

Styrolsynthese: hoher Umsatz über unpromotierten Eisenoxidkatalysatoren unter praktischen Arbeitsbedingungen**

Osama Shekhah, Wolfgang Ranke,* Achim Schüle,
Grigoris Kolios und Robert Schlögl

Der Standardkatalysator für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol besteht aus Kalium-promotierten Eisenoxiden,^[1–5] aber auch unpromotierte Oxide sind aktiv.^[5–7] Um die tatsächliche Rolle des Eisenoxids zu verstehen, haben wir Untersuchungen an unpromotiertem Hämatit (Fe_2O_3) wieder aufgenommen. In einem Versuch, die Lücke zwischen realen und idealen Systemen zu schließen, vergleichen wir Experimente mit Pulverpellets in einem Festbettreaktor unter technischen Bedingungen mit Modellkatalysestudien. Diese umfassen die Präparation und Charakterisierung von Ein-kristallproben im Ultrahochvakuum (UHV) und Umsatzmessungen auf diesen Proben unter realistischen Bedingungen in einem In-situ-Mikroflussreaktor.

Abbildung 1 zeigt die zeitabhängige Geschwindigkeit der Styrolbildung über gepressten Hämatit-Pulverpellets in einem kleinen Festbettreaktor unter den Bedingungen der

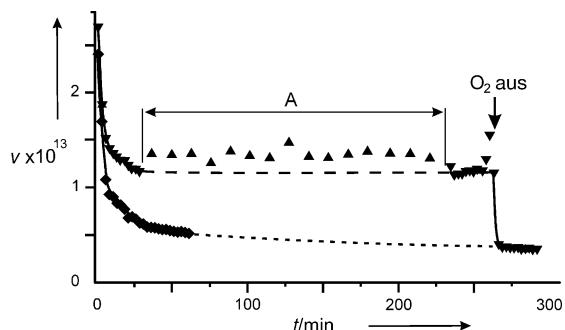


Abbildung 1. Zeitabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit (v in Moleküle pro s und cm^2 BET-Oberfläche) bei der Bildung von Styrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol (EB) über gepressten Fe_2O_3 -Pulverpellets in einem Festbettreaktor. Reaktionstemperatur 895 K, Atmosphärendruck. ♦: EB/ H_2O ca. 1:6, ▲: EB/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ca. 1:6:0.4. Im Bereich A wurde die GC-Messung von der schnellen Flammenionisationsdetektion (FID) auf eine kombinierte FID-Wärmeleitfähigkeitsdetektion (FID-TCD) umgeschaltet, was eine Veränderung der Untergrundintensität zur Folge hatte.

[*] Dr. W. Ranke, O. Shekhah, Prof. Dr. R. Schlögl
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-mail: ranke@fhi-berlin.mpg.de

A. Schüle, Dr. G. Kolios
Institut für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Stuttgart
Böblinger Straße 72, 70199 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (RA376/2-2 und KO2049/2-2) unterstützt.

technischen Reaktion sowie eine analoge Messung, bei der dem Reaktionsgemisch Sauerstoff beigemischt war. Die Geschwindigkeit fällt in beiden Fällen zunächst schnell ab und stabilisiert sich dann, wobei sich in Gegenwart von Sauerstoff ein etwa dreimal höherer Wert einstellt. Mögliche Ursachen sind eine Stabilisierung der Hämatitphase und/oder die Verbrennung von Kohlenstoffablagerungen. Bei Unterbrechung der Sauerstoffzugabe sinkt die Geschwindigkeit schnell auf den Wert des ohne Sauerstoff ausgeführten Experiments. Der gebrauchte Katalysator ist laut Röntgendiffraktogramm vollständig zu Magnetit reduziert, was frühere Beobachtungen bestätigt.^[2,4,8]

Um die aktiven Phasen und die Rolle des Sauerstoffs zu identifizieren, wurden Untersuchungen mit gut charakterisierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ (Hämatit)- und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ (Magnetit)-Modellkatalysatoren durchgeführt, die im UHV in Form von einkristallinen epitaktischen Filmen auf Pt(111)-Substraten präpariert wurden.^[9] Die Oberflächenzusammensetzung wurde durch Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und die Oxidphase durch Beugung langsamer Elektronen (low energy electron diffraction, LEED) charakterisiert. Die Katalysatoren wurden unter Vakuum in einen Prallplatten-Mikroflussreaktor^[10] mit einem Leervolumen von nur 4 cm^3 überführt, wo die Reaktion unter Atmosphärendruck mit unterschiedlicher Reaktanzusammensetzung durchgeführt wurde. Die katalytische Aktivität wurde im Durchflussmodus vom Moment der Gaszugabe an gaschromatographisch verfolgt. Die Modellkatalysatoren wurden nach der Reaktion zur Charakterisierung durch AES in die UHV-Kammer zurücktransferiert. Eventuell gebildete Kohlenstoffablagerungen wurden durch Temperatur-programmierte Oxidationszyklen (TPO) entfernt, bevor die Oxooberfläche mit LEED analysiert werden konnte.

