

# **Abschlussbericht an die Max-Buchner-Forschungstiftung**

**Kennziffer 2499**

## **Untersuchung der Adsorbatstrukturen bei der silberkatalysierten Direktoxidation einfacher Olefine via DRIFT-Spektroskopie und TP-Reaktionsmethoden**

Dipl.-Ing. Grzegorz Michalik, Prof. Dr.-Ing. H. Vogel,  
TU Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,  
Petersenstr. 20, 64287 Darmstadt

### **1. Einleitung und Problemstellung**

Silber ist als Katalysator im Bereich der Olefinepoxidation via Direktoxidation ein Unikat. Derart hohe Selektivitäten zum Ethylenoxid (heute > 80 %) konnten bisher mit keiner anderen Aktivkomponente erzielt werden. Diese Sonderstellung und die Tatsache, dass die Epoxidation auf diesem Weg in der Reihe der n-Alkene lediglich mit Ethen in befriedigender Ausbeute gelingt, führte zu einer enormen Anzahl an Forschungsbestrebungen [Reviews: Ver-80, Sac-81, San-88, Mil-95, San-97, Car-88]. Trotz dieser Bemühungen ist es bis heute nicht gelungen den detaillierten Mechanismus der direkten Epoxidation vollständig aufzuklären und es existieren z. T. widersprüchliche Aussagen und Modellvorstellungen, insbesondere im Bereich der Intermediat- bzw. Adsorbatstrukturen sowie bezüglich der aktiven Sauerstoffspezies.

Das Ziel ist es daher, unter typischen Reaktionsbedingungen, die am Katalysator auftretenden Adsorbate zu erfassen. Im Vordergrund stehen Experimente, die in Anwesenheit der gasförmigen Reaktanten am „arbeitenden Katalysator“, sprich in situ stattfinden. Hierdurch sollen weiterführende Erkenntnisse auf dem Sektor der heterogenkatalysierten Epoxidation von Ethen gewonnen werden, um diese auf die spezielle Problematik der Direktoxidation von Propen zu übertragen. Anknüpfungspunkt der vorliegenden Arbeit war es, inwieweit sich die Temperatur-Programmierte-Reaktions-Methode (TP-Reaktion) und die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) zur Untersuchung der Gasphasenepoxidation an möglichst technisch relevanten Katalysatoren eignen.

## 2. Experimentelles

### *Temperatur-Programmierte-Reaktions-Methode*

Die TP-Experimente wurden in einer eigens konstruierten Apparatur [Böh-99] durchgeführt. Zentrales Element ist ein Quarzreaktor (4 mm Innendurchmesser), der von einem temperaturgeführten Ofen umgeben ist. Die Analyse der Gasphase am Reaktorausgang erfolgt online mittels eines Massenspektrometers (Balzers QMG 511, QMA 150).

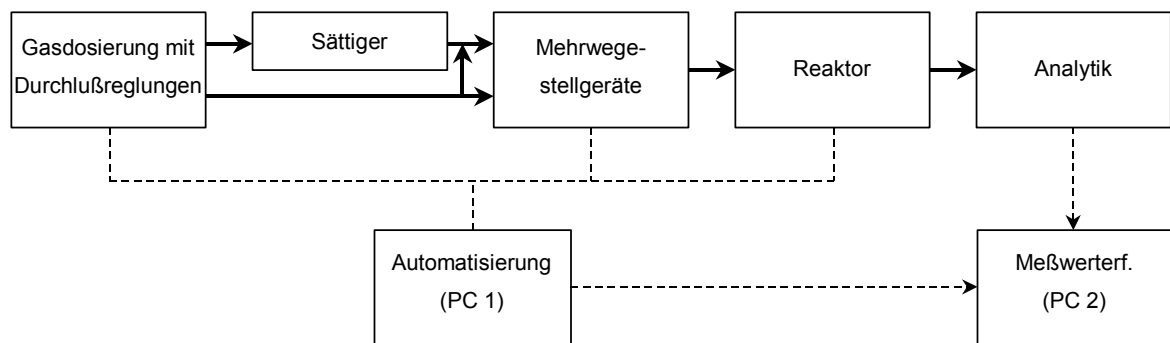


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Durchführung transienter Untersuchungen. Die Automatisierung und Messwerterfassung werden mittels Personalcomputern (PC 1 und 2) durchgeführt.

### *Diffuse-Reflexions-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie (DRIFTS)*

Für die DRIFTS-Untersuchungen wurde ein Versuchsaufbau bestehend aus einem FTIR-Spektrometer (Fa. Biorad, Typ FTS 175 C) mit einem extern angekoppelten 3-D-Spiegelsystem (Fa. Harrick Scientific Corporation) eingesetzt.

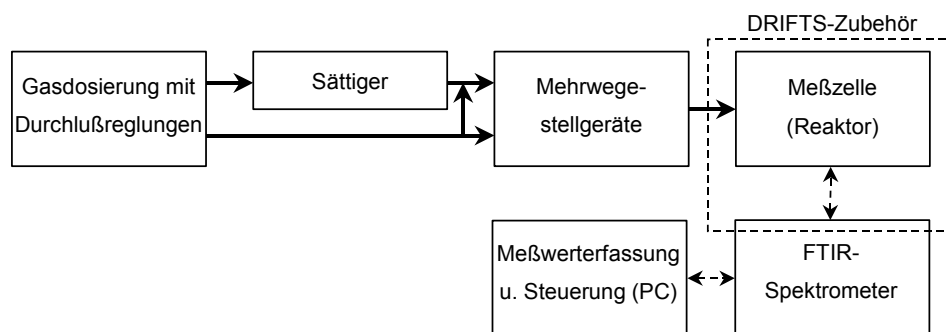


Abb. 2.2 Schema des DRIFTS-Aufbaus zur Durchführung von In-situ-Untersuchungen.

Eine spezielle, hermetisch abgeriegelte Reaktormesszelle (Eigenkonstruktion) ermöglicht dabei die In-situ-Untersuchung von durchströmten, pulverförmigen Katalysatoren nach dem Prinzip eines Quasi-Zweistrahilverfahren [Dro-00, Feh-00]. Katalysatorprobe und Referenzsubstanz (KBr) können auf einem drehbaren Probenhalter in der Messzelle platziert und abwechselnd in den Fokus des IR-Strahlengangs positioniert werden. Somit werden insbesondere solche Absorptionsbeiträge weitestgehend eliminiert, die durch Beläge an den Fenstern oder IR-aktive Gasphasenkomponenten verursacht werden.

### *Katalysatoren*

Als Katalysatoren wurden sowohl reines Silber als auch ein geträgerter Silberkatalysator eingesetzt. Bei dem hier eingesetzten, auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid geträgertem Silber ( $17 \text{ \% g g}^{-1}$ ) handelt es sich um einen typischen Katalysator, wie er zur Ethylenoxidsynthese angewendet wird. Dessen Präparation erfolgte nach der Lactatvariante [Alt-81]. Neben dem technischen Katalysator wurden zwei weitere, nicht geträgerte Silberpulver untersucht. Das eine ist kommerziell erhältlich (Fa. Tridelta), das zweite wurde mittels eines Inertgas-Kondensationsprozesses (IGC) präpariert [Wol-98].

