

Mechanistische und kinetische Untersuchungen
zur heterogen-katalysierten Acetoxylierung
von Toluol an Pd-Sb/TiO₂

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

von

Dipl.-Ing. Sven Reining

Rostock

2016

**Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur heterogen-katalysierten
Acetoxylierung von Toluol an Pd-Sb/TiO₂**

Dipl.-Ing. Sven Reining

1. Gutachter: Dr. habil. Andreas Martin
Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock
Forschungsbereich heterogen-katalytische Verfahren

2. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
Universität Rostock
Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie

Datum der Einreichung: 30.11.16

Datum des Kolloquiums: 30.01.18

Für Oma Ann

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2012 bis März 2016 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock angefertigt. An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um mich bei einigen Personen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Ein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater, PD Dr. habil. Andreas Martin, für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit, den Vertrauensvorschuss, seine dauernde Unterstützung und viele hilfreiche Kommentare und Anmerkungen.

Weiterhin danke ich PD Dr. habil. Evgenii V. Kondratenko für spannende Diskussionen und sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeiten. Ich durfte viel von ihm lernen!

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Narayana V. Kalevaru für viele Anregungen und insbesondere für die Organisation meines Aufenthaltes am Indian Institute of Chemical Technology in Hyderabad, Indien, bedanken. In diesem Zusammenhang gebührt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) der Dank für ein Stipendium zur Finanzierung des Aufenthaltes. Weiterhin danke ich Dr. Jörg Radnik, Dr. Matthias Schneider, Dr. Jabor Rabeah und Dr. Suresh Gatla für drei interessante und lehrreiche Aufenthalte an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich. Wir hatten trotz langer Nächte dort viel Spaß zusammen! Darüber hinaus bedanke ich mich bei Dr. Ursula Bentrup, Dr. Sergey Sokolov, Anja Simmula und Christine Rautenberg für analytische Messungen. Ebenfalls erwähnen möchte ich Iuliia, Mykola und Katharina: Danke für schöne und lustige Stunden! Prof. David W. Agar möchte ich meinen Dank dafür aussprechen, dass er in seinen Lehrveranstaltungen meine Begeisterung für die chemische Reaktionstechnik geweckt hat. Des Weiteren danke ich dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V. für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Promotionsstipendiums und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen. Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung in all den Jahren und bei meiner Freundin Julia von ganzem Herzen bedanken!

Ludwigshafen am Rhein, im November 2016

Sven Reining

Kurzfassung

Die Acetoxylierung von Toluol stellt eine vielversprechende Alternative zur bisherigen Syntheseroute zur Herstellung von Benzylalkohol dar; dazu wird zunächst über die Acetoxylierung Benzylacetat gewonnen, welches anschließend leicht hydrolysiert werden kann. In den letzten Jahren wurde in unserer Arbeitsgruppe ein aktiver Pd-Sb/TiO₂ Katalysator entwickelt, an dem sich die Acetoxylierung in der Gasphase selektiv durchführen lässt. Der Mechanismus der Reaktion ist hingegen immer noch unbekannt. Daher wurden in dieser Arbeit stationäre und transiente Experimente in Kombination mit mikro-kinetischer Modellierung durchgeführt, um diese Wissenslücke zu schließen. Um diese Ergebnisse zu unterstützen, wurde der Pd-Sb/TiO₂ Katalysator mit TPR/TPO, *in situ* FTIR und XPS charakterisiert.

Stationäre katalytische Tests zeigten die Bildung des Zielprodukts Benzylacetat und des Hauptnebenprodukts Benzaldehyd in Parallelreaktionen. Diese Erkenntnis wurde durch vergleichbare Aktivierungsenergien erlangt, wodurch ein Hinweis auf einen gemeinsamen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gegeben ist (H-Abspaltung von der Methylgruppe des Toluols). Weitere Experimente, in denen Toluol durch Benzylalkohol im Reaktionsfeed ersetzt wurde, lieferten zusätzliche Einblicke zum Reaktionsintermediat. Benzylalkohol kann nicht das Intermediat in der Bildung von Benzylacetat sein, da es trotz Anwesenheit von Essigsäure selektiv zu Benzaldehyd umgesetzt wurde. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd wurden in stationären katalytischen Tests ermittelt. Die kinetischen Gleichungen für die jeweiligen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden aus einem mikrokinetischen Modell hergeleitet und konnten die experimentellen Daten gut beschreiben und bestätigten damit die Aktivierung von Toluol als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Detaillierte Einblicke in den Reaktionsmechanismus konnten durch transiente Experimente gewonnen werden. Ein Konzentrationssprung von Inertgas auf den Reaktionsfeed zeigte die bevorzugte Bildung von CO₂ und H₂O aus der Essigsäure bei niedriger Bedeckung der Oberfläche. Bei hoher Oberflächenbedeckung nahm die Bildung von CO₂ ab und H₂O entstand bevorzugt als Nebenprodukt der Benzylacetat-Bildung. Der Austausch von O₂ durch Inert im Reaktionsfeed zeigte,

dass sowohl CO_2 (durch Decarboxylierung von Essigsäure) als auch H_2O (durch Gittersauerstoff) weiterhin gebildet werden. Dadurch ließ sich die Teilnahme von Gittersauerstoff an der Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten nachweisen.

SSITKA Experimente wurden in einem Integralreaktor bei 483 K und 2 bar durchgeführt. Dabei wurde $^{16}\text{O}_2$ durch $^{18}\text{O}_2$ ausgetauscht und die transienten Antworten der markierten Produkte detektiert. Um die Anzahl auf der Oberfläche vorliegender Sauerstoff-Spezies aufzuklären, wurden die transienten Antworten der markierten Produkte modelliert, wobei ein Modell des Integralreaktors sowie kinetische Gleichungen für die einzelnen Oberflächenreaktionen angewendet wurden. Die Ergebnisse zeigten, dass zwei Sauerstoff-Spezies auf der Oberfläche auftreten. Die numerisch ermittelte Geschwindigkeitskonstante des Einbaus des atomaren Sauerstoffs in das Gitter wies einen hohen Wert auf und erklärt damit die hohe Selektivität der Bildung von Benzylacetat und die geringe Bildung von CO_2 .

Die Art kohlenstoffhaltiger Oberflächenspezies und die Reaktionswege ihrer Bildung wurden durch *in situ* TPO Experimente aufgeklärt, nachdem der Katalysator unter verschiedenen Feeds und Temperaturen behandelt wurde. Die Ergebnisse wurden durch XPS und *ex situ* FTIR Messungen von ausgewählten Proben unterstrichen. Während der Acetoxylierung liegt vorwiegend Acetat auf der Oberfläche vor und dessen Zersetzung ist maßgeblich für die Bildung von Koks verantwortlich.

Auf der Grundlage des postulierten Reaktionsmechanismus wurde eine mögliche Erklärung für die mangelnde Reaktivität der Toluol-Derivate in der Acetoxylierung an Pd-Sb/TiO_2 abgeleitet. Dazu wurden p-Xylol und p-Chlortoluol als Modellkomponenten ausgewählt und die Adsorption anhand von *in situ* IR-Messungen untersucht. Gemäß dem Prinzip von Sabatier war die Adsorption von p-Xylol wegen der Aktivierung von beiden Methylgruppen zu stark und die Adsorption von p-Chlortoluol zu schwach, so dass keine Aktivierung stattfinden konnte.

Am ESRF wurden Röntgenabsorptionsexperimente durchgeführt, um die Aktivierungsphase des Katalysators zu untersuchen. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Ausgangsmaterial PdCl_2 während der Aktivierung in Anwesenheit von O_2 zu Pd^0 reduziert wird. Dabei ist O_2 zur Aktivierung des Toluols nötig, woraus schließlich Benzylchlorid gebildet wird.

Abstract

The acetoxylation of toluene is a promising alternative route for the manufacture of benzyl alcohol via benzyl acetate and its subsequent hydrolysis. During the last decade, a highly active and selective Pd-Sb/TiO₂ catalytic system for the acetoxylation of toluene was developed in our group. However, the mechanism of this reaction was still unknown. To close such gap, steady-state and transient kinetic studies in combination with (micro-) kinetic modelling were performed in this work. In order to support the results obtained from GC and MS analysis, the Pd-Sb/TiO₂ catalyst samples were also characterised by various techniques like TPR/TPO, *in situ* FTIR, and XPS.

Steady-state catalytic tests showed that the target product benzyl acetate and the main by-product benzaldehyde are formed in parallel reaction pathways. This statement was also confirmed by their similar activation energy indicating a common rate-limiting step in their formation, i.e. the H-abstraction from toluene forming a benzyl cation. Moreover, separate experiments were also carried out by dosing benzyl alcohol instead of toluene to get new insights into the nature of reaction intermediates leading to various reaction products. Such studies disclosed that benzyl alcohol is not the intermediate in the formation of benzyl acetate due to its selective conversion to benzaldehyde even in the presence of acetic acid. Initial reaction rates for the formation of benzyl acetate and benzaldehyde were experimentally determined by steady-state tests. The rate equations for the initial reaction rates of benzyl acetate and benzaldehyde deduced from a microkinetic model could fit the experimental data well and confirm the assumption of toluene activation as rate-limiting step.

Further mechanistic insights were obtained from transient kinetic studies. A step input from inert flow to the reaction mixture indicated the favoured decomposition of acetic acid into CO₂ and H₂O at low surface coverages. At high surface coverages, the formation of CO₂ is reduced and H₂O is mainly formed as by-product in the formation of benzyl acetate. An exchange of O₂ by inert from the reaction feed showed the ongoing formation of CO₂ (by decarboxylation of acetic acid) and H₂O

(by lattice oxygen) even in the absence of gas phase O₂. This fact suggests that lattice oxygen participates in the formation of oxygen-containing products.

Steady-state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) was carried out in a continuous-flow fixed-bed reactor at 483 K and 2 bar. Thereby, ¹⁶O₂ was replaced by ¹⁸O₂ and the transients of labelled products were recorded. To elucidate the number of surface oxygen species participating in the reaction, the transients of labelled products were modelled using an integral reactor model and kinetic equations for each individual reaction step. The obtained results revealed that two different surface oxygen species are involved in the reaction. The numerically determined rate constant for the incorporation of unselective oxygen species into the lattice was high and hence, revealed an explanation for the high selectivity towards benzyl acetate and the low rate of CO₂ formation.

The nature of surface carbon species and the pathways leading to their formation were elucidated by in situ TPO runs carried out after dosing different feeds at various temperatures. These tests were supported by XPS and ex situ FTIR measurements of used samples. As a result, the main surface species formed upon acetoxylation was surface acetate and its decomposition is mainly responsible for the formation of coke.

Based on the proposed reaction mechanism, an explanation was deduced for the deficient activity of derivatives of toluene used in the acetoxylation. Thereby, p-xylene and p-chlorotoluene were selected as model compounds and their adsorption behaviour was investigated by in situ FTIR studies at different temperatures. According to Sabatier's principle, the adsorption of o-xylene was found to be too strong due to the activation of both the methyl groups and the adsorption of p-chlorotoluene was too low so that no activation could occur.

X-ray absorption experiments were performed at ESRF to investigate the activation period of the catalyst. It could be shown that the precursor PdCl₂ is reduced to Pd⁰ in the presence of gas phase O₂ and toluene acts as the reducing agent. Thereby, O₂ is necessary for the activation of toluene forming subsequently benzyl chloride.

Symbole

| Zeichen | Bedeutung | Einheit |
|-------------------|--|---|
| lateinisch | | |
| Bi _m | Biot-Zahl für den Stofftransport | - |
| Bo | Bodenstein-Zahl | - |
| D _{ax} | Axialer Dispersionskoeffizient | $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
| d _P | Durchmesser der Katalysatorpartikel | m |
| d _R | Reaktordurchmesser | m |
| E _A | Aktivierungsenergie | kJ mol^{-1} |
| F | Sprungantwort | - |
| h | Wärmeübergangskoeffizient | $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ |
| I | Intensität des Massenspektrometer-Signals bezogen auf eine inerte Komponente | - |
| i | Laufvariable | - |
| j | Laufvariable | - |
| K | Gleichgewichtskonstante | - oder bar^{-1} |
| k | Kinetische Konstante | s^{-1} oder $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
| k _G | Stoffübergangskoeffizient | m s^{-1} |
| L | Länge des Katalysatorbettes | m |
| M | Molare Masse | g mol^{-1} |
| m | Masse | g |
| N | Normalität | mol/l |
| Nu | Nusselt-Zahl | - |
| R | Gaskonstante | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| Pr | Prandtl-Zahl | - |
| p | Druck | bar |
| p _i | Partialdruck der Komponente i | bar |

| Zeichen | Bedeutung | Einheit |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Re_P | Partikel-Reynoldszahl | - |
| r | Reaktionsgeschwindigkeit | $\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| r_P | Partikelradius | m |
| S | Selektivität | $\%$ |
| Sc | Schmidt-Zahl | - |
| Sh | Sherwood-Zahl | - |
| t | Zeit | s oder h |
| T | Temperatur | K |
| u | Strömungsgeschwindigkeit | m s^{-1} |
| X | Umsatz | $\%$ |
| Y | Ausbeute | $\%$ |
| griechisch | | |
| ν | Stöchiometrischer Koeffizient | - |
| τ | Hydrodynamische Verweilzeit | s |
| τ_{mod} | Modifizierte Verweilzeit | kg s mol^{-1} |
| θ | Bedeckungsgrad | - |

Abkürzungen

| Abkürzung | Bedeutung |
|-----------|--|
| DFT | Density Functional Theory |
| EXAFS | Extended X-Ray Absorption Fine Structure |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| FTIR | Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie |
| GC | Gaschromatograf |
| ICP-OES | Inductive Coupled Plasma Optical Electron Spectroscopy |
| LHHW | Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson |
| MFC | Mass flow controller |
| MS | Massenspektrometer |
| PDE | Partial differential equation |
| SSITKA | Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis |
| TAP | Temporal Analysis of Products |
| TPO | Temperatur-programmierte Oxidation |
| WLD | Wärmeleitfähigkeitsdetektor |
| XANES | X-Ray Absorption Near Edge Structure |
| XAS | X-Ray Absorption Spectroscopy |
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy |

Inhalt

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Grüne Chemie | 1 |
| 1.2 Bedeutung der Kinetik in der Prozess- und Katalysatorenentwicklung | 3 |
| 1.3 Desaktivierung heterogener Katalysatoren | 6 |
| 1.4 Wissenschaftlicher Kenntnisstand | 7 |
| 1.4.1 Synthese von Estern in der Flüssigphase | 7 |
| 1.4.2 Wacker-Verfahren | 8 |
| 1.4.3 Acetoxylierung von Ethylen | 9 |
| 1.4.4 Acetoxylierung von Toluol | 12 |
| 1.5 Zielsetzung und Lösungsansätze | 15 |
| 2 Experimentelles | 17 |
| 2.1 Präparation und Charakterisierung des Katalysators | 17 |
| 2.1.1 Präparation | 17 |
| 2.1.2 Methoden der Katalysatorcharakterisierung | 18 |
| 2.2 Stationäre kinetische Untersuchungen | 19 |
| 2.2.1 Apparatur | 19 |
| 2.2.2 Transportlimitierungen | 21 |
| 2.2.3 Reaktorauswahl und Dimensionierung des Festbettes | 26 |
| 2.2.4 Durchführung der Experimente | 30 |
| 2.2.5 Auswertung der originären Messdaten | 31 |
| 2.3 Transiente kinetische Untersuchungen | 33 |
| 2.3.1 Apparatur | 33 |
| 2.3.2 Transportlimitierungen | 34 |
| 2.3.3 Durchführung der Experimente | 35 |
| 2.3.4 Auswertung der originären Messdaten | 36 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.3.5 | Modellierung des SSITKA Experiments | 37 |
| 2.4 | In situ temperatur-programmierte Oxidation | 39 |
| 2.5 | Röntgenabsorptionsspektroskopie..... | 39 |
| 3 | Reaktionsnetzwerk | 43 |
| 3.1 | Stationäre katalytische Untersuchungen | 43 |
| 3.1.1 | Reaktionsprodukte der Oxidation von Benzylalkohol | 45 |
| 3.1.2 | Reaktionsprodukte der Oxidation von Toluol..... | 46 |
| 3.1.3 | Reaktionsprodukte der Oxidation von Essigsäure..... | 48 |
| 3.1.4 | Geschwindigkeitsbestimmender Schritt | 49 |
| 3.2 | Transiente Untersuchungen | 53 |
| 3.2.1 | Einfluss des Bedeckungsgrades des Katalysators auf die Produktbildung | 54 |
| 3.2.2 | Einfluss des Sauerstoffs in der Gasphase auf die Produktbildung | 57 |
| 3.3 | Steady-state transient kinetic analysis (SSITKA)..... | 58 |
| 3.3.1 | Adsorption von O_2 - reversibel oder irreversibel? | 59 |
| 3.3.2 | Austausch von $^{16}O_2$ durch $^{18}O_2$ im Feed | 60 |
| 3.3.3 | Reaktionsnetzwerk der Acetoxylierung von Toluol | 62 |
| 3.4 | Thermodynamische Betrachtungen | 63 |
| 4 | Eigenschaften der Katalysator-Oberfläche..... | 67 |
| 4.1 | Charakterisierung des Katalysators durch TPR/TPO und XPS | 67 |
| 4.2 | Identifizierung von kohlenstoffhaltigen Oberflächenspezies | 69 |
| 4.2.1 | Bildung von Oberflächenspezies während der Acetoxylierung..... | 69 |
| 4.2.2 | Bildung von Oberflächenspezies während der Oxidation von Toluol oder Essigsäure | 71 |
| 4.2.3 | Charakterisierung von ausgewählten Proben mittels XPS und FTIR | 75 |
| 4.2.4 | Analyse der integrierten TPO-Profile..... | 79 |

| | |
|--|------------|
| 4.3 Adsorption von Toluol-Derivaten | 81 |
| 5 Reaktionsmechanismus | 85 |
| 5.1 Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol | 85 |
| 5.2 Mechanismus der Aktivierung des Katalysators | 86 |
| 5.3 Überlegungen zum Reaktordesign | 88 |
| 6 Kinetische Modellierung | 91 |
| 6.1 Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd | 91 |
| 6.2 SSITKA | 96 |
| 7 Zusammenfassung und Ausblick..... | 103 |
| Literatur..... | 105 |
| Anhang | i |
| A Abbildungen und Tabellen..... | i |
| B Abbildungsverzeichnis..... | iii |
| C Tabellenverzeichnis | vii |
| D Publikationen und Konferenzbeiträge | viii |

1 Einleitung

1.1 Grüne Chemie

Die Etablierung einer nachhaltigen Zukunft stellt eine große Herausforderung dar, von der die chemische Industrie direkt betroffen ist [1]. Zur Bewältigung dieser Aufgabe ist die Entwicklung von innovativen Konzepten und Prozessen nötig, die einerseits das Prinzip der Nachhaltigkeit erfüllen und andererseits wirtschaftlich attraktiv genug sind, um auch tatsächlich in den industriellen Maßstab umgesetzt zu werden [2]. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Entwicklung alternativer Syntheserouten, wobei Oxidationsreaktionen eine Reaktionsklasse zur Produktion von wichtigen Zwischenprodukten darstellen [3]. Dazu zählt neben den mengenmäßig bedeutenden Produkten wie Terephthalsäure, Formaldehyd, Ethylenoxid und Dichlorethan auch Vinylacetat [1]. Für die Gesamtheit nachhaltiger chemischer Prozesse hat sich der Begriff ‚Grüne Chemie‘ etabliert [4, 5]. Anastas und Warner definierten als Erste die 12 Prinzipien der Grünen Chemie [5], darunter auch:

- Vermeidung von Abfallprodukten
- Atom-Effizienz
- Ungefährliche Synthese-Routen
- Vermeidung des Einsatzes von Lösungsmitteln und anderen Hilfsstoffen
- Energie-Effizienz
- Einsatz von Katalysatoren

Ein ausgezeichnetes Beispiel für einen derartigen Prozess stellt die Acetoxylierung dar. Dabei wird ein Kohlenwasserstoff mit Essigsäure und Sauerstoff zu einem Ester umgesetzt. Als Kopplungsprodukt fällt lediglich Wasser an. In dieser Arbeit wird die Acetoxylierung von Toluol behandelt, in der Benzylacetat als Zielprodukt in einem Syntheseschritt gewonnen werden kann (Abb. 1-1).

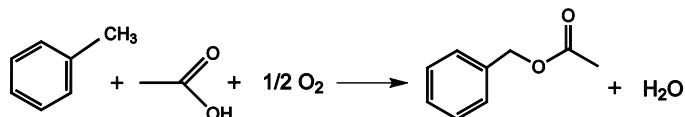


Abb. 1-1. Acetoxylierung von Toluol.

Diese Reaktion eröffnet über die Hydrolyse von Benzylacetat einen neuen Syntheseweg zu Benzylalkohol (Abb. 1-2), der den derzeitigen, chlorbelasteten in Zukunft ersetzen könnte [6].

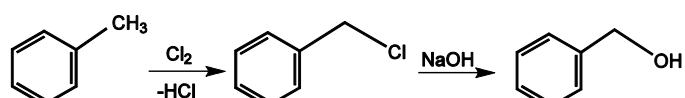


Abb. 1-2. Synthese von Benzylalkohol.

In der Produktion von Benzylalkohol nach dem Stand der Technik fällt Salzsäure als Koppelprodukt an. Des Weiteren verläuft die Synthese über das aus umwelttechnischer Sicht bedenkliche Benzylchlorid. Hier stellt die Syntheseroute über die Acetoxylierung eine effiziente und umweltfreundliche Alternative dar.

Um eine chemische Reaktion vor diesem Hintergrund zu beurteilen, wurden der so genannte E-Faktor (engl.: environmental factor) und die Atomeffizienz eingeführt [4]. Der E-Faktor ist definiert als das Verhältnis von der Masse an Abfallprodukten und der Masse des Produktes:

$$E\text{-Faktor} = \frac{\text{Masse der gebildeten Abfallprodukte}}{\text{Masse des gebildeten Zielprodukts}} \quad (\text{Gl. 1-1})$$

Im Idealfall der E-Faktor gleich null. Dem Ideal sehr nah kommen petrochemische Raffinerieprozesse, die einen E-Faktor von < 0.1 aufweisen (siehe Tab. 1-1).

Tab. 1-1. E-Faktoren für verschiedene Zweige der chemischen Industrie.[4]

| Industrie | E-Faktor |
|----------------------|----------|
| Erdölaufbereitung | < 0,1 |
| Plattformchemikalien | < 1 - 5 |
| Feinchemikalien | 5 - 50 |
| Pharmazeutika | 25 - 100 |

Die niedrigen Werte im Bereich der Erdölaufbereitung und der Plattformchemikalien können erreicht werden, da es sich bei den genannten Prozessen um bis ins Detail optimierte kontinuierliche Anlagen mit einer großen Kapazität handelt. In der Synthese von Feinchemikalien werden Werte zwischen 5 und 50 erreicht. Diese Prozesse weisen geringere Kapazitäten auf und die Synthesewege sind in der Regel mehrstufig, wodurch im Vergleich zur Erdölaufbereitung mehr Abfallprodukte anfallen und der E-Faktor somit steigt. Anfallendes Wasser wird üblicherweise bei der Berechnung nicht berücksichtigt [4].

Die Atomeffizienz ist hingegen ein rein theoretischer Wert und beschreibt mathematisch die Wiederfindungsrate an Atomen im gewünschten Produkt:

$$\text{Atomeffizienz} = \frac{v_p M_p}{\sum_i v_i M_i} \quad (\text{Gl. 1-2})$$

Für die Acetoxylierung von Toluol ergibt sich ein Wert von 89,3 %, da neben dem Zielprodukt Benzylacetat nur Wasser als Nebenprodukt anfällt. Hierbei bleiben jedoch weitere Nebenprodukte unberücksichtigt. Diese können durch den E-Faktor erfasst werden, für dessen Berechnung die Kenntnis des Reaktionsnetzwerkes nötig ist.

1.2 Bedeutung der Kinetik in der Prozess- und Katalysatorenentwicklung

Kinetische Untersuchungen sind ein elementarer Bestandteil der chemischen Prozessentwicklung, da auf der Basis kinetischer Daten die Auslegung des technischen Reaktors erfolgt. Der Fokus liegt hierbei auf der Variation der diversen Prozessparameter wie Temperatur, Druck, Verweilzeit und den Partialdrücken der Edukte und Produkte, um hinsichtlich der Produktivität des Reaktors optimale Konzentrations- und Temperaturprofile ermitteln zu können. Außerdem ist eine zuverlässige Kinetik für die sichere Auslegung des Reaktors unerlässlich. In heterogen-katalysierten Prozessen nimmt die intrinsische Kinetik (oder auch Mikrokinetik) der chemischen Reaktion eine besondere Stellung ein, da sie unabhängig von der Größe der Apparate ist und während des Scale-up des Verfahrens erhalten bleibt. Bei der Hochskalierung des Reaktors können neben

Stoff- und Wärmetransport- sowie Mischeffekten auch Totzonen sowie Bypass-Strömungen eine bedeutende Rolle spielen, die die Leistung des Reaktors (in der Regel negativ) beeinflussen [7]. Eine besondere Stellung nimmt in der Prozessentwicklung der funktionale Zusammenhang von Selektivität und Umsatz ein [8, 9]. Die Selektivität hat direkten Einfluss auf den Aufwand, der zur Auf trennung der Reaktionsprodukte betrieben werden muss und somit auf die Betriebs- und Investitionskosten einer chemischen Anlage. Der Umsatz bestimmt den Aufwand, der zur Rückführung nicht umgesetzter Edukte in den Reaktor nötig ist. Selektivität und Umsatz stellen daher grundlegende Zielgrößen in der Optimierung im Zuge der Prozessentwicklung dar.

In der Katalysatorentwicklung hingegen liegt der Fokus von kinetischen Untersuchungen auf der Aufklärung des Mechanismus einer chemischen Reaktion. Dabei kommen neben stationären Experimenten auch transiente Experimente zur Anwendung, wie Untersuchungen im Temporal Analysis of Products (TAP) Reaktor [10-12], Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA) [13-17] oder Sprungantwort-Methoden [18-22]. In den transienten Untersuchungen soll die Wechselwirkung der Edukte mit den aktiven Zentren des Katalysators aufgeklärt werden und selektive und nicht-selektive Reaktionsintermediate und -pfade ermittelt werden, woraus im Idealfall eine weitere Optimierung des katalytischen Systems resultiert [23, 24]. Ein Review über die Kinetik von heterogen-katalysierten Reaktionen wurde von Weller publiziert [25].

Eine zukünftige Bedeutung können transiente Experimente in der Multi-Skalenmodellierung erlangen. Denn in Zeiten leistungsstarker Rechencluster werden die genannten transienten Methoden verstärkt durch computergestützte Methoden ergänzt; dies ermöglicht eine Multi-Skalenmodellierung von der Beschreibung der Prozesse auf molekularer Ebene über mikrokinetische Modelle bis hin zur Modellierung des technischen Reaktors [26, 27]. Zusammen eröffnen diese Methoden ein grundlegendes theoretisches Verständnis katalytischer Prozesse auf allen Längen- und Zeitskalen. Hierbei sind insbesondere die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) und ab initio-Methoden von Bedeutung [28, 29]. Die daraus gewonnenen Informationen können dann für kinetische Monte-Carlo-Simulationen verwendet werden [30, 31]. Dieses Zusammenspiel von Theorie und Experiment soll

einen weiteren Schritt in die Richtung zu einem rationalen Katalysatordesign ermöglichen [32].

Die beschriebene Entwicklung zum ganzheitlichen Verständnis katalytischer Prozesse soll anhand der Publikationsaktivität in den einzelnen Bereichen von der computergestützten Modellierung über transiente Experimente zur Entwicklung mikrokinetischer Modelle bis hin zur Reaktormodellierung kurz analysiert werden (siehe Abb. 1-3).

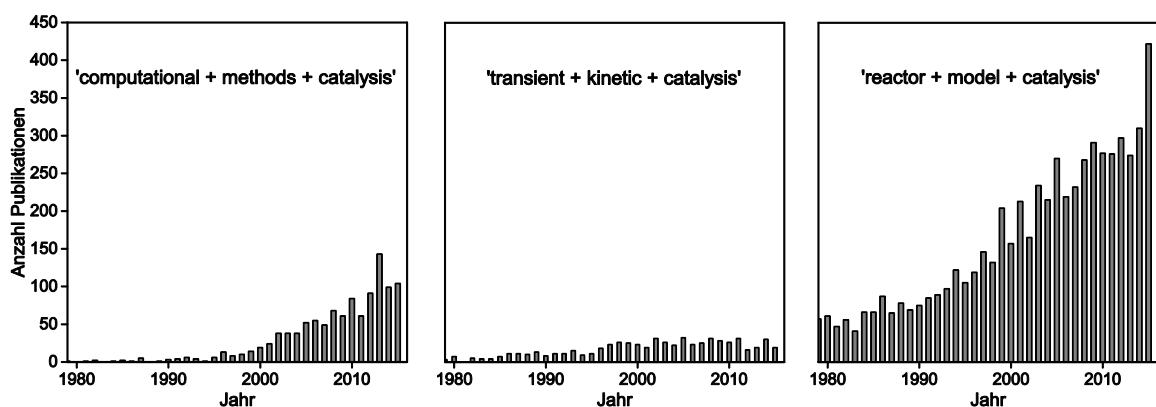


Abb. 1-3. Anzahl der Publikationen gemäß SciFinder von 1980 bis 2015 (Zugriff am 17.02.16).

Die Publikationstätigkeit auf dem Feld der computergestützten Methoden steigt seit Ende der 1990er Jahre linear an. Der Bereich der Reaktormodellierung weist von allen die stärkste Publikationstätigkeit auf. Dies liegt vermutlich an der seit Jahrzehnten bekannten Theorie auf diesem Gebiet. Trotzdem ist dieser Aspekt des katalytischen Prozesses ein weit verbreitetes Forschungsthema, was der nicht lineare Anstieg in der Anzahl an Publikationen seit den 1980er Jahren zeigt. Diese positive Entwicklung der beiden genannten Forschungsbereiche ist auf dem Gebiet der transienten kinetischen Untersuchungen nicht zu beobachten. Hier stagniert die Anzahl an Publikationen seit Ende der 1990er Jahre.

Sollte der eingangs beschriebene Aspekt der Multi-Skalenmodellierung mit Nachdruck verfolgt werden, ist insbesondere auf dem Gebiet der transienten kinetischen Untersuchungen eine Intensivierung der Forschungsaktivitäten notwendig. Denn nur durch die gewonnenen Erkenntnisse aus transienten Experimenten und die entsprechende mikrokinetische Modellierung gelingt der

Brückenschlag von den computergestützten Methoden zur Auslegung eines technischen Reaktors.

1.3 Desaktivierung heterogener Katalysatoren

Die Katalysatordesaktivierung beschreibt die Abnahme der katalytischen Aktivität mit der Reaktionszeit [33]. Diese reicht von einigen Sekunden in Fluid Catalytic Cracking-Prozessen bis hin zu mehreren Jahren z.B. in der Ammoniak- oder Methanol-Synthese [34-38]. Crack-Prozesse finden aufgrund der kurzen Standzeit des Katalysators üblicherweise in Riser-Reaktoren statt. Hierbei werden zwei Apparate zusammengeschaltet; in einem findet die Reaktion statt und in dem anderen wird der desaktivierte Katalysator regeneriert. Die Nutzung eines Wirbelbetts ermöglicht den Transport der Katalysatorpartikel (Zeolith) zwischen Reaktor und Regenerator und erlaubt einen kontinuierlichen Betrieb des Riser-Reaktors [39]. Dagegen wird die industrielle Synthese von Methanol und Ammoniak in Festbett-Reaktoren betrieben. Als Katalysatoren werden Cu-ZnO/Al₂O₃ (Methanol) und promotiertes Fe₃O₄ (Ammoniak) verwendet, die jeweils eine Standzeit von mehreren Jahren aufweisen [35, 40]. Die mathematische Beschreibung dieser Desaktivierungsvorgänge ist ein Phänomen, das sich auf mehreren Skalen abspielt, denn Vorgänge auf dem Partikel-Level haben große Auswirkungen auf den Zustand des technischen Reaktors [41]. Die ausgewählten Beispiele zeigen in aller Kürze den Einfluss der Katalysatordesaktivierung auf die Auswahl und die Operation eines technischen Reaktors auf. Und folglich hat sie auch Auswirkungen auf den gesamten Prozess [42, 43]. Außerdem bringen sie das interdisziplinäre Zusammenspiel von Katalyseforschung und Reaktionstechnik zum Ausdruck, welches für eine erfolgreiche Entwicklung und deren technische Umsetzung unabdingbar ist [44].