Um die Rolle von Wasser und Sauerstoff im Reaktionsgemisch zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlicher Reaktanzusammensetzung durchgeführt: mit Ethylbenzol allein im Trägergas (Helium), mit Ethylbenzol und Wasser (wie im technischen Prozess) und mit Ethylbenzol, Wasser und Sauerstoff. Abbildung 2 zeigt die zeitabhängige Geschwindigkeit der Styrolbildung über den Modellkatalysatoren für die drei unterschiedlichen Zusammensetzungen. Bei der Dehydrierung von Ethylbenzol in Gegenwart von Wasser im Überschuss (Abbildung 2b) sinkt die Geschwindigkeit innerhalb von etwa 70 min von einem hohen Anfangs- zum Endwert, der jedoch von null verschieden ist. Gemäß AES-Oberflächenanalyse am Punkt E (siehe Tabelle 1) ist die Oberfläche mit Kohlenstoffablagerungen bedeckt. Wie erwartet, zeigt das LEED-Bild nach Entfernung des Kohlenstoffs, dass der Hämatit zu Magnetit reduziert ist.

Ein sehr ähnlicher Verlauf ist zu beobachten, wenn das Ausgangsgemisch kein Wasser, sondern ausschließlich Ethylbenzol enthält (Abbildung 2a). Die Endgeschwindigkeit ist etwa die gleiche, wobei die Oberfläche jetzt vollständig mit Kohlenstoff bedeckt ist (keine Signale für Fe oder O; Tabelle 1). Die Entfernung des Kohlenstoffs erfordert viele TPO-Zyklen, und das Oxid erweist sich als reduziert, teilweise sogar bis zum metallischen Fe^0 . Wir kommen zu dem Schluss, dass die aktive Spezies in dieser Endphase der Umsetzung Kohlenstoff ist. Kohlenstoff ist unter Langzeit-