Alle hier dargestellten Experimente wurden unter Normaldruck durchgeführt. Der Volumenanteil an Olefin am Reaktoreingang betrug sowohl für die TP-Reaktions- als auch für die DRIFTS-Experimente 15 %, der an Sauerstoff 7,5 % (Rest:  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{N}_2$  mit 5 % He als Standard für die Analyse mittels Massenspektrometer).

## **3. Ergebnisse und Diskussion**

### *3.1 Katalysatorcharakterisierung*

Eine Bestimmung der spezifischen Oberflächen erfolgte mittels Tieftemperaturstickstoffadsorption (BET-Methode). Sie erwiesen sich als sehr klein ( $0,3$  bis  $3,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und liegen damit bereits im Bereich der Fehlergrenze der Meßmethode. Für die reinen Silberproben lässt sich aus der BET-Oberfläche eine Partikelgröße ( $d_p$ ) berechnen. Bei dem geträgerten System ist dies nicht möglich, da Träger und Silber gemeinsam in die Messung mit eingehen. Die zusätzlich aus

Röntgendiffraktogrammen (XRD) und elektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM, TEM) ermittelten Größen der Silberpartikel sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1 Spezifische Oberfläche ( $a_{\text{BET}}$ ) und Größe der Silberpartikel ( $d_p$ ) aus XRD-Messungen (Auswertung des Ag(220)-Reflex nach der Scherrer-Gleichung) sowie REM- und TEM-Aufnahmen.

	Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag-Pulver	Ag-Pulver (IGC)
$a_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1,9	0,3	3,4
$d_{p(\text{REM})} / \text{nm}$	50 - 250	500 - 2200	100 - 700
$d_{p(\text{XRD})} / \text{nm}$	45	-	42
$d_{p(\text{TEM})} / \text{nm}$	10 - 250	-	3 - 10

Durch die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden ergeben sich für ein einzelnes Material verschiedene Werte. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Röntgendiffraktometrie die mittlere Kristallitgröße liefert (Bulkmethode). Dahingegen werden bei den REM-Aufnahmen Partikel erfasst, die an Oberfläche liegen.

### 3.2 Temperatur-Programmierte-Reaktionen

Die Oxidation der Olefine wurde mittels Temperatur-Programmierte-Reaktionen untersucht, bei denen die Temperatur des katalytischen Systems in Anwesenheit der Reaktanten mit einer konstanten Heizrate (hier  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) geändert wurde. Im Gegensatz zur Ethenoxidation sind die Epoxidselektivitäten bei der Direktoxidation von Propen verschwindend gering. Am Reaktorausgang werden fast ausschließlich die Totaloxidationsprodukte Wasser und Kohlendioxid detektiert. Zum Vergleich sind in Abb. 3.1 die TP-Reaktionen der beiden Olefine gegenüber dargestellt.

Ein vollständiger Umsatz an Sauerstoff führt im Fall der Propenoxidation zu einer Verkokung des Katalysators. Dieses zeigte sich nach den Experimenten augenscheinlich durch eine Schwärzung der Katalysatoren und ist auch in Abb. 3.1 anhand des Wasser- und Kohlendioxidverlaufs zu erkennen. Eine Totaloxidation des Propens führt zu gleichen Anteilen an Wasser und Kohlendioxid. Dem entgegen bewirkt eine Verkokung eine verminderte Kohlendioxidproduktion (siehe auch C-Bilanz in Abb. 3.1).

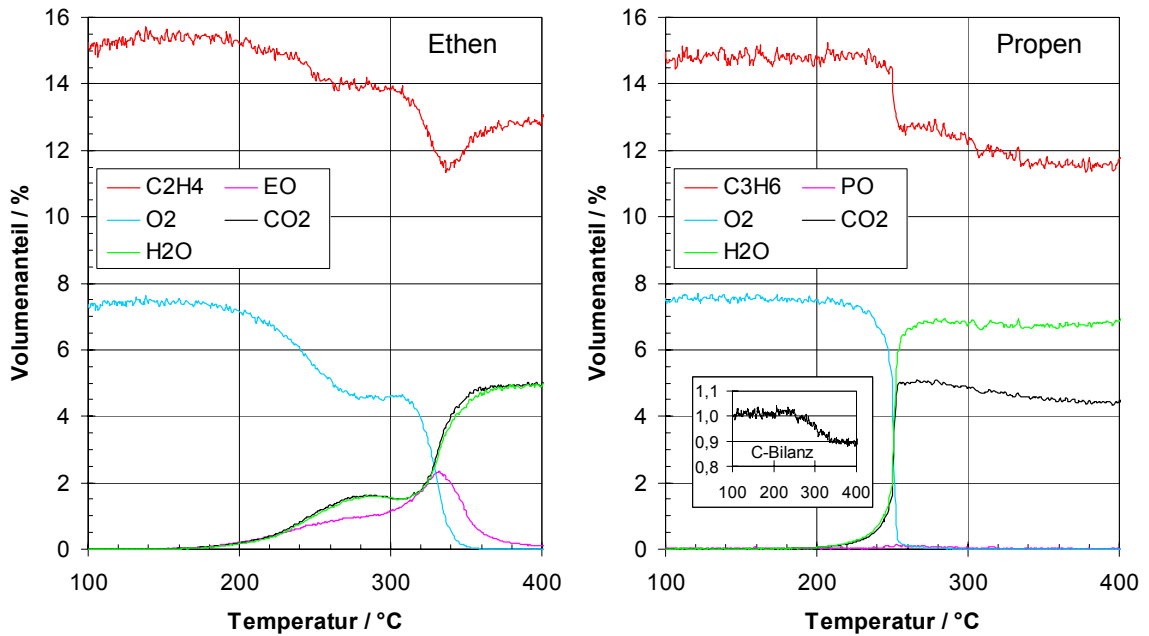


Abb. 3.1 Vergleich der TP-Reaktionen mit Ethen (links) und Propen (rechts) am technischen EO-Katalysator; Einwaagen: 100 mg, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Zur Untersuchung des Verweilzeiteinflusses wurden die TP-Reaktionen mit unterschiedlichen Katalysatormengen durchgeführt. Mit steigender Katalysatormasse erniedrigen sich die Anfangstemperaturen, bei denen eine Produktbildung zu beobachten ist, was erwartungsgemäß auf die erhöhte Verweilzeit in der Katalysatorschüttung zurückzuführen ist.