Die genauen mechanistischen Hintergründe, die für die Desaktivierung verantwortlich sind, können sehr verschieden sein [45, 46]. Oftmals tragen auch mehrere Faktoren zur Desaktivierung eines heterogenen Katalysators bei. Vier bedeutende Mechanismen der Katalysatordesaktivierung sind Vergiftung, Sinterung, Verlust an aktiven Atomen über die Gasphase sowie Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen (Verkokung), welche die katalytisch aktiven Zentren und/oder die Poren blockieren [33, 47]. In organischen Reaktionen, wie der Acetoxylierung, ist

insbesondere letztgenannter Mechanismus von Bedeutung [48-51]. Mögliche Reaktionswege sind dabei die Zersetzung der Edukte und Produkte sowie die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen, die unter Reaktionsbedingungen nicht von der Oberfläche des Katalysators desorbieren. Die Acetoxylierung von Toluol verläuft am in dieser Arbeit eingesetzten Pd-Sb/TiO₂ Katalysator ebenfalls unter Desaktivierung, wie in Kap. 1.4.4 näher erläutert wird. Die oben genannten mechanistischen Hintergründe der Desaktivierung sind für Pd-Katalysatoren im Speziellen der Literatur zu entnehmen [52].

1.4 Wissenschaftlicher Kenntnisstand

Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Technik der Acetoxylierung in einem übergeordneten Rahmen dargestellt. Ausgehend von der säurekatalysierten Ester-Synthese in der Flüssigphase wird das bekannte Wacker-Verfahren erläutert, in dem homogene Palladium-Katalysatoren in der Flüssigphase für die Ethylen-Oxidation zu Acetaldehyd zum Einsatz kommen. Anschließend wird die Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase diskutiert und das bereits in der Industrie etablierte Verfahren der Vinylacetat-Synthese beschrieben. Abschließend werden in diesem Kapitel die bisherigen Erkenntnisse der Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat an Pd-Sb/TiO₂ Katalysatoren ausgeführt.

1.4.1 Synthese von Estern in der Flüssigphase

Die bekannte Veresterung in der Flüssigphase (Abb. 1-4) wird durch H⁺-Ionen katalysiert.

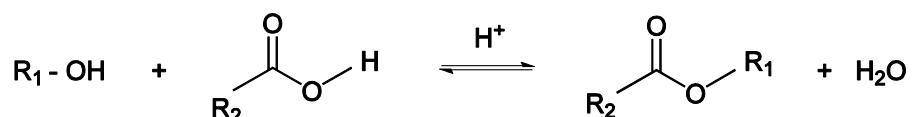


Abb. 1-4. Ester-Synthese in der Flüssigphase.

Dabei entsteht der Ester aus einer Säure und einem Alkohol. Als Nebenprodukt wird nur H₂O gebildet. Aus mechanistischer Sicht wird zunächst der Carbonyl-Sauerstoff durch das H⁺-Ion angegriffen, wodurch der Carbonyl-Kohlenstoff positiv geladen wird. An dieser Stelle erfolgt der Angriff der nukleophilen Hydroxylgruppe. Unter Abspaltung von H₂O wird schließlich der Ester gebildet.

1.4.2 Wacker-Verfahren

Das Wacker-Verfahren ist mit einer weltweiten Kapazität von 1,3 Mio. t im Jahr 2003 ein industriell bedeutender Prozess [53]. Wissenschaftsgeschichtlich gesehen war es wohl das erste großtechnische Verfahren, in dem ein Palladium-Katalysator zum Einsatz gekommen ist. Der Name geht auf die Wacker Chemie GmbH (heute Wacker Chemie AG) zurück und mechanistische Details wurden erstmals im Jahr 1959 publiziert [54]. Als aktives Zentrum dient Pd^{2+} , das unter den Reaktionsbedingungen zu metallischem Palladium reduziert wird, während Ethylen zu Acetaldehyd oxidiert wird. Die Reoxidation von Pd^0 erfolgt mit Cu^{2+} , das dabei zu Cu^+ reduziert wird. Im letzten Schritt wird Cu^+ mit O_2 zu Cu^{2+} reoxidiert. Somit umfasst die Gesamtreaktion drei einzelne Reaktionen, die in Abb. 1-5 dargestellt sind.

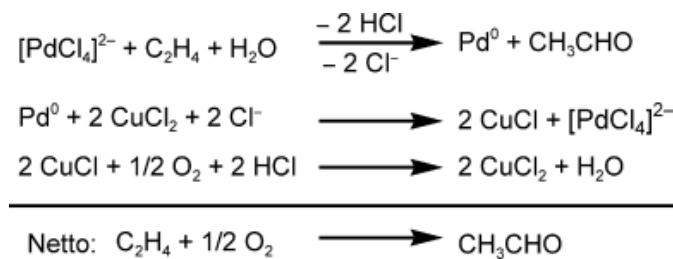


Abb. 1-5. Einzelne Reaktionen des Wacker-Prozesses.[55]
Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.

In der Vergangenheit wurden umfangreiche mechanistische Untersuchungen der Wacker-Oxidation durchgeführt, die in einem Kurzaufsatz von Keith und Henry zusammengefasst sind [56]. Sie führen zum Wacker-Katalyse-Zyklus, der in Abb. 1-6 dargestellt ist.

Deuterierungsexperimente zeigten, dass während der Oxidation von Ethylen in D_2O kein deuteriertes Acetaldehyd gebildet wird [57]. Im Gegensatz dazu wird aus deuteriertem Ethylen in H_2O ausschließlich deuteriertes Acetaldehyd gebildet [58]. Daraus lässt sich ausgehend von Zwischenprodukt B ein intramolekularer H-Transfer ableiten [56]. Dies sei an dieser Stelle explizit erwähnt, da die β -Wasserstoff-Eliminierung in der Acetoxylierung von Ethylen ebenfalls eine wichtige Rolle spielt und die Ähnlichkeit der beiden Reaktionen verdeutlicht.

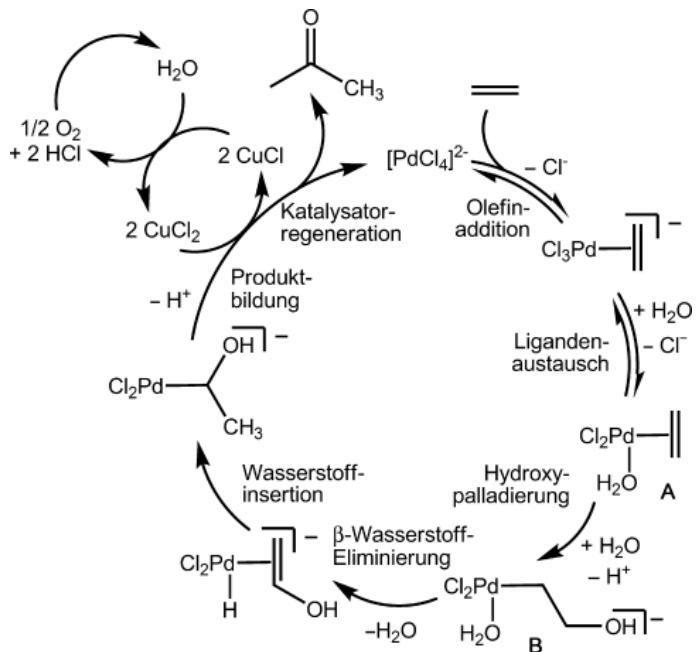


Abb. 1-6. Wacker-Katalysezyklus.[55]
Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.

Moiseev erkannte als erster, dass sich die Wacker-Reaktion in ähnlicher Weise auch mit Essigsäure durchführen lässt [59]. Die Synthese von Vinylacetat über die Acetoxylierung von Ethylen wird im folgenden Kapitel diskutiert.

1.4.3 Acetoxylierung von Ethylen

Im Vergleich zum Wacker-Verfahren konnte die Acetoxylierung von Ethylen großtechnisch nicht in einen homogen-katalytischen Prozess umgesetzt werden, da das nichtwässrige Medium Korrosionsprobleme bereitete [60]. Daher wurde die Reaktion verfahrenstechnisch in der Gasphase an einem Palladium-Katalysator (Pd-K/Al₂O₃) durchgeführt, dem so genannten Bayer-Prozess [61-63]. In neueren Verfahren wird als heterogener Katalysator Pd-Au-K/SiO₂ bei Reaktionstemperaturen von 135-190 °C und einem Druck von 5-10 bar eingesetzt [64]. Die Zusammensetzung des kommerziellen Katalysators beträgt 1,5 %Pd-0,75 %Au-5 %KOAc/SiO₂, womit eine Selektivität zum Zielprodukt Vinylacetat bezogen auf Ethylen von 93-95 % erreicht wird [65, 66]. Die Standzeit des Katalysators liegt bei etwa 3 Jahren [66]. Wie im ursprünglichen Prozess wird Kaliumacetat kontinuierlich im ppm-Bereich mit dem Feed zugegeben, um den Verlust an Kalium über die Gasphase auszugleichen [67]. Das Produkt Vinylacetat ist mit einem weltweiten Verbrauch von > 4,7 Mio. t im Jahr 2010 ein bedeutendes Monomer in der Polymer-

Industrie [68]. Wegen der industriellen Bedeutung der Reaktion wurden umfangreiche Studien sowohl theoretischer als auch experimenteller Art publiziert. Dabei stand insbesondere die Untersuchung des Reaktionsmechanismus im Vordergrund. Nakamura und Yasui publizierten als Erste im Jahr 1970 einen Mechanismus für die Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase [69]. Dieser ist in Abb. 1-7 abgebildet.

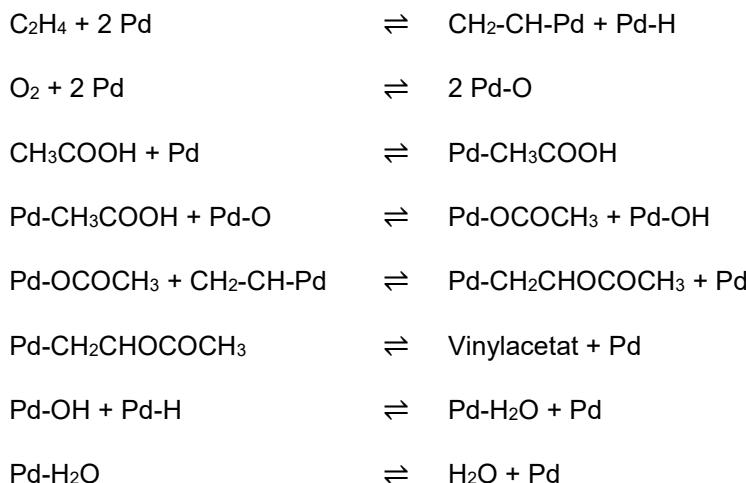


Abb. 1-7. Mechanismus der Vinylacetat-Synthese nach Nakamura. [69]

Demnach werden Essigsäure und Ethylen zunächst durch eine H^+ bzw. H^- Abstraktion aktiviert. Metallisches Palladium aktiviert Ethylen, während für die Aktivierung der Essigsäure Palladiumoxid vorliegen muss. Dieses wird durch die Oxidation von metallischem Palladium mittels Gasphasen-Sauerstoff gebildet. Anschließend folgt die Kopplungsreaktion zum Zielprodukt Vinylacetat.

Ein weiterer Mechanismus wurde von Samanos et al. im Jahr 1971 publiziert [70]. Dieser ist in Abb. 1-8 aufgeführt.

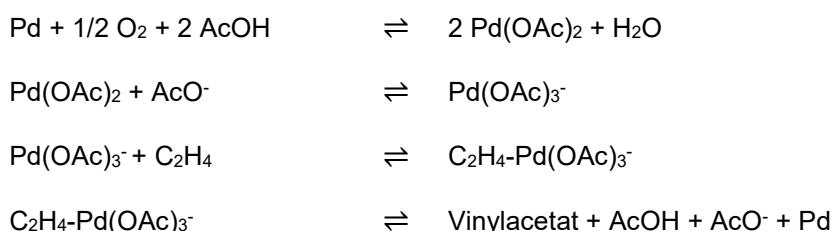


Abb. 1-8. Mechanismus der Vinylacetat-Synthese nach Samanos. [70]

Hierbei verläuft die Bildung von Vinylacetat über ein Acetoxy-Ethyl-Intermediat, aus dem über eine β -H-Eliminierung das Zielprodukt entsteht.

Dieser Mechanismus ähnelt dem Mechanismus der homogen-katalysierten Wacker-Reaktion in der Flüssigphase, der ebenfalls über eine β -H-Eliminierung verläuft (siehe Abb. 1-6) [56, 71]. Der Mechanismus der homogen-katalysierten Acetoxylierung von Ethylen enthält auch diesen Zwischenschritt. In beiden Fällen wird der Wasserstoff an das Pd-Zentrum abgegeben. Dies steht im Gegensatz zur heterogen-katalysierten Reaktion, in der Hydroxylgruppen die H-Abspaltung begünstigen und Wasser gebildet wird [72]. Ein ausführlicherer Vergleich im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus zwischen der homogen- und heterogen-katalysierten Acetoxylierung von Ethylen findet sich in [72].

Transiente Untersuchungen im TAP Reaktor und die Anwendung der SSITKA Methode sind für die Vinylacetat-Synthese ebenfalls in der Literatur beschrieben [73, 74]. Stacchiola et al. [75, 76] haben mit Hilfe von Deuterierungsversuchen nachgewiesen, dass die Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase nach dem von Samanos et al. [70] vorgeschlagenen Mechanismus verläuft. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die β -H-Eliminierung ermittelt [77]. Neuere Untersuchungen aus dem Jahr 2014 zeigten eine Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts vom Gold-Bedeckungsgrad [78]. Bei niedrigen Bedeckungsgraden ist die β -H-Eliminierung geschwindigkeitsbestimmend, während bei hohen Bedeckungsgraden die Kupplungsreaktion zwischen Ethylen und Oberflächen-Acetat zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird [78]. Eine DFT-Studie konnte jedoch nicht bestätigen, dass ein optimaler Abstand zwischen den an der Kopplung beteiligten Pd-Atomen zu einer Steigerung der Bildungsrate von Vinylacetat führt. Daher stellen diese Autoren die Kupplungsreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Frage [79].

Die Aufgabe des Promotors Au in der Acetoxylierung von Ethylen ist die Isolation der Pd-Zentren [80-82]. Des Weiteren wurde die Wechselwirkung zwischen Essigsäure und der Palladium-Oberfläche untersucht [83-86]. Alle Arbeitsgruppen beschreiben die Bildung einer Acetat-Spezies auf der Katalysator-Oberfläche. Unter Reaktionsbedingungen konnte mittels DRIFTS-MS die Bildung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ nachgewiesen werden und es wurde eine Reaktionsordnung für Essigsäure von null über einen breiten Partialdruck-Bereich ermittelt [87]. Die Erklärung dafür ist das Wirken von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Aktivkomponente, dessen Bildung durch die starke

Adsorption von Essigsäure sehr schnell erfolgt. Somit lässt sich unter stationären Bedingungen formal die Reaktionsordnung von null erhalten, wenn der Partialdruck der Essigsäure nicht zu klein gewählt wird, wodurch die Adsorption limitierend wäre. Die Reaktionsordnung null für Essigsäure wurde auch von Han et al. bestimmt [88]. Außerdem konnte durch theoretische Berechnungen gezeigt werden, dass die heterolytische Spaltung der Essigsäure in Anwesenheit von Wasser begünstigt ist, da die Acetat-Spezies durch umgebende Wassermoleküle stabilisiert werden kann [86]. Somit kann in der Acetoxylierung wegen der moderaten Temperatur und dem Vorliegen von Wasser (Koppelprodukt) eher von einer ionischen als von einer radikalischen Reaktion ausgegangen werden.

1.4.4 Acetoxylierung von Toluol

Die bislang untersuchten Katalysatoren für die Acetoxylierung von Toluol basieren wie die Katalysatoren der oben beschriebenen Reaktionen auf Palladium. Es wurden verschiedene Ausgangsstoffe für Palladium eingesetzt sowie eine Vielzahl von Promotoren untersucht [89-92]. Der in dieser Arbeit verwendete Katalysator Pd-Sb/TiO₂ wurde zunächst im Jahr 2004 von Benhmid et al. patentiert [93] und im Folgenden auch bzgl. Synthesedetails, Charakterisierungen und katalytischer Eigenschaften publiziert [94]. Im Jahr 2005 wurde über die Desaktivierung des Katalysators berichtet, die anhand von XPS-Untersuchungen von gebrauchten Proben näher beleuchtet wurde [95]. Seitdem wurden umfangreiche Untersuchungen zum Verständnis der Wirkungsweise an diesem katalytischen System durchgeführt.

Zunächst konnte das Problem der Desaktivierung durch Modifikation des Katalysators mit Bi- und Cu-Promotoren gelöst werden. Allerdings verlängert sich dadurch die Aktivierungsphase auf etwa 60 h [95-98]. Als Ursache für die Desaktivierung wurde die Bildung einer Pd^δ-Spezies ausgemacht, die durch die Wechselwirkung zwischen abgelagertem Kohlenstoff und metallischem Palladium mittels XPS nachgewiesen werden konnte [95]. Somit ist die Bildung von Kohlenstoff auf metallischem Pd hauptverantwortlich für die Desaktivierung, da daraus die reduzierende Wechselwirkung mit den Pd-Zentren resultiert. Diese Kohlenstoff-Ablagerungen können durch eine Regenerierung bei 573 K in Luft oxidiert werden, wobei die ursprüngliche Aktivität zur Bildung von Benzylacetat wiederhergestellt

werden kann [99, 100]. In weiteren Untersuchungen wurde der Gehalt an Pd und Sb im Katalysator variiert und die jeweiligen Proben sowohl katalytisch getestet als auch umfangreich charakterisiert [101-103]. Dabei stellte sich heraus, dass der Sb-Gehalt und somit das Pd/Sb-Verhältnis einen entscheidenden Parameter für Aktivität und Selektivität darstellt. Ein Effekt des Pd/Sb-Verhältnisses auf die Desaktivierung und somit die Langzeitstabilität des Katalysators konnte nicht gefunden werden, obwohl der Sb-Anteil im Katalysator in einem weiten Bereich von 4-20 % (g/g) variiert wurde [102].

Außerdem wurde das optimale Verhältnis der Edukt-Partialdrücke mit einem Molverhältnis von Toluol/Essigsäure/O₂ = 1/4/3 ermittelt und die ideale Reaktions-temperatur beträgt 483 K [104]. Madaan et al. [105] untersuchten den Einfluss des Drucks auf die Acetoxylierung im Bereich von 1-10 bar. Die Autoren fanden einen Zusammenhang zwischen der Dauer der Aktivierungsprozedur des Katalysators und der Langzeitstabilität. Mit steigendem Druck verkürzt sich die notwendige Aktivierungszeit bis zu einem Druck von 6 bar, während die Langzeitstabilität reduziert wird. Gleichzeitig steigt die Selektivität zu Benzylacetat bezogen auf Toluol bis zu 99 %. Eine zunehmende Bildung von Kohlenstoff und damit einhergehend eine erhöhte Konzentration von Pd^δ-Spezies in der oberflächennahen Region konnte bei einem Druck > 6 bar beobachtet werden. Außerdem verlängert sich unter diesen Bedingungen die notwendige Aktivierungszeit des Katalysators und die Selektivität zu Benzylacetat nimmt ab. Somit hat ein zu hoher Druck einen negativen Einfluss auf die Acetoxylierung [105].

Der Einfluss des Trägers auf die Aktivität des Katalysators wurde ebenfalls ermittelt, wobei sich TiO₂ am geeignetsten erwies. Dieser Träger beeinflusste die Pd-Partikelgröße (bis zu 100 nm) und die Lewis-Säure-Eigenschaften des Katalysators, so dass eine gesteigerte Aktivität erreicht werden konnte [106].

Weiterhin wurde eine systematische Studie über den Einfluss des Promotors durchgeführt. Hierbei wurde das Redox-Potential der Metallkomponente variiert und katalytische Test sowie umfangreiche Charakterisierungen der Katalysatoren durchgeführt [107, 108]. Wie gezeigt werden konnte, stellt Sb einen Kompromiss zwischen edlem und unedlem Metallpromoter dar [108].

Der Einfluss der Vorbehandlung und die Auswahl der Ausgangsstoffe auf die Performance des Katalysators wurde ebenfalls untersucht [109, 110]. Durch die Kalzinierung der Katalysator-Vorstufe bei 873 K in He für 4 h sowie den Einsatz von Sb_2O_3 statt SbCl_3 als Ausgangskomponente konnte die Aktivierungsphase verkürzt und ein stationärer Zustand im Hinblick auf Umsatz und Selektivität erreicht werden. Mit diesem Katalysator wurde auch eine Optimierung der Feed-Zusammensetzung durchgeführt, die jedoch zum gleichen Ergebnis wie die oben bereits erwähnte Studie geführt hat [99].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Pd-Partikel mit einer Größe von 40-100 nm und einem Pd/Sb-Verhältnis von etwa fünf die besten Eigenschaften im Hinblick auf Langzeit-Stabilität und Selektivität zeigten [110]. Dies lässt sich durch eine Vorbehandlung bei 873 K in He für 4 h erreichen. Weiterhin liegen am Zeitpunkt maximaler Aktivität Pd^0 und PdO an der Oberfläche vor [110].

Das gleichzeitige Vorliegen von Pd^0 und PdO gibt einen ersten Hinweis auf einen möglichen Reaktionsmechanismus. Dieser muss sich von dem oben genannten Mechanismus der Vinylacetat-Synthese unterscheiden, da die β -H-Eliminierung im entsprechenden Intermediat in der Acetoxylierung von Toluol nicht erfolgen kann. Der Grund dafür liegt in der molekularen Struktur des Toluols. Am Benzyl-Kohlenstoff des Toluol-Moleküls kann keine Eliminierung stattfinden, weil in diesem Fall das aromatische System aufgelöst werden müsste. Somit scheidet der Mechanismus nach Samanos als möglicher Reaktionsweg für die Acetoxylierung von Toluol aus. Einen alternativen Mechanismus haben Ebitani et al. für die Acetoxylierung von Toluol in der Flüssigphase postuliert [111]. Dieser ist in Abb. 1-9 schematisch dargestellt. Demnach adsorbiert Toluol über das π -System an Pd^{2+} -Zentren. Die Aktivierung erfolgt durch die Abspaltung eines Wasserstoff-Anions und der daraus folgenden Bildung eines Benzyl-Kations und Palladiumhydrid.

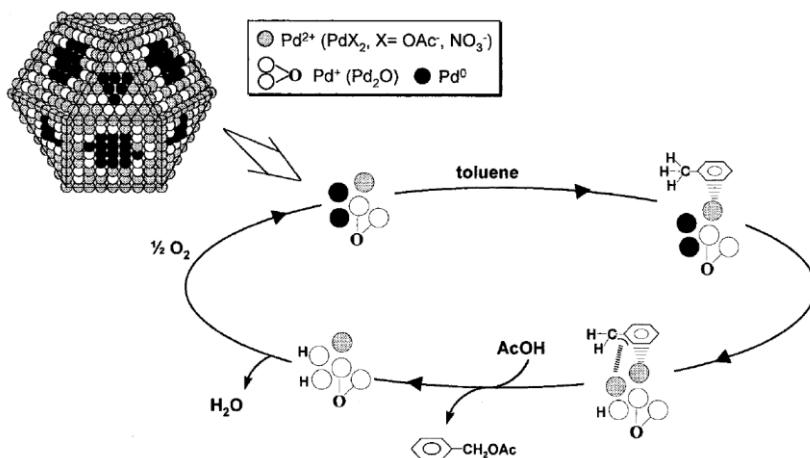


Abb. 1-9. Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol nach Ebitani.[111]
Mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications. Copyright American Chemical Society.

Anschließend erfolgt die Kupplungsreaktion zwischen dem Benzyl-Kation und der Essigsäure zum Zielprodukt Benzylacetat. Ein Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol in der Gasphase wurde bislang nicht publiziert.

1.5 Zielsetzung und Lösungsansätze

Wie oben erwähnt, wurden bereits zahlreiche Studien zur Acetoxylierung von Toluol durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf der Charakterisierung des Katalysators und der Variation der Katalysator-Parameter. Reaktionstechnische Untersuchungen, insbesondere auch zur Reaktionskinetik und zum Reaktionsmechanismus, sind bislang nicht durchgeführt worden. Diese Wissenslücke soll durch die vorliegende Arbeit geschlossen werden. Die wissenschaftlichen Ziele der Untersuchungen sind die Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes unter Berücksichtigung der Komponenten in der Gasphase als auch der kohlenstoffhaltigen Oberflächenspezies. Darüber hinaus sollen Einblicke in den Mechanismus der Acetoxylierung gewonnen werden. Die erzielten Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus müssen im Einklang mit dem Verhalten des Katalysators unter Reaktionsbedingungen sein. Daher wird das Redox-Verhalten des Katalysators näher betrachtet. Im Folgenden wird der Lösungsweg erläutert, um die formulierten wissenschaftlichen Ziele zu erreichen.

In stationären katalytischen Experimenten wird das Reaktionsnetzwerk aufgeklärt, wobei zunächst nur Produkte in der Gasphase berücksichtigt werden. Dabei werden durch die Dosierung von möglichen Zwischenprodukten auch erste Informationen

über die reaktiven Intermediate erhalten. Im nächsten Schritt wird das vollständige Reaktionsnetzwerk betrachtet, in dem durch in situ TPO Experimente auch Oberflächenspezies analysiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden durch XP- und IR-Spektren ausgewählter Proben unterstützt.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus erfolgt durch transiente Experimente. Dabei werden sowohl Isotopenaustausch- als auch Sprungantwort-Experimente diskutiert. Die Modellierung der transienten Antworten der mit ^{18}O markierten Produkte liefert Einblicke in die Art der Sauerstoff-Spezies, die auf der Oberfläche des Katalysators während der Acetoxylierung vorliegen. Auf der Grundlage der Ergebnisse aus den transienten Experimenten wird ein Reaktionsmechanismus postuliert, woraus über ein mikrokinetisches Modell mittels bestimmter Annahmen und Vereinfachungen kinetische Gleichungen für die Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd abgeleitet werden. Anhand dieses Modells sowie Versuche unter Variation des Essigsäure-Partialdrucks werden die erzielten Erkenntnisse über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt validiert.

Die mechanistischen Untersuchungen wurden durch in situ Experimente mit Synchrotronstrahlung unterstützt. Dabei kam die erstmals genutzte Kopplung von temperatur-programmierten Experimenten und deren zeitlich aufgelöste Überwachung durch FTIR, XAS und MS zum Einsatz. Somit können zeitgleich Informationen über den Mechanismus, Spezies auf der Katalysatoroberfläche sowie über die Struktur des Katalysators erhalten werden.

Abschließend werden aus den bislang gewonnenen Erkenntnissen sowohl aus dieser Arbeit als auch aus früheren Studien Optimierungspotentiale abgeleitet. Diese gehen bevorzugt in Richtung einer technischen Anwendung, wozu vor allem der bislang untrennbare Zusammenhang zwischen Langzeitstabilität und Dauer der notwendigen Aktivierungsprozedur des Katalysators aufgelöst werden muss.

2 Experimentelles

2.1 Präparation und Charakterisierung des Katalysators

2.1.1 Präparation

Der Pd-Sb/TiO₂ Katalysator wurde mit einer theoretischen Zusammensetzung von 10 wt% Pd-16 wt% Sb/TiO₂ durch Nassimprägnierung präpariert. Dazu wurde zunächst eine wässrige Suspension aus Sb₂O₃ und TiO₂ für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und mit einer NH₃-Lösung (25 %) auf pH = 7 eingestellt. Bei 343 K wurde die Suspension eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde überschüssiges H₂O verdampft und der erhaltene Feststoff über Nacht (16 h, 393 K) im Trockenschrank getrocknet. Nach dieser ersten Stufe wurde der Feststoff für 3 h bei 673 K in einem Röhrenofen unter Strömung von synthetischer Luft kalziniert.

Für den zweiten Schritt wurde PdCl₂ in verdünnter HCl bei etwa 323 K gelöst und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Na₂CO₃-Lösung (1 N) auf pH = 4 eingestellt. Zu dieser Lösung wurde der im ersten Schritt präparierte Feststoff gegeben und für 1 h gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges H₂O entfernt und der Feststoff für 16 h bei 393 K im Trockenschrank getrocknet. Die finale Kalzinierung erfolgte ebenfalls in einem Röhrenofen in He bei 873 K. Diese Herstellungsvorschrift wurde aus der Literatur übernommen [112]. Die tatsächliche Zusammensetzung des Katalysators wurde mittels ICP-OES zu 9,4 wt% Pd-12,5 wt% Sb/TiO₂ ermittelt. Die Abweichung im Sb-Anteil im Vergleich zum oben genannten theoretischen Wert (16 wt%) lässt sich durch die Bildung von flüchtigem SbCl₃ während der finalen Kalzinierung erklären.

Der Wasseranteil des Trägermaterials TiO₂ wurde durch eine thermogravimetrische Messung bestimmt. Es konnte ein Gewichtsverlust während des Aufheizens von 10,4 % festgestellt werden. Dieser Anteil an Wasser wurde bei der Einwaage von TiO₂ berücksichtigt. Proben aus diesem Katalysator-Batch wurden für sämtliche in dieser Arbeit diskutierten Versuche verwendet.

2.1.2 Methoden der Katalysatorcharakterisierung

Für die Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren existiert eine Vielzahl von Methoden, die abhängig von der Fragestellung und des zu lösenden Problems ausgewählt werden sollten [113, 114]. Die verwendeten Katalysatorproben wurden in dieser Arbeit mit den folgenden experimentellen Methoden charakterisiert:

- Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [115]
- Infrarot-Spektroskopie (IR) [116]
- Temperatur-programmierte Reduktion/Oxidation (TPR/TPO) [117]

Die XPS dient sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Analyse der Oberfläche einer Katalysatorprobe. In dieser Arbeit waren insbesondere die Oxidationsstufen des Pd (3d) sowie des C (1s) von Interesse. Die Proben wurden mit dem Gerät VG ESCALAB 220 iXL (ThermoScientific) analysiert, wobei Al Ka-Röntgenstrahlung eingesetzt wurde. Als Referenz diente der Ti 2p3/2 Peak bei einer Bindungsenergie von 458,8 eV. Die Spektren wurden mit Gauß-Lorentz-Funktionen entfaltet, nachdem der Hintergrund mit einer Shirley-Funktion bereinigt wurde. Die Bindungsenergie und der Oxidationszustand konnten aus der Position und die jeweilige Menge aus der Fläche der Peaks ermittelt werden.

Die FTIR Messungen wurden in Transmission an einem Bruker Tensor 27 Spektrometer durchgeführt. Die verwendete Reaktionszelle ist mit einem IR-durchlässigen Fenster aus CaF₂ ausgestattet, beheizbar und lässt sich evakuieren. Die Proben wurden vor der Messung bei einer Temperatur von 623 K für 10 min in synthetischer Luft vorbehandelt. Während des Abkühlens wurden jeweils Spektren bei 523, 473 und 423 K aufgenommen. Nach dieser Vorbehandlung wurde bei jeder der drei Temperaturen Toluol mit Hilfe eines Sättigers durch die Reaktionszelle dosiert. Als Gasstrom (50 ml min⁻¹) kamen dabei entweder synthetische Luft oder Helium zum Einsatz, um die Adsorption von Toluol unter oxidativen oder nicht-oxidativen Umgebungsbedingungen zu untersuchen. Nach der Adsorption von 30 min wurde die Zelle für weitere 30 min mit Helium gespült und im Anschluss das Spektrum aufgenommen. Für die Auswertung wurden die während der Vorbehandlung aufgenommenen Spektren von den Spektren nach der Adsorption von Toluol subtrahiert, um den Hintergrund zu bereinigen.

Gebrauchte Katalysatoren wurden mit ex situ FTIR Messungen untersucht. Diese wurden für 6 h im Toluol/Essigsäure/O₂ Feed bei 483 K und 2 bar behandelt und anschließend noch für weitere 4 h im Strom von (i) Essigsäure/O₂ bei 443 K (ii) Essigsäure/O₂ bei 503 K (iii) Toluol/Essigsäure/O₂ bei 483 K (iv) Toluol/O₂ bei 503 K. Um auf der Oberfläche physisorbiertes H₂O zu entfernen, wurden die Proben jeweils im He Strom auf 443 K aufgeheizt und anschließend die Spektren der adsorbierten Spezies aufgenommen.

Die Redox-Eigenschaften des Katalysators wurden durch TPR/TPO-Zyklen von frischen und gebrauchten Proben aufgeklärt. Dazu wurden jeweils 50 mg des Katalysators mittels Quarzwolle in einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm fixiert. Die TPR bzw. TPO wurde mit Mischungen aus 5 % H₂/Ar bzw. 5 % O₂/Ar bei einem Volumenstrom von 7 ml min⁻¹ durchgeführt. Anschließend wurde die Temperatur jeweils mit einer Rampe von 10 K min⁻¹ von Raumtemperatur bis auf 873 K erhöht.

2.2 Stationäre kinetische Untersuchungen

2.2.1 Apparatur

Die stationären katalytischen Untersuchungen wurden in einer Apparatur mit einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, die für kinetische Untersuchungen geeignet ist, durchgeführt. Dabei wurden möglichst kurze Leitungen verwendet, um den Material-Einsatz an Hastelloy C für die Verrohrung der beheizten Anlagenkomponenten zu reduzieren. Dieser Werkstoff ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen korrosionsbeständig gegenüber Essigsäure. Außerdem wird somit die Adsorption der Essigsäure in den Rohrleitungen verringert. Das vereinfachte Fließbild der Anlage ist in Abb. 2-1 dargestellt.