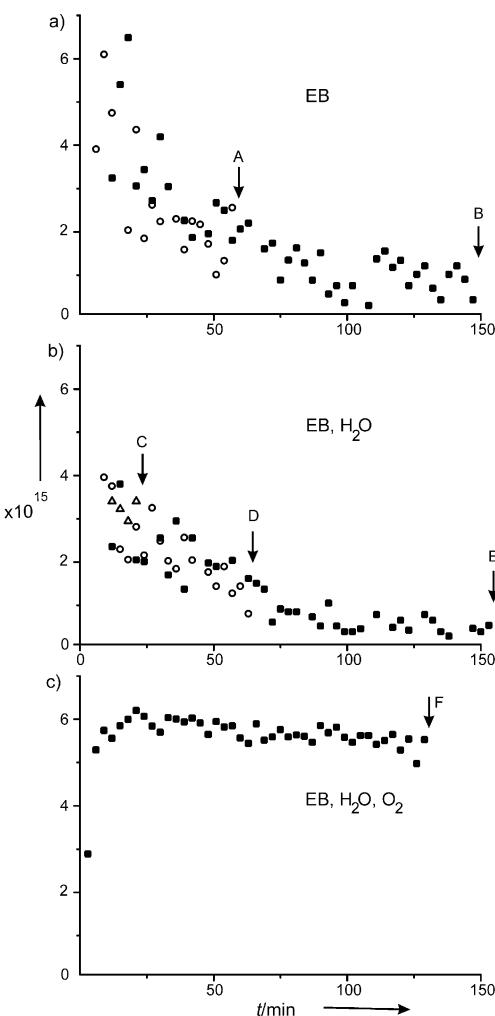


Abbildung 2. Zeitabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit (v in Moleküle pro s und cm^2) bei der Bildung von Styrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol im Mikroflussreaktor bei unterschiedlichen Reaktanzusammensetzungen: a) nur EB in Helium, b) EB/ H_2O (Molverhältnis 1:10) in Helium, c) EB/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (Molverhältnis 1:10:0.55) in Helium. Reaktionstemperatur 873 K. A–F markieren die Positionen, an denen nach Abbruch der Reaktion Auger-Messungen ausgeführt wurden. Jedes Mal wurde die Messung mit einem frisch präparierten Film neu gestartet (unterschiedliche Symbole \triangle , \circ und \blacksquare). Die entsprechenden Auger-Intensitätsverhältnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Reaktionsbedingungen ohne Sauerstoff immer vorhanden,^[4] vor allem auf unpromotierten Katalysatoren.^[6] Es ist deshalb wahrscheinlich, dass Kohlenstoff bei allen bisherigen Untersuchungen mit unpromotierten Katalysatoren die katalytisch aktive Phase war. Dass bestimmte Kohlenstoffallotropen katalytisch aktiv sind, war bisher nur für die oxidative Dehydrierung bekannt.^[11] Die aus der Geschwindigkeit im Endzustand in Abbildung 2a berechnete Turnover-Frequenz (TOF) beträgt ca. 1.4 Moleküle pro s und Reaktionsplatz.^[12]

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung der Modellkatalysatoren in unterschiedlichen Stadien der Experimente zusammengefasst. Die Oberflächenanalyse nach Unterbrechung der Reaktion im Bereich hohen Umsatzes (C in Abbildung 2b) zeigt, dass nur wenig Kohlenstoff (Auger-Peakhöhenverhältnis C/Fe ca. 1) abge-

Tabelle 1: LEED-Muster und Intensitätsverhältnisse der Auger-Hauptpeaks von Sauerstoff, Eisen und Kohlenstoff nach unterschiedlicher Vorbehandlung.

Behandlung	LEED-Muster	Phase (aus LEED)	Intensitätsverhältnis (AES)		Markierung in Abbildung 2
			C/Fe	O/Fe	
Fe ₂ O ₃ vor der Reaktion		Fe ₂ O ₃	0	3.5 ^[a]	–
Reaktion mit EB	diffus		5.3 [b]	2.0 –	A B
Reaktion mit EB + H ₂ O		Fe ₃ O ₄ ^[c]	1.1 3.6 3.4	3.2 4.0 3.8	C D E
Reaktion mit EB + H ₂ O + O ₂		Fe ₂ O ₃ , ungeordnet ^[d]	0.8	3.4	F

[a] Wenn O/Fe = 3.5 der Fe₂O₃-Phase entspricht, dann entspricht O/Fe = 3.1 der Fe₃O₄-Phase. [b] Im Spektrum wird ausschließlich C beobachtet. [c] Nach drei TPO-Zyklen. [d] Nach einem TPO-Zyklus.

schieden ist. Das O/Fe-Verhältnis hat nur leicht abgenommen, und das LEED-Muster nach nur einem TPO-Zyklus entspricht dem von Hämatit. Verbreiterte Reflexe zeigen erhöhte Unordnung an. Im Übergangsgebiet (D in Abbildung 2b) hat der Anteil an Kohlenstoffablagerungen zugenommen. Die LEED-Analyse nach zwei TPO-Zyklen ergibt eine Überlagerung der Beugungsbilder von Hämatit und Magnetit, was auf eine teilweise Reduktion nahe der Oberfläche hindeutet.^[13] Das Auftreten getrennter und geordneter Domänen beider Phasen ist sicher eine Folge des Heizprozesses während des TPO-Experimentes. Wenn man die Messung mit einer saubereren Magnetitprobe (Fe₃O₄(111)) unter gleichen Bedingungen wie in Abbildung 2b beginnt, ist die Anfangsgeschwindigkeit die gleiche wie am Punkt D. Nach etwa 60 min ist sie auf den gleichen Endwert gesunken wie bei Hämatit, und die Probe ist mit Kohlenstoff bedeckt. Wir können deshalb die hohe Anfangsgeschwindigkeit dem Hämatit als der aktiven Phase zuordnen. Die mittlere Geschwindigkeit bei D ist auf eine Reduktion zu Magnetit oder eine Reduktion und teilweise Verkokung zurückzuführen, während die Geschwindigkeit am Schluss charakteristisch für Kohlenstoffablagerungen ist.

Wenn dem Ausgangsgemisch Sauerstoff beigemischt wird, stabilisiert sich eine hohe Umsatzgeschwindigkeit (Abbildung 2c). Laut Oberflächenanalyse bei F liegt nur wenig Kohlenstoff auf schwach geordnetem Fe₂O₃ vor (Tabelle 1). Dies zeigt, dass Sauerstoff die Reduktion des Hämatits verhindert und Kohlenstoffablagerungen oxidativ abbaut. Wenn der Sauerstoffgehalt im Ausgangsgemisch den Ethylbenzolgehalt übersteigt, beginnen Totaloxidationseffekte zu überwiegen. Die hohe Anfangsgeschwindigkeit in den Abbildungen 2a und b wird also aufrecht erhalten, solange der

oberflächennahe Bereich weitgehend aus Hämatit besteht. Ohne Sauerstoff wird Hämatit durch den bei der Reaktion gebildeten Wasserstoff reduziert.