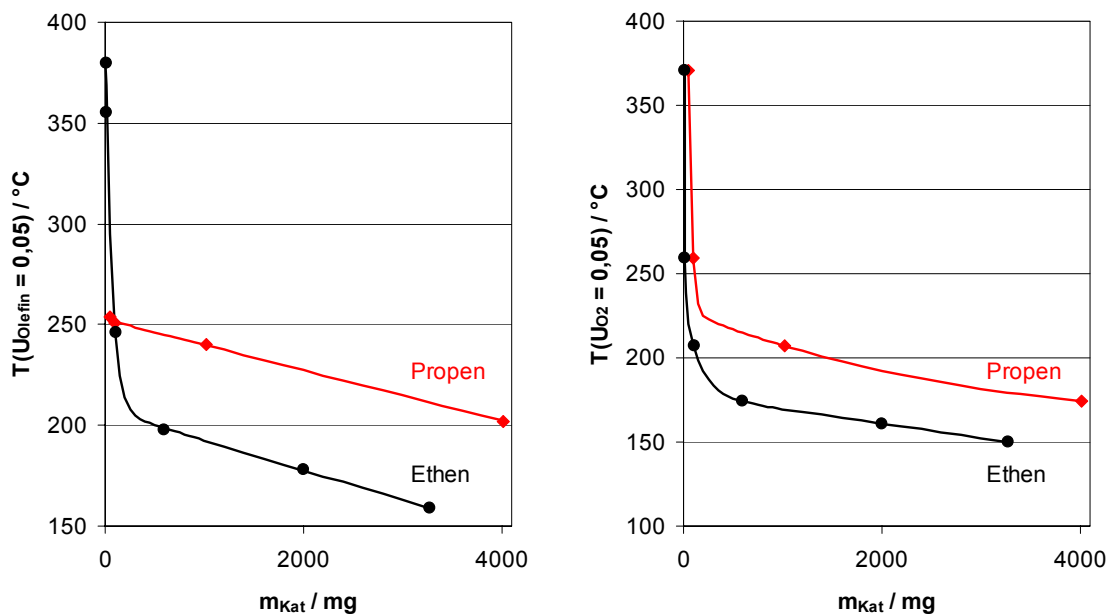


Abb. 3.2 Temperaturen bei einem Olefin- (rechts) und Sauerstoffumsatz (links) von 5% als Funktion der Katalysatormasse (technischer EO-Kat.); Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Im Falle der Propenoxidation sind diese Onsettemperaturen aber stets größer als die bei der Ethenoxidation, d. h. die Oxidation des Propens ist insgesamt gesehen mit einer höheren Aktivierungsenergie verbunden. Beim Propen kann am Katalysator adsorbierter Sauerstoff entweder an der Doppelbindung angreifen oder einen allylständigen Wasserstoff abstrahieren. Letzteres sollte leichter erfolgen als die Abstraktion eines H-Atoms vom Ethen, da die Bindungsenergie der allylischen CH-Bindung im Propen kleiner ist als die der CH-Bindung im Ethen. Da sich dies nicht mit den Ergebnissen der TP-Reaktionen deckt, ergibt sich hier eventuell ein Hinweis für die Elektrophilie der katalytisch aktiven Sauerstoffspezies, da in beiden Fällen (Propen und Ethen) der adsorbierte Sauerstoff vermutlich zuerst bevorzugt mit der Doppelbindung des Olefins reagiert. Durch den induktiven Effekt der Methylgruppe könnte dann die größere Aktivierungsenergie im Falle des Propens erklärt werden.

Die Produktverläufe während den TP-Reaktionen zeigen eine weitere Besonderheit. Sowohl die Konzentrationen der Edukte als auch die der Produkte weisen im Bereich von 150 bis 400 °C ausgezeichnete Maxima bzw. Minima auf.

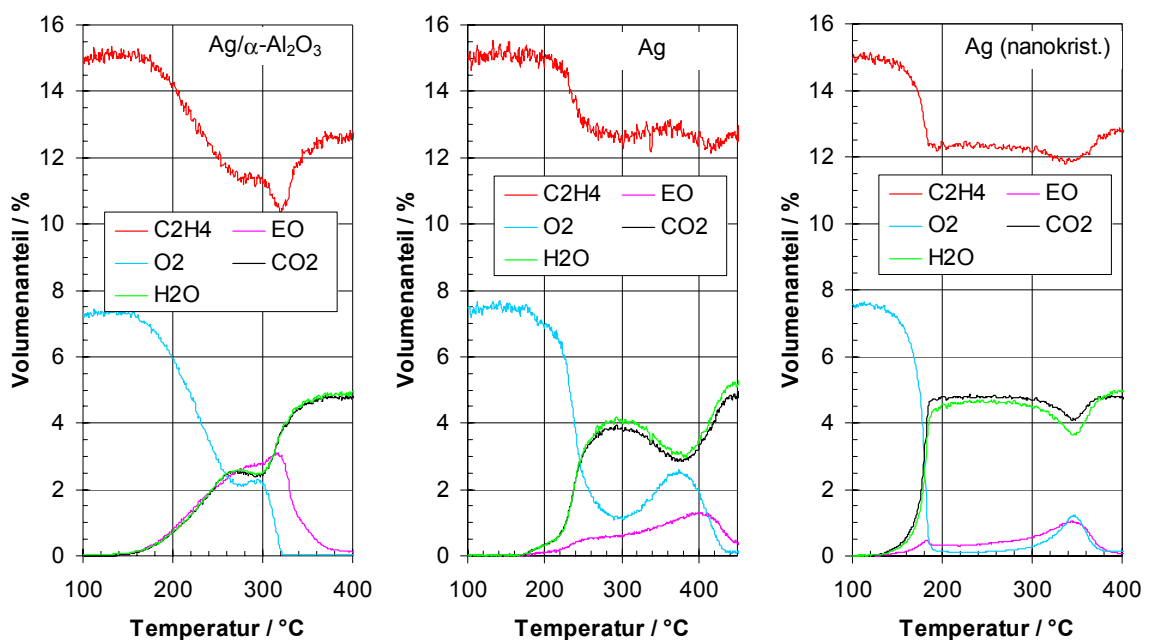


Abb. 3.3 TP-Reaktionen an unterschiedlichen Ag-Kat.'s (links: 600 mg technischer EO-Katalysator (17 % (g g<sup>-1</sup>) Ag), Mitte: 100 mg kommerzielles Ag-Pulver (Fa. Tridelta), rechts: 100 mg Ag (nanokrist., via IGC), Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>, φ<sub>0</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 15 %, φ<sub>0</sub>(O<sub>2</sub>) = 7,5 %..

Die Ursache für das Auftreten dieser Extremwerte hängt unmittelbar mit dem Aktivitätsverhalten des Katalysators unter den instationären Bedingungen zusammen. Trotz der konstant ansteigenden Temperatur zeigt die Katalysatoraktivität ein lokales Minimum, d. h. die Oxidation des Olefins wird temporär zurückgedrängt. Das Auftreten des Aktivitätsminimums kann unabhängig von der Art des Olefins (bei Propen allerdings nur bei kleinen Katalysatoreinwaagen) sowohl am technischen Katalysator als auch an den reinen Silberpulvern beobachtet werden und stellt damit anscheinend eine intrinsische Eigenschaft des Silbers dar. Bemerkenswert ist, dass bei der Ethenoxidation im Bereich des Aktivitätsminimums die Totaloxidation stärker als die Selektivoxidation zurückgedrängt wird und damit ein Maximum in der Selektivität zum Ethylenoxid resultiert.

In einer TG/DTA-Anordnung (Seiko TG/DTA 220) wurden an dem geträgerten Katalysator ebenfalls TP-Reaktionen durchgeführt, bei denen ein Gemisch aus 10 % Ethen und 5 % Sauerstoff (Rest: Stickstoff) die Probenhalter überströmte.