Die Dosierung des Inertgases (5 % CH₄ in Ne) sowie von O₂ erfolgte über kalibrierte Massendurchflussregler (Bronkhorst), die über Flow-Bus gesteuert wurden. CH₄ diente als interner Standard. Die Stabilität von CH₄ unter Reaktionsbedingungen und somit die Eignung als interner Standard konnte in einem separaten Experiment nachgewiesen werden. Verdampfer, Mischer, Reaktor und Druckregler waren in einem Ofen untergebracht, um den Edukt-Strom vorzuheizen und zur Einstellung eines isothermen Temperaturprofils im Reaktor.

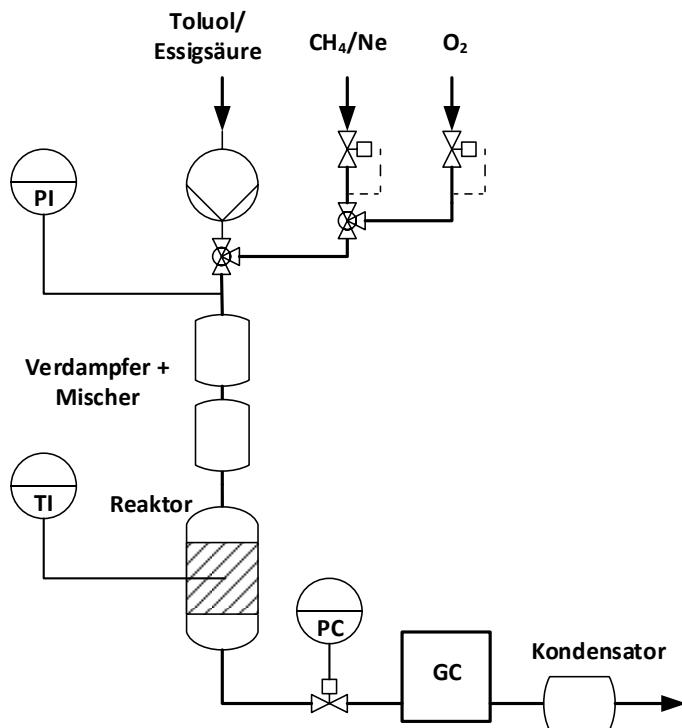


Abb. 2-1. Vereinfachtes Fließbild der Apparatur der stationären Versuche.

Die flüssigen Edukte (Toluol und Essigsäure) wurden über eine kalibrierte HPLC-Pumpe (Shimadzu LC-10Ai) dosiert, mit dem Gasstrom zusammengeführt und in einem Rohr an Korund-Partikeln verdampft. Anschließend wurde der gesamte Feed hydrodynamisch gemischt und dem Reaktor zugeführt. Als Reaktor kam ein Rohr aus Quarzglas mit einem inneren Durchmesser von 6 mm zum Einsatz, das am Ende der Reaktionszone eine Verjüngung aufwies, um das Katalysatorbett mit Hilfe eines Ppropfens aus Quarzwolle zu fixieren. Für die Experimente unter erhöhtem Druck wurde ein Rohrreaktor aus Hastelloy C mit einem inneren Durchmesser von 9,4 mm verwendet. Dieser Reaktor besitzt in der Mitte ein Schutzrohr für das Thermoelement, so dass eine Messung der Temperatur entlang des Festbettes möglich war. Zwischen Reaktor und dem Ausgang der Heiz-Box wurde der Druckregler installiert. Nach der Entspannung auf Atmosphärendruck wurde das Produktgemisch on-line mit einem Gaschromatografen (Shimadzu GC-2010) analysiert. Die Injektion erfolgte über eine Probenschleife mit einem Volumen von 50 μL . Die Säulenschaltung zur chromatografischen Auftrennung des Produktgemisches zeigt Abb. 2-2.

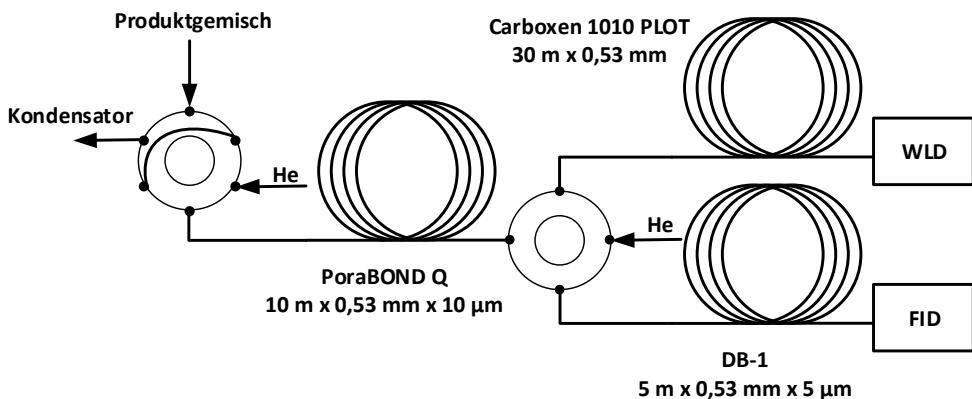


Abb. 2-2. Säulenschaltung des Gaschromatografen.

Nach der Injektion durch das Schalten des 6-Port-Ventils wurde die Probe über einen Split auf die erste Säule (PoraBOND Q) aufgebracht. Hier wurden die Permanentgase und H_2O von den Kohlenwasserstoffen getrennt. Die quantitative Analyse von Ne , O_2 , CH_4 und CO_2 erfolgte nach der Elution von der Carboxen-Säule mit einem WLD. Auf die Analyse von H_2O wurde wegen der stets asymmetrischen Peak-Form verzichtet. Stattdessen wurde der Stoffmengenanteil an H_2O im Produktgemisch über die O-Bilanz berechnet (siehe 2.2.5). Die Kohlenwasserstoffe wurden auf der DB-1-Säule separiert und mit einem FID quantitativ analysiert. Als Trägergas kam auf beiden analytischen Linien He zum Einsatz. Die Temperatur der Heiz-Box, der Transfer-Leitung zum GC und der Ventil-Box betrug 443 K. Das zugehörige Temperaturprogramm sowie die Schaltzeiten der Ventile sind im Anhang A aufgeführt.

2.2.2 Transportlimitierungen

In heterogen-katalysierten Reaktionen können Wärme- und Stofftransporteffekte auftreten [118-120]. Diese können solche Ausmaße annehmen, dass die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion durch die Transporteffekte bestimmt wird (Makrokinetik) und nicht länger durch die chemische Reaktion (Mikrokinetik). Transportlimitierungen können sowohl in der hydrodynamischen Grenzschicht, die das Katalysatorkorn umgibt, als auch in den Poren des Katalysatorkorns auftreten.

Das Temperaturprofil innerhalb des Korns kann oft vernachlässigt werden, falls metallische Trägermaterialien verwendet werden, die durch die frei beweglichen Elektronen eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Dem hingegen kann die

Limitierung durch Diffusion in den Katalysatorporen häufig nicht vernachlässigt werden. Die Ursache liegt in der Geometrie der Katalysatorpartikel begründet. Um den Druckverlust über ein Katalysatorbett in einem akzeptablen Rahmen zu halten, wird der Durchmesser der Katalysatorpartikel erhöht. Dies führt jedoch gleichzeitig zu einer Vergrößerung der Diffusionswege in den Poren zu den aktiven Zentren. Ansätze zur Lösung dieses Konflikts sind die Verwendung bestimmter Katalysator-Geometrien. Hierbei sind vor allem zylindrische Hohlkörper (Raschig-Ringe) oder Schalenkatalysatoren von besonderem technischem Interesse. Raschig-Ringe können durch den inneren Leerraum den Druckverlust durch das Katalysatorbett im Reaktor reduzieren, während bei Schalenkatalysatoren die aktiven Zentren ausschließlich auf der äußeren Katalysator-Schale vorliegen, so dass keine inneren Transportgradienten auftreten können.

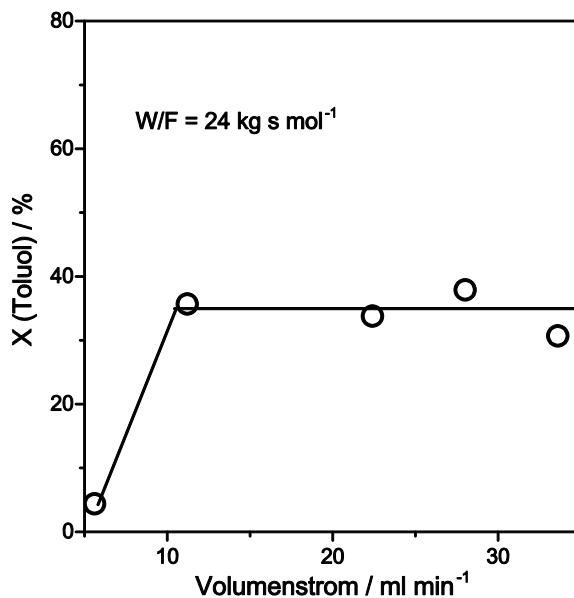
Transporteffekte in der hydrodynamischen Grenzschicht um das Katalysatorkorn (äußere Transportgradienten) werden durch die sogenannte Haftbedingung am Katalysatorpartikel verursacht. Diese besagt, dass die Geschwindigkeit der Strömung um ein Katalysatorkorn auf der Oberfläche des Korns null sein muss. Der gleiche Effekt tritt zum Beispiel bei einer Rohrströmung an der Wand des Rohres auf. Die Breite der Grenzschicht wird stark durch die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst. Eine hohe Geschwindigkeit reduziert die Breite der Grenzschicht und somit auch die Länge des Diffusionswegs zur Katalysatoroberfläche. Daher lassen sich Limitierungen durch Filmdiffusion leicht vermeiden. Weiterhin kann sich auch ein Temperaturprofil über die Grenzschicht ausbilden, da die im Katalysatorkorn entstandene Reaktionswärme an die Strömung um das Korn abgeführt wird.

In der Literatur sind zahlreiche Korrelationen verfügbar, um den Einfluss von Wärme- und Stofftransportlimitierungen für kinetische Untersuchungen auszuschließen. Diese beruhen auf der Grundlage der Original-Arbeiten von Mears [121] sowie Weisz und Prater [122]. Die in Tab. 2-1 aufgeführten mathematischen Ausdrücke zur Abschätzung der Transportlimitierungen wurden [123] entnommen.

Tab. 2-1 Theoretische Abschätzung der Wärme- und Stofftransportlimitierungen.

| Limitierung | Ausdruck | Kriterium | Wert |
|--------------------------|--|-----------|-------|
| Porendiffusion | $\frac{r_{V,\text{eff}} d_p^2}{4(1-\varepsilon) D_{\text{Toluol,eff}} c_{\text{Toluol}}}$ | < 0,3 | 0,01 |
| Filmdiffusion | $\frac{r_{V,\text{eff}} d_p}{2(1-\varepsilon) k_G c_{\text{Toluol}}}$ | < 0,075 | 0,004 |
| Wärmetransport (Pore) | $\frac{(-\Delta H_R) r_{V,\text{eff}} d_p^2 E_A}{4(1-\varepsilon) \lambda_{\text{eff}} T \frac{RT}{RT}}$ | < 1 | 0,03 |
| Wärmetransport (Film) | $\frac{(-\Delta H_R) r_{V,\text{eff}} d_p E_A}{2(1-\varepsilon) h T \frac{RT}{RT}}$ | < 0,15 | 0,02 |

Außerdem lassen sich Stofftransportlimitierungen im Film und in der Pore auch experimentell ausschließen [124]. Für die Überprüfung auf Filmdiffusion wird die modifizierte Verweilzeit W/F konstant gehalten, während die Katalysatormenge in gleicher Weise variiert wird wie der Volumenstrom (siehe Abb. 2-3).

**Abb. 2-3** Umsatz von Toluol (○) in Abhängigkeit des Volumenstroms bei konstanter modifizierter Verweilzeit.

Eine Verringerung in der Reaktionsrate bzw. des Umsatzes mit sinkendem Volumenstrom zeigt die Limitierung durch Filmdiffusion an. Dies konnte in diesem Fall nicht festgestellt werden. Somit wird die theoretische Abschätzung zum Auftreten von kinetischer Limitierung durch Filmdiffusion experimentell bestätigt. Die leichte

Verringerung des Umsatzes mit steigendem Volumenstrom ist auf den höheren Druckverlust oder Messunsicherheit zurückzuführen. Der Test auf Limitierung durch Filmdiffusion wurde mit einem verdünnten Edukt-Strom der molaren Konzentration Toluol/Essigsäure/O₂ = 1/4/3 durchgeführt (p_{Tol} = 0,08 bar). Als Reaktionstemperatur wurde die höchste in den kinetischen Experimenten verwendete Temperatur gewählt (503 K). Der Grund für diese Auswahl liegt in der Abhängigkeit der chemischen Kinetik und des binären Diffusionskoeffizienten von der Temperatur; während die chemische Kinetik nach Arrhenius exponentiell mit der Temperatur ansteigt, nimmt der binäre Diffusionskoeffizient nach der Theorie von Chapman und Enskog mit T^{3/2} zu [125]. In Gasmischungen mehrerer Komponenten variiert der Exponent zwischen 1,5 und 2 [126]. Somit sind bei höherer Temperatur am ehesten Diffusionslimitierungen zu erwarten.

Für eine Abschätzung auf Porendiffusion sind zwei Experimente bei gleichen Reaktionsbedingungen nötig, wobei bei gleichen Betriebsbedingungen lediglich der Porendurchmesser variiert wird. Aus diesen Experimenten lässt sich anhand einer Abschätzung über den Thiele-Modul (siehe Gl. 2-1) der effektive Porennutzungsgrad berechnen. Die grundlegende Vorgehensweise ist aus der Literatur entnommen [127]. Der Thiele-Modul ϕ beschreibt das Verhältnis von Reaktions- und Diffusionsrate und ist mathematisch wie folgt definiert.

$$\phi = R \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Unter Annahme kugelförmiger Partikel entspricht R dem mittleren Partikelradius. Da beide Experimente unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, sind die Reaktionsrate und der effektive Diffusionskoeffizient in beiden Fällen identisch. Somit kürzt sich der Wurzelterm bei der Bildung des Verhältnisses heraus und es folgt:

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{R_1}{R_2} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Der Porenwirkungsgrad beschreibt das Verhältnis der diffusionslimitierten Reaktionsrate zur intrinsischen Reaktionsrate. Für einen kugelförmigen Katalysator

lässt sich der folgende Zusammenhang herleiten, wie in den gängigen Lehrbüchern beschrieben ist.

$$\eta = \frac{r_{exp}}{r} = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right] \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Das Verhältnis der beiden experimentell ermittelten Reaktionsraten (oder Umsätzen) ergibt dann zusammen mit (Gl. 2-2) die folgende Berechnungsgleichung.

$$\frac{r_{exp,1}}{r_{exp,2}} = \frac{X_1}{X_2} = \frac{R_2}{R_1} \frac{\frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1}}{\frac{1}{\tanh \left(\frac{R_2}{R_1} \phi_1 \right)} - \frac{R_2}{R_1} \phi_1} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

Diese Gleichung kann leicht mit dem Excel Solver gelöst werden und liefert den Thiele-Modul für R_1 und (Gl. 2-2) den Thiele-Modul für R_2 . Mit Hilfe von (Gl. 2-3) kann schließlich der jeweilige Porenwirkungsgrad berechnet werden. Die ermittelten Werte sind in Tab. 2-2 aufgelistet. Da üblicherweise der Einfluss der Porendiffusion auf die Reaktionskinetik bei einem Porenwirkungsgrad $> 95\%$ vernachlässigt wird, muss in diesem Fall der Partikeldurchmesser ermittelt werden, der dieses Grenzkriterium wiedergibt. Der Thiele-Modul für einen Porenwirkungsgrad von 95 % kann numerisch aus (Gl. 2-3) ermittelt werden ($\phi_{95\%} = 0,899$). Den maximal erlaubten Radius, an dem die Diffusion in den Poren vernachlässigt werden darf, liefert dann (Gl. 2-2) durch Nutzung eines vorher berechneten Thiele-Moduls aus Tab. 2-2.

Tab. 2-2 Abschätzung der kinetischen Limitierung durch Porendiffusion.

| | $R_1 = 400 \mu\text{m}$ | $R_2 = 1025 \mu\text{m}$ |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Umsatz X | 42,8 % | 40,3 % |
| Thiele-Modul ϕ | 0,421 | 1,077 |
| Porenwirkungsgrad η | 98,8 % | 93,0 % |

Aus den Berechnungen resultiert ein maximaler Partikeldurchmesser von 854 μm . Da in dieser Arbeit nur Partikel mit einem maximalen mittleren Durchmesser von 600 μm eingesetzt wurden, kann die Limitierung durch Porendiffusion ausgeschlossen werden.

2.2.3 Reaktorauswahl und Dimensionierung des Festbettes

Die Reaktorauswahl und die damit verbundene Auslegung des katalytischen Festbettes nimmt im Vorfeld von kinetischen Untersuchungen eine besondere Rolle ein [128, 129]. Denn neben den bereits diskutierten Transportlimitierungen müssen zusätzlich auch hydrodynamische Aspekte berücksichtigt werden, um brauchbare kinetische Daten zu erhalten. Hierzu zählen die Einhaltung idealer Strömungsverhältnisse (plug flow) sowie die Vermeidung des Einflusses der Reaktorwand, an der die Haftbedingung gilt. Außerdem muss die Auswahl zwischen dem üblichen isotherm betriebenen und dem nicht-isotherm betriebenen Reaktor [130, 131] getroffen werden. In dieser Arbeit wurde ein isothermer Festbett-Reaktor verwendet, dessen Isothermie durch eine Verdünnung des Katalysatorbettes mit Korund-Partikeln sichergestellt wurde. Dabei kam in der Regel die dreifache Menge an Korund-Partikeln im Vergleich zur Menge des eingesetzten Katalysators zum Einsatz ($m_{\text{Korund}} / m_{\text{Katalysator}}$). Hierbei muss beachtet werden, dass die Verdünnung nicht zu groß gewählt wird, da der Druckverlust mit der Länge des Festbettes steigt und Bypass-Strömungen auftreten können. Nachfolgend werden die genannten Aspekte im Einzelnen diskutiert.

Für die Durchführung von Experimenten in einem isothermen Reaktor ist die Kenntnis über die isotherm beheizte Zone unerlässlich, da in dieser Zone der Katalysator platziert werden muss. Weiterhin ist die maximale Länge des Festbetts durch die isotherme Zone festgelegt. Um den Wärmeverlust der Reaktorheizung an die Umgebung zu verringern und um den Edukt-Strom vorzuheizen, sind der Reaktor und die unmittelbar angeschlossenen Leitungen von einem Ofen umgeben. Um den Einfluss des Ofens auf das Temperaturprofil zu untersuchen, wurden Temperaturprofile des Reaktors unter verschiedenen Betriebsbedingungen aufgenommen und sind in Abb. 2-4 dargestellt.

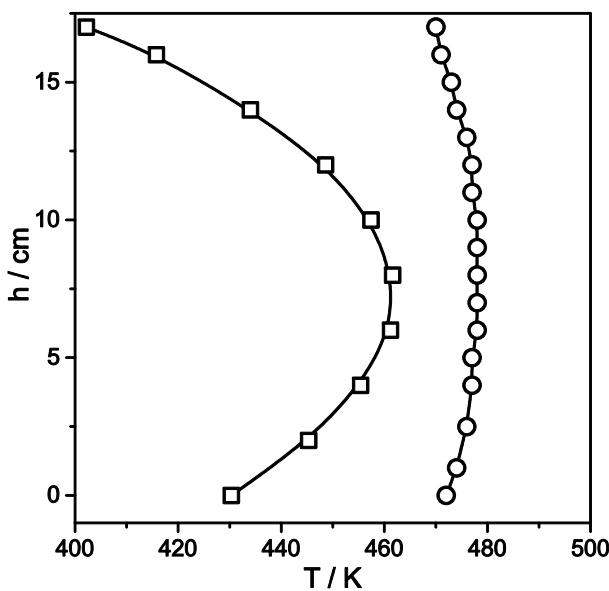


Abb. 2-4 Temperaturprofil des Laborreaktors mit (○) und ohne (□) zusätzliche Beheizung durch den umgebenden Ofen.

Das Temperaturprofil während der Beheizung durch die Reaktorheizung (ohne eingeschalteten Ofen) zeigt, dass der Wärmeverlust an die Umgebung so groß ist, dass die gewünschte Reaktionstemperatur nicht erreicht werden kann. Mit der zusätzlichen Beheizung durch den umgebenden Ofen konnte eine isotherme Reaktionszone von etwa 8 cm erreicht werden unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Temperaturmessung von ± 1 K. Die ermittelte maximale Länge der Katalysator-Schüttung reicht aus, um die erforderlichen Randbedingungen für intrinsische kinetische Messungen einzuhalten. Diese werden im Folgenden diskutiert.

Für die Überprüfung auf ideale Strömungsverhältnisse ist in der Literatur folgende Ungleichung als grobe Abschätzung weit verbreitet [132]:

$$\frac{L}{d_P} > 50 \quad (\text{Gl. 2-5})$$

wobei L die Länge des Katalysatorbetts und d_P den Durchmesser der Katalysatorpartikel darstellt. Für kleine Partikel-Reynoldszahlen ($Re_P \ll 1$) kann diese Abschätzung zu beträchtlichen Fehlern führen (siehe Abb. 2-5) [133].

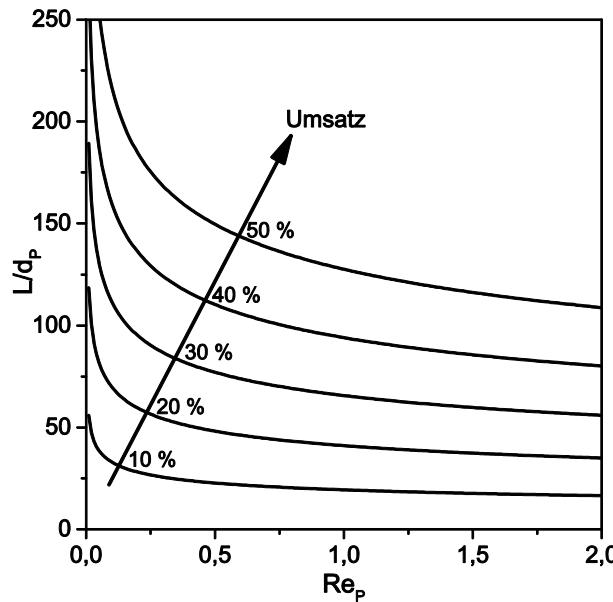


Abb. 2-5. Kriterium zur Abschätzung idealer Strömungsverhältnisse in Abhängigkeit von Partikel-Reynoldszahl und Umsatz. Berechnung nach [133].

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Abschätzung (Gl. 2-5) nur für geringe Umsätze (< 15-20 %) und Partikel-Reynoldszahlen > 0,5 gültig ist. In dieser Arbeit wurden zwei Kornfraktionen eingesetzt: 0,2-0,4 mm und 0,4-0,6 mm. Aus den kleinen Partikeldurchmessern folgen kleine Partikel-Reynoldszahlen, so dass die grobe Abschätzung nicht gültig ist. Das Kriterium nach Abb. 2-5 ist für die Kornfraktion 0,2-0,4 mm erfüllt und liegt für die gröbere Kornfraktion (0,4-0,6 mm) im Grenzbereich.

Daher erfolgte die Überprüfung auf ideale Strömungsverhältnisse zusätzlich experimentell anhand der Sprungantwort des Inert-Tracers Ar aus dem SSITKA-Experiment nach dem wiederholten Schalten des Ventils. Aus der erhaltenen Sprungantwort (F-Kurve) wurde aus der Varianz zur idealen Sprungantwort auf dem aus der Literatur bekannten Weg die dimensionslose Bodensteinzahl Bo berechnet [53] (siehe Abb. 2-6). Die Bodensteinzahl beschreibt das Verhältnis von Konvektion zu Diffusion.

$$Bo = \frac{u L}{D_{ax}} \quad (\text{Gl. 2-6})$$

Wobei u die Strömungsgeschwindigkeit in m s^{-1} , L die Länge des Festbettes in m und D_{ax} den axialen Dispersionskoeffizienten in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ darstellen.

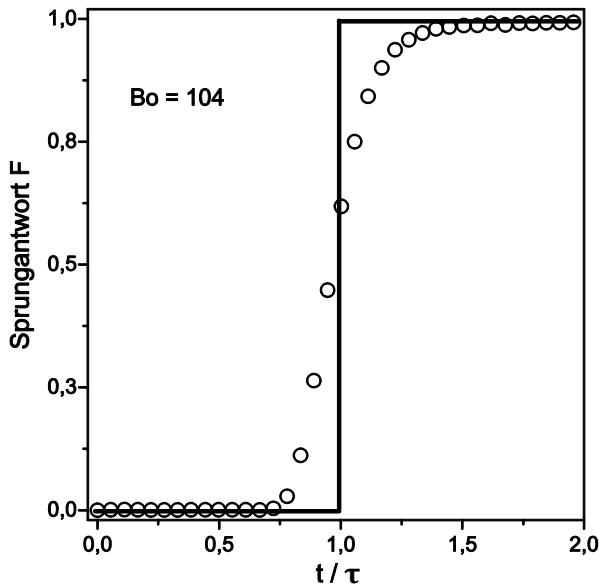


Abb. 2-6. Sprungantwort des Tracers Ar aus dem SSITKA Experiment (offene Symbole) und Sprungantwort des idealen Rohrreaktors (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit von der dimensionslosen Verweilzeit.

Zur Veranschaulichung werden die beiden Grenzfälle des idealen Rührkessels und des idealen Rohrreaktors kurz erläutert. Im idealen Rührkessel gilt vollständige Durchmischung, d.h. die Konzentration ist unabhängig vom Ort. Somit gilt für den axialen Dispersionskoeffizienten $D_{ax} \rightarrow \infty$ und die Bodensteinzahl nimmt den Wert null an. Für den Fall des idealen Rohrreaktors gilt $D_{ax} = 0$, da das Geschwindigkeitsprofil ortsunabhängig ist. Somit gilt für die Bodensteinzahl des idealen Rohrreaktors $Bo \rightarrow \infty$. Alle realen Reaktoren liegen zwischen diesen beiden Grenzfällen. Als Abschätzung für annähernd ideale Strömungsverhältnisse gilt $Bo > 80$ [53]. Aus der Sprungantwort des Ar Tracers wurde eine Bodensteinzahl von 104 berechnet, so dass das Kriterium für eine ideale Rohrströmung (plug flow) erfüllt ist.

Der Einfluss der Reaktorwand durch die Haftbedingung ($u|_{r=R} = 0$) kann mit einer Korrelation aus der Literatur sichergestellt werden [134]:

$$\frac{d_R}{d_P} > 10 \quad (\text{Gl. 2-7})$$

wobei d_R den Innendurchmesser des Reaktors und d_P den Durchmesser der Katalysatorpartikel darstellen. Da stets Korngrößen kleiner 0,6 mm eingesetzt wurden und die Innendurchmesser der Reaktoren 6,0 bzw. 9,4 mm betrugen, kann der Einfluss der Reaktorwand vernachlässigt werden.

Um isotherme Bedingungen zu gewährleisten, wurde das Festbett mit Partikeln aus Korund verdünnt. Durch die Verdünnung wird die pro Reaktorvolumen produzierte Wärmemenge reduziert. Wenn der Anteil an Inert-Material am gesamten Festbett jedoch zu groß gewählt wird, können Bypass-Strömungen auftreten. Dadurch können kinetische Messungen verfälscht werden. Daher wurden Abschätzungen zur Berechnung des maximalen Volumenanteils an Inert-Partikeln entwickelt [124, 135-137].

In dieser Arbeit wurde das Kriterium nach Berger et al. verwendet [135]. Die Autoren definieren ein Δ , welches die Abweichung vom Umsatz bei unverdünnter Schüttung beschreibt. Durch Umformung lässt sich theoretisch der Umsatz unter unverdünnten Bedingungen aus dem Umsatz bei verdünnter Schüttung ermitteln (Gl. 2-8).

$$X_{unverdünnt} = \frac{X_{verdünnt}}{1 - \Delta} \quad (\text{Gl. 2-8})$$

Für eine konservative Abschätzung konnte aus den Reaktionsbedingungen ein Wert für Δ von 0,0057 berechnet werden. Somit ergibt sich eine Abweichung zwischen Umsatz unter Verdünnung und mit reinem Katalysatorbett von < 0,5 %. Somit kann der Einfluss der Verdünnung mit Inert-Partikeln auf die Messergebnisse vernachlässigt werden.

2.2.4 Durchführung der Experimente

Vor sämtlichen stationären kinetischen Experimenten wurde der Katalysator (0.4-0.6 mm) über Nacht in einem Feed der molaren Zusammensetzung von Toluol/Essigsäure/O₂/CH₄+Ne = 1/4/3/17 bei 483 K und 2 bar aktiviert ($p_{\text{Toluol}} = 0,08 \text{ bar}$). Hierbei betrug die modifizierte Verweilzeit 24 kg s mol⁻¹. Diese Reaktionsbedingungen werden zur Vereinfachung für den weiteren Verlauf der Arbeit als Standardbedingungen definiert. Diese Aktivierung ist notwendig, um das katalytische System in einen stationären Zustand zu überführen, was in vorangegangenen Studien festgestellt wurde [99] und durch einen Langzeittest mit dem neu hergestellten Katalysator in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Nach der Aktivierungsprozedur hält der Katalysator für etwa 20 h den stationären Zustand bis die Desaktivierung eintritt [99]. Alle kinetischen Untersuchungen wurden in diesem stationären Zustand des Katalysators durchgeführt. Dabei wurde in der Regel eine

modifizierte Verweilzeit von 18 kg s mol^{-1} bei einer Katalysatormasse von 0,5 g eingestellt. Zur Einhaltung der Isothermie wurde der Katalysator mit 1,5 g Korund verdünnt. Vor und hinter das Katalysatorbett wurden jeweils 0,5 g Korund in den Reaktor gefüllt. Die Ausgangsmischung wurde in separaten Versuchen wegen des fehlenden Bypasses durch den leeren Reaktor analysiert.

Anstelle von Toluol wurden zusätzlich Experimente mit Benzylalkohol und Benzaldehyde mit einer molaren Konzentration von $x/\text{Essigsäure}/\text{O}_2/\text{CH}_4+\text{Ne} = 1/4/3/17$ durchgeführt (x : Benzylalkohol oder Benzaldehyd).

Um den Einfluss von H_2O im Feed auf die Acetoxylierung zu untersuchen, wurde eine zweite HPLC-Pumpe (Shimadzu LC-20AD) zur Dosierung von H_2O an der Apparatur installiert.

2.2.5 Auswertung der originären Messdaten

Die Auswertung der Rohdaten liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Gültigkeit des idealen Gasgesetzes
- Vernachlässigung der Assoziation der Essigsäure-Moleküle in der Gasphase
- Reaktionsverlauf unter Volumenkonstanz

Durch die Anwendung des idealen Gasgesetzes entsteht ein vernachlässigbarer Fehler, da die Reaktion bei 2 bar durchgeführt wurde.

Die Assoziation der Essigsäure-Moleküle unter Reaktionsbedingungen wurde mit einer empirischen Gleichung berechnet, die dem VDI-Wärmeatlas entnommen wurde [138]. Dabei zeigte sich, dass die Änderung im Sollwert durch die Berücksichtigung kleiner war als die Genauigkeit der Dosierung der HPLC-Pumpe.

Die Überprüfung auf Volumenkonstanz der Reaktion erfolgte bei jeder Messung durch einen Vergleich der Fläche des CH_4 -Peaks im Feed und in der Produktmischung. Dabei zeigte sich, dass das Verhältnis $\frac{A_{\text{CH}_4,\text{in}}}{A_{\text{CH}_4,\text{aus}}}$ stets im Bereich $1 \pm 0,03$ lag. Somit ist die Änderung des Volumens durch die Reaktion vernachlässigbar. Dies ist auch leicht einzusehen, da das verwendete Inertgas Ne mit einem Molanteil von etwa 65 % im Reaktionsgemisch vorlag und nicht an der Reaktion beteiligt ist.