Wir haben gezeigt, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Styrolbildung über unpromotiertem Hämatit hoch ist. Das Eisenoxid wird innerhalb etwa einer Stunde deaktiviert, und bisher war nur dieser Endzustand mit der niedrigsten Geschwindigkeit beobachtet worden. Die Anfangsgeschwindigkeit ist fast eine Größenordnung höher und damit ähnlich hoch wie bei Kalium-promotierten Katalysatoren.^[2,3] Desaktivierung erfolgt durch Reduktion zu Magnetit und durch Verkokung. Wasser verhindert die weitere Reduktion von Magnetit und verringert die Akkumulation von Kohlenstoff durch Kohlevergasung. Die Desaktivierung kann durch Zugabe von Sauerstoff weitgehend unterdrückt werden, wobei die Reduktion des Hämatits zu Magnetit verhindert wird und Kohlenstoffablagerungen oxidiert werden. Die Absolutgeschwindigkeiten (pro cm²), die für die glatten Modellkatalysatoren gemessen wurden, sind etwa zwei Größenordnungen höher als bei den porösen Pulverpellets. Die Modelluntersuchungen zeigen, dass die Leistung der technischen Styrolsynthese nicht durch die Elementarprozesse an der Oberfläche begrenzt ist, sondern durch den Masse- und Energietransport. Eine wesentliche Verbesserung der Gesamtleistung ist daher nicht von einer Variation des Katalysatormaterials, sondern von der Optimierung des technischen Verfahrens zu erwarten.

Experimentelles

Realkatalyse: Zylindrische Pellets (Durchmesser 7.1 mm, Länge 8.8 mm, BET-Fläche 2.8 m² g⁻¹) wurden aus Hämatitpulver gepresst. 16 Pellets wurden in einen Festbettreaktor gefüllt (Bettdurchmesser 20 mm, Höhe 35 mm), der in einem Rohrofen installiert war. Die Reaktion wurde bei 895 K und Atmosphärendruck ausgeführt. Der Eingangsstrom war ein Gemisch aus 26 mL h⁻¹ flüssigem Wasser und 30 mL h⁻¹ flüssigem Ethylbenzol (beide verdampft). Bei den Experimenten mit Sauerstoff wurden 37.2 mL h⁻¹ O₂ zugegeben. Die Produktgasmischung wurde gaschromatographisch analysiert (entweder schnelle FID von 2.5 min Dauer zum Nachweis der Aromaten oder detaillierte FID-TCD von 13 min zum Nachweis auch gasförmiger Verbindungen).

Modellkatalyse: Die Ultrahochvakuum-Hauptkammer (Basisdruck 10⁻¹⁰ mbar) enthält Vorrichtungen zur Probenpräparation und -reinigung, eine Standard-LEED-Optik und einen Zylinderspiegelanalysator für AES. 100–200 Å dicke Fe₃O₄(111)-Filme wurden durch Aufdampfen von Eisen auf ein sauberes Pt(111)-Substrat von 0.5 cm² Fläche bei Raumtemperatur und anschließende Oxidation bei 950 K in 5 × 10⁻⁷ mbar Sauerstoff erhalten.^[9] Diese Filme wurden durch Sauerstoffbehandlung bei Drücken über 0.1 mbar und Temperaturen um 1050 K in α-Fe₂O₃(0001) umgewandelt; Ordnung und Reinheit wurden mit LEED und AES kontrolliert. Die Proben wurden unter Vakuum in eine Präparationskammer überführt, wo die Hochdruck-oxidation und die Reaktionsexperimente in einem Flussreaktor unter