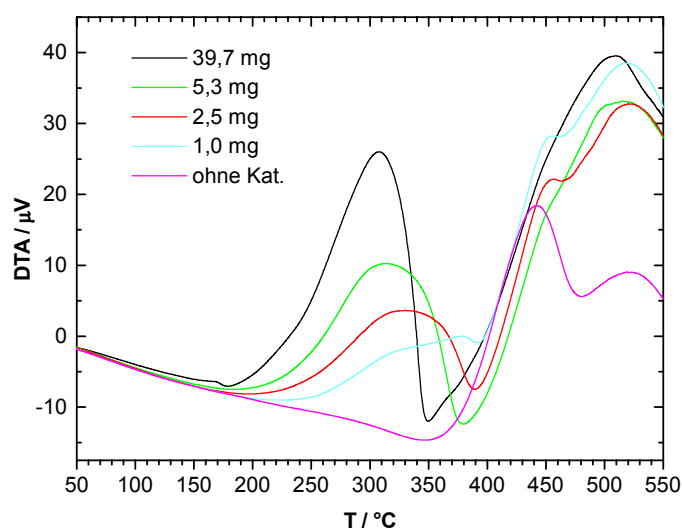


Abb. 3.4 DTA-Signale aus TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator bei unterschiedlichen Einwaagen, Volumenstrom:  $100 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$ , Rest  $\text{N}_2$ , Heizrate :  $5 \text{ K min}^{-1}$ .

Hierbei zeigt sich ebenfalls eine temporäre Abnahme der katalytischen Aktivität. In den DTA-Signalen äußert sich diese durch das Auftreten von Minima. Unter den gewählten Bedingungen liegen diese Aktivitätsminima im Temperaturbereich von 350 bis 390 °C (abhängig von der Katalysatormenge). Eine nähere Betrachtung der thermogravimetrischen Signale (TG-Signale) lieferte ein interessantes Ergebnis. Im Temperaturbereich, in dem die Aktivität des Katalysators

absinkt (nach dem ersten DTA-Maximum), nimmt die Masse des Katalysators zu. Dieses kann bei genügend hoher Katalysatoreinwaage auch im DTG-Signal beobachtet werden (s. Abb. 3.5 links).

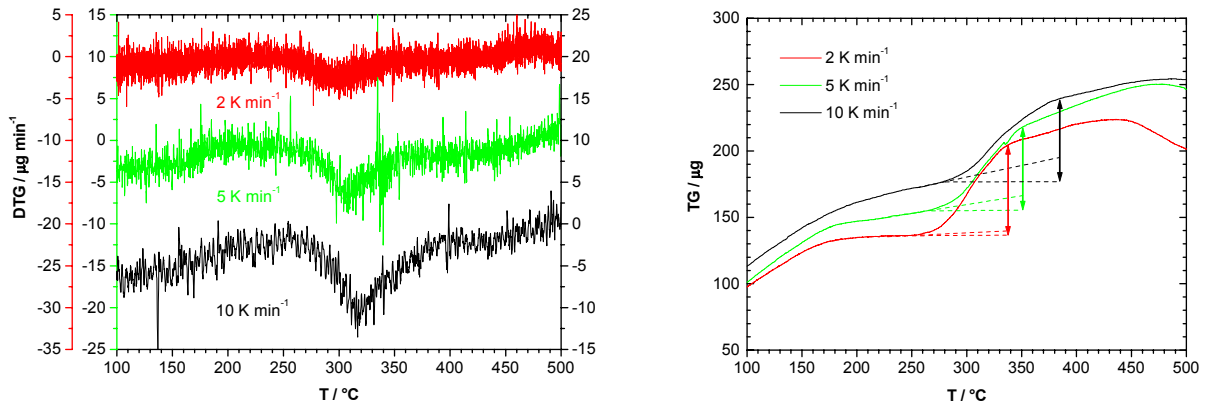


Abb. 3.5 DTG-Signale aus TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator bei unterschiedlichen Heizraten, Einwaagen: 40 mg, Volumenstrom: 100 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 5\%$ .

Mit steigender Heizrate wird dieser Prozess im DTG-Signal immer ausgeprägter. Gleichzeitig findet (aufgrund der erhöhten Heizrate) eine Verschiebung zu höheren Temperaturen statt, was typisch für thermische Analysen von Reaktionsvorgängen ist, die brutto betrachtet eine positive Aktivierungsenergie aufweisen. Im Gegensatz dazu erscheint die Massenzunahme mit sinkender Heizrate im TG-Signal ausgeprägter (s. Abb. 3.5 rechts), da die bei Temperaturänderungen immer vorhandene Drift des TG-Signals abnimmt.

Tab. 3.2 Absolute und relative Änderungen der TG-Signale während der Aktivitätsabnahme ohne Berücksichtigung der Signaldrift (vgl. 3.5 rechts); EO-Kat., Volumenstrom: 100 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 10\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 5\%$ .

$\beta / \text{K min}^{-1}$	$m_{\text{Kat}} / \text{mg}$	$\Delta \text{TG} / \mu\text{g}$	<b>Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte</b>	<b>Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte</b>



			<b>zu erstellen./ %</b>	<b>zu erstellen. / %</b>
2	43,6	68	0,16	0,92
5	39,7	62	0,16	0,92
10	40,8	61	0,15	0,88

Eine Quantifizierung der Massenänderung, die während der temporären Aktivitätsabnahme auftritt wird durch die Drift des TG-Signals erschwert. Die reinen Änderungen der Massen (Pfeile in Abb. 3.5 rechts **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) sind in Tab. 3.2 aufgeführt. Bei den in Tab. 3.3 aufgeführten Werten wurde eine Korrektur durch Extrapolation des „driftenden“ TG-Signals durchgeführt (vgl. Abb. 3.5 rechts, gestrichelte Linien). Die Werte fallen dadurch niedriger aus.

Tab. 3.3 Absolute und relative Änderungen der TG-Signale während der Aktivitätsabnahme bei Extrapolation der Signaldrift (vgl. 3.5 rechts); EO-Kat., Volumenstrom: 100 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 10\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 5\%$ .

$\beta / \text{K min}^{-1}$	$m_{\text{Kat}} / \text{mg}$	$\Delta \text{TG} / \mu\text{g}$	<b>Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen./ %</b>	<b>Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen. / %</b>
2	43,6	65	0,15	0,88
5	39,7	51	0,13	0,76
10	40,8	46	0,11	0,66

Im Zusammenhang mit der beobachteten Massenzunahme stellte sich die Frage, ob eine Belegung des Katalysators (z. B. Verkokung) oder ein Einbau von Sauerstoff in das Silberinnere als Ursache

in Frage kommt. Rekonstruktionen am Silber, die durch die Existenz bzw. Dynamik bestimmter Sauerstoffspezies bedingt sind, wurden für andere Reaktionssysteme auch schon von Bao et al. beschrieben [Bao-93, Bao-95].

In weiteren TG/DTA-Experimenten erfolgte ein Abbruch der TP-Reaktionen nach dem ersten DTA-Maximum durch eine isotherme Folgebehandlung mit verschiedenen Gasmischungen. Die Bedingungen wurden derart gewählt, dass zunächst die TP-Reaktionen mit einer konstanten Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  in Anwesenheit von Ethen und Sauerstoff bis  $380 \text{ °C}$  durchgeführt wurden (Katalysatoreinwaage: 40 mg). Anschließend wurde bei konstanter Temperatur nur noch eines der beiden Edukte zugeführt (s. Abb. 3.6, oxidative und reduktive Route). Im Fall der reduktiven Folgebehandlung wurde während der Haltephase bei  $380 \text{ °C}$  Ethen nach einer kurzen Stickstoffspülung gegen Wasserstoff ausgetauscht.

**Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen.**

Abb. 3-6 Schema zur oxidativen und reduktiven Folgebehandlung nach Abbruch der TP-Reaktion bei  $380 \text{ °C}$ .