Die Umsätze und Selektivitäten wurden aus den in der GC-Analyse ermittelten Peak-Flächen berechnet. Diese Berechnungsmethode soll im Folgenden erläutert werden. Zunächst wurden durch eine Kalibrierung des GC die Faktoren bestimmt, aus denen sich der Molanteil in der Probenschleife jeder einzelnen Komponente aus den zugehörigen Peak-Flächen errechnet lässt. Die Berücksichtigung der Volumenänderung kann generell durch das Flächen-Verhältnis der Peaks des internen Standards im Feed und im Produktgemisch (siehe oben) erfolgen. Daraus ergibt sich folgender funktionale Zusammenhang:

$$x_i = \frac{A_i}{F_i} \frac{A_{CH_4,in}}{A_{CH_4,aus}} \quad (\text{Gl. 2-9})$$

Wie oben bereits erwähnt, kann die Volumenänderung durch Reaktion in dieser Arbeit wegen der hohen Verdünnung durch Inertgas vernachlässigt werden. Der Umsatz der Komponente i ist unter Berücksichtigung der Volumenänderung definiert als

$$X_i = 1 - \frac{\dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,in}} = 1 - \frac{x_{i,aus}}{x_{i,in}} \frac{\dot{n}_{ges,aus}}{\dot{n}_{ges,in}}. \quad (\text{Gl. 2-10})$$

Mit $\dot{n}_{ges,aus} = \dot{n}_{ges,in}$ (Volumenkonstanz) ergibt sich

$$X_i = 1 - \frac{x_i}{x_{i,0}}. \quad (\text{Gl. 2-11})$$

Die Selektivität zur Komponente j bezogen auf die Edukt-Komponente i wurde nach der folgenden Gleichung berechnet.

$$S_{i,j} = \frac{x_j - x_{j,0}}{x_{i,0} - x_i} \frac{|\nu_i|}{\nu_j} \quad (\text{Gl. 2-12})$$

Dabei stellen ν_i und ν_j die stöchiometrischen Koeffizienten des Edukts bzw. Produkts dar. Die Massenbilanz eines einzelnen Versuchs konnte durch die Berechnung aller Produkt-Komponenten geschlossen werden. Die Molanteile von Toluol, Essigsäure, O_2 , Benzylacetat, Benzaldehyd, Benzylalkohol und CO_2 wurden wie oben beschrieben aus den Peak-Flächen der GC-Analyse bestimmt. Die Menge an auf der Oberfläche abgelagerten Kohlenstoff-Spezies wurde über die C-Bilanz berechnet.

$$x_C = 7x_{Toluol,0} + 2x_{Essigsäure,0} - 7x_{Toluol} - 2x_{Essigsäure} - 9x_{Benzylacetat} - 7x_{Benzaldehyd} - 7x_{Benzylalkohol} - x_{CO_2} \quad (\text{Gl. 2-13})$$

Wie oben bereits erwähnt, wies der H₂O-Peak der GC-Analyse eine asymmetrische Form auf. Daher wurde von der Auswertung abgesehen und die O-Bilanz zur Bestimmung von H₂O herangezogen. Diese wurde in ähnlicher Weise wie Gl. 2-13 aufgestellt. Dabei wurde der Molanteil von H₂O im Feed gleich null gesetzt. Weitere Gasphasen-Produkte wurden für die kinetischen Untersuchungen wegen des geringen Molanteils nicht berücksichtigt. Somit waren die Molanteile aller relevanten Gasphasen-Produkte bekannt. Zusätzliche Hinweise auf die Qualität des Experiments konnten aus der H-Bilanz gewonnen werden. Diese wies stets Werte größer als 98 % auf.

Dies erlaubt eine weitere Berechnung zur Überprüfung der Massenbilanz. Die Summe aller Molanteile der in der Probenschleife auftretenden Komponenten muss sowohl im Feed- als auch im Produkt-Gemisch eins ergeben. Diese Bedingung war im Rahmen der Messungenauigkeit in sämtlichen in dieser Arbeit diskutierten Experimenten erfüllt.

2.3 Transiente kinetische Untersuchungen

2.3.1 Apparatur

Die transienten Experimente wurden in einer für derartige Versuche konzipierten Apparatur durchgeführt. Diese ist mit druckluftgesteuerten Ventilen ausgestattet, die das Umschalten zwischen zwei getrennten Strömen in der Größenordnung von Millisekunden erlauben. Somit ist das Schalten der Ventile wesentlich schneller als die zu messende Antwort des katalytischen Systems und der Einfluss der Ventile auf die Antwort kann vernachlässigt werden. Das vereinfachte Fließbild der Apparatur ist in Abb. 2-7 dargestellt.

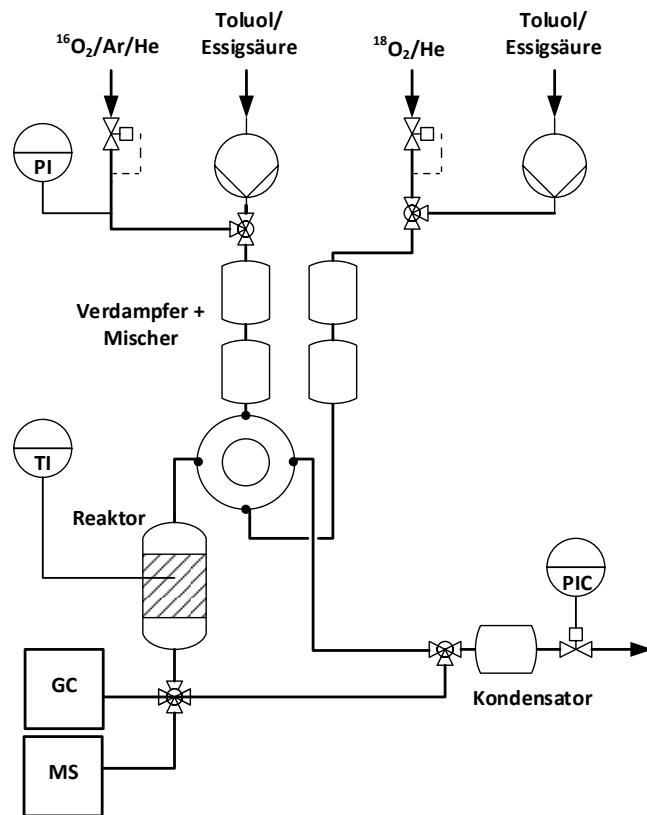


Abb. 2-7. Vereinfachtes Fließschema der Apparatur der transienten Experimente.

In der Apparatur konnten zwei verschiedene Edukt-Ströme bereitgestellt werden, zwischen denen über ein 4-Wege-Ventil die Zufuhr zum Reaktor gewählt werden konnte. Die durch das Umschalten des Ventils erzeugte Störung des katalytischen Systems und die resultierende Antwort wurde mit einem on-line Massenspektrometer (Balzers OmniStar) detektiert. Dabei befand sich der Einlass der Kapillare direkt unterhalb des Reaktorausgangs, um den Einfluss der Rohrleitungen und anderen Anlagenkomponenten auf die MS-Signale zu minimieren. In diesen Experimenten kam derselbe Rohrreaktor (Quarzglas) wie in den stationären Experimenten zum Einsatz. Für die Dosierung der Gase kamen MFC zum Einsatz, während die flüssigen Edukte mit zwei HPLC-Pumpen (Shimadzu LC-10Ai, Shimadzu LC-20AD) dosiert wurden.

2.3.2 Transportlimitierungen

Wie unter stationären Bedingungen lässt sich auch unter transienten Reaktionsbedingungen der Einfluss von Transportlimitierungen durch einfache mathematische Ausdrücke abschätzen [139]. Dekker et al. haben gezeigt, dass

Wärmetransporteffekte in transienten Untersuchungen vernachlässigt werden können, wenn die Abschätzungen zu Wärmetransporteffekten unter stationären Bedingen eingehalten werden [139]. Die Abschätzung für Wärmetransporteffekte unter stationären Bedingungen in Tab. 2-1 zeigt, dass diese vernachlässigt werden können. Somit können Limitierungen durch Wärmetransport in den transienten Experimenten ebenfalls ausgeschlossen werden.

Zur Überprüfung auf Stofftransportlimitierungen haben die oben genannten Autoren ein Kriterium hergeleitet, das sowohl für externe als auch für interne Stofftransportlimitierungen anzuwenden ist, da das Kriterium für interne Limitierungen das strengere von beiden darstellt. Das anzuwendende Kriterium hängt von der Biot-Zahl für den Stofftransport Bi_m ab. Diese beschreibt das Verhältnis von Filmdiffusion zu Porendiffusion.

$$Bi_m = \frac{k_G r_P}{D_{eff}} \quad (Gl. 2-14)$$

In dieser Arbeit wurde ein Wert von $Bi_m = 18$ ermittelt. Für $Bi_m < 20$ lässt sich das Kriterium einer Abbildung aus der Literatur entnehmen [139]. Es zeigte sich, dass Stofftransportlimitierungen vernachlässigt werden können.

2.3.3 Durchführung der Experimente

Die transienten Experimente, die an der beschriebenen Anlage durchgeführt wurden, werden nachfolgend im Einzelnen erläutert. In sämtlichen Experimenten wurde ein Druck von 2 bar eingestellt und die Siebfraktion 0,2-0,4 mm des Katalysator-Batches verwendet. Die transienten Antworten der Gasphasen-Komponenten wurden mittels MS detektiert.

Die Sprungantwort-Methode wurde angewendet, um die Acetoxylierung von Toluol bei unterschiedlicher Bedeckung der katalytischen Oberfläche zu untersuchen [19, 22]. Dazu wurde der Katalysator im Edukt-Strom der molaren Zusammensetzung Toluol/Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/3/17 bei 483 K aktiviert (Standardbedingungen) und im Anschluss auf Inertgas umgeschaltet (Ne/5 %CH₄). Zur Begünstigung der Desorption wurde auf Atmosphärendruck entspannt sowie auf 523 K aufgeheizt und 15 min bei dieser Temperatur unter Inertgas gehalten. Nach der Abkühlung auf die Reaktionstemperatur von 483 K wurde auf den Feed mit einer molaren Konzentration

von Toluol/Essigsäure/O₂/Ar = 1/4/3/17 umgeschaltet. In einem weiteren Experiment wurde O₂ im Feed durch Inertgas ersetzt (Ne/5 % CH₄). Dazu kamen zwei verschiedene Ausgangsmischungen zu Einsatz, zwischen denen zweimal umgeschaltet wurde.

1. Toluol/Essigsäure/O₂/Ar = 1/4/3/17
2. Toluol/Essigsäure/Ne+CH₄/Ar = 1/4/3/17

Zur Durchführung des SSITKA Experiments wurden ebenfalls zwei Ausgangsmischungen vorbereitet, zwischen denen umgeschaltet wurde.

1. Toluol/Essigsäure/¹⁶O₂/Ar/He = 1/4/3/3/14
2. Toluol/Essigsäure/¹⁸O₂/He = 1/4/3/17

Zur Dosierung der Gase wurde jeweils ein Gaszylinder mit den entsprechenden Mischungen an einer speziellen Misch-Apparatur vorbereitet, um die Schwankungen im Durchfluss des MFC zu minimieren. Der Druck in den Gaszylinern betrug 10 bar.

Außerdem wurde der Austausch von O₂ aus der Gasphase mit der Katalysatoroberfläche untersucht. Dazu wurden wiederum zwei Ausgangsmischungen hergestellt.

1. ¹⁶O₂/He/Ar = 5/5/91
2. ¹⁸O₂/He = 5/96

Beide Gasmischungen wurden ebenfalls in zwei separaten Gaszylinern bereitgestellt.

2.3.4 Auswertung der originären Messdaten

An dieser Stelle wird lediglich auf die Besonderheiten der Auswertung der transienten Experimente eingegangen. Die in 2.2.5 genannten Annahmen und Berechnungsgrundlagen behalten ihre Gültigkeit.

Die Daten aus den SSITKA- und Sprungantwort-Versuchen wurden zur übersichtlichen Darstellung normiert. Die Normierung erfolgte mathematisch in folgender Weise:

$$F_i(t) = \frac{I_i(t) - I_i(0)}{I_i(\infty) - I_i(0)} \quad (\text{Gl. 2-15})$$

wobei $I(0)$ das stationäre MS-Signal vor der Änderung des Systems darstellt, $I(\infty)$ das stationäre MS-Signal im neuen stationären Zustand des Systems sowie $I(t)$ die transiente Antwort. Nach dieser mathematischen Behandlung nimmt die transiente Antwort ausschließlich Werte zwischen null und eins an, wobei null und eins die jeweiligen stationären Zustände darstellen.

2.3.5 Modellierung des SSITKA Experiments

Für die kinetische Auswertung der transienten Antworten markierter Reaktionsprodukte wurden diese mathematisch modelliert. Dazu war die Anwendung eines integralen Reaktormodells nötig, da die Reaktion unter integralen Bedingungen durchgeführt wurde, d.h. bei Umsätzen $>> 10\%$. Somit konnten die vereinfachten Berechnungsgleichungen, die für den differentiellen Reaktorbetrieb gültig sind, nicht angewendet werden [13, 14]. Das verwendete Reaktormodell berücksichtigt sowohl das axiale Konzentrationsprofil entlang des katalytischen Betts als auch Rückvermischungseffekte (Gl. 2-16). Für die mikrokinetische Modellierung der einzelnen Reaktionsschritte auf der Katalysatoroberfläche wurde (Gl. 2-17) verwendet. Sie ist in leicht abgewandelter Form aus der Literatur entnommen [18, 140].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{1}{\tau Bo} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\rho_b}{\varepsilon_b} \sum_j v_{ij} r_j \quad (\text{Gl. 2-16})$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \sum_j v_{ij} r_j \quad (\text{Gl. 2-17})$$

In den Gleichungen stellt τ die hydrodynamische Verweilzeit in s dar, Bo die dimensionslose Bodenstein-Zahl (Gl. 2-6), ρ_b die Schüttichte des Katalysatorbetts in kg m^{-3} , ε_b den dimensionslosen Leerraum-Anteil in der Schüttung, t die Zeit in s, c_i die Konzentration der Komponente i in mol m^{-3} und θ_i die Oberflächenkonzentration des Intermediats i in $\text{mol kg}_{\text{kat}}^{-1}$. Der Leerraum-Anteil wurde auf 0,45 festgesetzt und die Schüttichte des Katalysatorbetts wurde experimentell in einem Messzylinder bestimmt (2000 kg m^{-3}).

Die folgenden Anfangs- und Randbedingungen wurden zur Lösung des Systems von (partiellen) Differentialgleichungen (PDE) verwendet.

Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} c_i(t = 0) &= 0 \\ \theta_i(t = 0) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-18})$$

Randbedingungen für Produkte:

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \bigg|_{x=1} = 0; \quad c_i \bigg|_{x=0} = 0 \quad (\text{Gl. 2-19})$$

Randbedingung für $^{18}\text{O}_2$:

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \bigg|_{x=1} = 0; \quad c_i \bigg|_{x=0} = 6 - \exp(-10 t) \quad (\text{Gl. 2-20})$$

Für den markierten Sauerstoff ($^{18}\text{O}_2$) wurde eine Eingangsfunktion als Randbedingung gewählt, um die numerischen Probleme bei der Anwendung der Heaviside-Funktion, d.h. einem idealen Eingangssprung, zu umgehen. Die molare Konzentration von 6 mol m^{-3} wurde in der Randbedingung als Eingang gewählt; dies entspricht dem im Experiment eingestellten Partialdruck von O_2 von $0,24 \text{ bar}$.

Um das aufgestellte System von partiellen Differentialgleichungen (PDE) zu lösen, wurde eine für die Evaluierung von transienten kinetischen Experimenten geeignete Routine (PDEPE) aus der Literatur entnommen [141]. Dieser Algorithmus eignet sich für die Lösung von PDE in einer Raumdimension. Dabei wird die Linienmethode angewendet, um das System von PDE durch eine Diskretisierung in der Raumdimension auf ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen zu reduzieren [142, 143]. Dieses neue System wird anschließend durch einen numerischen Algorithmus gelöst, der für steife Differentialgleichungssysteme optimiert ist. Wegen der verschiedenen Zeitskalen von numerischer Lösung und Experiment wurde die numerische Lösung interpoliert, um die gewünschten Werte entsprechend des Experiments zu erhalten. Zum Anschluss wurde ein Levenberg-Marquardt-Algorithmus angewendet [144, 145], um die kinetischen Parameter an die

experimentellen Daten anzupassen. Als Zielfunktion diente die Summe der Fehlerquadrate.

Geeignete Startwerte für die numerische Optimierung wurden durch die folgende Prozedur ermittelt. Zunächst wurden die experimentellen Daten jeder einzelnen Komponente an Modelle angepasst, die so einfach wie möglich gewählt wurden, bis ein zufriedenstellender Fit erreicht war. Diese eingesetzten Modelle spiegelten verschiedene Oberflächenintermediate wieder, die zu den entsprechenden Gasphasen-Produkten führten [13, 14]. Dabei wurden Modelle mit einem Intermediat, zwei Intermediaten parallel und in Serie sowie zwei Intermediate in Serie mit einer weiteren parallelen Zwischenstufe, die zum selben Produkt führen, getestet. Die auf diese Weise erhaltenen Parameter wurden als Startwerte für die numerische Optimierung des Gesamtmodells eingesetzt.

2.4 In situ temperatur-programmierte Oxidation

Die temperatur-programmierte Oxidation wurde in derselben Apparatur durchgeführt wie die transienten kinetischen Experimente (siehe Abb. 2-7). Hierzu wurden die jeweils frischen Katalysator-Proben für 6 h bei 483 K und 2 bar in einem Edukt-Strom der molaren Zusammensetzung von Toluol/Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/3/17 aktiviert (Standardbedingungen). Direkt im Anschluss an die Aktivierung wurde der Katalysator unterschiedlich weiterbehandelt. Drei verschiedene Feeds wurden bei drei Temperaturen (463, 483 und 503 K) eingesetzt woraus insgesamt neun Experimente resultierten. Sowohl der bereits in der Aktivierung verwendete Feed als auch Toluol/O₂/Inert und Essigsäure/O₂/Inert in gleicher molarer Konzentration (1/4/20) wurden eingesetzt. Diese Dosierung fand für jeweils weitere 4 h statt, so dass jede Katalysator-Probe für insgesamt 10 h behandelt wurde (6 h Aktivierung und 4 h Vorbehandlung unter diversen Feed-Zusammensetzungen). Ein zusätzliches TPO Experiment wurde nach der Aktivierungsphase von einer Dauer von 6 h unter Standardbedingungen durchgeführt.

2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zusätzliche Erkenntnisse konnten durch eine erstmals angewandte Methode an der umgestalteten Beamline ID24 am ESRF in Grenoble erzielt werden. Dabei handelte

es sich um die Kombination von temperatur-programmierter Versuchsdurchführung mit den analytischen Methoden XAS, DRIFTS und MS. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 2-8 zu sehen, wobei der Feed aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist.

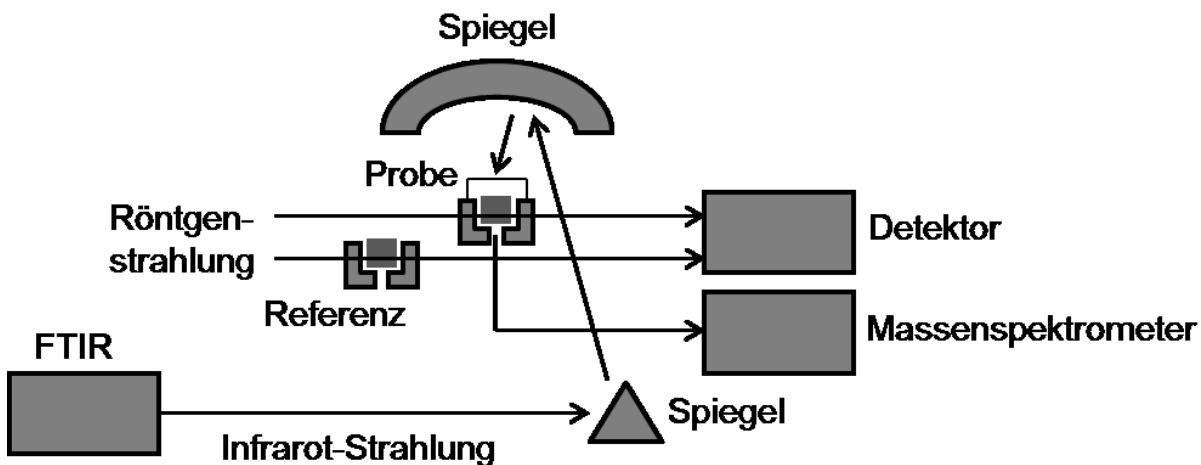


Abb. 2-8. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus an der Beamline ID24 am ESRF; der Edukt-Strom ist zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Spiegel, die Probe und die Referenz (Sb/TiO_2) befanden sich in einer nahezu gasdichten Box aus Kunststoff, die permanent mit N_2 gespült wurde. Der Grund war die Entfernung der Luftfeuchtigkeit zur Unterdrückung der breiten H_2O Banden im infraroten Spektrum. Vor der Messung der Probe wurde der Röntgenstrahl zunächst auf die Referenz ausgerichtet. Während die Röntgenstrahlung horizontal verlief, wurde die Infrarot-Strahlung über mehrere Spiegel vertikal auf die Probe gerichtet und anschließend über die Spiegel zurück zum Detektor reflektiert.

Die Dosierung des Feed-Stroms erfolgte über zwei getrennte Leitungen, zwischen denen über ein druckgetriebenes 4-Port-Ventil gewechselt werden konnte. Eine Leitung enthielt Spülgas (He), während in der zweiten Leitung ein Sättiger installiert war, um die gasförmigen Komponenten (20 % O_2 in N_2) mit den flüssigen Edukten Toluol und Essigsäure zu mischen. Der Sättiger wurde auf 353 K beheizt und die Reaktionszelle wurde bei 483 K und Umgebungsdruck betrieben. Zur Durchführung der temperatur-programmierten Experimente wurde in beiden Linien ein Volumenstrom von 20 ml min^{-1} eingestellt.

Zur Untersuchung der Aktivierungsphase wurden jeweils frische Proben eingesetzt. Als Feed kamen Toluol/He, Toluol/O₂/He, Essigsäure/He, Essigsäure/O₂/He und Toluol/Essigsäure/O₂/He zum Einsatz, wofür ebenfalls ein Sättiger verwendet wurde (siehe oben). Die Proben wurden im He Strom auf 423 K aufgeheizt und nach dem Erreichen der Temperatur wurde auf den jeweiligen Feed umgeschaltet. Anschließend wurde eine Temperaturrampe von 5 K min⁻¹ bis zur Endtemperatur von 548 K gefahren. Während der Temperaturrampe wurden zeitlich aufgelöst Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen.

3 Reaktionsnetzwerk

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zur Aufklärung des Reaktionsnetzwerks dargestellt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk zunächst auf den Reaktionsprodukten in der Gasphase, die sich im Verlauf der Acetoxylierung von Toluol bilden. Dazu wird die Selektivität der Hauptprodukte als Funktion des Toluol-Umsatzes experimentell ermittelt. Um Hinweise auf Reaktionsintermediate zu erhalten, werden Benzylalkohol, Toluol und Essigsäure separat oxidiert und der Einfluss des Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche auf die Produktbildung untersucht. Anschließend wird die Rolle des Sauerstoffs im Reaktionsverlauf anhand von transienten Experimenten diskutiert. Die Aufklärung der Reaktionspfade, die zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Oberflächenspezies führen, wird in Kapitel 4.2 behandelt.

3.1 Stationäre katalytische Untersuchungen

Zur Aufklärung des Reaktionsnetzwerks müssen möglichst alle Produktkomponenten bekannt sein, die in der Gasphase auftreten (gebildete Spezies auf der Oberfläche des Katalysators werden in Kapitel 4 separat behandelt). Das Zielprodukt der Acetoxylierung von Toluol ist Benzylacetat. Als mengenmäßig wichtigstes Nebenprodukt fällt Benzaldehyd an. Außerdem entstehen zusätzlich Benzylalkohol und CO₂. Geringe Mengen an Benzylchlorid sowie Benzyl-di-acetat konnten mittels GC-MS identifiziert werden. Die zwei letztgenannten Produkte fanden wegen der geringen Menge keine Berücksichtigung in der kinetischen Evaluierung. Benzylchlorid spielt hingegen eine wichtige Rolle während der Aktivierungsphase des Katalysators und wurde folglich in diesem Zusammenhang berücksichtigt.

Die Abhängigkeit von Selektivität und Umsatz liefert einen ersten Einblick in den Reaktionsablauf der Acetoxylierung. Dazu ist die Selektivität zu Benzylacetat und Benzaldehyd als Funktion des Toluol-Umsatzes in Abb. 3-1 a) dargestellt.

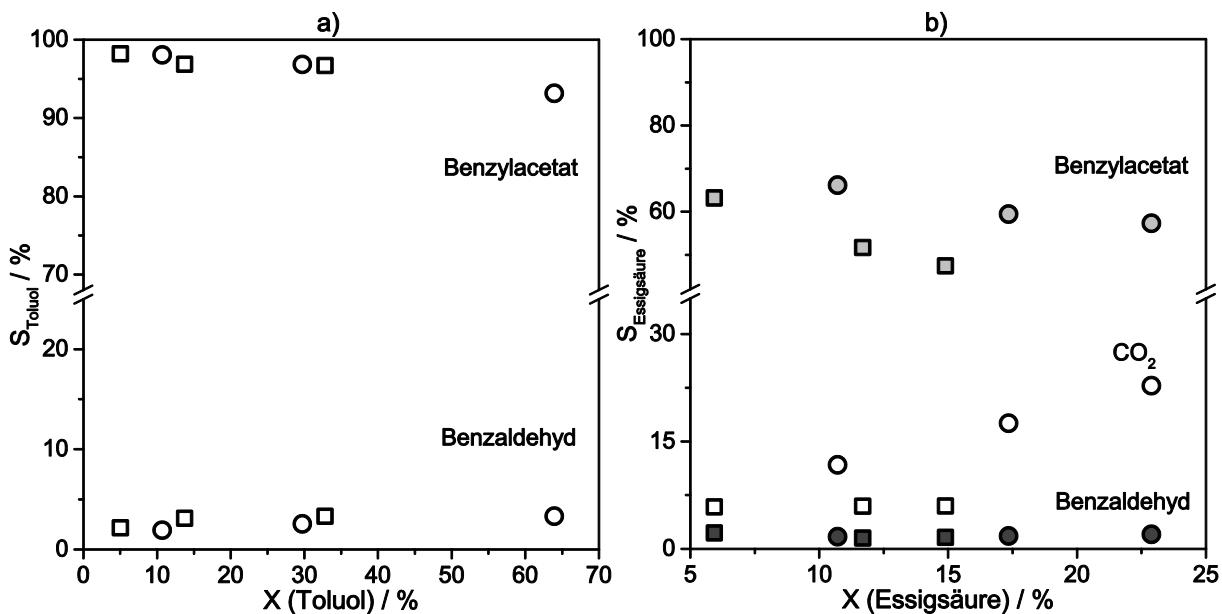


Abb. 3-1. a) Selektivität zu Benzylacetat und Benzaldehyd in Abhängigkeit des Toluol-Umsatzes und b) Selektivität zu Benzylacetat, Benzaldehyd und CO_2 in Abhängigkeit des Essigsäure-Umsatzes bei 483 K (□) und 503 K (○), $p = 2$ bar, $\text{Toluol/Essigsäure/O}_2\text{Ne+CH}_4 = 1/4/3/17$.

Die Selektivität zu Benzylacetat und Benzaldehyd zeigte keine Abhängigkeit vom Toluol-Umsatz. Daraus lässt sich die Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd in Parallelreaktionen ableiten. Außerdem gehen beide Produkte keine signifikanten Folgereaktionen ein.

Des Weiteren lässt sich Abb. 3-1 entnehmen, dass die Summe der Selektivität zu Benzylacetat und Benzaldehyd an die 100 % erreicht, d.h. das Toluol selektiv zu Benzylacetat und Benzaldehyd umgesetzt wird. Somit ist das Ausmaß der Bildung von CO_2 und C-haltigen Oberflächenspezies aus Toluol gering, kann jedoch aufgrund von Messunsicherheiten nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz dazu war die Selektivität zu Benzylacetat bezogen auf den Umsatz an Essigsäure nicht größer als 70 % (Abb. 3-1 b). Zudem wird die Kohlenstoffbilanz der umgesetzten Essigsäure nicht geschlossen, da die Summe der aufgeführten Selektivitäten nicht 100 % ergibt. Dies weist die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysator-Oberfläche nach. Daraus lässt sich ein erster Hinweis auf die Bildung von CO_2 und Koks aus Essigsäure und bietet Optimierungspotential im Hinblick auf die Ausnutzung der eingesetzten Edukte. Die Bildung von CO_2 ist stark abhängig von der Reaktionstemperatur. Bei 503 K steigt

die Selektivität zu CO_2 mit dem Umsatz an Essigsäure stark an. Im Gegensatz dazu ist die Selektivität bei 483 K vom Essigsäure-Umsatz unabhängig. Dies deutet auf die Bildung von Oberflächenspezies hin, die bei hoher Temperatur zunehmend oxidiert werden.

3.1.1 Reaktionsprodukte der Oxidation von Benzylalkohol

Um mögliche Reaktionsintermediate in der Acetoxylierung zu identifizieren, wurde Toluol im Feed durch Benzylalkohol oder Benzaldehyd ersetzt. Abb. 3-2 zeigt die Ergebnisse der Dosierung von Benzylalkohol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

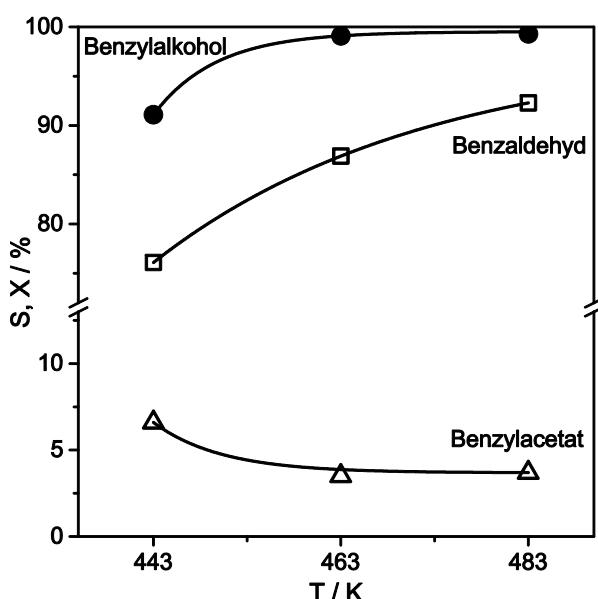


Abb. 3-2. Umsatz von Benzylalkohol (●) und Selektivität zu Benzaldehyd (□) und Benzylacetat (△) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Benzylalkohol/Essigsäure/ $\text{O}_2/\text{Ne}+\text{CH}_4 = 1/4/3/17$, $p = 2$ bar.

Es konnte nachgewiesen werden, dass trotz der Anwesenheit von Essigsäure im Überschuss die Bildung von Benzaldehyd selektiv bei hohem Umsatz an Benzylalkohol erfolgte. Damit kann Benzylalkohol als reaktives Intermediat in der Acetoxylierung zu Benzylacetat ausgeschlossen werden. Dieser mechanistische Befund steht im Widerspruch zur Ester-Synthese in der Flüssigphase (vgl. Abb. 1-4). Benzylalkohol kann jedoch das Intermediat in der Bildung von Benzaldehyd darstellen. Dies wird im Rahmen von weiteren Experimenten im Verlauf der Arbeit diskutiert. Die Dosierung von Benzaldehyd ergab keinen Umsatz des Aldehyds.

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Selektivitäts-Umsatz-Verhalten von Benzaldehyd (vgl. Abb. 3-1 a).

Da weder Benzylalkohol noch Benzaldehyd als reaktive Gasphasen-Intermediate in der Acetoxylierung in Frage kommen, wird ein Benzyl-Kation als Oberflächen-Intermediate angenommen. Es entsteht durch die Adsorption von Toluol über das π -System des aromatischen Rings und anschließender Abspaltung von H^+ unter Bildung einer Pd-H Spezies. Außerdem ist es durch Mesomerie über den aromatischen Ring stabilisiert, so dass die Bildung energetisch günstig ist. Dieser Mechanismus der Aktivierung von Toluol wird auch in der Literatur vermutet [146]. Die Adsorption von Toluol über den aromatischen Ring an metallischem Pd ist ebenfalls aus der Literatur bekannt und wurde im Hinblick der Adsorption von Benzol untersucht [147-149]. Weitere Hinweise auf das Benzyl-Kation als Intermediat geben die in geringen Mengen gefundenen Produkte Benzylchlorid und Benzyl-di-acetat. Dabei wird Benzylchlorid mit Chlor-Anionen aus dem Gitter gebildet, welche aus der Ausgangskomponente PdCl_2 stammen. Benzyl-di-acetat wird durch die zweifache Kopplung von Essigsäure mit dem aktivierte Toluol gebildet. Beide Nebenprodukte spielen im Zustand der maximalen Aktivität des Katalysators eine untergeordnete Rolle und werden aus diesem Grund im Rahmen der kinetischen Untersuchungen nicht weiter betrachtet. Die Bildung von Benzylchlorid ist jedoch für die Aktivierung des Katalysators von Bedeutung und wird in Kapitel 5.2 näher behandelt.

3.1.2 Reaktionsprodukte der Oxidation von Toluol

Da Benzylacetat und Benzaldehyd als Vorstufen für die Bildung von C-haltigen Oberflächenspezies ausgeschlossen werden können (siehe Abb. 3-1), wurden die C-haltigen Feed-Komponenten Toluol und Essigsäure einzeln auf ihre Eigenschaften zur Bildung von Gasphasen-Produkten untersucht. Diese Experimente wurden wiederholt und die verwendeten Proben spektroskopisch charakterisiert, um die Bildung von Oberflächenspezies zu untersuchen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.2 diskutiert. Zum Erkenntnisgewinn über die gebildeten Produkte in der Gasphase wurde zunächst in katalytischen Tests die Produkt-Selektivität in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ermittelt. Abb. 3-3 zeigt den Umsatz an Toluol und die zugehörige Produkt-Selektivität.