stationären Flussbedingungen durchgeführt wurden.^[10] Die Proben wurden durch zwei Lichtleiter-gekoppelte Diodenlaserstacks (Gesamtleistung max. 100 W) geheizt. Nach dem Probentransfer in die Reaktorzelle wurde die Reaktorkappe geschlossen und unter Vakuum auf 470 K vorgeheizt. Die Reaktorkammer wurde dann mit Stickstoff geflutet und die Probe auf Reaktionstemperatur (870 K) geheizt. Während der Aufheizperiode wurde ein He-Strom von 20 mL min⁻¹ bei 1 bar durch einen Wassersättiger bei 303 K ($p_{H_2O} = 42$ mbar) geleitet und dann zusammen mit 0.5 mL min⁻¹ O₂ in den Reaktor geführt. Nach Stabilisierung der Reaktionstemperatur wurde der O₂-Strom gestoppt und stattdessen ein Strom von 5 mL min⁻¹ He, der durch einen Ethylbenzol-Sättiger bei 303 K ($p_{EB} = 17$ mbar) geleitet wird, zum He + H₂O-Strom gemischt. Dies ergab ein molares EB/H₂O-Verhältnis von ca. 1:10. Bei Experimenten mit Wasser und Sauerstoff wurde ein Strom von 0.24 mL min⁻¹ von 20% O₂ in He zugeführt. Bei Experimenten ohne Wasser und Sauerstoff wurden 20 mL min⁻¹ reines He zugeführt, um den Gesamtfluss konstant zu halten. Von der Produktgasmischung wurden in Abständen von 3 min Einheiten von 250 μL in die Säule eines Gaschromatographen injiziert und mit einem Ionenfallen-Massenpektrometer (GC/MS) analysiert. TPO wurde nach dem Rücktransfer der Probe in die Hauptkammer durch Heizen (5 K s⁻¹) bis 1000 K in 10⁻⁶ mbar Sauerstoff durchgeführt. Dies reicht aus, um Kohlenstoff zu entfernen, ohne das Substrat zu reoxidieren.

Eingegangen am 13. Juni 2003 [Z52135]

Stichwörter: Dehydrierungen · Eisenoxide · Ethylbenzol · Heterogene Katalyse · Styrol

- [1] K. Kochloefl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley, Weinheim, 1997, S. 2151.
- [2] E. H. Lee, *Catal. Rev.* **1973**, 8, 285.
- [3] T. Hirano, *Appl. Catal.* **1986**, 26, 65.
- [4] G. M. Meima, P. G. Menon, *Appl. Catal. A* **2001**, 212, 239.
- [5] M. Muhler, J. Schütze, M. Wesemann, T. Rayment, A. Dent, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Catal.* **1990**, 126, 339.
- [6] K. Coulter, D. W. Goodman, R. G. Moore, *Catal. Lett.* **1995**, 31, 1.
- [7] W. P. Addiego, C. A. Estrada, D. W. Goodman, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **1994**, 146, 407.
- [8] W. Weiss, D. Zschepel, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1998**, 52, 215.
- [9] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, 32, 1.
- [10] C. Kuhrs, M. Swoboda, W. Weiss, *Top. Catal.* **2001**, 15, 13.
- [11] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2066; N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1966–1966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1885–1888.
- [12] Die TOF wurde unter der Annahme berechnet, dass die Dichte der aktiven Plätze gleich der Dichte der Fe₂O₃(0001)-Oberflächen-Elementarmaschen ist (4.6×10^{14} cm⁻²). Bei ähnlichen Bedingungen von Temperatur und Druck wie bei unseren Experimenten geben Coulter et al.^[6] für eine oxidierte polycristalline Eisenscheibe eine TOF von 5×10^{-3} Styrolmolekülen pro s und Platz an. Sie merken an, dass dies wegen der Annahme einer sehr hohen Dichte aktiver Plätze ein unterer Grenzwert ist.
- [13] Für die Reduktion von Fe₂O₃ könnte folgende stöchiometrische Reaktion postuliert werden: C₈H₁₀ + 3Fe₂O₃ → C₈H₈ + 2Fe₃O₄ + H₂O. Demzufolge würde der bei der Reduktion freigesetzte Sauerstoff durch den bei der Dehydrierung des Ethylbenzols erzeugten Wasserstoff aufgebraucht werden. Unter der Annahme, dass der gesamte Modellkatalysatorfilm (100–200 Å Dicke) in der Anfangsphase zu Fe₃O₄ reduziert wird, können wir

die Menge an freigesetztem Sauerstoff abschätzen. Es zeigt sich, dass die Styrolproduktion etwa 700-mal höher ist, als durch die stöchiometrische Reaktion erklärt werden kann. Der Faktor 700 ist ein unterer Grenzwert, weil Sauerstoff auch für die Oxidation von Kohlenstoffabscheidungen verbraucht werden kann. Wir schließen daraus, dass die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol über sauberem Fe₂O₃ im Wesentlichen katalytisch ist. Die stöchiometrische Reaktion kann eine Nebenreaktion sein.