Wäre eine vorhergehende Verkokung die Ursache für die beobachtete Massenzunahme, so sollte die oxidative Folgebehandlung zu einem Abbrand der Deposite führen. Nach dem Umstellen auf Sauerstoff ( $\varphi_{\text{O}_2} = 10 \%$ ; Rest  $\text{N}_2$ ) erhöht sich zwar geringfügig die Temperatur, die Katalysatormasse bleibt aber näherungsweise konstant (Abb. 3.7 A). Im Falle der reduktive Folgebehandlung mit Ethen zeigt sich kein Einfluss. Das TG-Signal bleibt konstant. Im Gegensatz dazu führt die anschließende Wasserstoffbehandlung zu einer signifikanten Massenabnahme (Abb. 3.7 B). Dabei wird vermutlich Sauerstoff aus dem Katalysator wieder ausgebaut. Eine Analyse des erwarteten Reaktionsprodukts (Wasser) gelang im Rahmen der Empfindlichkeit eines im Abgas nachgeschalteten Massenspektrometers nicht.

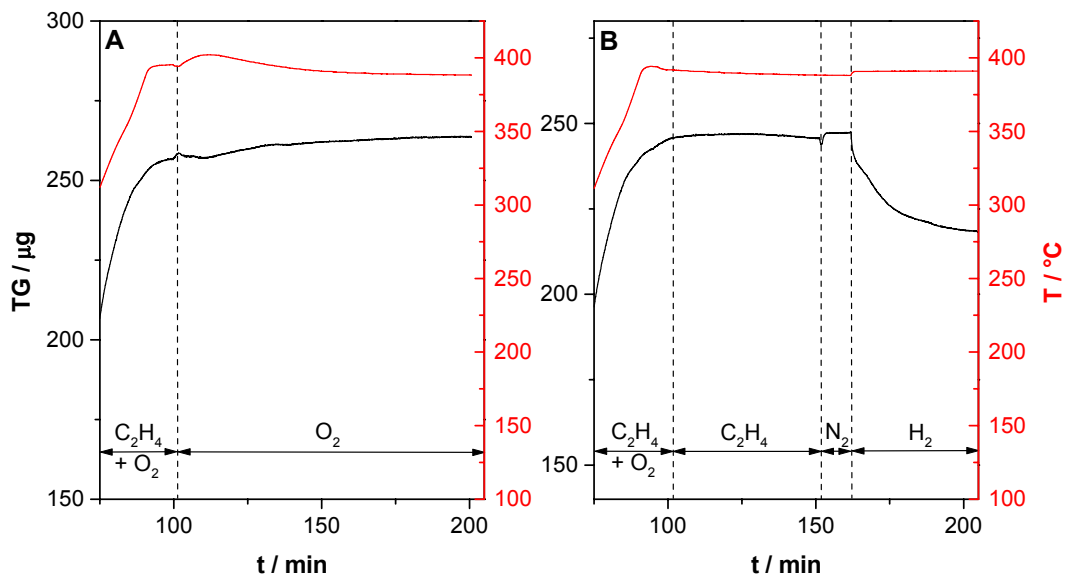


Abb. 3-7 Thermogravimetrische Signale bei Abbruch der TP-Reaktionen nach dem ersten DTA-Maximum am technischen EO-Katalysator (Einwaage: 40 mg, Volumenstrom: 100 NmL min<sup>-1</sup>, links: oxidative Folgebehandlung, rechts: reduktive Folgebehandlung (vgl. Abb. 3.6).

Bezogen auf den Silberanteil des Katalysators liegen die relativen Massenänderungen während den TP-Reaktionen im Bereich von 0,7 bis 0,9 % (Tab. 3.3 u. 3.3). Geht man davon aus, dass die Massenzunahme durch einen Sauerstoffeinbau am Silber begründet ist, so entspräche dies einem molaren Verhältnis von Silber zu Sauerstoff von 33 bis 43.

### 3.3 DRIFTS-Untersuchungen

Die DRIFTS-Untersuchungen wurden mit dem technischen Katalysatorsystem (Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie separat mit einzelnen Katalysatorkomponenten (Silber- und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver) durchgeführt. Dabei wurden zunächst Adsorptionsexperimente als Basis für nachfolgende In-situ-Untersuchungen durchgeführt. Vor und während der Adsorptionsexperimente wurde überprüft, dass sich an der Referenzsubstanz (KBr) keine Produkte bzw. Adsorbate bilden. Bei den dargestellten Spektren handelt es sich um Differenzspektren, d.h. das Spektrum des Katalysators wurde subtrahiert, so dass lediglich ein Adsorbatspektrum verbleibt. Um bei den Adsorptionsexperimenten einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu gewährleisten, wurden die Katalysatorproben zuerst

vorbehandelt. Speziell zur Entfernung einer Sauerstoffbelegung, von der man bei einem „normal“ gelagertem Silberkatalysator immer ausgehen sollte, wurde eine reduktive Vorbehandlung mit Wasserstoff durchgeführt.

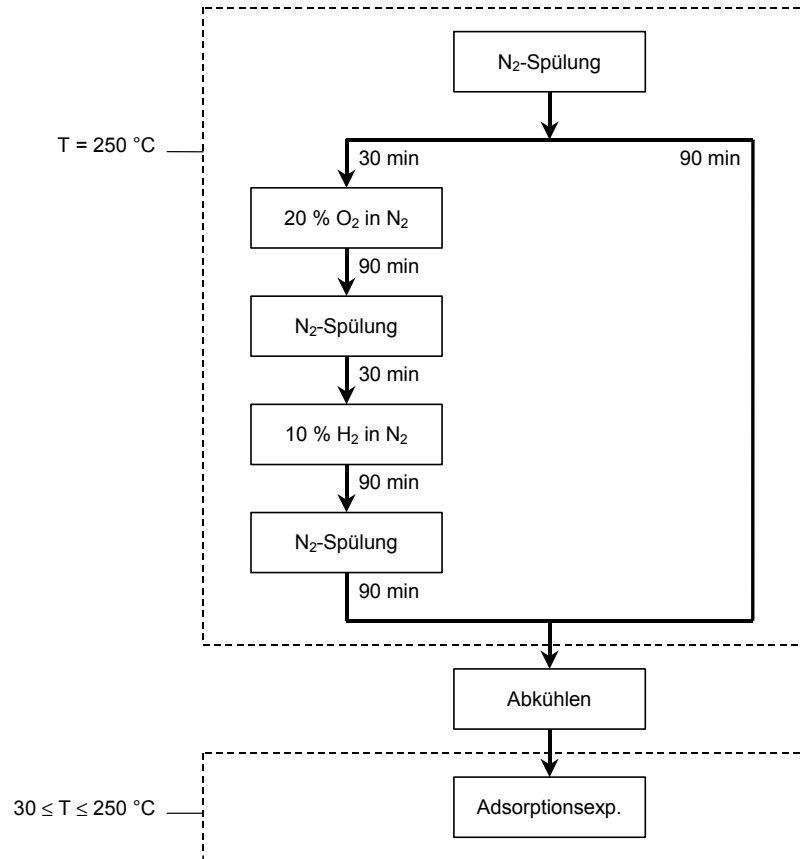


Abb. 3.8 Vorbehandlung des Katalysators (linke Route: oxidative und reduktive Behandlung; rechte Route: reine Temperaturbehandlung unter  $\text{N}_2$ ).