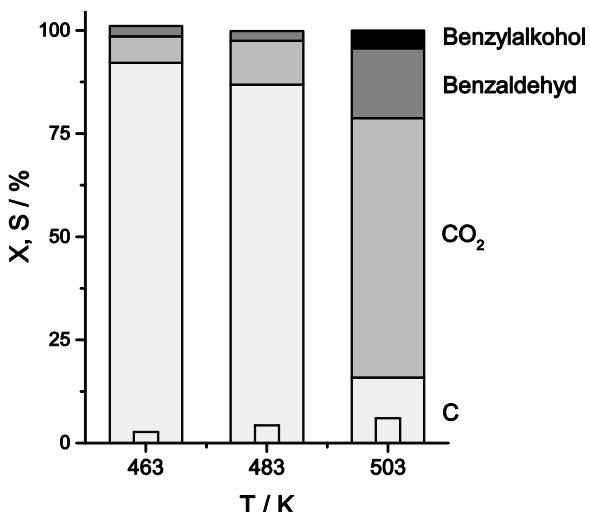


Abb. 3-3. Umsatz (schmale Balken) und Selektivität (breite Balken) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen während der Toluol-Oxidation in Abwesenheit von Essigsäure, Toluol/O₂/Inert = 1/4/20, W/F = 20 kg s mol⁻¹, p = 2 bar.

Wie erwartet stieg der Umsatz mit steigender Temperatur wobei ein maximaler Toluol-Umsatz von nur 6 % bei 503 K im Vergleich zu 43 % bei der Toluol-Acetoxylierung bei der gleichen Reaktionstemperatur erreicht wurde (bei konstanter Verweilzeit). Der Grund für den erhöhten Umsatz liegt in der Möglichkeit des Reaktionspfades der Acetoxylierung in Anwesenheit von Essigsäure, wodurch Toluol zu Benzylacetat umgesetzt wird. Dieser Weg ist während der Dosierung von Toluol/O₂, d.h. in Abwesenheit von Essigsäure, nicht möglich. Das gezeigte Reaktionsverhalten geht mit der hohen Selektivität zu Benzylacetat einher, da der Katalysator für die Durchführung der Acetoxylierung optimiert worden ist und somit Nebenreaktionen des Toluols nur in geringem Ausmaß auftreten.

Das Hauptprodukt bei 463 und 483 K waren Oberflächen-Kohlenstoff-Spezies mit einer Selektivität von bis zu 90 %. Als zweites Hauptprodukt entstand CO₂, während Benzaldehyd eine Selektivität von unter 2 % aufwies. Bei einer Reaktionstemperatur von 503 K wurde zusätzlich zu den genannten Produkten noch Benzylalkohol gebildet. Die verstärkte Bildung von Benzylalkohol und Benzaldehyd bei 503 K gibt einen ersten Hinweis darauf, dass in Abwesenheit von Essigsäure ein anderer Reaktionspfad zu der Bildung von Benzaldehyd führt. Denn nach Abb. 3-2 wird Benzylalkohol in Gegenwart von Essigsäure bereits bei 483 K nahezu vollständig umgesetzt. Dieser zusätzliche Reaktionspfad in Abwesenheit von Essigsäure kann die Oxidation von Toluol über Gittersauerstoff sein. Da zur Stützung dieser

Vermutung weitere Experimente nötig sind, werden die verschiedenen Reaktionspfade der Nebenproduktbildung im Verlauf der Arbeit wieder aufgegriffen. Weiterhin änderte sich die Produkt-Selektivität drastisch. Als Hauptprodukt wurde CO_2 mit einer Selektivität von 63 % gebildet. Die Selektivität zu Oxygenaten (Benzylalkohol und Benzaldehyd) stieg auf 22 %, während die Selektivität zu C-haltigen Oberflächenspezies auf etwa 15 % abnahm.

3.1.3 Reaktionsprodukte der Oxidation von Essigsäure

In gleicher Weise wie im letzten Kapitel diskutiert, wurden Experimente mit einem Feed von Essigsäure/ O_2 durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 3-4 aufgeführt.

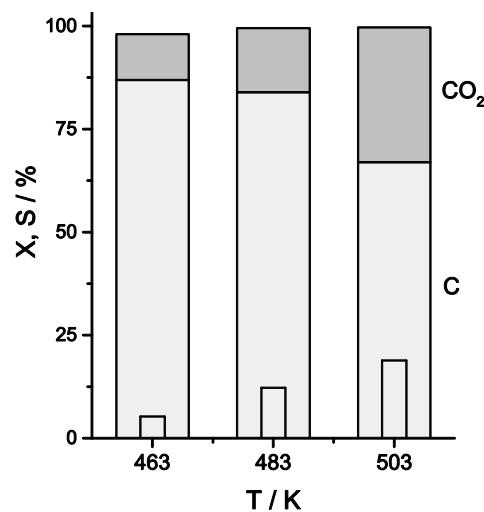


Abb. 3-4. Umsatz (schmale Balken) und Selektivität (breite Balken) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen während der Essigsäure-Oxidation in Abwesenheit von Toluol, Essigsäure/ O_2 /Inert = 1/4/20, W/F = 20 kg s mol⁻¹, p = 2 bar.

Es zeigte sich, dass der Umsatz der Säure bei allen Reaktionstemperaturen um den Faktor drei höher war im Vergleich zum Toluol-Umsatz bei seiner Oxidation in dem gleichen Temperaturbereich. Hauptprodukt der Essigsäure-Oxidation sind kohlenstoffhaltige Oberflächenspezies; als Produkt in der Gasphase konnte lediglich CO_2 beobachtet werden. Der Umsatz an Essigsäure während der Acetoxylierung ist vergleichbar mit dem Umsatz in Abwesenheit von Toluol. Somit beeinflusst Toluol die Selektivität der umgesetzten Essigsäure zu den Produkten, jedoch nicht die Aktivität, d.h. den Umsatz der Essigsäure. Der Vergleich der Toluol- und Essigsäure-Umsätze belegt die erhöhte Stabilität des Toluol-Moleküls im Vergleich zum Essigsäure-

Molekül unter den eingestellten Reaktionsbedingungen. CO_2 und Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche des Katalysators konnten als einzige Reaktionsprodukte beobachtet werden. Wie bereits während der Oxidation von Toluol beobachtet, steigt die Selektivität zu CO_2 mit steigender Temperatur.

3.1.4 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Um Hinweise über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Acetoxylierung zu bekommen, wurden die scheinbaren Aktivierungsenergien der Bildung von Benzylacetat, Benzaldehyd und CO_2 aus der Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Ausbeuten ermittelt. Da die Messungen unter integralen Reaktorbedingungen durchgeführt worden sind, wurde die folgende Prozedur angewendet, um aus den Messdaten die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen. Dazu wurde die Ausbeute (Y) der drei Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit (τ) aufgetragen, d.h. $Y(\tau)$; für jede Reaktionstemperatur wurde eine Polynomfunktion zweiter Ordnung (Benzylacetat) oder eine lineare Funktion (Benzaldehyd und CO_2) an die Messdaten angepasst. Aus der Ableitung der Funktionen an der Stelle $\tau = 0$ konnten die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r_0 für jede Temperatur ermittelt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion lässt sich durch mathematische Ansätze beschrieben, die eine unterschiedliche Komplexität aufweisen. Diese Ansätze reichen von einfachen formalkinetischen Ausdrücken über Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) Terme, die auf der Grundlage von mechanistischen Überlegungen abgeleitet werden können, bis hin zu einer vollständigen mikrokinetischen Beschreibung der Elementarschritte [150]. LHHW-Ansätze weisen sowohl eine Temperaturabhängigkeit in der Geschwindigkeitskonstanten als auch in den Gleichgewichtskonstanten, die die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Gasphase beschreiben, auf. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in LHHW-Ansätzen oder bei der Anwendung von formalkinetischen Ansätzen lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit mathematisch in ein Produkt aufspalten, das aus einem temperaturabhängigen Term und einen konzentrationsabhängigen Term gebildet wird (Gl. 3-1).

$$r = k f(p_1, p_2, \dots, p_n). \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Mit der bekannten exponentiellen Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius ergibt sich für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0

$$r_0 = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R T}\right) f(p_{0,1}, p_{0,2}, \dots, p_{0,n}) \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten an der Stelle $\tau = 0$ ermittelt wurden, sind die Partialdrücke der Produkte an dieser Stelle gleich null und somit ist der Term $f(p_i)$ für alle Temperaturen konstant, da er aus der Feed-Zusammensetzung berechnet werden kann. In dem Ausdruck sind nun zwei temperaturunabhängige Terme enthalten, die zu einem Term $k_{0,\text{pseudo}}$ zusammengefasst werden können. Die Aktivierungsenergie lässt sich nun aus einer logarithmischen Auftragung bestimmen, wie sie in Gl. 3-3 aufgeführt ist.

$$\ln(r_0) = \ln(k_{0,\text{pseudo}}) - \frac{E_A}{R T} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Das auf diese Weise erhaltene Arrhenius-Diagramm ist in Abb. 3-5 dargestellt. Da die Messdaten zur Bestimmung der Aktivierungsenergien in der Auftragung gemäß Abb. 3-5 durch lineare Funktionen beschrieben werden können, kann eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportprozesse ausgeschlossen werden. Dies bestätigt die Diskussion über das Auftreten von Transportlimitierungen aus Kapitel 2.2.2. Außerdem zeigt die Linearität, dass sich der Reaktionsmechanismus im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert. Diese beiden Schlussfolgerungen sind unter der Annahme gültig, dass sich beide Effekte, d.h. Einfluss von Stofftransport und Änderung des Reaktionsmechanismus, nicht gegenseitig aufheben. Da Transportprozesse bereits ausgeschlossen werden konnten, kann die gegenseitige Beeinflussung ausgeschlossen werden und die Schlussfolgerungen sind somit valide.

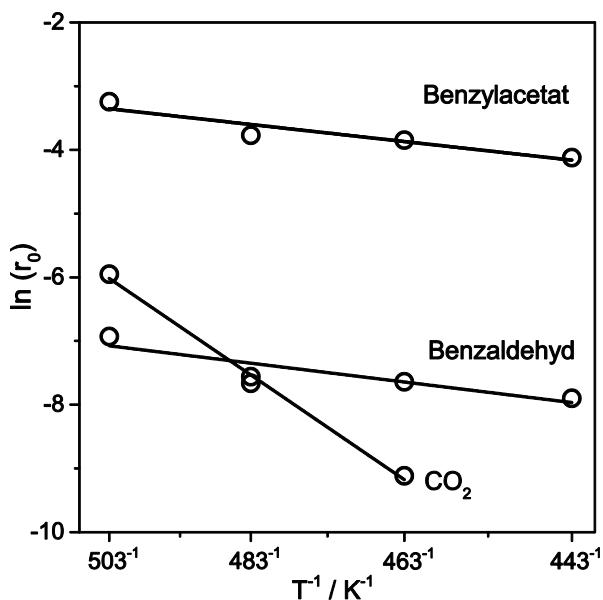


Abb. 3-5. Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Bildung von Benzylacetat ($24,9 \pm 6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Benzaldehyd ($27,5 \pm 7,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass diese beiden Produkte über den gleichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildet werden. Da Benzylalkohol als reaktives Intermediat in der Bildung von Benzylacetat ausgeschlossen werden kann (siehe Abb. 3-2), bleibt als gemeinsamer geschwindigkeitsbestimmender Schritt nur die Aktivierung von Toluol. Des Weiteren ist aus Abb. 3-5 ersichtlich, dass die Aktivierungsenergie der Bildung von CO_2 mit $152,9 \pm 10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Vergleich zu den oben genannten wesentlich höher ist. Dies deutet darauf hin, dass CO_2 über ein anderes Intermediat gebildet wird als Benzylacetat und Benzaldehyd. Bei diesem Intermediat handelt es sich um auf der Oberfläche adsorbiertes Acetat, welches durch IR-Messungen nachgewiesen werden konnte (siehe Abb. 4-9). Die Bildung von CO_2 aus Essigsäure konnte zusätzlich im Rahmen der SSITKA Experimente nachgewiesen werden und wird in Kapitel 3.3 diskutiert.

Nach den bisher erzielten Erkenntnissen ist die Aktivierung der C-H-Bindung in der Methylgruppe des Toluols der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsverlauf der Acetoxylierung. Demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Benzylacetat-Bildung nur vom Toluol-Partialdruck sowie von der Anzahl an Pd^0 -

Zentren abhängig (siehe auch Kapitel 6.1). Der Essigsäure-Partialdruck hat folglich im untersuchten Partialdruckbereich von 0,08-0,32 bar keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auf den Umsatz von Toluol. Um diese Vermutung zu überprüfen und dadurch einen weiteren Hinweis zur C-H-Aktivierung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu erhalten, wurden die Acetoxylierung unter Variation der Essigsäure-Partialdrücke durchgeführt. Der Umsatz an Toluol sowie die Selektivität zu den Produkten Benzylacetat und Benzaldehyd ist in Abb. 3-6 zu dargestellt.

Der Umsatz des Toluols ist für beide Verweilzeiten unabhängig vom Partialdruck der Essigsäure. Weiterhin ist zu entnehmen, dass der Essigsäure-Partialdruck einen Einfluss auf die Produkt-Selektivität aufweist und daher auf die Kinetik der Produktbildung, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Benzylacetat asymptotisch zunimmt und für hohe Partialdrücke einen konstanten Wert erreicht.

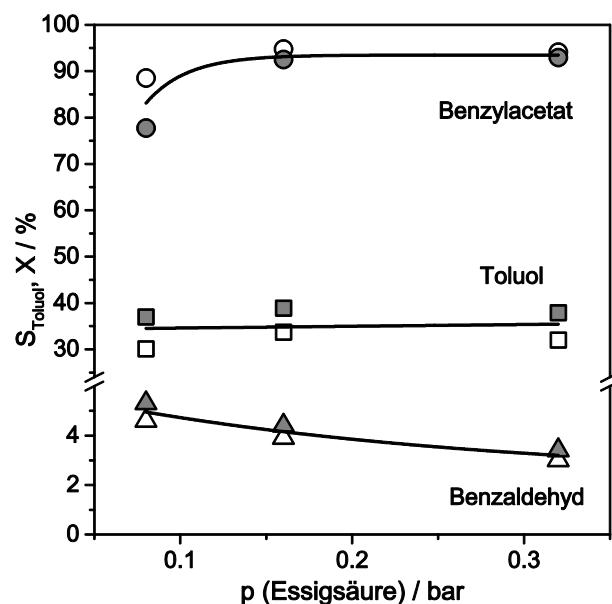


Abb. 3-6. Umsatz von Toluol und Selektivität bezogen auf den Toluol-Umsatz als Funktion des Essigsäure-Partialdrucks bei einer modifizierten Verweilzeit von $W/F = 24 \text{ kg s mol}^{-1}$ (graue Datenpunkte) und $W/F = 18 \text{ kg s mol}^{-1}$ (offene Datenpunkte), $p = 2 \text{ bar}$, $T = 483 \text{ K}$.

Eine erhöhte Konzentration an Essigsäure lenkt die Acetoxylierung somit in die gewünschte Richtung zur Bildung von Benzylacetat und gleichzeitig wird die Bildung von Benzaldehyd unterdrückt. Dieses Resultat ist mit der Verfügbarkeit an Acetat-Spezies auf der Oberfläche zu erklären. Je höher die Konzentration der Essigsäure

im Feed eingestellt ist, umso höher ist die Konzentration an Acetat-Spezies auf der Oberfläche des Katalysators.

Augustine und Blitz [87] haben den Einfluss von Essigsäure auf die Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase an Pd-K α -Al₂O₃ untersucht. Sie berichten ebenfalls von einer asymptotischen Zunahme der Kinetik der Vinylacetat-Bildung mit zunehmendem Essigsäure-Partialdruck. Gleichzeitig hat der Partialdruck der Essigsäure einen großen Einfluss auf die scheinbare Aktivierungsenergie der Vinylacetat-Bildung; eine Erhöhung des Partialdrucks von 0,03 atm auf 0,11 atm reduziert die Reaktionsbarriere um etwa 20,9 kJ mol⁻¹. Eine Anpassung der Daten liefert eine Reaktionsordnung der Essigsäure von null. Die Autoren erklären die Befunde durch eine Modifikation der Katalysator-Oberfläche durch den nicht-stöchiometrischen Überschuss an Essigsäure. Eine vergleichbare Erklärung könnte wegen der Ähnlichkeit des Katalysators und der Reaktionsbedingungen auch hier Gültigkeit besitzen. An dieser Stelle wären zusätzliche Experimente zum weiteren Erkenntnisgewinn nötig.

3.2 Transiente Untersuchungen

Während stationäre kinetische Experimente die Aufklärung des Reaktionsnetzwerks der gebildeten Reaktionsprodukte in der Gasphase ermöglichen, bieten sie jedoch keine Einblicke in den detaillierten Reaktionsablauf. Daher sind fortgeschrittene Techniken nötig, um diese Informationen auf nahezu molekularer Ebene zu erhalten. Wie in Kapitel 1.2 bereits erläutert, können transiente kinetische Experimente hierbei einen wertvollen Beitrag leisten. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit ergänzend zu den stationären Untersuchungen auch transiente Versuche durchgeführt, die in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

Hierzu werden neben stationären katalytischen Experimenten zur Ermittlung der Aktivierungsenergien auch transiente Versuche diskutiert. Diese dienen zur Klärung der Teilnahme des Gittersauerstoffs an der Reaktion sowie zur Untersuchung der Acetoxylierung bei verschiedenen Oberflächenbeladungen. Außerdem werden SSITKA Experimente mit Austausch von ¹⁶O₂ durch ¹⁸O₂ erläutert und die Quelle der Bildung von CO₂ nachgewiesen. Die transienten Antworten der mit markiertem Sauerstoff gebildeten Produkte werden mit einem Modell des Integralreaktors

mathematisch abgebildet und anschließend anhand der Übereinstimmung von Theorie und Experiment zwischen unterschiedlichen Sauerstoff-Spezies auf der Katalysatoroberfläche diskriminiert. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wurden in einem Reaktor aus Quarz-Glas mit einem inneren Durchmesser von 6 mm durchgeführt.

3.2.1 Einfluss des Bedeckungsgrades des Katalysators auf die Produktbildung

Die Sprungantwort-Methode ermöglicht eine Untersuchung der Reaktion bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden der Katalysatoroberfläche mit unterschiedlichen Reaktionsintermediaten in einem einzigen Experiment. Dazu wird zunächst eine Inert-Komponente dosiert und anschließend auf die Reaktionsmischung umgeschaltet. Die übrigen Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Druck bleiben hingegen konstant. Die transienten Antworten der Edukt- und Produktkomponenten auf den Konzentrationssprung wurde mit einem Massenspektrometer zeitlich aufgelöst aufgenommen. Die Rohdaten wurden durch eine mathematische Umformung normiert, so dass die normierte Konzentration von Null dem stationären Zustand vor dem Umschalten des Ventils entspricht und eine normierte Konzentration von Eins den neuen stationären Zustand darstellt. Diese Darstellung erlaubt eine klare Diskussion der Ergebnisse und entspricht dem üblichen Vorgehen aus der Literatur [19].

Die transienten Antworten nach dem Umschalten von Inertgas auf den Feed (Konzentrationssprung) sind in Abb. 3-7 dargestellt. Die transienten Antworten von CO_2 und H_2O zeigen ein starkes Überschwingen unmittelbar nach dem Umschalten des Ventils, d.h. wenn die Oberflächenbedeckung des Katalysators noch gering ist. Mit steigender Bedeckung sinkt die Konzentration von CO_2 und H_2O und nähert sich mit der Zeit dem neuen stationären Zustand an. Die Konzentration von Toluol durchläuft ebenfalls ein Maximum, welches jedoch weit weniger ausgeprägt ist im Vergleich mit CO_2 und H_2O .

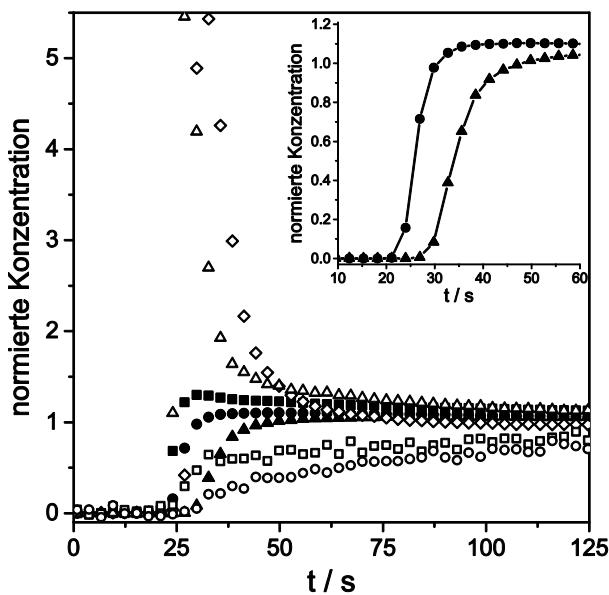


Abb. 3-7. Transiente Antworten nach dem Umschalten von Inertgas auf den Edukt-Strom unter Standardbedingungen, Edukte: Toluol (■), Essigsäure (▲), O₂ (●); Produkte: H₂O (◇), CO₂ (△), Benzylacetat (○), Benzaldehyd (□).

Die transienten Antworten der übrigen Edukte und Produkte nehmen kontinuierlich zu, bis sie den neuen stationären Zustand erreichen. Auffallend ist die Verschiebung der Essigsäure-Konzentration gegenüber den Konzentrationen von Toluol und Sauerstoff von etwa 10 s (siehe Abb. 3-7, kleines Bild). Daraus lässt sich die Erkenntnis gewinnen, dass Toluol unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil ist, während Essigsäure zu CO₂ und H₂O oxidiert wird. Dies zeigt sich auch daran, dass die Konzentration an Essigsäure zu der gleichen Zeit ansteigt, an der die maximale Konzentration an CO₂ erreicht ist ($t \approx 30$ s). Somit ist die Zersetzung der Essigsäure insbesondere bei niedrigen Katalysatorbedeckungen begünstigt. Dieses Ergebnis wird durch DFT-Berechnungen der Essigsäure-Zersetzung an Pd(111) aus der Literatur unterstützt [84, 85, 151, 152]. Demnach adsorbiert Essigsäure an freien Pd-Zentren als Acetat. Dieses Oberflächen-Intermediat kann über ein zweites Pd-Zentrum parallel zur Oberfläche kippen, wobei durch Decarboxylierung CO₂ und H₂O freigesetzt werden sowie CH_x Fragmente der Methylgruppe auf der Oberfläche verbleiben. Somit kann dieser unerwünschte Reaktionsweg teilweise durch Adsorbate unterdrückt werden, die aus Essigsäure und/oder Toluol auf der Oberfläche gebildet werden.

Die Konzentrationen von Benzylacetat und Benzaldehyd steigen bei höheren Zeiten ($t > 40$ s) parallel an (siehe Abb. 3-7). Dieses transiente Verhalten der beiden Hauptprodukte bestätigt die bisher gewonnenen Erkenntnisse, dass sie in Parallelreaktionen gebildet werden und die Reaktionswege einen gemeinsamen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aufweisen. Bei niedrigen Zeiten hingegen weisen die Konzentrationsverläufe Unterschiede auf. Während die Konzentration von Benzylacetat wie bei höheren Zeiten langsam und kontinuierlich ansteigt, weist die Konzentration von Benzaldehyd einen steilen Anstieg nach dem Umschalten des Ventils auf. Dieser Anstieg flacht exakt an der Zeit ab, an der das Maximum der H_2O Konzentration überschritten wird ($t \approx 35$ s). Dies ist neben der selektiven Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in Anwesenheit von Essigsäure (siehe Abb. 3-2) ein weiterer Hinweis, dass die Bildung von Benzaldehyd über die Addition von H_2O an das aktivierte Benzyl-Kation verläuft gefolgt von der selektiven Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.

Weitere mechanistische Informationen lassen sich aus der Betrachtung der transienten Antworten bei sehr langen Zeiten ableiten (siehe Abb. 3-8).

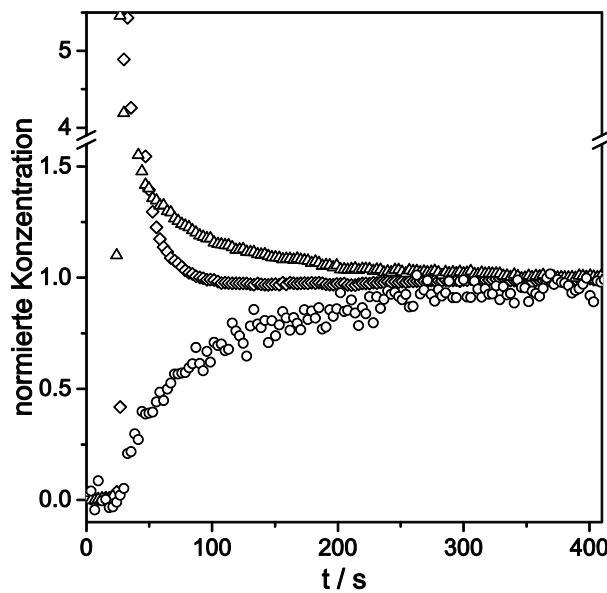


Abb. 3-8. Transiente Antworten nach dem Konzentrationssprung von Inertgas auf den Edukt-Strom unter Standardbedingungen, H_2O (\diamond), CO_2 (\triangle) und Benzylacetat (\circ).

Während die Konzentration von CO_2 exponentiell abnimmt und asymptotisch den neuen stationären Zustand erreicht, verläuft die Konzentration von H_2O durch ein

Minimum bei etwa 125 s. Diese transienten Verläufe belegen, dass CO_2 über einen Reaktionsweg gebildet wird (Decarboxylierung der Essigsäure) und H_2O über zwei Reaktionswege [22]. Bei niedrigen Bedeckungsgraden wird H_2O im Zuge der Zersetzung der Essigsäure gebildet, während bei hohen Bedeckungsgraden die Bildung als Nebenprodukt der Benzylacetat-Bildung erfolgt.

3.2.2 Einfluss des Sauerstoffs in der Gasphase auf die Produktbildung

Um die Teilnahme des Gittersauerstoffs des Katalysators an der Reaktion zu untersuchen, wurde ein weiteres transientes Experiment durchgeführt. Hierbei wurde der Gasphasen-Sauerstoff im Feed durch eine inerte Komponente ersetzt und die transienten Antworten der Edukte und der Reaktionsprodukte mit einem Massenspektrometer aufgezeichnet. Anschließend wurde noch auf einen reinen Inertgas-Strom umgeschaltet, um die Referenz-Signale der Produkte zu erhalten. Auf dieses Weise konnte ermittelt werden, ob in Abwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase noch CO_2 und H_2O gebildet werden. Die transienten Verläufe von O_2 , CO_2 und H_2O aus dem beschriebenen Experiments sind in Abb. 3-9 dargestellt.

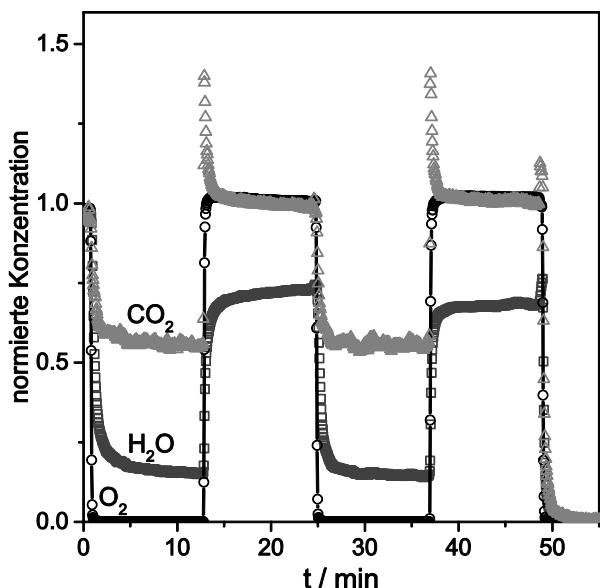


Abb. 3-9. Transiente Antworten von O_2 , CO_2 und H_2O nach dem Austausch von O_2 durch Inertgas unter Standardbedingungen.

Die transienten Verläufe von O_2 wechseln zwischen Null und Eins, so wie es zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu werden CO_2 und H_2O auch in Abwesenheit von O_2 in der Gasphase gebildet, wenn auch mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie oben bereits erwähnt, wird CO_2 durch die Decarboxylierung von Essigsäure gebildet. Wie in Abb. 3-7 ist auch in diesem Experiment ein Überschwingen der Konzentration von CO_2 zu erkennen, welches aber weniger ausgeprägt ist. Dieses kann in diesem Fall nicht mit der Zersetzung der Essigsäure erklärt werden, da die Oberflächenbedeckung im Gegensatz zum Sprungantwort-Experiment (Abb. 3-7) hoch ist. Eine mögliche Erklärung ist die Oxidation von auf der Oberfläche abgelagerten kohlenstoffhaltigen Spezies.

Die Bildung von H_2O findet ebenfalls in Abwesenheit von O_2 in der Gasphase statt und kann nur vernünftig durch die Teilnahme von Gittersauerstoff des Katalysators an der Reaktion erklärt werden. Es ist herauszustellen, dass in diesem Experiment kein Überschwingen der H_2O Konzentration zu beobachten war. Dieser Befund ist durch die unterschiedlichen Reaktionswege der Bildung von H_2O zu erklären. Das Überschwingen wird durch die Bildung von H_2O in Zusammenhang mit der Zersetzung der Essigsäure bei niedrigen Oberflächenbedeckungen verursacht (Abb. 3-7). In diesem Experiment war die Bedeckung der Oberfläche hoch, da permanent die kohlenstoffhaltigen Reaktionspartner Essigsäure und Toluol dosiert wurden. Somit wird H_2O hauptsächlich als Nebenprodukt in der Benzylacetat-Synthese gebildet. Eine mit den experimentellen Befunden einhergehende Erklärung ist die H-Abspaltung zur Aktivierung des Toluols sowie die Aktivierung der Essigsäure mittels Gittersauerstoff. H_2O bildet sich in einem Folgeschritt aus Pd-H und $\text{Pd}^{2+}\text{-OH}$, während der Katalysator durch Beteiligung des Gasphasen-Sauerstoff wieder reoxidiert wird. Die Reoxidation kann in Abwesenheit von O_2 im Feed nicht mehr stattfinden, wodurch die Bildungsgeschwindigkeit von H_2O abnimmt.

3.3 Steady-state transient kinetic analysis (SSITKA)

SSITKA Experimente stellen eine herausragende Möglichkeit dar, Einblicke in den Reaktionsmechanismus unter realen Bedingungen zu gewinnen, denn im SSITKA Experiment können Drücke größer als Atmosphärendruck angelegt und der Reaktor auch integral betrieben werden [13, 14]. Diese Bedingungen kommen den industriellen Bedingungen sehr nahe, so dass durch die Anwendung entsprechender Modelle zur kinetischen Analyse der transienten Verläufe markierter Produkte die Lücke zum technischen Katalysator geschlossen werden kann.

Zunächst wurde untersucht, ob sich am Katalysator $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ bildet, worauf Rückschlüsse auf die Art der O_2 -Adsorption geschlossen werden können. Dabei wurden die O_2 -Isotope ($^{18}\text{O}_2$ und $^{16}\text{O}_2$) nur mit Inertgas verdünnt, ohne die kohlenstoffhaltigen Edukte Toluol und Essigsäure zu dosieren. Anschließend wurde in einem weiteren Experiment $^{16}\text{O}_2$ durch $^{18}\text{O}_2$ im Feed unter den Reaktionsbedingungen der Acetoxylierung ausgetauscht, um insbesondere die Bildung von CO_2 im Verlauf der Reaktion zu untersuchen. Um Kenntnisse über die Anzahl und Art an Sauerstoff-Spezies auf der Katalysatoroberfläche sowie über die Geschwindigkeitskonstanten der auf der Oberfläche ablaufenden Einzelschritte zu erhalten, wurden die transienten Antworten aller mit ^{18}O markierten Produkte sowie deren Oberflächen-Intermediate modelliert. Dabei wurde ein Modell des Integralreaktors verwendet. Anschließend wurde zwischen zwei Modellen diskriminiert, wobei ein Modell nicht selektive Sauerstoff-Spezies und Gitter-Sauerstoff und das zweite Modell nur Gitter-Sauerstoff berücksichtigt.

3.3.1 Adsorption von O_2 - reversibel oder irreversibel?

Um Einblicke in die Wechselwirkung des Gasphasen-Sauerstoffs mit dem Pd-Sb/TiO₂ Katalysator zu bekommen, wurde in der Reaktionsmischung $^{16}\text{O}_2$ durch $^{18}\text{O}_2$ ausgetauscht und die transienten Antwortsignale mit einem Massenspektrometer detektiert. Dieses Experiment wurde sowohl mit frischem als auch dem aktivierten Katalysator durchgeführt. Die Ergebnisse des Experiments mit dem aktivierten Katalysator zeigt Abb. 3-10. Der Versuch am frischen Katalysator ergab das gleiche Ergebnis wie am aktivierten Katalysator.

