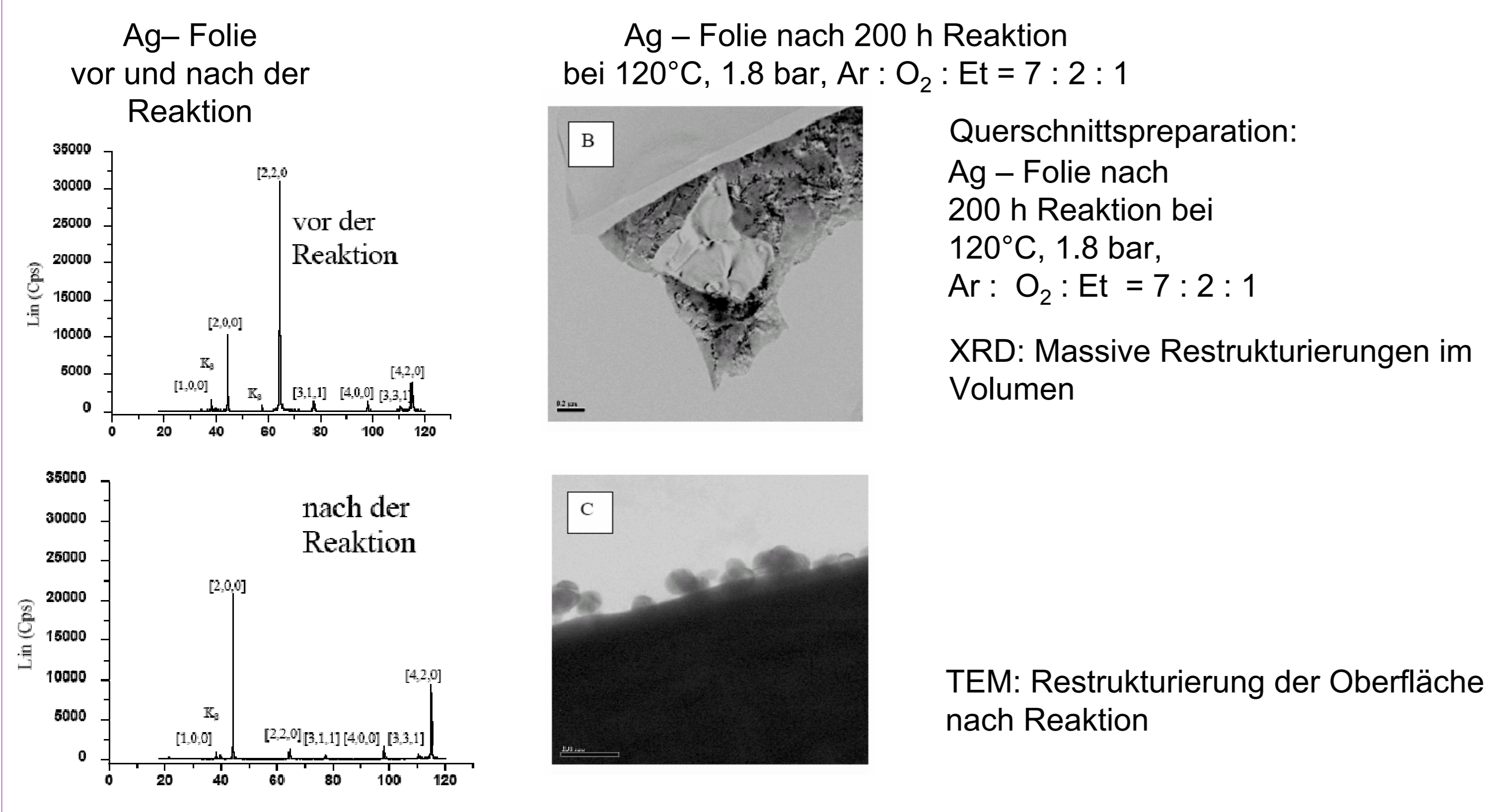
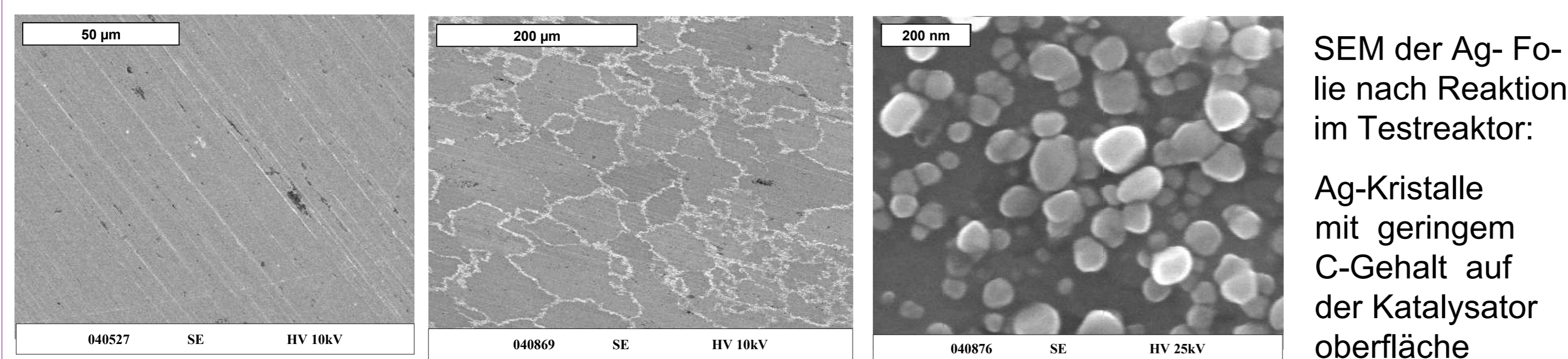
Charakterisierung:

SEM (EDX): Hitachi- SS 400
TEM: FEI CM 200
XRD: D8 Advance 2 Bruker AXS

Ergebnisse: Ethylenoxidation an polykristalliner Ag-Folie



Oberflächen- und Strukturcharakterisierung:



Schlussfolgerungen:

Reaktion ist prinzipiell als Modellreaktion für Untersuchungen an Ag geeignet:

- Gut nachweisbare Oberflächen- und Volumenumstrukturierungen der Ag-Folie sowie hinreichender Umsatz und Produktbildung unter STM-kompatiblen Reaktionsbedingungen;
- Akzeptable Aktivierungsdauer, bei 120°C und 1,8 bar keine Deaktivierung beobachtbar;
- MS-Analytik im untersuchten Druckbereich für untersuchte Reaktion geeignet.

Künftige Experimente:

- Kinetikexperimente: Einsatz von ¹³C₂H₄/¹⁸O₂ vorteilhaft;
- Blindreaktionen des Ethylenoxides im Modellreaktor und STM (Rolle der STM- Einbauten? Bildung von „neuen“ Nebenprodukten?)
- Inhibierung durch adsorbierte Reaktionsprodukte?
- Mikromechanismus und Mikrokinetik: Funktion der fortschreitenden mikroskopischen Strukturbildung?

Literatur

- [1] G.J. Millar, M.L. Nelson, P.J.R. Uwins, J. Catal. 169 (1997) 143
- [2] R. W. McCabe, T. Pignet, L.D. Schmidt, J. Catal. 32 (1974) 114
- [3] DFG Schwerpunktprogramm 1091 (2000) „Heterogene Katalyse“ : „Mikroskopische Strukturbildung von Katalysatoroberflächen unter Realbedingungen“ (SCHL 338/8-2, WI 1003/5-2)
- [4] R. Kraehnert, V. A. Kondratenko, M. Baerns, A. Scheibe, R. Imbihl, W. Offermans, R.A. van Santen, J. Catal., subm.
- [5] C. I. Carlisle, D. A. King, M.-L. Bocquet, J. Cerdá, P. Sautet, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 899
- [6] A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, J. Catal. 188 (1999) 58

Danksagung

FHI-AC: G. Weinberg (SEM, TEM), F. Girgsdies (XRD), A. Klein-Hoffmann (Querschnittspräparation), ACA: H. Ehwald (Diskussion)