Nach reduktiver Vorbehandlung konnte eine Adsorption von Ethen am technischen EO-Katalysator nicht beobachtet werden. Ist dahingegen Sauerstoff mit anwesend oder preadsorbiert worden, so treten mit Ethen charakteristische Banden bei Wellenzahlen von 1658, 1621, 1568, 1458, 1411, 1388, 1372 und  $1237\text{ cm}^{-1}$  auf. Als Besonderheit ist hier die Qualität der Adsorbatspektren hervorzuheben. Zum einen sind durch die verwendete „Quasi-Zweistrahls-Technik“ die Störadsorptionen durch Wasser und Kohlendioxid weitestgehend eliminiert worden. Zum anderen gelingt es Adsorbate an Systemen mit verhältnismäßig kleiner Oberfläche (hier:  $< 2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) zu beobachten.

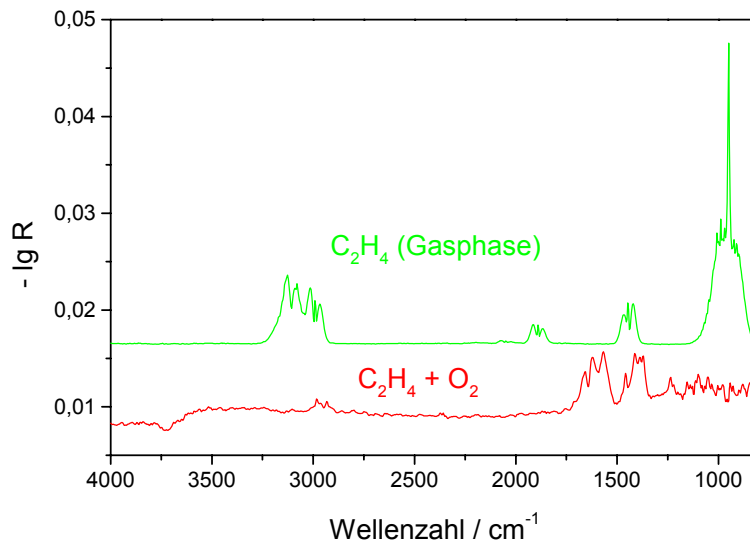


Abb. 3-9 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nach einer Behandlung mit Ethen ( $15\% \text{ L L}^{-1}$ ) / Sauerstoff ( $7,5\% \text{ L L}^{-1}$ ) (Mitte). Zum Vergleich ist das Gasphasenspektrum von Ethen dargestellt.

Die Resultate aus der Ethenadsorption sind unabhängig davon, ob der Katalysator nur einer Temperaturvorbehandlung unter Stickstoff oder zuvor einer Sauerstoff- und Wasserstoffvorbehandlung unterzogen wird. Bedingung für die Beobachtung der Adsorbatbanden ist lediglich, dass der Katalysator vor der Ethenbehandlung mit Sauerstoff belegt wird oder während des eigentlichen Adsorptionsexperiments Sauerstoff in der Gasphase mit anwesend ist.

Unter anschließender Stickstoffspülung sind die Adsorbate über mehrere Stunden stabil. Zumindest lässt sich im Temperaturbereich von 30 bis 250 °C, wenn überhaupt, nur eine geringe Desorption beobachten.

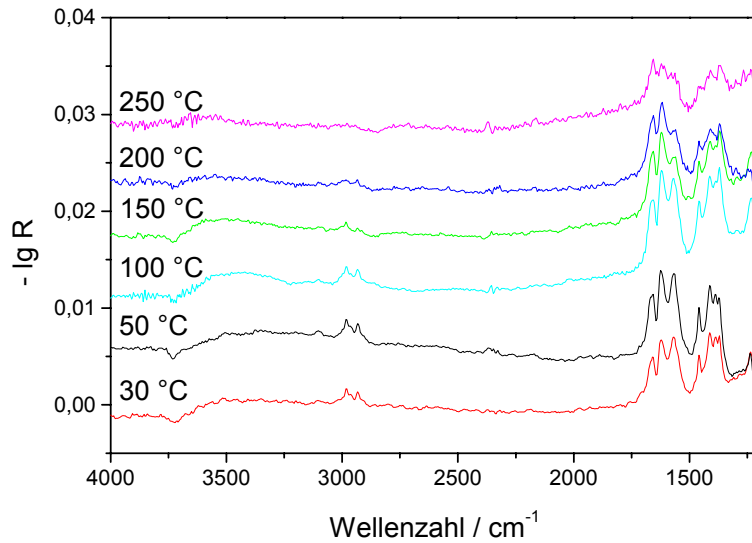


Abb. 3-10 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nach einer Behandlung mit Ethen ( $15\% \text{ L L}^{-1}$ ) / Sauerstoff ( $7,5\% \text{ L L}^{-1}$ ) und anschließender Spülung mit Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Adsorbate lassen sich auch in In-situ-Untersuchungen nachweisen, bei denen der DRIFTS-Reaktormesszelle am Eingang permanent ein Ethen-Sauerstoffgemisch zugeführt wurde. Unter den gewählten Bedingungen (1 bar, 15 % Ethen, 7,5 % Sauerstoff) sind die Adsorbatbanden bis mindestens 150 °C zu beobachten. Oberhalb dieser Temperatur verschwinden die Banden. Bei der In-Situ-Messung bei 200 °C ist bereits die Bildung von Kohlendioxid ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Interessant ist, dass die Desorption der Adsorbate erst in einem Temperaturbereich stattfindet, der dem unteren Betriebsbereich des technischen Prozesses gleichkommt.

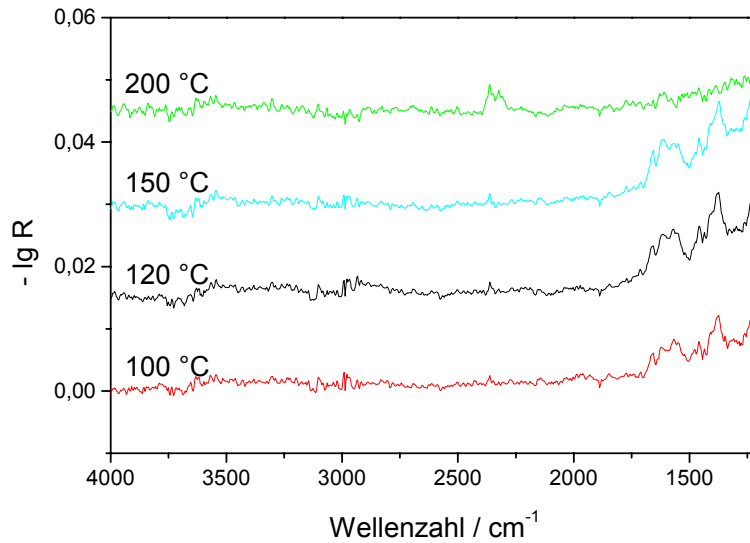


Abb. 3-11 In-situ-Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) unter Ethen ( $15\% \text{ L L}^{-1}$ ) und Sauerstoff ( $7,5\% \text{ L L}^{-1}$ ) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Zur Aufklärung der Natur der Adsorbate wurden vergleichende Experimente mit unterschiedlichen C1- und C2-Komponenten durchgeführt. Dabei wurde die Adsorption von: Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ethylenoxid, Acetaldehyd, Essigsäure und Ethanol untersucht. Letztlich zeigte sich dabei, dass die beobachteten Banden auf Totaloxidationsprodukte zurückzuführen sind. Behandelt man den Katalysator zuvor mit Sauerstoff und anschließend mit einem Kohlenmonoxid/Kohlendioxid-Gemisch, so erhält man Spektren, die mit denen aus den Ethen/Sauerstoff-Messungen resultierendem praktisch identisch sind.