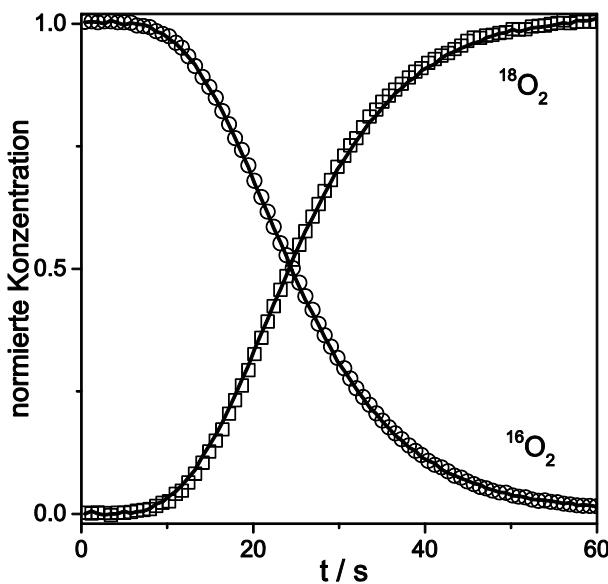


Abb. 3-10. Transiente Verläufe von O_2 (offene Symbole) und Inertgasen (Linien) nach dem Umschalten von $^{16}\text{O}_2/\text{Ar}/\text{He} = 5/5/91$ auf $^{18}\text{O}_2/\text{He} = 5/96$ am aktivierten Pd-Sb/TiO₂ Katalysator bei 483 K.

Es konnte keine Bildung von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ beobachtet werden. Außerdem überlagerten sich die transienten Antworten von $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ mit denen der Inertgase. Daraus lässt sich eine schwache irreversible Adsorption des Gasphasen-Sauerstoffs auf der Oberfläche des Katalysators ableiten. Ein ähnliches Ergebnis für die Adsorption von O_2 wurde in der Acetoxylierung von Ethylen an einem Pd/Cd/Si/K Katalysator erhalten [74].

3.3.2 Austausch von $^{16}\text{O}_2$ durch $^{18}\text{O}_2$ im Feed

Das Ziel dieses Experiments ist die Aufklärung der Intermediate auf der Oberfläche, die zu den jeweiligen Produkten führen sowie die Bestimmung der zugehörigen Verweilzeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten. Außerdem können bisher gewonnene Erkenntnisse durch eine weitere Methode überprüft werden. Hierbei ist insbesondere die Bildung von CO_2 und H_2O zu nennen.

Die Rohdaten der transienten Verläufe der verschiedenen Isotope von CO_2 und Essigsäure sind in Abb. 3-11 abgebildet.

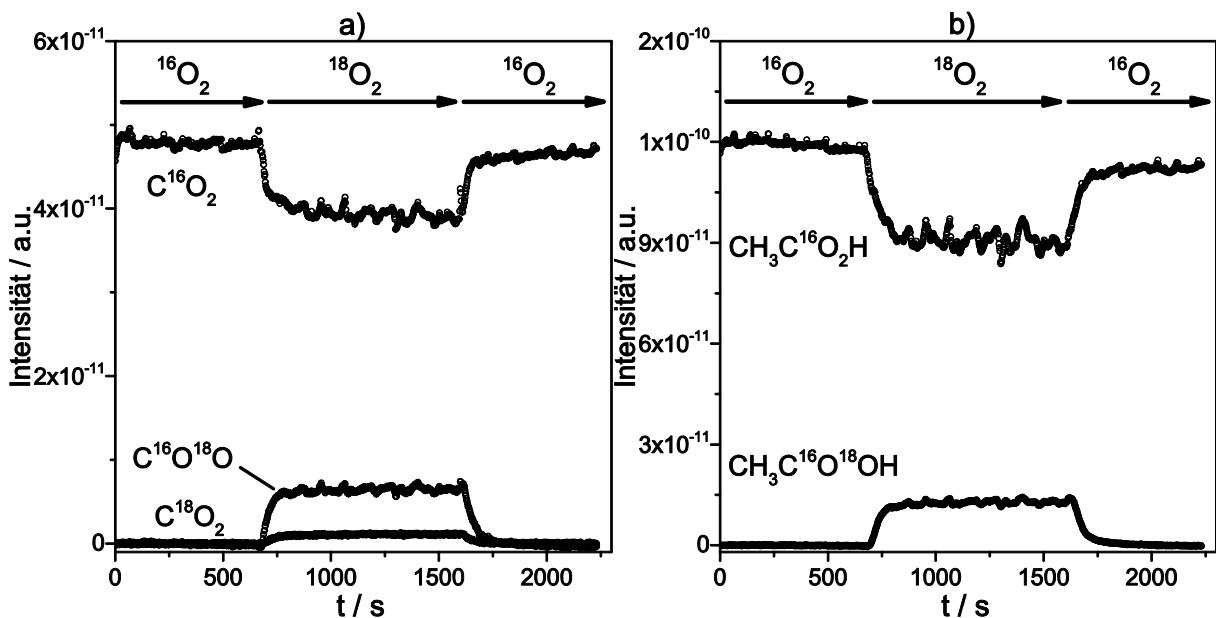


Abb. 3-11. Transiente Verläufe der verschiedenen Isotope aus dem SSITKA Experiment
a) CO_2 und b) Essigsäure.

Nach dem Umschalten auf den Feed, der $^{18}\text{O}_2$ enthält, sinkt die Konzentration von C^{16}O_2 wie erwartet. Auffällig hingegen ist, dass C^{16}O_2 auch in Abwesenheit von $^{16}\text{O}_2$ im Feed immer noch das Hauptreaktionsprodukt unter den verschiedenen CO_2 -Isotopen darstellt. Überraschenderweise ist die Konzentration von C^{18}O_2 vernachlässigbar klein. Die gebildete Menge von $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ist etwa dreimal so groß wie die von C^{18}O_2 . Erklären lassen sich die Ergebnisse anhand einer Betrachtung der transienten Verläufe der Essigsäure (siehe Abb. 3-11 b). Ein kleiner Teil der vorhandenen Essigsäure kann nach dem Umschalten auf den $^{18}\text{O}_2$ -Feed ein Sauerstoff-Atom austauschen. Anschließend erfolgt die Decarboxylierung, wodurch die Signale C^{16}O_2 und C^{18}O_2 verursacht werden. Dies ist bei einem Vergleich von Abb. 3-11 a mit Abb. 3-11 b leicht einzusehen. Somit bestätigen die SSITKA Experimente die bisher gewonnene Erkenntnis, dass CO_2 hauptsächlich durch Decarboxylierung der Essigsäure gebildet wird und das Kohlenstoff-Atom der Methylgruppe auf der Oberfläche verbleibt. Denn würde dieses ebenfalls zu CO_2 oxidiert werden, müssten die Signale von C^{16}O_2 und C^{18}O_2 während der Dosierung des $^{18}\text{O}_2$ -Feeds etwa gleich sein. Die transienten Antworten von H_2O sind in Abb. 3-12 dargestellt.

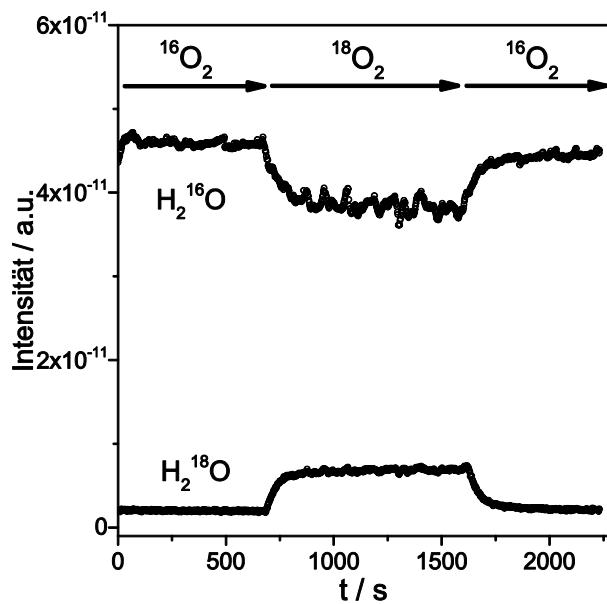


Abb. 3-12. Transiente Verläufe der verschiedenen Isotope von H_2O aus dem SSITKA Experiment.

Augenscheinlich erfolgt während der untersuchten Reaktionszeit kein vollständiger Austausch von H_2^{16}O durch H_2^{18}O . Diese Tatsache kann verschiedene Gründe haben. Eine mögliche Erklärung ist der schnelle Austausch an den aktiven Zentren, während jedoch weiterhin auch H_2^{16}O von anderen Zentren wie z.B. vom Träger desorbiert. Dieser Austausch erfolgt sehr langsam. Eine weitere Erklärung ist die Bildung von H_2O durch Gittersauerstoff des Katalysators. Dabei wird das aktive Zentrum Pd durch den Sauerstoff des Sb Promotors reoxidiert, wodurch der Austausch von ^{16}O zu ^{18}O ebenfalls viel Zeit in Anspruch nimmt. Dieser mögliche Reaktionspfad wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht. Am ehesten tritt eine Kombination von beiden Reaktionspfaden der Wasserbildung auf, da H_2O während der Acetoxylierung in verschiedenen Reaktionen als Nebenprodukt anfällt.

3.3.3 Reaktionsnetzwerk der Acetoxylierung von Toluol

Aus den in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnissen lässt sich das Reaktionsnetzwerk der Acetoxylierung von Toluol ableiten, welches in Abb. 3-13 dargestellt ist.

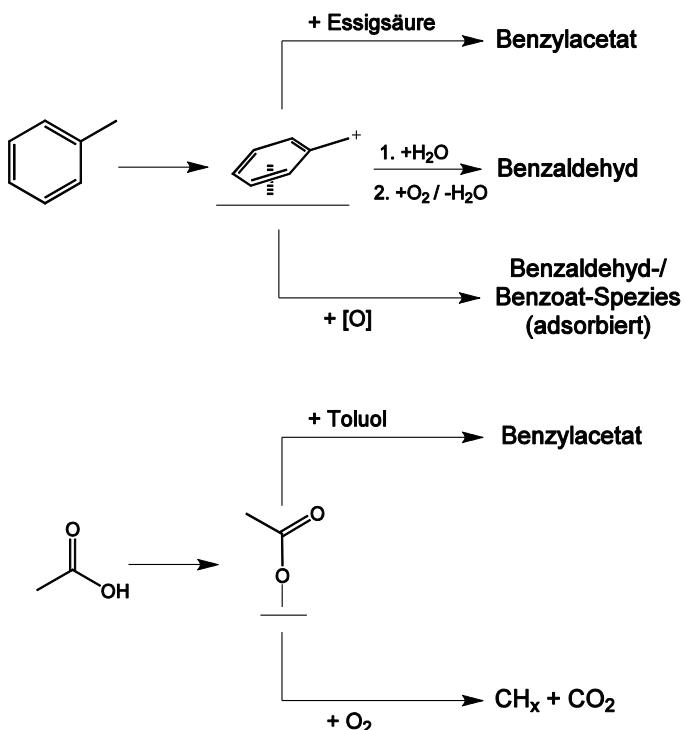


Abb. 3-13. Reaktionsnetzwerk der Acetoxylierung von Toluol an Pd-Sb/TiO₂.

Demnach wird Toluol zunächst auf der Oberfläche an einem Ensemble von metallischen Pd-Atomen adsorbiert. Anschließend erfolgt die Aktivierung durch die H-Abstraktion von der Methylgruppe woraus die Bildung eines Benzyl-Kations resultiert. Das Kation kann entweder durch Oberflächen-Acetat gebildet aus der Essigsäure oder durch eine Hydroxylgruppe angegriffen werden. Der dabei gebildete Benzylalkohol oxidiert leicht weiter zum Benzaldehyd. Der erste Fall stellt den selektiven Reaktionsweg zum Zielprodukt Benzylacetat dar. Der zweite Weg führt zum Hauptnebenprodukt Benzaldehyd. Außerdem kann das Oberflächen-Acetat durch Decarboxylierung CO₂ abspalten. Dabei entsteht außerdem aus der Methylgruppe der Essigsäure eine CH_x-Spezies auf der Oberfläche des Katalysators. In der Abwesenheit von Essigsäure ist die Bildung von adsorbiertem Benzaldehyd der Hauptreaktionsweg. Der Reaktionsmechanismus der Acetoxylierung von Toluol wird in Kapitel 5 diskutiert.

3.4 Thermodynamische Betrachtungen

Aus dem abgeleiteten Reaktionsschema (siehe Abb. 3-13) lassen sich für die Hauptreaktionen die thermodynamischen Kenngrößen berechnen. Diese sind für die Kinetische Modellierung von Nutzen; dabei ist insbesondere von Interesse, ob eine

Gleichgewichtslimitierung vorliegt. Falls eine thermodynamische Limitierung ausgeschlossen werden kann, d.h. $K_G \gg 1$, kann die Rückreaktion vernachlässigt werden und die kinetischen Ansätze lassen sich vereinfachen.

Die Analyse des Reaktionsnetzwerks lieferte drei Hauptreaktionen, die unter den Reaktionsbedingungen der Acetoxylierung ablaufen. Dies sind die Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd sowie die oxidative Zersetzung der Essigsäure. Für diese drei Reaktionen werden die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) und die freie Reaktionsenergie (ΔG_R) jeweils aus tabellierten Standardbildungsenthalpien (ΔH_B^0) und Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien (ΔG_B^0) berechnet [153]. Die Werte für Benzylacetat und Benzaldehyd wurden mit der Gruppenbeitragsmethode nach Joback ermittelt [154]. Zwischen der Reaktionsenthalpie im Standardzustand (298 K, 1,013 bar) und den Standardbildungsenthalpien gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta H_R^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{B,i}^0 \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten aller Komponenten im Reaktionsgemisch bekannt ist, kann die Reaktionsenthalpie für die Reaktionstemperatur wie folgt berechnet werden:

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i c_{p,i}^0 \, dT \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Die Wärmekapazitäten wurden für acht Temperaturen mit der Joback-Methode berechnet [154]. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten wurde anschließend durch eine Anpassung an die Werte mit einer Korrelation aus dem VDI-Wärmeatlas bestimmt, um eine Integration über die Temperatur zu ermöglichen [155]. Die Information über den freiwilligen Ablauf einer Reaktion liefert die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie. Wie bereits erwähnt, lässt sich diese ebenfalls aus tabellierten Werten berechnen.

$$\Delta G_R^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{B,i}^0 \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Zusammenfassend sind die Ergebnisse der Berechnungen in Tab. 3-1 aufgeführt.

Tab. 3-1. Thermodynamische Kenndaten der bedeutendsten Reaktionen in der Acetoxylierung von Toluol.

| Reaktion | $\Delta H_R^0(298\text{ K})$ kJ mol ⁻¹ | $\Delta H_R^0(483\text{ K})$ kJ mol ⁻¹ | $\Delta G_R^0(298\text{ K})$ kJ mol ⁻¹ |
|--|--|--|--|
| Toluol + Essigsäure + $\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow$ Benzylacetat + H_2O | -167 | -164 | -147 |
| Toluol + $\text{O}_2 \rightarrow$ Benzaldehyd + H_2O | -329 | -327 | -330 |
| Essigsäure + $\text{O}_2 \rightarrow$ C + $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -442 | -442 | -475 |

Die ermittelten Reaktionsenthalpien zeigen, dass die drei Reaktionen exotherm verlaufen. Dabei hat die Reaktionstemperatur einen vernachlässigbaren Einfluss. Die Gibbs-Enthalpien weisen negative Werte auf. Somit laufen alle Reaktionen aus thermodynamischer Sicht freiwillig ab. Eine Limitierung durch ein chemisches Gleichgewicht kann ausgeschlossen werden, da die aus den Gibbs-Enthalpien berechneten Gleichgewichtskonstanten K wegen des exponentiellen Zusammenhangs

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 3-7})$$

große Werte annehmen.

4 Eigenschaften der Katalysator-Oberfläche

Bislang waren ausschließlich Produkte in der Gasphase Gegenstand der Betrachtungen. Die Charakterisierung des Katalysators und die Identifizierung von Spezies auf der Oberfläche des Katalysators wurden bislang nicht berücksichtigt. Diese Untersuchungen sind im Hinblick auf den Mechanismus der Reaktion von großem Wert, denn sie ermöglichen eine Bewertung der bisher erzielten Erkenntnisse aus der Analyse der Produkte in der Gasphase. Durch die Kombination der Kenntnisse von Gasphase und Katalysatorverhalten unter bestimmten Reaktionsbedingungen lässt sich in Kapitel 5 ein möglicher Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol ableiten.

4.1 Charakterisierung des Katalysators durch TPR/TPO und XPS

Die diskutierten transienten Experimente in Kapitel 3.2.2 geben einen Hinweis auf die Beteiligung von Gittersauerstoff an der Acetoxylierung von Toluol. Weiterhin ist für die Aktivierung von Toluol, d.h. für die Abspaltung von H^- , eine Lewis-Säure nötig, während die Bildung von Oberflächen-Aacetat, d.h. die Abspaltung von H^+ , eine Lewis-Base verlangt. Dies ist auch aus der Literatur bekannt [146].

Somit muss der Katalysator nach den bisherigen Erkenntnissen zwei besondere Eigenschaften aufweisen. Zum einen muss er in dem untersuchten Temperaturbereich von 443-503 K Redox-Aktivität aufweisen und zum anderen müssen im Zustand maximaler Aktivität Pd^0 und PdO auf der Oberfläche des Katalysators vorliegen. Beide Eigenschaften lassen sich leicht experimentell überprüfen. Das Redox-Verhalten kann über einen TPR/TPO-Zyklus ermittelt werden und die Oxidationszustände in der oberflächennahen Region lassen sich durch XPS bestimmen. Den TPR/TPO-Zyklus des aktivierte Katalysators zeigt Abb. 4-1.

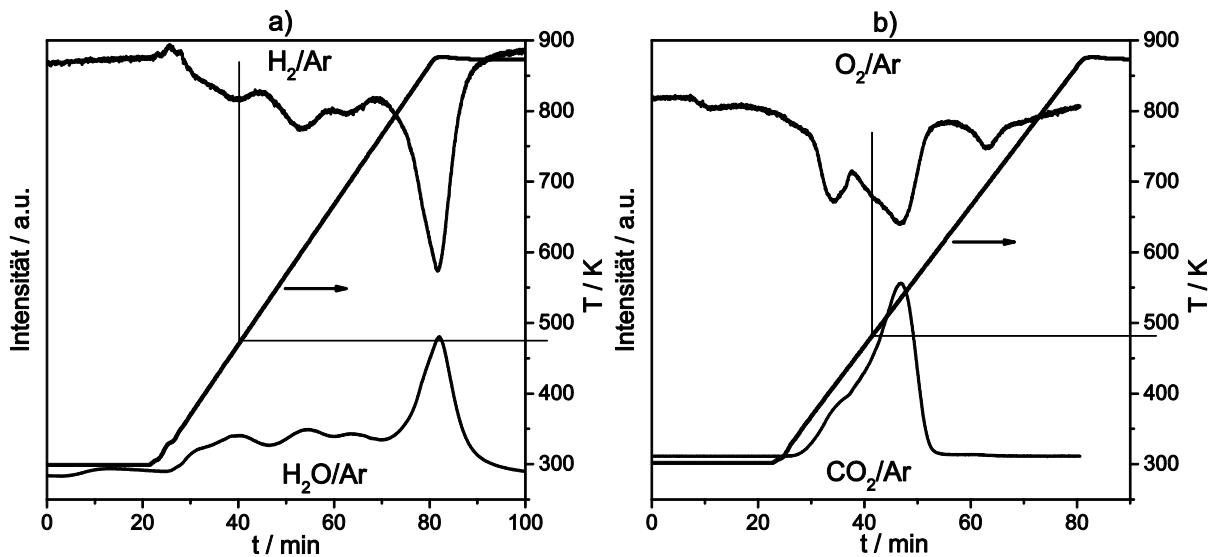


Abb. 4-1. Profile des TPR/TPO Zyklus durchgeführt mit dem für 6 h unter Standardbedingungen behandelten Pd-Sb/TiO₂ Katalysator, a) TPR, b) TPO.

Die TPR- und TPO-Profile zeigen komplexe Verläufe auf, die nicht im Einzelnen aufgeklärt werden sollen. Im Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus ist entscheidend, dass bei etwa 480 K sowohl im TPR-Profil (Abb. 4-1 a) als auch im TPO-Profil (Abb. 4-1 b) ein Maximum bzw. eine Schulter im H₂- und O₂-Verbrauch auftreten, wodurch ein Redox-Zentrum nachgewiesen wird. Die TPO-Profile sind stark von der Bildung von CO₂ und dem damit einhergehenden Verbrauch an O₂ überlagert. Daher wurde das gleiche Experiment mit einem frischen Katalysator durchgeführt und ist im Anhang zu finden (siehe Abb. A 1). Der TPR/TPO-Zyklus des frischen Katalysators bestätigt die Ergebnisse und das Auftreten eines Redox-Zentrums im untersuchten Temperaturbereich. Somit ist die erforderliche Redox-Aktivität des Katalysators in dem geforderten Temperaturbereich nachgewiesen.

Die Oxidationszustände in der oberflächennahen Region nach der Behandlung des Katalysators für 10 h unter Standardbedingungen der Acetoxylierung wurden durch XPS bestimmt, da nach dieser Reaktionszeit der Zustand maximaler Aktivität vorliegt. Das Spektrum wurde entfaltet, um die Bindungsenergien der verschiedenen Oxidationszustände zu ermitteln (Abb. 4-2).

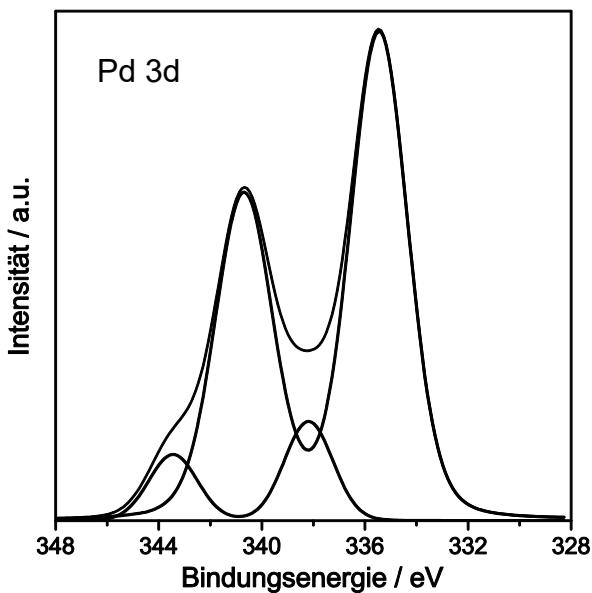


Abb. 4-2 XPS Spektrum (Pd 3d) des Katalysators Pd-Sb/TiO₂ nach 10 h Reaktionszeit unter Standardbedingungen.

Augenscheinlich liegen nach 10 h Reaktionszeit Pd⁰ (335 eV) und PdO (338 eV) in der oberflächennahen Region vor. Das Vorliegen von Pd⁰ und PdO wurde auch bereits in vorherigen Arbeiten gefunden [100, 146].

4.2 Identifizierung von kohlenstoffhaltigen Oberflächenspezies

Die Diskussion des Reaktionsnetzwerks beschränkte sich bislang auf die Analyse von Gasphasen-Spezies. Sie soll nun um die Oberflächenspezies erweitert werden. Zu diesem Zweck wurde die *in situ* temperatur-programmierte Oxidation (TPO) eingesetzt. Dazu wurde der Katalysator zunächst für 6 h im Edukt-Strom unter Standardbedingungen aktiviert und für weitere 4 h unter drei verschiedenen Edukt-Strömen (Toluol/Essigsäure/O₂, Toluol/O₂, Essigsäure/O₂) bei drei Temperaturen (463, 483 und 503 K) behandelt. Nach der Abkühlung unter kontinuierlichem Ar-Fluss wurde die TPO in einem Strom aus 5 % O₂/Ar (40 ml min⁻¹) mit einer Temperatur-Rampe von 10 K min⁻¹ durchgeführt.

4.2.1 Bildung von Oberflächenspezies während der Acetoxylierung

Die TPO Profile des Katalysators nach der Acetoxylierung von Toluol, d.h. mit einem Feed-Strom aus Toluol, Essigsäure und Sauerstoff, bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abb. 4-4 gezeigt. Nach der Durchführung der Acetoxylierung bei 463 und 483 K haben die Profile eine ähnliche Form, d.h. die Natur der

entstandenen C-haltigen Spezies auf der Katalysatoroberfläche ist in diesem Temperaturbereich unabhängig von der Reaktionstemperatur. Diese Profile weisen einen breiten Peak bei 528 K und einen schmalen bei 613 K auf. Außerdem würde eine Entfaltung der Profile einen weiteren Peak im Bereich von 550-600 K hervorbringen. Die komplexen CO₂-Profile deuten auf verschiedene Kohlenstoff-Spezies auf der Oberfläche des Katalysators hin. Somit sind die Profile in Übereinstimmung mit der XPS Messung, die ebenfalls auf mindestens zwei C-haltige Spezies hindeutet (siehe Abb. 4-3). Der CO₂-Peak bei 528 K wird durch die Decarboxylierung von auf der Oberfläche gebundenen Acetat-Spezies verursacht. Dieses Ergebnis lässt sich durch einen Vergleich mit den Einzelversuchen von Toluol und Essigsäure ableiten, die in Kapitel 4.2.2 diskutiert werden. Die Bildung von Acetat auf der Oberfläche des Katalysators wurde auch durch IR Messungen nachgewiesen, die in Kapitel 4.2.3 diskutiert werden.

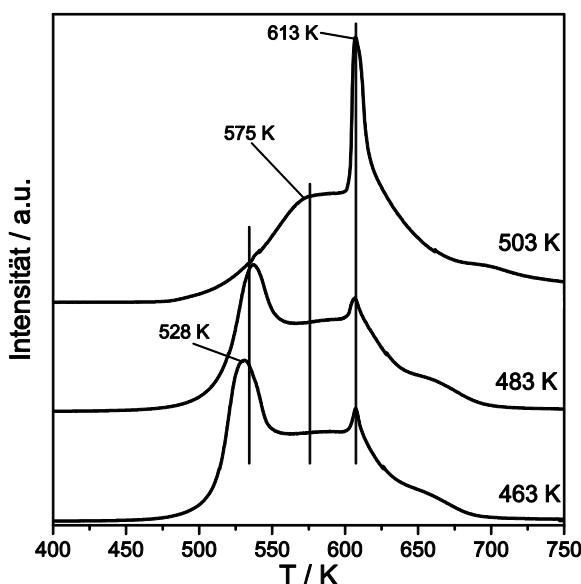


Abb. 4-4. TPO Profile des gebildeten CO₂ nach der Behandlung des Katalysators in Toluol/ Essigsäure/O₂ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (463, 483 und 503 K).

Diese Acetat-Spezies können neben dem IR-Spektrum auch durch den C1s Peak im XPS-Spektrum bei 289 eV nachgewiesen werden. In der Literatur wird die Bindungsenergie um 289 eV typischerweise dem C-Atom in Carboxylgruppen zugeordnet [156, 157]. Das Fehlen des ausgeprägten CO₂-Peaks im TPO-Profil des

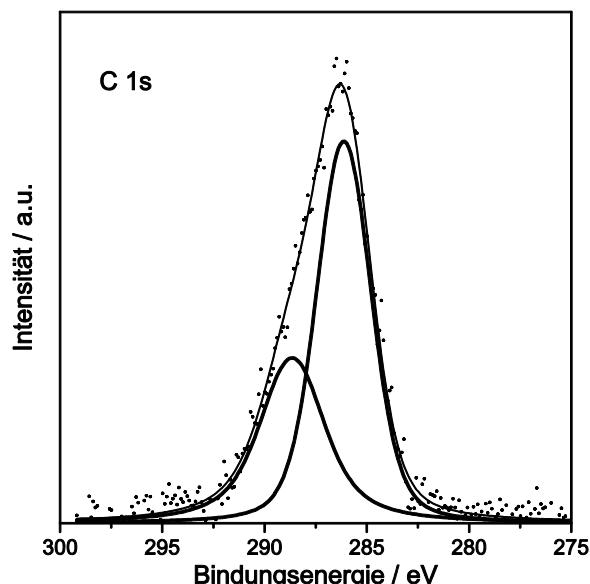


Abb. 4-3. XP Spektrum (C 1s) des Katalysators aufgenommen nach 25 h Acetoxylierung unter Standardbedingungen.

Katalysators nach der Acetoxylierung von Toluol bei 503 K ist durch die Freisetzung von CO₂ aus dem Oberflächen-Acetat bei der Reaktionstemperatur von 503 K zu erklären. Wie Abb. 4-4 zeigt, beginnt die Zersetzung bereits bei Temperaturen unter 500 K, da in diesem Temperaturbereich die Bildung von CO₂ während der TPO beginnt. Daher wird angenommen, dass adsorbierte Essigsäure bei der hohen Reaktionstemperatur zu CO₂ und CH_x-Spezies, die auf der Oberfläche des Katalysators verbleiben, zersetzt wird. Die gebildeten CH_x-Spezies werden während der TPO zu CO₂ oxidiert und sind für die Schulter in den TPO-Profilen bei 575 K verantwortlich. Die Bildung der CH_x-Spezies auf der Oberfläche des Katalysators lässt sich spektroskopisch durch den Peak im XP-Spektrum bei einer Bindungsenergie von 286 eV nachweisen (siehe Abb. 4-3). Da die Stabilität des aromatischen Rings höher ist als die Stabilität des Essigsäure-Moleküls wird der Peak in den TPO-Profilen bei 613 K der Total-Oxidation von adsorbiertem Toluol zugeordnet. Die nachfolgenden katalytischen Ergebnisse und TPO-Profile unterstützen diese These.

4.2.2 Bildung von Oberflächenspezies während der Oxidation von Toluol oder Essigsäure

Um die oben geführte Diskussion der TPO-Profile nach der Acetoxylierung von Toluol zu unterstreichen und um eine klare Zuordnung der Peaks in den TPO-Profilen zu ermöglichen, wurden Toluol/O₂ oder Essigsäure/O₂ in separaten Versuchen unter gleichen Reaktionsbedingungen dosiert und im Anschluss jeweils die TPO durchgeführt. Die CO₂-Profile der TPO nach der Oxidation von Toluol zeigt Abb. 4-5 a).

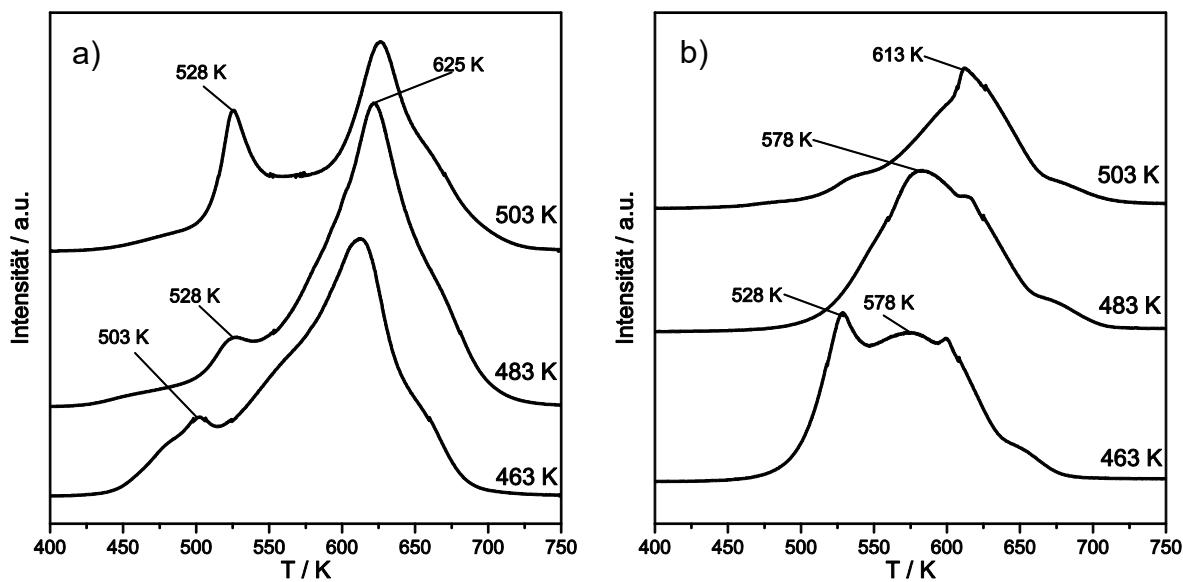


Abb. 4-5. TPO-Profil des gebildeten CO₂ nach der Behandlung des Katalysators in a) Toluol/O₂/Inert = 1/4/20 und b) Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/20 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (463, 483 und 503 K), W/F = 20 kg s mol⁻¹, p = 2 bar.