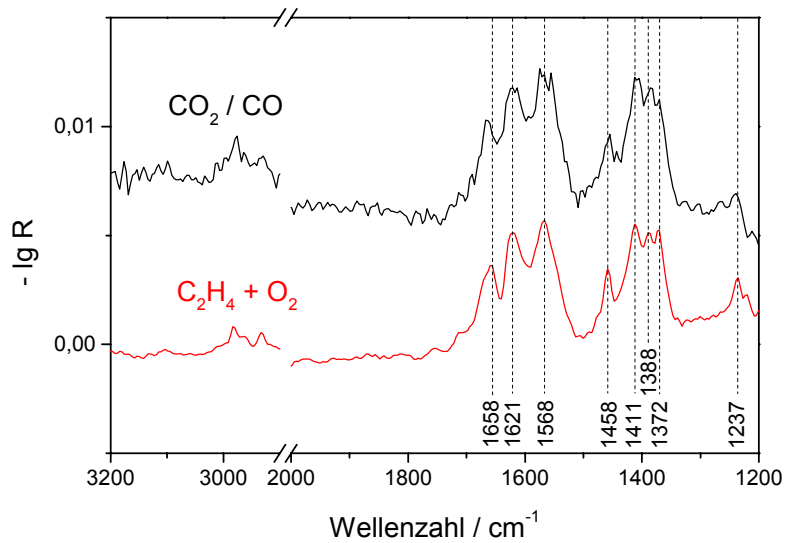


Abb. 3-12 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ( $\text{Ag}/\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nach einer Behandlung mit Ethen ( $15\% \text{ L L}^{-1}$ ) / Sauerstoff ( $7,5\% \text{ L L}^{-1}$ ) (unten) bzw. nach Vorbelegung mit Sauerstoff sowie einer Behandlung mit Kohlendioxid und -monoxid ( $0,25\% \text{ L L}^{-1}$ ) (oben) und einer anschließenden Spülung mit Stickstoff bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Das bedeutet, dass es sich bei den zuvor beschriebenen Adsorbaten sehr wahrscheinlich um Kohlenoxid-Spezies handelt, wie z.B. Carbonat- oder Carboxylat-Strukturen. Im Fall der Ethenadsorption muss an der Katalysatoroberfläche dementsprechend schon bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$  die Totaloxidation stattfinden.

Aus der Adsorption von Ethylenoxid am technischen EO-Katalysator resultiert ebenfalls ein Adsorbatspektrum, das zu dem des mit einem Ethen/Sauerstoff-Gemisch behandelten Katalysators äquivalent ist.



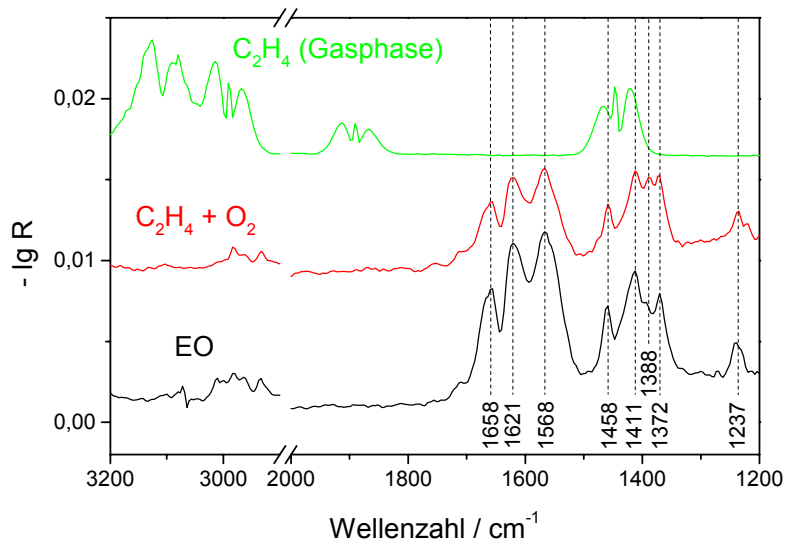


Abb. 3-13 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nach einer Behandlung mit Ethen ( $15\% \text{ L L}^{-1}$ ) / Sauerstoff ( $7,5\% \text{ L L}^{-1}$ ) (Mitte) bzw. Ethylenoxid ( $2,5\% \text{ L L}^{-1}$ ) (unten) und einer anschließenden Spülung mit Stickstoff ( $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ). Zum Vergleich ist das Gasphasenspektrum von Ethen dargestellt (oben).

Die gleichen Adsorbatbanden sind allerdings auch unter Ausschluss von Sauerstoff an dem mit Wasserstoff vorbehandelten Katalysator zu beobachten. Sehr wahrscheinlich spielt hierbei die Reversibilität der Epoxidation eine Rolle, d. h. Ethylenoxid fungiert als Sauerstoffdonor und belegt den Katalysator mit Sauerstoff. Anschließend können adsorbierte Sauerstoffspezies mit Ethylenoxid oder gar mit Ethen (aus dem Ethylenoxidzerfall) weiter reagieren, so dass wiederum Totaloxiationsprodukte resultieren.

Der technische Katalysator setzt sich fast ausschließlich aus Aluminiumoxid und Silber zusammen. Um die Adsorptionsplätze zu lokalisieren, wurden die Adsorptionsexperimente mit den einzelnen Katalysatorkomponenten separat durchgeführt. An reinem Silberpulver konnten keine Adsorbate detektiert werden, was aber auch auf die geringe spezifische Oberfläche zurückzuführen ist. Dahingegen ließ sich ein Teil der Banden ( $1658, 1621, 1568 \text{ cm}^{-1}$ ) auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid sicher zuordnen (Abb.) und dies sogar bei der Behandlung mit einem Ethen/Sauerstoff-Gemisch bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Hierbei ergab sich folgende Fragestellung: Wenn es sich bei den Adsorbaten aber um Kohlenoxidspezies handelt, dann müsste bereits sauerstoff-vorbehandeltes Aluminiumoxid eine oxidationsaktive Wirkung besitzen und dies schon bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Der genaue Hintergrund ist dabei noch unklar.

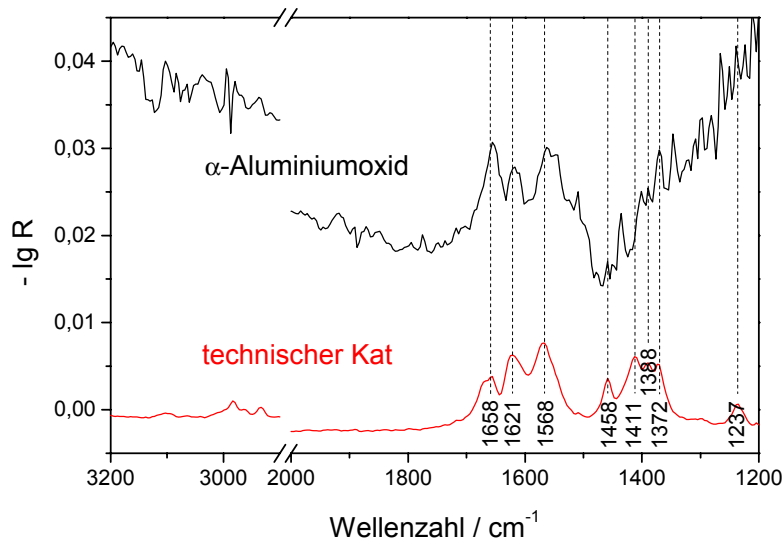


Abb. 3-14 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und an reinem  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach einer Behandlung mit Ethen ( $15\% \text{ L L}^{-1}$ ) / Sauerstoff ( $7,5\% \text{ L L}^{-1}$ ).

Die Präsenz verschiedener an Aluminiumoxid koordinierter Carbonat-Spezies wurde bereits in der Literatur beschrieben. Parkyns konnte z. B. deren IR-Bandenlagen wie folgt zuordnen [Par-71].

Tab. 4 Bandenlagen unterschiedlicher an Aluminiumoxid koordinierter Carbonate [Par-71].

Koordination		Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$
keine (uncoordinated)	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$	1445 - 1470
einfach (monodentate)	<b>Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von</b>	1530, 1370
zweifach (bidentate)	<b>Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von</b>	1660, 1270 o. 1230

Das an  $\alpha$ -Aluminiumoxid gemessene Adsorbatspektrum deckt sich mit diesen Ergebnissen lediglich für die Bande bei  $1658 \text{ cm}^{-1}$ . Dies würde einer zweifach koordinierten Carbonatstruktur

entsprechen. Die anderen Bandenlagen müssten durch weiterführende Arbeiten noch strukturell zugeordnet werden.

Adsorptionsexperimente mit einer Propen/Sauerstoff-Mischung ergaben bis auf wenige zusätzliche Banden bei  $1716\text{ cm}^{-1}$  und oberhalb  $3050\text{ cm}^{-1}$  ein ähnliches IR-Spektrum (Abb. 3.15), d. h. auch hierbei werden Adsorbate der Totaloxidation beobachtet.

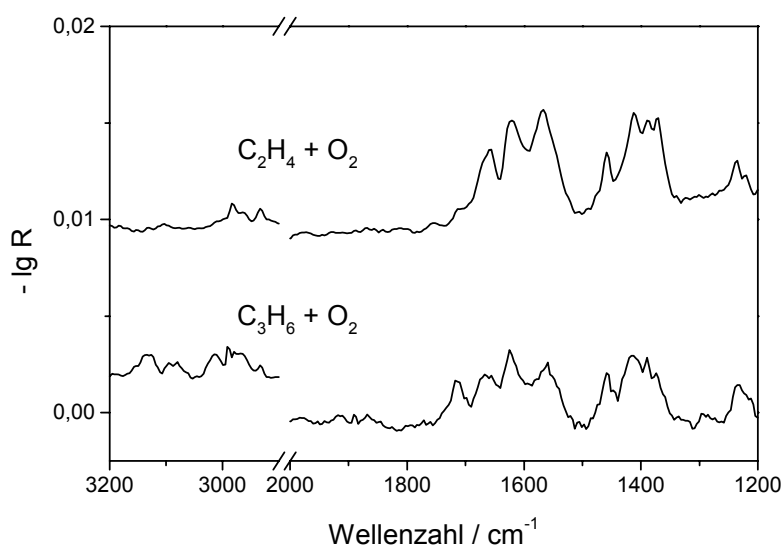


Abb. 3.15 Adsorbatspektren am technischen EO-Kat. ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nach einer Behandlung mit einer Mischung aus Ethen bzw. Propen ( $15\% \text{ L L}^{-1}$ ) und Sauerstoff ( $7,5\% \text{ L L}^{-1}$ ).

Der Unterschied gegenüber der Ethen/Sauerstoff-Adsorption könnte aber ein Hinweis auf eine (partiell?) intakte Allylfunktion bzw. Methylgruppe des Propens sein und würde dann im Einklang mit einem elektrophilen Angriff des Sauerstoffs an der jeweiligen Doppelbindung stehen.

#### 4. Schlussbetrachtung

Die TP-Reaktionsmethode eignet sich zur Gewinnung eines ersten Überblicks über das Selektivitäts/Aktivitäts-Verhalten von Katalysatoren. Das im Falle der Direktoxidation der Olefine Ethen und Propen mit molekularem Sauerstoff beobachtete temporäre Absinken der Katalysatoraktivität ist vermutlich auf Rekonstruktionen des Silbers zurückzuführen, die mit einem Sauerstoffeinbau am Katalysator verbunden sind. Der Temperaturbereich der Deaktivierung hängt von dem jeweiligen Katalysatortyp und von der Katalysatorbelastung ab. Im Falle des auf  $\alpha$ -

Aluminiumoxid geträgerten Silberkatalysators konnte diese Aktivitätsabnahme bereits ab 270 °C beobachtet werden, also einem Temperaturbereich, der hinsichtlich der Langzeitstabilität für die industrielle Prozessführung von Interesse sein könnte.

Bei der Untersuchung der Adsorbate mittels der DRIFT-Spektroskopie konnten an dem Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator Adsorbate nachgewiesen werden, die auf eine Totaloxidation der Olefine zurückzuführen sind. Die beobachteten Kohlenoxidspezies bilden sich in Anwesenheit von Sauerstoff bereits bei 30 °C und sind unter Stickstoff (ex situ) bis hin zu 250 °C relativ stabil. Interessant ist allerdings, dass unter In-situ-Bedingungen, d.h. in Anwesenheit von Olefin und Sauerstoff, oberhalb von 150 °C die Katalysatoroberfläche anscheinend frei von diesen Adsorbaten ist. Oberhalb dieser Temperatur konnten auch in den TP-Reaktionen erst Umsätze gemessen werden.

## 5. Literatur

- Alt-81 E. Alter, L. Bruns, W. Volprecht, DE 3014091, Erdölchemie, **1981**.
- Bao-93 X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, No. 3, 322-325.
- Bao-95 X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, Y. Uchida, G. Lehmppfuhl, R. Schlögl, G. Ertl, *Catalysis Letters* **1995**, 32, 171-183.
- Böh-99 R. Böhring, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, 22 747-750.
- Car-88 E. A. Carter, W. A. Goddard, *Journal of Catalysis* **1988**, 112, 80-92.
- Dro-00 A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23(4), 319-322.
- Feh-00 M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, H. Vogel, R. Süttinger, H. Hibst, DE 19910291 A1, BASF AG, **2000**.
- Mil-95 G. J. Millar, J. B. Metson, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91* **1995**, 22, 4149-4159.
- Oze-84 B. J. Ozero, R. Landau, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 1<sup>st</sup> ed., vol. 20, Marcel Dekker, New York, **1984**, 274-318.
- Sac-81 W. M. H. Sachtler, C. Backx, R. A. van Santen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1981**, 23 (1&2), 127-149.
- Par-71 N. D. Parkyns, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 526.
- San-88 R. A. van Santen und H. P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.* **1988**, 35, 265-321.
- San-97 R. A van Santen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Knözinger H., Weitkamp J. Ertl G., Hrsg.), Bd. 5, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **1997**, 2244-2252.

- Ver-80 X. E. Verykios, F. P. Stein, R. W. Coughlin, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, 22 (2), 197-234.
- Wol-98 M. Wolf, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1998**.