Es wurden drei Peaks bei 503, 528 und 625 K beobachtet. Der Peak bei 503 K trat nur auf, wenn die Toluol-Oxidation bei einer Reaktionstemperatur von 463 K durchgeführt wurde. Dieser Peak ist im Vergleich mit den CO₂-Profilen nach der Acetoxylierung von Toluol (Abb. 4-4) um 25 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Wie die nachfolgende Diskussion zeigt, kann er trotzdem der Decarboxylierung des Acetats zugeordnet, welches sich noch von der Aktivierungsphase von 6 h auf der Oberfläche des Katalysators befand. Die Verschiebung der Peak-Position zu niedrigeren Temperaturen lässt sich durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie wegen der geringen Oberflächenbedeckung durch Acetat erklären. Somit ist die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Acetat-Spezies herabgesetzt und diese können sich nicht mehr gegenseitig stabilisieren. Bei den höheren Reaktionstemperaturen von 483 und 503 K sind die aus der Aktivierungsphase verbliebenen Acetat-Spezies vollständig umgesetzt. Daher lassen sich die Maxima der CO₂-Bildung bei 528 K nur durch die Bildung einer Oberflächenspezies aus Toluol erklären. Es wird angenommen, dass sich eine Art adsorbierte Benzaldehyd-Spezies bildet. Die partielle Oxidation der CH₃-Gruppe des Toluols erfolgt dabei mittels Gittersauerstoff des Katalysators. Während der TPO wird die gebildete Aldehyd-Gruppe vollständig zu CO₂ oxidiert, wodurch der Peak im TPO-Profil entsteht. Die Intensität des Peaks steigt deutlich mit der Reaktionstemperatur.

Dieser Befund ist im Einklang mit den stationären katalytischen Tests, in denen ein Gemisch aus Toluol/O₂ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen dosiert wurde (Abb. 3-3 a). Dabei wurde eine signifikante Erhöhung der Bildung von Benzaldehyd und CO₂ mit steigender Reaktionstemperatur beobachtet. Der Sauerstoffentzug von aromatischen Komponenten wurde auch bereits in der Literatur diskutiert [158, 159]. Der breite Peak bei 625 K wird wiederum der Totaloxidation des adsorbierten aromatischen Rings zugeordnet.

Zur weiteren Untersuchung der Wechselwirkung von Toluol mit der Oberfläche des Katalysators wurden *in situ* IR-Spektren in synthetischer Luft sowie im He-Strom nach der Adsorption von Toluol aufgenommen. Sie sind in Abb. 4-6 aufgeführt.

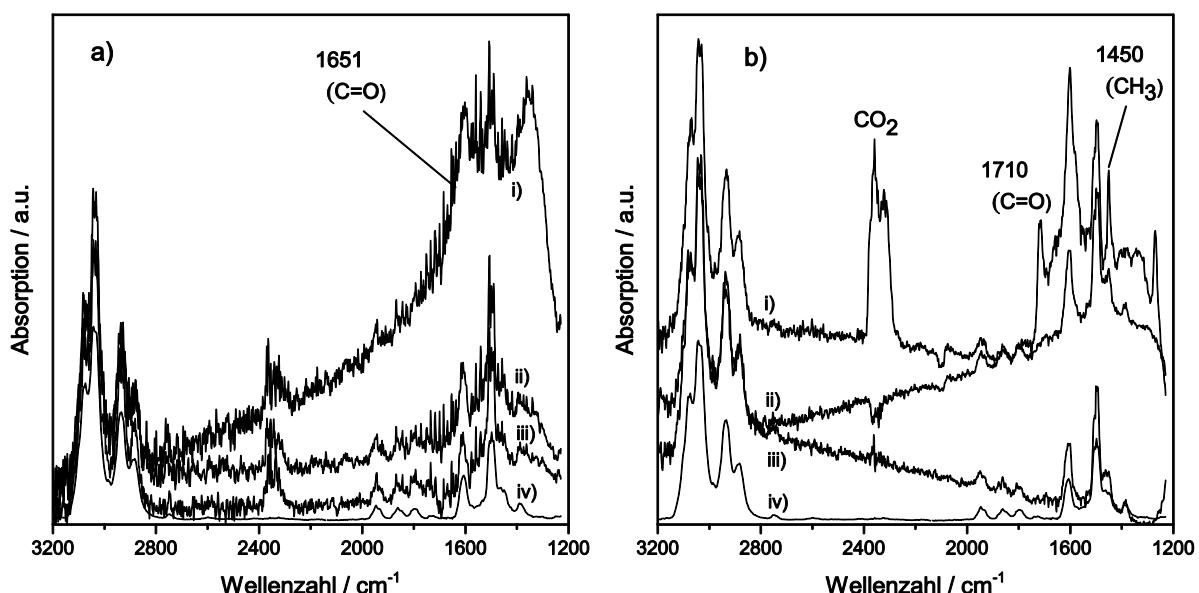


Abb. 4-6. *In situ* Absorptionsspektren von Toluol in a) He und b) Luft bei i) 523 K, ii) 473 K, iii) 423 K sowie iv) Toluol in Gasphase als Referenz.

Sämtliche IR-Messungen wiesen keine Bandenverschiebungen im Vergleich zur Messung in der Gasphase auf. Dieser Befund deutet auf eine Physisorption des Toluols auf der Katalysatoroberfläche hin; diese Wechselwirkung tritt am ehesten zwischen dem aromatischen Ring des Toluols und metallischem Pd auf und ist auch in der Literatur bekannt [147-149]. Das unter nicht-oxidativen Bedingungen (He-Strom) aufgenommene IR-Spektrum bei 523 K zeigte eine schmale Schulter bei 1651 cm⁻¹ (Abb. 4-6 a). Diese wird durch die Wechselwirkung der Methylgruppe des Toluols mit dem Gittersauerstoff des Katalysators verursacht. In Anwesenheit von O₂

in der Gasphase ist diese Schulter vollständig zu einem Peak entwickelt (Abb. 4-6 b). Außerdem konnten signifikante Mengen an CO₂ lediglich in Anwesenheit von O₂ bei einer Temperatur von 523 K beobachtet werden. Diese Ergebnisse stützen die aus Abb. 3-3 a) und Abb. 4-5 a) abgeleitete These, dass bei erhöhter Temperatur eine Wechselwirkung der Methylgruppe des Toluols mit dem Gittersauerstoff des Katalysators auftritt. Während der TPO wurde die Methylgruppe zu CO₂ oxidiert, wodurch der Peak im TPO-Profil bei 528 K verursacht wird.

Abb. 4-5 b) zeigt die CO₂-Profile, die bei der TPO des Katalysators nach der Behandlung mit Essigsäure/O₂ aufgenommen wurden. Die erhaltenen Profile hingen stark von der Reaktionstemperatur ab. Bei einer Reaktionstemperatur von 463 K traten alle drei Maxima bei 528, 578 und 613 K auf. Der Peak bei 528 K war nur bei der niedrigsten Reaktionstemperatur von 463 K zu beobachten. Er wird, wie oben bereits diskutiert, der Decarboxylierung der Essigsäure zugeordnet. Der Peak bei 578 K wurde wiederum durch die Totaloxidation der Methylgruppe verursacht während der Peak bei 613 K der Totaloxidation des Toluols zuzuschreiben ist. Die Toluol-Moleküle sind aufgrund der Aktivierungsphase noch auf der Oberfläche adsorbiert.

Aus den erhaltenen CO₂-Profilen lassen sich auch mechanistische Einblicke über die Zersetzung der Essigsäure ableiten. Der Peak bei 528 K, welcher der Decarboxylierung des adsorbierten Acetats zugeordnet wird, fehlt in Anwesenheit von Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 503 K (siehe Abb. 4-4). Im Unterschied dazu fehlt dieser Peak im TPO-Profil in Abwesenheit von Toluol bereits bei einer Reaktionstemperatur von 483 K. Somit wird die Zersetzung des Acetats durch die Abwesenheit von Toluol begünstigt. Daraus lässt sich der Hinweis ableiten, dass die Zersetzung über die Adsorptionszentren des Toluols (Pd⁰) erfolgt. Dieses Ergebnis wird durch DFT-Berechnungen aus der Literatur im Rahmen der Synthese von Vinylacetat bestätigt [85, 152]. Die Autoren haben in den zitierten Arbeiten den Mechanismus und energetische Aspekte der Acetat-Zersetzung auf einer Pd (111)-Oberfläche theoretisch untersucht. Sie zeigten, dass die Decarboxylierung über ein zweites Pd⁰-Zentrum erfolgt. Dabei adsorbiert Essigsäure senkrecht an Pd unter Bildung von Oberflächen-Acetat. Anschließend erfolgt die Drehung des Acetats parallel zur Oberfläche über ein zweites Pd-Zentrum und die unmittelbare Desorption

von CO_2 . Für diesen Schritt haben die Autoren eine energetische Barriere von 100 kJ mol^{-1} ermittelt. Auf der Oberfläche verbleibt eine CH_x -Spezies gebildet aus der Methylgruppe der Essigsäure.

In früheren Arbeiten [100] wurde eine optimale Regenerationstemperatur für den desaktivierten Katalysator von 573 K ermittelt. Nach der Regenerierung bei dieser Temperatur in Luft kann die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt werden. Aus Abb. 4-5 ist zu entnehmen, dass diese Temperatur für die Oxidation des aromatischen Rings nicht ausreicht. Somit kann die Blockierung der aktiven Zentren durch den aromatischen Ring als Grund für die Desaktivierung ausgeschlossen werden. Dem hingegen spiegelt die Temperatur von 573 K das Maximum der Oxidation der Methylgruppe der Essigsäure wieder. Daraus ist zu folgern, dass die aus der Methylgruppe gebildeten CH_x Fragmente für die Desaktivierung des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen der Acetoxylierung verantwortlich sind. Somit lassen sich die gewonnenen Erkenntnisse zur Kohlenstoffbildung mit vorhergehenden Arbeiten in Einklang bringen.

4.2.3 Charakterisierung von ausgewählten Proben mittels XPS und FTIR

Zur weiteren Überprüfung der erzielten Resultate durch ‚direkte‘ analytische Methoden wurden vier herausragende Proben ausgewählt und in der gleichen Weise wie vor den jeweiligen TPO Untersuchungen behandelt (insgesamt 10 h). Anschließend wurden sie durch XPS Messungen und IR-Spektroskopie charakterisiert, um Einblicke in die adsorbierten Spezies zu erhalten. Dazu wurden folgende vier Proben ausgewählt, die für 6 h im Feed aktiviert wurden und anschließend für weitere 4 h wie folgt behandelt wurden: (i) Essigsäure/ O_2 bei 443 K (ii) Essigsäure/ O_2 bei 503 K (iii) Toluol/Essigsäure/ O_2 bei 483 K (iv) Toluol/ O_2 bei 503 K. Die entsprechenden XP Spektren zeigen Abb. 4-7.

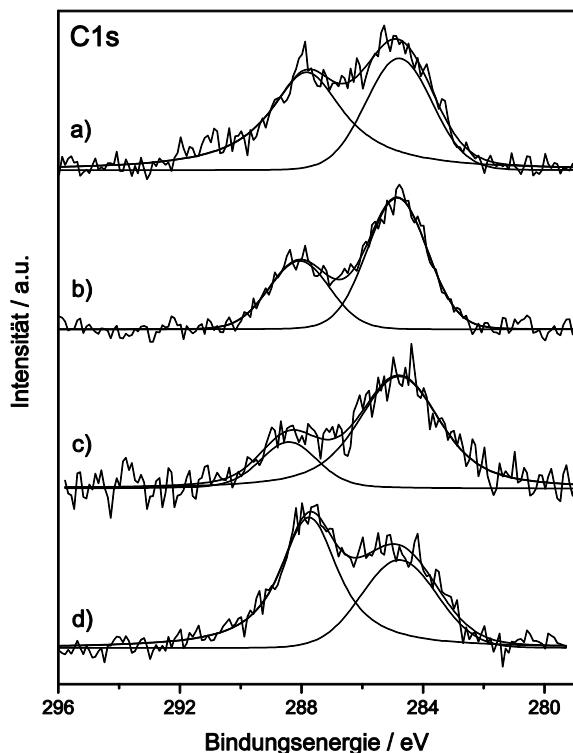


Abb. 4-7. C1s XP Spektren des vorbehandelten Pd-Sb/TiO₂ Katalysators unter Standardbedingungen für 6 h gefolgt von 4 h Behandlung unter a) Toluol/O₂/Inert = 1/4/20 bei 503 K b) Toluol/Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/3/17 bei 483 K c) Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/20 bei 503 K d) Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/20 bei 443 K.

Die erhaltenen Spektren wurden jeweils mit der Methode der Entfaltung bearbeitete, um die Menge der einzelnen Kohlenstoff-Spezies durch Integration der entfalteten Signale zu ermitteln. Unter der Annahme von zwei Oberflächenspezies konnte eine zufriedenstellende Anpassung erreicht werden. Dieses Vorgehen kann jedoch weitere Spezies nicht vollständig ausschließen.

Die XP Spektren aller vier Versuche zeigen, dass mindestens zwei kohlenstoffhaltige Spezies auf der Oberfläche des Katalysators vorliegen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem nach 25 h Reaktion aufgenommenen XP Spektrum überein (siehe Abb. 4-3). Ähnlich zu der vorangegangenen Zuordnung der Bindungsenergien zu den jeweiligen C-Spezies lassen sich die Maxima bei etwa 285 eV dem Kohlenstoffatom in CH_x und die Maxima bei einer Bindungsenergie von etwa 288 eV dem Kohlenstoffatom in COO zuordnen [149, 156, 157].

Allerdings weisen die Integrale und somit die Menge der unterschiedlichen Kohlenstoffarten deutliche Unterschiede auf. Daher wurden die Integrale für alle Spezies ausgewertet und sind übersichtlich in Abb. 4-8 dargestellt.

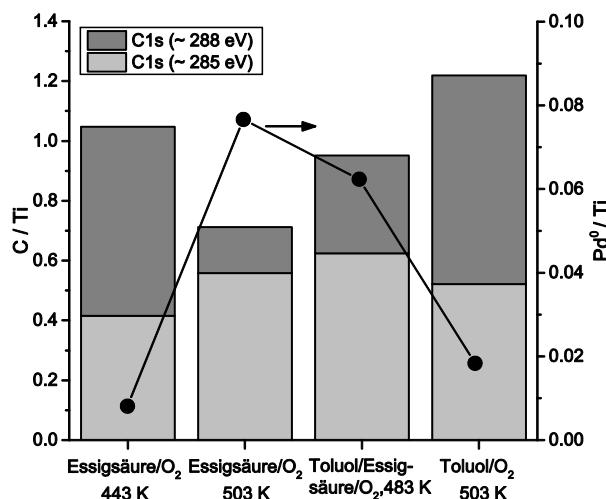


Abb. 4-8. Mengenanteil der C-Spezies bei einer Bindungsenergie von 285 eV (hellgrau) und 288 eV (dunkelgrau) sowie die Menge an metallischem Pd (●) jeweils bezogen auf die Menge an Ti.

Die Zersetzung der Essigsäure durch Decarboxylierung bei 503 K kann durch die XPS Messungen bestätigt werden, da der C-Anteil bei 288 eV (C in COO) bei 503 K stark abnimmt im Vergleich zu 443 K. Außerdem erhöht sich der Anteil an Pd⁰ auf der Oberfläche etwa um den Faktor 4. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Decarboxylierung durch Pd⁰-Zentren begünstigt wird. Die hohe Menge an Carboxyl-Kohlenstoff nach der Dosierung von Toluol/O₂ wird unten in Zusammenhang mit den IR-Spektren diskutiert.

Ex situ IR-Spektren wurden von den gleichen vier Proben aufgenommen wie die XPS Spektren. Das Ziel der Untersuchung war die Identifizierung von adsorbierten Oberflächenspezies durch eine ‚direkte‘ physikalische Methode. Dadurch sollen die bisher diskutierten Ergebnisse aus den stationären katalytischen Tests, den TPO und XPS Messungen unterstützt werden.

Das IR-Spektrum aufgenommen nach der Aktivierungsphase von 6 h im Toluol/Essigsäure/O₂ Feed und weiteren 4 h im Toluol/O₂ Feed bei 503 K ist in Abb. 4-9 a dargestellt. Das Spektrum unterscheidet sich deutlich von den Toluol-Spektren in Abb. 4-6. Dies ist damit zu erklären, dass vor der Aufnahme dieser Spektren

Toluol lediglich für 30 min dosiert wurde. Dagegen war die Probe für 10 h dem Feed ausgesetzt, wodurch intensivere Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen und dem Katalysator zu beobachten sind. Die breiten Banden um 1580 und 1400 cm^{-1} sind typisch für Benzoat-Spezies, die durch partielle Oxidation der Methylgruppe des Toluols zu beobachten sind [160]. Die entsprechende XPS Messung nach der Dosierung von Toluol/O₂ bei 503 K bestätigt dieses Ergebnis durch den hohen Anteil an Kohlenstoff bei 288 eV (siehe Abb. 4-7 und Abb. 4-8). Die Bildung von Benzoat-Spezies an verschiedenen heterogenen Katalysatoren ist bereits aus der Literatur bekannt [158, 161-163].

Die ex situ IR-Spektren des Pd-Sb/TiO₂ Katalysators nach der Behandlung unter verschiedenen essigsäurehaltigen Feeds zeigen die Abb. 4-9 b-d. Die Spektren weisen ähnliche Banden auf und sind hauptsächlich durch breite Banden bei 1585 und 1421/1387 cm^{-1} charakterisiert.

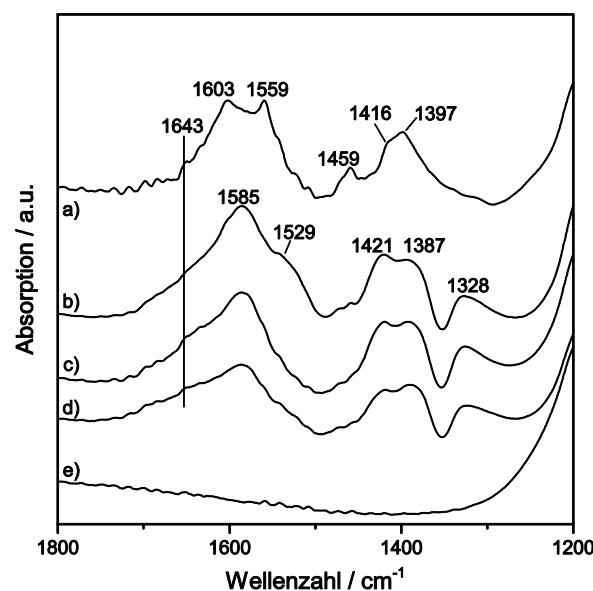


Abb. 4-9. Ex situ FTIR Spektren von Pd-Sb/TiO₂ nach 6 h Reaktion unter Standardbedingungen und nachfolgenden 4 h im Strom von a) Toluol/O₂/Inert = 1/4/20 bei 503 K b) Toluol/Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/3/17 bei 483 K c) Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/20 bei 503 K d) Essigsäure/O₂/Inert = 1/4/20 bei 443 K sowie e) un behandelte Probe als Referenz.

Auftretende Banden bei den genannten Wellenzahlen sind typisch für Acetat-Spezies [164-166]. Die erste Bande ist typisch für die asymmetrische Schwingung der Carboxylgruppe $\nu_{as}(COO)$. Die letztgenannten Banden werden durch die symmetrische Schwingung der Carboxylgruppe $\nu_s(COO)$ verursacht, während die

Deformationsschwingung der der Methylgruppe $\delta(CH_3)$ bei 1328 cm^{-1} zu beobachten ist. Die Aufspaltung der symmetrischen Schwingung $\nu_s(COO)$ in Maxima bei 1421 und 1387 cm^{-1} lässt sich durch die Adsorption von Essigsäure als Acetat auf verschiedenen Adsorptionszentren erklären.

Einen Hinweis auf die Konfiguration des adsorbierten Acetats auf der Oberfläche, d.h. ob Acetat zweizähnig oder einzähnig gebunden ist, lässt sich aus der Differenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen Schwingung der Carboxylgruppe ableiten ($\nu_{as} - \nu_s$). Entscheidungskriterium ist dabei der Wert des ionischen Acetat-Komplexes; Pei und Ponec [166] nennen einen Wert von 140 cm^{-1} , Rachmady und Vannice [165] sowie Brijaldo et al. [164] berichten über einen Wert von 160 cm^{-1} . Dabei liegt die Differenz zwischen den Carboxyl-Schwingungen für die zweizähnige Brückenkonfiguration im Bereich des ionischen Komplexes. Die in dieser Arbeit gemessenen Differenzen liegen bei 164 bzw. 142 cm^{-1} und damit im Bereich des ionischen Komplexes. Deshalb kann von einer zweizähnigen Konfiguration des adsorbierten Acetats ausgegangen werden.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Essigsäure zusätzlich einzähnig auf der Oberfläche adsorbiert. In diesem Fall müsste eine Carbonyl-Bande zu beobachten sein. Die IR-Spektren in Abb. 4-9 b-d weisen alle eine Schulter bei einer Wellenzahl von etwa 1643 cm^{-1} auf, die einer solchen Carbonyl-Bande zugeordnet werden können. Einzähnig gebundene Acetat-Spezies werden als Reaktionsintermediat angenommen, die mit aktiviertem Toluol das Zielprodukt Benzylacetat bilden. Ähnliches wird in der Literatur von Acetat-Spezies auf einer Pd(111)-Oberfläche im Hinblick auf die Acetoxylierung von Ethylen berichtet [84]. Die Autoren beschreiben einzähnig gebundene Acetat-Spezies als Schlüssel-Intermediat in der Bildung von Vinylacetat.

4.2.4 Analyse der integrierten TPO-Profile

Weitere Einblicke in die Art und Menge der Kohlenstoff-Spezies auf der Katalysator-Oberfläche nach der Behandlung des Katalysators mit den beschriebenen drei Feed-Strömen (Toluol/Essigsäure/ O_2 , Toluol/ O_2 , Essigsäure/ O_2) liefert eine Integration der TPO-Profile von CO_2/Ar und H_2O/Ar . Dazu werden die Integrale der jeweiligen Profile durch die Integrale der Profile von CO_2/Ar (0,264) und H_2O/Ar (0,171) nach der

Aktivierungsphase von 6 h dividiert. Dies ermöglicht einen klaren Vergleich zwischen den Einzeldosierungen von Toluol und Essigsäure mit den Reaktionsbedingungen der Acetoxylierung. Die auf diese Weise berechneten Werte sind in Tab. 4-1 aufgeführt.

Tab. 4-1. Integrierte Flächen der CO₂ und H₂O Profile aus den jeweiligen TPO Experimenten bezogen auf die Flächen nach der Aktivierungsphase von 6 h.

| T / K | Toluol/O ₂ | | Essigsäure/O ₂ | | Toluol/Essigsäure/O ₂ | |
|-------|-----------------------|------------------|---------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|
| | CO ₂ | H ₂ O | CO ₂ | H ₂ O | CO ₂ | H ₂ O |
| 463 | 2,06 | 0,79 | 0,93 | 0,74 | 1,26 | 0,80 |
| 483 | 2,12 | 0,72 | 0,78 | 0,60 | 1,23 | 0,81 |
| 503 | 1,63 | 0,58 | 0,60 | 0,46 | 1,60 | 1,23 |

* Die Integrale von CO₂ und H₂O wurden durch die entsprechenden Integrale nach der Aktivierungsphase von 6 h dividiert.

Die integrierten Flächen in den TPO-Profilen des Katalysators nach der Oxidation von Toluol bei den Reaktionstemperaturen von 463 und 483 K waren innerhalb eines experimentellen Fehlers gleich, während die entsprechende Fläche nach der Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 503 K stark abnahm. Dies zeigt eine Verringerung der Konzentration der Oberflächenspezies bei 503 K an, die vermutlich durch die Bildung von CO₂ und Benzaldehyd bei höherer Reaktionstemperatur verursacht wird. Dies lässt sich aus der Produkt-Selektivität der stationären katalytischen Experimente ableiten (Abb. 3-3a). Die Flächen aus den Experimenten mit Essigsäure/O₂ nahmen mit steigender Temperatur ab. Somit nimmt die Bildung von Oberflächenspezies mit der Temperatur ab, weil die Bildung von CO₂ bei erhöhter Temperatur gefördert wird. Die entsprechenden Flächen von H₂O gingen mit denen von CO₂ einher. Nach der Reaktion mit dem gesamten Feed der Acetoxylierung (Toluol/Essigsäure/O₂) nahm die Bildung von Oberflächenspezies im Vergleich zur Reaktion mit Toluol/O₂ stark ab (z.B. 1,23 und 2,12 bei 483 K). Dieses Ergebnis ist auf die Möglichkeit des Reaktionsweges der Acetoxylierung zurückzuführen, welcher in Abwesenheit von Essigsäure nicht möglich ist. Dadurch wird aktiviertes Toluol mit Oberflächen-Acetat gekoppelt und in Form von Benzylacetat von der Oberfläche des Katalysators entfernt.

Ein Ziel im Rahmen der Untersuchungen der Katalysator-Oberfläche ist die Identifizierung der kohlenstoffhaltigen Spezies, die sich unter den Reaktionsbedingungen der Acetoxylierung auf der Oberfläche bildet. Nach den bisherigen Erkenntnissen aus stationären katalytischen Tests und IR Messungen handelt es sich dabei um adsorbiertes Acetat, das nach erfolgter Aktivierung der Essigsäure entsteht. Dieses Ergebnis lässt sich leicht durch einen Vergleich der $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnisse überprüfen, die in Tab. 4-2 aufgeführt sind. Die Division der Integrale von CO_2 und H_2O gibt dabei ein modifiziertes C/H Verhältnis wieder.

Tab. 4-2. Berechnete C/H-Verhältnisse aus den TPO Experimenten nach der Dosierung von Toluol/ O_2 und Essigsäure/ O_2 im Vergleich mit theoretischen C/H-Verhältnissen.

| T / K | $(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O})_1$ | $(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O})_2$ | $(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O})_3$ |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Verhältnis aus | Verhältnis aus TPO | Verhältnis aus TPO |
| | TPO Toluol/ O_2 | Essigsäure/ O_2 | Toluol/Essigsäure/ O_2 |
| 463 | 2,61 | 1,26 | 1,58 |
| 483 | 2,94 | 1,30 | 1,52 |
| 503 | 2,81 | 1,30 | 1,30 |

* Verhältnisse wurden aus den in Tab. 4-1 aufgeführten Daten berechnet.

Die aus den experimentellen Daten berechneten Werte nach der Dosierung von Essigsäure/ O_2 und dem Reaktionsgemisch unter den Bedingungen der Acetoxylierung (Toluol/Essigsäure/ O_2) weisen ähnliche $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnisse auf. Dem hingegen sind die $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnisse nach der Dosierung von Toluol/ O_2 für alle Temperaturen wesentlich größer. Somit bestätigt die einfache Analyse der integrierten TPO-Profile die bisherige Erkenntnis, dass während der Acetoxylierung hauptsächlich Acetat und Zersetzungprodukte des Acetats wie CH_x Fragmente auf der Oberfläche vorliegen.

4.3 Adsorption von Toluol-Derivaten

Neben der Acetoxylierung von Toluol wurde in einer früheren Arbeit versucht, die Acetoxylierung mit Toluol-Derivaten durchzuführen [112]. Dabei kamen sowohl Zweisubstituenten mit positivem und negativem induktiven Effekt als auch

Substituenten mit positivem und negativem mesomeren Effekt zum Einsatz. Außerdem wurden die Reaktionsbedingungen über einen weiten Druck- und Temperaturbereich variiert. Interessanterweise konnte keine Bildung der entsprechenden Ester beobachtet werden. Um eine Erklärung für den experimentellen Befund zu bekommen, wurden DFT Berechnungen zur Adsorption von verschiedenen Toluol-Derivaten durchgeführt [112]. Demnach ist die Wechselwirkung der Toluol-Derivate mit der Pd(111) Oberfläche zu gering. Dem gegenüber stehen experimentelle Ergebnisse aus der Literatur, die die Adsorption von o-Xylol, Toluol und Benzol an einem Pd/Al₂O₃ Katalysator in einem vergleichbaren Temperaturbereich beschreiben [148]. Daher wurden eigene IR-Untersuchungen an dem verwendeten Pd-Sb/TiO₂ Katalysator durchgeführt. Diese sollen zusammen mit den erzielten kinetischen Ergebnissen einen Hinweis auf die mangelnde Reaktivität der Toluol-Derivate liefern. Insbesondere wurde in Kapitel 3.1.4 die Aktivierung des Toluols als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt, so dass die Stärke der Adsorption des aromatischen Toluols die Geschwindigkeit der Acetoxylierung maßgeblich beeinflusst.

Um die Wechselwirkung von p-Chlortoluol und p-Xylol mit der Oberfläche des Katalysators zu untersuchen, wurden IR-Spektren direkt nach dem Einspritzen in die IR-Zelle (siehe Abb. A 2) sowie nach 30 min Spülen mit He aufgenommen. Das Spülen hatte den Zweck, die überschüssigen Moleküle aus der Gasphase zu entfernen, so dass ausschließlich Spektren der auf der Oberfläche adsorbierten Spezies aufgenommen wurden. Diese sind in Abb. 4-10 dargestellt.

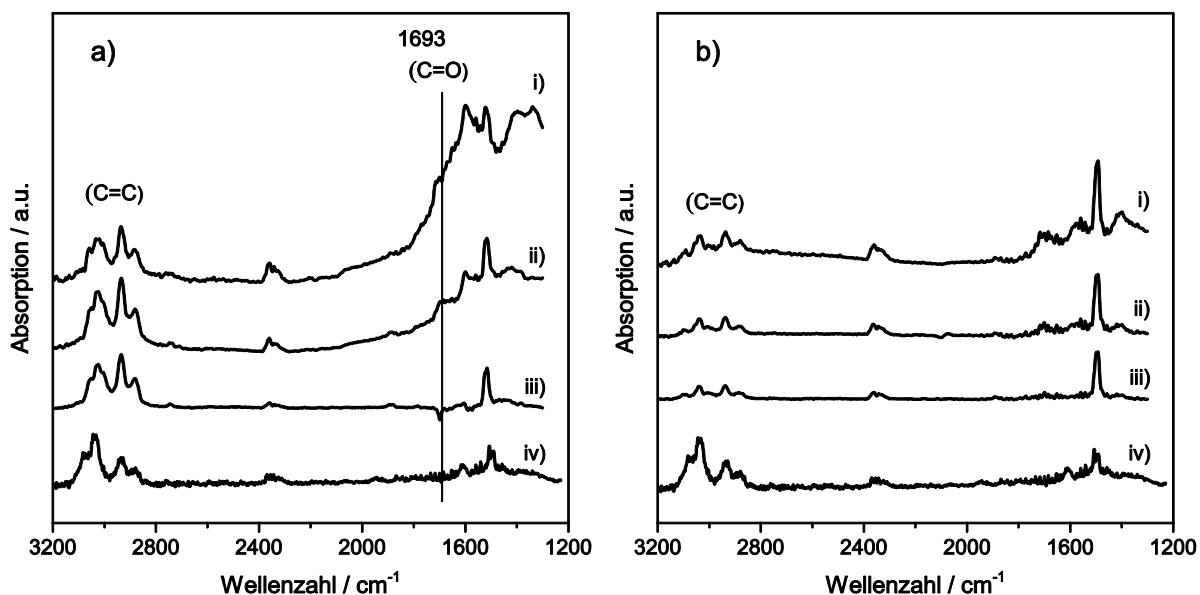


Abb. 4-10. In situ IR Spektren aufgenommen nach Adsorption und anschließendem Spülen für 30 min mit He von a) p-Xylol und b) p-Chlortoluol bei Temperaturen von 523 K (i), 473 K (ii) und 423 K (iii); als Referenz ist jeweils das entsprechende Spektrum nach der Adsorption von Toluol bei 473 K angegeben (iv).

Die Schwingungen des aromatischen Rings weisen bei p-Xylol und Toluol vergleichbare Intensitäten auf (Abb. 4-10 a). Dies deutet auf einen gleichen Bedeckungsgrad der Oberfläche hin. Im Unterschied zu Toluol ist die Wechselwirkung der Methylgruppe wesentlich ausgeprägter. Bereits bei einer Temperatur von 473 K ist eine starke Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem Gittersauerstoff des Katalysators zu beobachten, was durch die Carbonyl-Bande bei einer Wellenzahl von 1693 cm^{-1} deutlich wird. Im Fall von Toluol ist diese Bande erst bei einer Temperatur von 523 K zu beobachten (Abb. 4-6 a). Auf der Grundlage dieser Beobachtungen kann die mangelnde Reaktivität von p-Xylol im Vergleich zu Toluol durch die starke Wechselwirkung der Methylgruppen mit dem Gittersauerstoff des Katalysators erklärt werden. Dadurch sind die aktiven Zentren blockiert und der Katalyse-Zyklus kann nicht geschlossen werden. Diese Wechselwirkung ist während der Adsorption von Toluol weniger stark ausgeprägt, da nur eine Methylgruppe vorhanden ist.

Die Schwingungen des aromatischen Rings sind nach der Adsorption von p-Chlortoluol weniger stark ausgeprägt als nach der Adsorption von Toluol. Dies deutet auf eine geringere Bedeckung der Oberfläche mit p-Chlortoluol hin und somit auf eine geringere Adsorption. Daher ist die Wechselwirkung von p-Chlortoluol mit der

4 Eigenschaften der Katalysator-Oberfläche

Oberfläche des Katalysators wesentlich schwächer im Vergleich zu Toluol. Eine mögliche Erklärung ist die gegenseitige Abstoßung der Elektronenpaare des Chloratoms mit den Elektronenpaaren der Sauerstoffatome im Gitter. Somit kann die geringe Reaktivität von p-Chlortoluol durch die schwache Adsorption auf der Oberfläche im Vergleich zu Toluol erklärt werden.

Voraussetzung für die diskutierten Erklärungen ist gemäß dem bekannten Prinzip von Sabatier, dass die Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht durch ein thermodynamisches Gleichgewicht limitiert wird [167-170]. Das Zutreffen dieser Bedingung wurde bereits in Kapitel 3.4 nachgewiesen.

5 Reaktionsmechanismus

In diesem Abschnitt sollen die in Kapitel 3 diskutierten Erkenntnisse zur Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes und die detaillierten mechanistischen Untersuchungen mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Eigenschaften der Katalysator-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen (Kapitel 4) genutzt werden, um einen möglichen Reaktionsmechanismus der Acetoxylierung von Toluol an Pd-Sb/TiO₂ zu postulieren. Dieser wird im Folgenden erläutert.

5.1 Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol

Toluol adsorbiert zunächst an Pd⁰-Zentren durch die Wechselwirkung des π-Systems mit den d-Orbitalen des Pd. Die Adsorption von Aromaten an Pd über den aromatischen Ring ist auch in der Literatur bekannt [147-149, 171]. Die Aktivierung des Toluols erfolgt durch die H-Abspaltung über ein zweites Pd-Zentrum. Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend im Reaktionsmechanismus. Das auf diese Weise gebildete Benzyl-Kation ist durch Mesomerie über den Ring und die d-Orbitale des Pd stabilisiert und kann sowohl von Hydroxylgruppen als auch von Acetat angegriffen werden. Letzteres wird durch die Aktivierung der Essigsäure durch Abspaltung von H⁺ an PdO erhalten. Schließlich bildet sich aus dem Benzyl-Kation und dem Acetat das Zielprodukt Benzylacetat. Der katalytische Zyklus besteht darin, dass H₂O durch Gittersauerstoff gebildet wird, wodurch eine Reduktion des Pd erfolgt. Dieses wird im Anschluss reoxidiert. Offen bleibt, ob die Reoxidation direkt durch O₂ aus der Gasphase erfolgt oder ob die Reoxidation über den Promotor Sb verläuft. Die Bildung des Hauptnebenproduktes verläuft über die Zwischenstufe Benzylalkohol, welches selektiv zu Benzaldehyd oxidiert wird. Die Bildung von CO₂ verläuft hauptsächlich über die Zwischenstufe der adsorbierten Acetat-Spezies, die durch Decarboxylierung CO₂ und H₂O freisetzt, während CH_x Fragmente auf der Oberfläche verbleiben. Letztgenannte führen nach einer gewissen Reaktionszeit zur Desaktivierung des Katalysators. Dieser beschriebene Mechanismus dient in Kapitel 6 als Grundlage für die mikrokinetische Modellierung.

5.2 Mechanismus der Aktivierung des Katalysators

Wie in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben, benötigt der Katalysator (Pd-Sb/TiO₂) während des Einsatzes in der Acetoxylierung von Toluol eine Aktivierungszeit von etwa 6 h, um seine maximale Aktivität zu erreichen. Der exakte Grund für diese Notwendigkeit blieb bislang unklar. Daher wurde in dieser Arbeit der Mechanismus der Aktivierung näher untersucht.

Bekannt ist aus der Literatur, dass sich während dieser Phase Pd-Partikel aus der Übergangsphase Na₂PdCl₄ ausbilden [107, 108]. Die letztgenannte Phase bildet sich aus PdCl₂, das als Ausgangskomponente zur Einbringung des Pd in den Feststoff verwendet wird, sowie aus Na₂CO₃, das zur Einstellung des pH-Werts während der Präparation des Feststoffs dient. Das Auftreten von PdCl₂ und Na₂Cl₄ wurde bereits in früheren Arbeiten nachgewiesen [107, 108].

Um die neu hergestellten Proben auf die Aktivierung zu untersuchen, wurde der Katalysator für 15 h unter Standardbedingungen behandelt. Dabei wurde explizit auf die Bildung von kohlenstoffhaltigen Nebenprodukten geachtet, die in Form von Benzylchlorid nachgewiesen werden konnten (siehe Abb. 5-1).

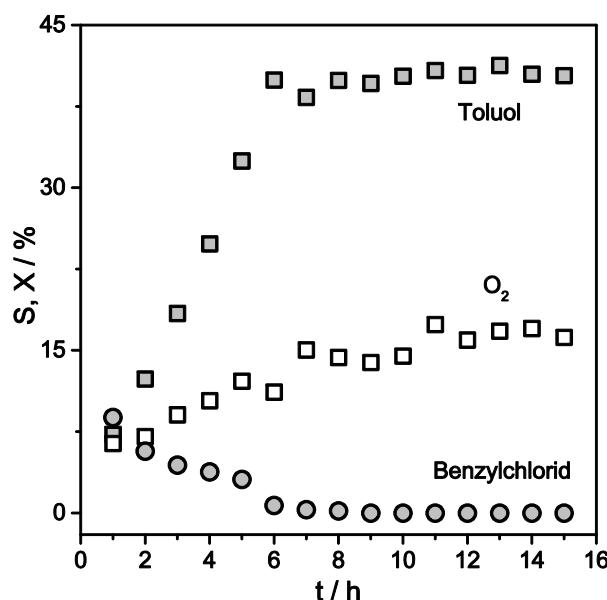


Abb. 5-1. Selektivität zu Benzylchlorid und Umsatz von Toluol und O₂ während der Aktivierungsphase unter Standardbedingungen.

Auffallend ist, dass die Bildung von Benzylchlorid am Ende der Aktivierungsphase ($t > 6$ h) mit dem Erreichen des stationären Toluol-Umsatzes eingestellt ist. Somit geben die stationären katalytischen Tests einen ersten Hinweis auf die Beteiligung von Benzylchlorid an der Aktivierung des Katalysators.

Um den Mechanismus der Aktivierung weiter zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit transiente Experimente am ESRF an der umgestalteten Beamline ID24 durchgeführt. Diese Umgestaltung eröffnet die Möglichkeit der Durchführung transienter Versuche in Zusammenhang mit analytischen *in situ* Techniken; dies sind an der Beamline ID24 neben XAS auch DRIFTS sowie MS zur Überwachung der Produktzusammensetzung. Diese umfangreichen Möglichkeiten wurden genutzt, um Einblicke in die Struktur des Katalysators unter dynamischen Reaktionsbedingungen zu erhalten. Diese Kombination wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit an einem Synchrotron angewendet. Ziel der Untersuchungen war die Überprüfung der aus den stationären katalytischen Experimenten gewonnenen Erkenntnisse zur Aktivierungsphase. Daher wurden frische Proben des Katalysators einer Temperatur-Rampe von 5 K min^{-1} unter einem verdünnten Toluol/O₂ Strom ausgesetzt und mittels MS und XAS analysiert. Die Ergebnisse zeigt Abb. 5-2.

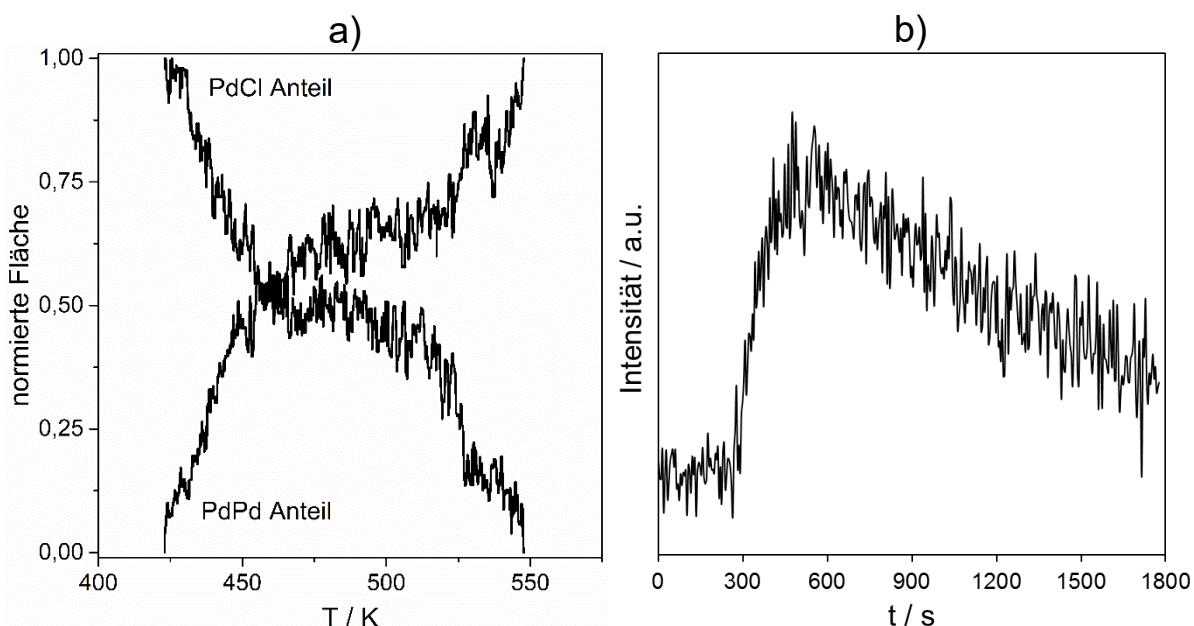


Abb. 5-2. a) Prozentuale Anteile an Pd-Cl und Pd-Pd ermittelt aus XAS Messungen während der Dosierung von Toluol/O₂/He über einen Sättiger und einer Temperatur-Rampe von 5 K min^{-1} und b) das zugehörige MS-Signal von Benzylchlorid.

Die Anteile an Pd-Pd und Pd-Cl weisen gegenläufige Tendenzen auf (Abb. 5-2 a). Während die normierten Flächen der Röntgenspektren von Pd-Cl abnehmen, steigen die normierten Flächen in entsprechender Weise. Die Spiegelung der Kurvenverläufe bei einer normierten Fläche von 0,5 zeigt die Erfüllung der Massenbilanz an und bestätigt die oben erwähnte direkte Umwandlung von Pd-Cl in Pd-Pd Bindungen. Somit findet während der Aktivierung des Katalysators eine Reduktion des Pd in Anwesenheit von O_2 in der Gasphase, d.h. unter oxidativen Bedingungen, statt.

Aus den Befunden lässt sich ableiten, dass eine Senke für die Chlor-Atome vorhanden sein muss. Bekannt sind aus der Literatur NaCl [100, 107, 110] und leichtflüchtiges SbCl_3 [110], die während der Kalzinierung gebildet werden. Eine weitere Senke unter Reaktionsbedingungen konnte in Form von Benzylchlorid in zwei voneinander unabhängigen Experimenten identifiziert werden (Abb. 5-1, Abb. 5-2 b).

Während der Dosierung von Essigsäure/O₂ konnte keine Umwandlung der Pd-Cl in Pd-Pd Bindungen beobachtet werden. Dies weist die Beteiligung von Toluol an der Aktivierung des Katalysators nach.

Mechanistisch lassen sich die Erkenntnisse in folgender Reaktionsgleichung zusammenfassen.



Abb. 5-3. Mechanistischer Hintergrund der Aktivierung von Pd-Sb/TiO₂.

Toluol reagiert mit Cl-Atomen aus dem Gitter zu Benzylchlorid. Im Anschluss werden die vom Toluol abgespalteten H-Atome durch O_2 in Form von H_2O von der Oberfläche des Katalysators entfernt.

5.3 Überlegungen zum Reaktordesign

Aus dem oben diskutierten Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol lassen sich Strategien für ein optimales Design eines technischen Reaktors ableiten. Da die Selektivität zu Benzylacetat das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen des Benzyl-Kations mit Oberflächen-Acetat und -Hydroxylgruppen abbildet, lässt sich die Selektivität durch eine Erhöhung der Acetat-Konzentration auf der Oberfläche

steigern. Somit ist ein hoher Essigsäure-Partialdruck zu wählen. Dieser wird an dem in dieser Arbeit üblicherweise verwendeten Verhältnis der Partialdrücke von Toluol und Essigsäure von 1/4 deutlich.

Die Selektivität zum Zielprodukt Benzylacetat nimmt bei einer Temperatur-Erhöhung von 483 zu 503 K nur geringfügig ab. Somit ist zur Steigerung der Ausbeute an Benzylacetat eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 503 K empfehlenswert. Daher sind sowohl der Partialdruck der Essigsäure als auch die Temperatur entscheidende Parameter zur Optimierung der Reaktionsführung der Acetoxylierung von Toluol.

Weiterhin muss die hohe Reaktionsenthalpie von -164 kJ mol^{-1} (siehe Kapitel 3.4) bei der Reaktorauswahl berücksichtigt werden, da die durch die Reaktion entstehende Wärme aus dem Apparat abgeführt werden muss. Somit kommen sowohl ein Rohrbündelreaktor als auch ein Riser-Reaktor (Wirbelschichtreaktor) in Frage. Beim Rohrbündelreaktor werden die einzelnen Rohre von einem Kühlmedium umströmt, um die Reaktionswärme aus den Rohren abzuführen. Dabei tritt bei stark exothermen Reaktionen, wie der Acetoxylierung, ein Hot-Spot auf. Durch die Temperaturdifferenz von Reaktoreingang und maximaler Temperatur am Hot-Spot nimmt die Selektivität ab, da durch die hohe Temperatur am Hot-Spot Nebenreaktionen begünstigt werden. Eine Verdünnung des Katalysators an dieser Stelle im Reaktor kann dabei das Ausmaß der Erniedrigung der Selektivität verringern. Ein Rohrbündelreaktor eignet sich aus wirtschaftlicher Sicht im Besonderen, wenn der Katalysator eine hohe Langzeit-Stabilität aufweist. Ansonsten müssen zwei Rohrbündelreaktoren in paralleler Fahrweise gebaut werden; während in dem einen Reaktor die Reaktion durchgeführt wird, findet in dem zweiten Apparat die Regeneration des Katalysators statt.

In ähnlicher Weise arbeitet ein Riser-Reaktor. Dieser besteht ebenfalls aus zwei Apparaten, die in diesem Fall direkt miteinander verbunden sind. Hierbei erfolgen Reaktion und Regeneration kontinuierlich in demselben Apparat. Die Katalysator-Pellets wandern hingegen vom Reaktor zum Regenerator und wieder zurück. Dabei erfolgt im Regenerator die Oxidation des während der Reaktion gebildeten Koks durch Luft.

6 Kinetische Modellierung

Auf der Grundlage des abgeleiteten Reaktionsmechanismus werden mikrokinetische Modelle für die Bildung der zwei bedeutendsten Produkte Benzylacetat und Benzaldehyd aufgestellt. Aus diesen Modellen wird mittels Vereinfachungen jeweils eine kinetische Gleichung abgeleitet, um die Reaktionsgeschwindigkeit mathematisch zu beschreiben. Im Anschluss daran wird die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit angewendet [172, 173]. Das Ziel soll hierbei sein, die bisher erzielten experimentellen Befunde, insbesondere die Erkenntnisse zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, durch eine weitere Methode zu überprüfen. Es muss an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass bei einer mikrokinetischen Modellierung unterschiedliche Mechanismen den gleichen mathematischen Ausdruck zur Beschreibung des Geschwindigkeitsansatzes liefern können.

6.1 Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd

Die Einzelschritte der Bildung von Benzylacetat sind in Tab. 6-1 aufgeführt. Zur Darstellung der Einzelschritte werden die aktiven Zentren Pd^0 als θ_1 und PdO als θ_2 definiert. In der weiteren Ableitung der kinetischen Gleichungen wird für alle Einzelschritte eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts angenommen, außer für die Aktivierung des Toluols (Schritt 2). Dieser Schritt wird als geschwindigkeitsbestimmend angenommen, wie im Verlaufe dieser Arbeit bereits auf der Basis der durchgeführten kinetischen Experimente diskutiert worden ist.

In der Bilanz der θ_1 -Zentren werden die Hydrid-Spezies ($H\theta_1$) und das Benzyl-Kation ($C_7H_7\theta_1$) vernachlässigt. Es wird angenommen, dass beide Oberflächenspezies schnell weiterreagieren. Daraus ergibt sich folgende Bilanz:

$$\theta_1 = 1 - C_7H_8\theta_1 - O_2\theta_1 - C_9H_{10}O_2\theta_1 \quad (Gl. 6-1)$$

Die Bilanz der θ_2 -Zentren ist für die Ableitung des Geschwindigkeitsansatzes unerheblich, da sie nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind.

Tab. 6-1. Mikrokinetische Modellierung der Benzylacetat-Synthese.

| Modell* | Bezeichnung |
|---|-----------------------------|
| $Toluol + \theta_1 \rightleftharpoons C_7H_8\theta_1$ | Adsorption von Toluol |
| $C_7H_8\theta_1 + \theta_1 \rightleftharpoons C_7H_7\theta_1 + H\theta_1$ | Aktivierung von Toluol |
| $Essigsäure + \theta_2 \rightleftharpoons C_2H_4O_2\theta_2$ | Adsorption von Essigsäure |
| $C_2H_4O_2\theta_2 + \theta_2 \rightleftharpoons C_2H_3O_2\theta_2 + H\theta_2$ | Aktivierung von Essigsäure |
| $O_2 + \theta_1 \rightleftharpoons O_2\theta_1$ | Adsorption von O_2 |
| $O_2\theta_1 + \theta_1 \rightleftharpoons 2\theta_2$ | Oxidation von Pd |
| $C_7H_7\theta_1 + C_2H_3O_2\theta_2 \rightleftharpoons C_9H_{10}O_2\theta_1 + \theta_2$ | Kopplungsreaktion |
| $H\theta_1 + H\theta_2 \rightleftharpoons H_2\theta_2 + \theta_1$ | Bildung von H_2O |
| $C_9H_{10}O_2\theta_1 \rightleftharpoons Benzylacetat + \theta_1$ | Desorption von Benzylacetat |
| $H_2\theta_2 \rightleftharpoons H_2O + \theta_1$ | Desorption von H_2O |

* mit $\theta_1 \stackrel{\text{def}}{=} Pd^0, \theta_2 \stackrel{\text{def}}{=} PdO$

Nach dem Zusammenführen der kinetischen Konstanten zu den Konstanten K_1, K_2, K_3 und K_G ergibt sich folgender kinetischer Ansatz für die Synthese von Benzylacetat:

$$r_{BenzAc} = \frac{k K_1 p_{Tol} - \frac{p_{BenzAc} p_{H_2O}}{K_G p_{AcOH} \sqrt{p_{O_2}}}}{(1 + K_1 p_{Tol} + K_2 p_{O_2} + K_3 p_{BenzAc})^2} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Dieser Ansatz kann weiter vereinfacht werden, da die Gleichgewichtskonstante einen großen Wert annimmt und die Rückreaktion vernachlässigt werden kann. Dies wurde durch die thermodynamischen Betrachtungen in 3.4 gezeigt. Dann ergibt sich

$$r_{BenzAc} = \frac{k_{BenzAc} K_1 p_{Tol}}{(1 + K_1 p_{Tol} + K_2 p_{O_2} + K_3 p_{BenzAc})^2} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

Die kinetische Gleichung für die Benzaldehyd-Bildung kann in entsprechender Weise aus dem Modell in Tab. 6-1 abgeleitet werden und besitzt wegen des gemeinsamen geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes eine ähnliche mathematische Form.

$$r_{BenzAld} = \frac{k_{BenzAld} K_1 p_{Tol}}{(1 + K_1 p_{Tol} + K_2 p_{O_2} + K_3 p_{BenzAld})^2} \quad (\text{Gl. 6-4})$$

Die Validität der beiden Gleichungen soll im Folgenden experimentell überprüft werden. Dies ist durch eine Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Toluol-Partialdrucks möglich. Die charakteristischen Verläufe lassen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu, wie zuerst von Yang und Hougen gezeigt wurde [173]. Zur Beschreibung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten kann der Partialdruck der Produkte Benzylacetat und Benzaldehyd in der jeweiligen Gleichung vernachlässigt werden und es folgt für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd

$$r_{0,BenzAc} = \frac{k_{BenzAc} K_1 p_{Tol}}{(1 + K_1 p_{Tol} + K_2 p_{O_2})^2} \quad (\text{Gl. 6-5})$$

$$r_{0,BenzAld} = \frac{k_{BenzAld} K_1 p_{Tol}}{(1 + K_1 p_{Tol} + K_2 p_{O_2})^2} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

Zur experimentellen Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wurde die Ausbeute von Benzylacetat und Benzaldehyd bei unterschiedlichen Verweilzeiten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-1 dargestellt.

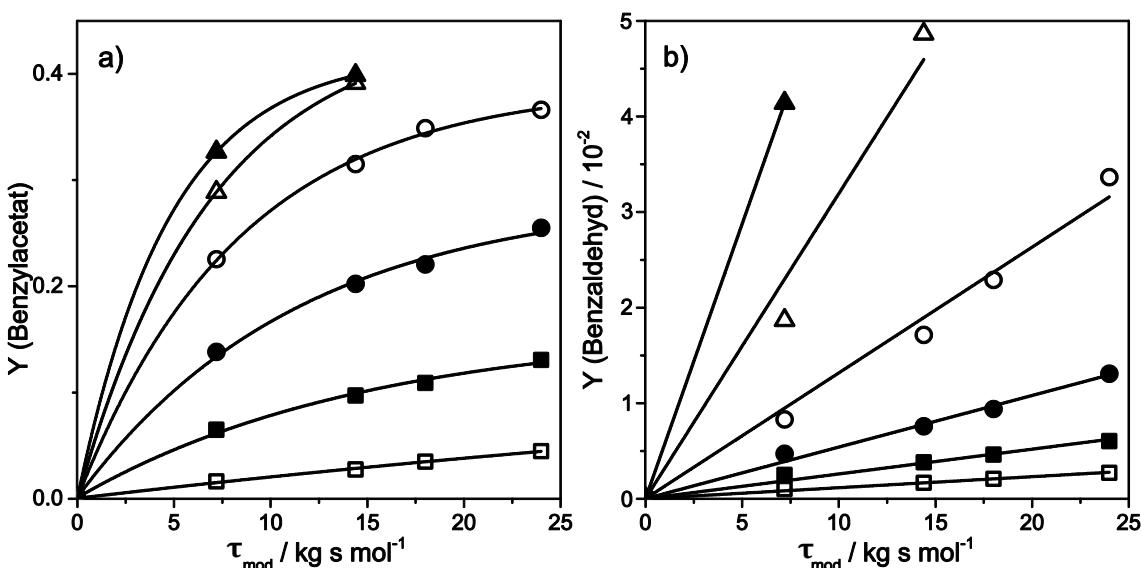


Abb. 6-1. Ausbeute von a) Benzylacetat und b) Benzaldehyd als Funktion der Verweilzeit bei Toluol-Partialdrücken von 0,01 bar (\blacktriangle), 0,02 bar (\triangle), 0,04 bar (\circ), 0,08 bar (\bullet), 0,16 bar (\blacksquare) und 0,32 bar (\square); $p(\text{Essigsäure}) = 0,32 \text{ bar}$, $p(O_2) = 0,24 \text{ bar}$; der zweite Datenpunkt in b) bei einem Partialdruck von 0,01 bar (\blacktriangle) ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie erwartet nimmt die Ausbeute in allen Fällen mit steigender Verweilzeit zu. Wegen des sehr hohen Umsatzes (> 60 %) bei den niedrigen Toluol-Partialdrücken von 0,01 und 0,02 bar wurden hier nur zwei Datenpunkte berücksichtigt, die jeweils einen Umsatz kleiner als 60 % aufwiesen.

Aus dieser Auftragung lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Verweilzeit aus der Ableitung an diesem Punkt ermitteln. Für den Fall der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit muss folglich die Ableitung im Punkt $\tau_{\text{mod}} = 0$ bestimmt werden. Dazu wurden die Datenpunkte für jeden Partialdruck von Toluol an eine Exponentialfunktion angepasst (für die Ausbeute von Benzylacetat). Diese Funktion lässt sich einfach ableiten und liefert die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Im Fall von Benzaldehyd wurden die Daten wegen der geringen Ausbeute an eine lineare Funktion angepasst. Die auf diese Weise ermittelten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und die Anpassung an das mathematische Modell (Gl. 6-5 und Gl. 6-6) zeigt Abb. 6-2.

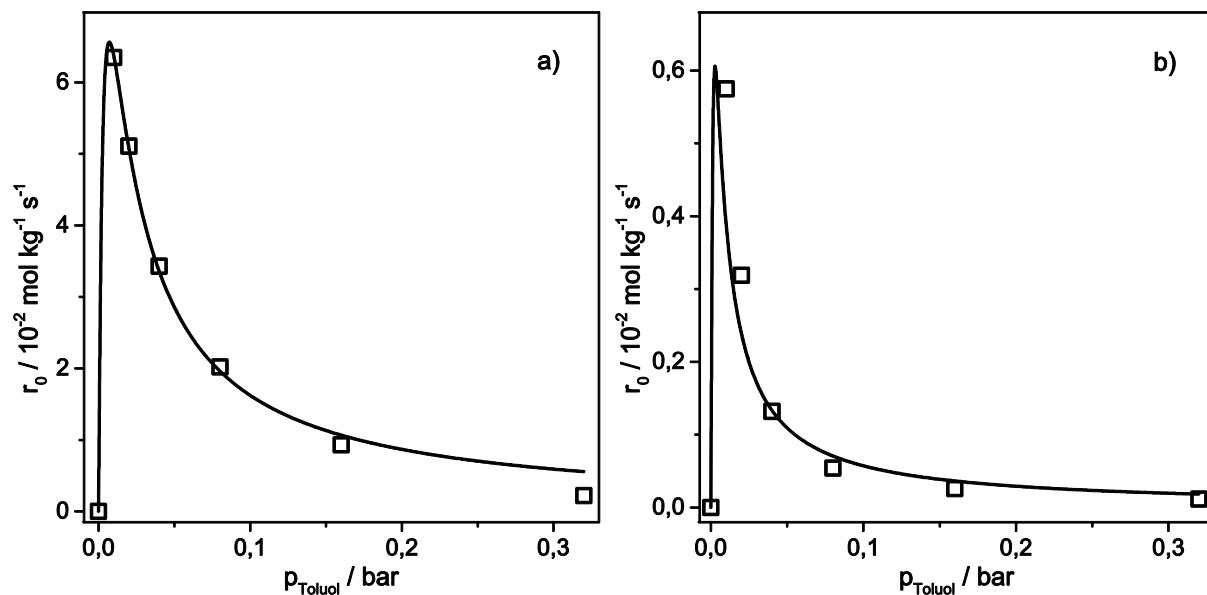


Abb. 6-2. Messdaten und Modell der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Toluol-Partialdrucks für die Bildung von a) Benzylacetat und b) Benzaldehyd.

Die Modelle können die experimentellen Daten gut mathematisch abbilden. Dabei ist insbesondere die Potenz von zwei im Nenner, die die Beteiligung von zwei aktiven Zentren am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wiedergibt, von Bedeutung. Denn dadurch wird die Abnahme der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit steigendem

Partialdruck erklärt. Wäre nur ein Zentrum am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt, würde die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit monoton mit dem Toluol-Partialdruck steigen. Für die Aktivierung des Toluols sind hingegen zwei Zentren nötig, wie Tab. 6-1 zu entnehmen ist. Ein hoher Partialdruck von Toluol führt zur Blockierung der Oberfläche, so dass kein freies Zentrum mehr für die Aktivierung vorhanden ist. Die zugehörigen Parameter, die durch die Anpassung ermittelt wurden, sind in Tab. 6-2 aufgeführt.

Tab. 6-2. Kinetische Parameter der Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd.

| | Benzylacetat | Benzaldehyd |
|--|--------------|-------------|
| $k / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ | 0,28 | 0,026 |
| K_1 / bar^{-1} | 149 | 432 |
| K_2 / bar^{-1} | 0,23 | 0,24 |

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{BenzAc}} / k_{\text{BenzAld}}$ von etwa 10,8 bildet gut das Verhältnis der Selektivitäten ab, wie es für Parallelreaktionen üblich ist. Die Gleichgewichtskonstante K_1 nimmt in beiden Fällen hohe Werte an. Die Erklärung lässt sich aus der physikalischen Bedeutung des Parameters ableiten. Dieser entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Toluol-Adsorption (Tab. 6-1, Schritt 1). Dementsprechend liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite des adsorbierten Toluols; somit adsorbiert Toluol gut auf der Oberfläche des Katalysators. Dies konnte experimentell in den in situ IR-Messungen bestätigt werden, da Toluol nach 30 min spülen mit He immer noch nachgewiesen werden konnte (Abb. 4-6).

Die verschiedenen Werte für die Adsorptionskonstante lassen sich durch den zusätzlichen Reaktionsweg zur Bildung von Benzaldehyd-Spezies auf der Oberfläche erklären (siehe Abb. 3-13). Die signifikant verschiedenen Werte der Adsorptionskonstanten geben einen Hinweis darauf, dass dieser Reaktionspfad über ein anderes aktives Zentrum verläuft. Somit wird Benzaldehyd sowohl über Benzylalkohol als Intermediat gebildet als auch durch Oxidation von Toluol durch Gittersauerstoff.

6.2 SSITKA

Das SSITKA Experiment (siehe Kapitel 3.3.2) wurde kinetisch ausgewertet, um Informationen über die Anzahl der Oberflächen-Intermediate sowie deren Verweilzeiten (Oberflächenlebenszeit) zu bekommen. Außerdem kann anhand der Diskriminierung zweier Modelle die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Sauerstoff-Spezies ermittelt werden.

Zu diesem Zweck wurden zunächst die Parameter Bodensteinzahl (Bo) und hydrodynamische Verweilzeit (τ) der Flussterme aus (Gl. 2-16) anhand des Konzentrationssprungs von He bestimmt. Es wurde Bo von 8,9 und τ von 11,8 s ermittelt. Der niedrige Wert der Bodensteinzahl ist auf das Totvolumen vor dem Festbett zurückzuführen. Daher wurden die ersten 21 s nach dem Umschalten des Ventils nicht berücksichtigt und von den Daten abgeschnitten; dieses Vorgehen führt folgerichtig zu einer Erniedrigung der Bodensteinzahl. Um zu überprüfen, ob dieses Vorgehen einen Einfluss auf die kinetischen Parameter hat, wurde die Bodensteinzahl unter Berücksichtigung des Totvolumens ebenfalls anhand des Sprungs der He Konzentration ermittelt. Die Prozedur ist aus bekannten Lehrbüchern der Reaktionstechnik zu entnehmen [53, 127, 172]. Die auf diese Weise erhaltene Bodensteinzahl wies einen Wert von 104 auf (siehe Abb. 2-6). Da bei einer Bodensteinzahl größer 80 ideales Strömungsverhalten angenommen werden kann [53], hat die angewendete Prozedur keinen Einfluss auf die kinetischen Parameter.

Neben den beiden Parametern Bo und τ wurde auch die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption von $^{18}\text{O}_2$ (k_{ads}) vor der Anpassung manuell bestimmt. Dazu wurde der Parameter k_{ads} so lange variiert, bis der experimentell ermittelte O_2 -Umsatz von 14,1 % am Reaktorausgang in der Simulation erreicht wurde. Der Umsatz der kohlenstoffhaltigen Komponenten betrug für Toluol 40,8 % und für Essigsäure 16,8 %. Demnach ist eine vereinfachte kinetische Analyse des SSITKA Experiments, wie sie für differentielle Reaktoren gültig ist, nicht zulässig [13, 14]. Aus diesem Grund wurde ein integrales Reaktormodell verwendet, welches eine vertrauenswürdige kinetische Analyse unter diesen hohen Umsätzen ermöglicht.

Zunächst wurde eine Anpassung der einzelnen isotopenmarkierten Produkte (CO_2 , H_2O , Essigsäure) mit verschiedenen Modellen vorgenommen, um die Anzahl an

Oberflächen-Intermediaten zu ermitteln, die zu dem jeweiligen Produkt führen. Dazu wurde zunächst ein Oberflächen-Intermediat (ein Pool) angenommen und versucht, die experimentellen Daten wiederzugeben. War dieser Versuch nicht zufriedenstellend, wurde die Komplexität des Modells erhöht. Dazu wurde ein Pool oder mehrere konsekutiv oder parallel zum ersten Pool hinzugefügt, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gegeben war. Die Pools bilden dabei unterschiedliche Oberflächen-Intermediate ab, die zu den jeweiligen Gasphasen-Reaktionsprodukten führen. Auf diesem Wege wurde für die Bildung von C^{18}O_2 eine gute Übereinstimmung unter Annahme von zwei Pools in Serie erreicht. Ein Modell mit zwei parallelen Pools sowie einem weiteren Pool konsekutiv zu den vorherigen geschaltet konnten die Bildung von $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und H_2^{18}O hinreichend gut beschreiben. Einen weiteren Hinweis auf die Beteiligung von Pools in konsekutiver Anordnung gibt die Ableitung der transiентen Antworten an der Stelle $t = 0$. Für zwei Pools in konsekutiver Anordnung ist die Ableitung Null. Im Gegensatz dazu ist bei der Beteiligung eines Pools die Ableitung an der Stelle $t = 0$ größer als Null. Diese einfache Analyse bestätigt die oben diskutierten Ergebnisse aus der numerischen Anpassung an die experimentellen Daten.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden zwei Modelle entwickelt (siehe Abb. 6-3), um die Bildung der mit ^{18}O markierten Produkte durch die zugehörigen Intermediate auf der Katalysatoroberfläche zu erklären; dabei basiert ein Modell auf der Annahme von zwei Sauerstoff-Spezies auf der Katalysatoroberfläche (siehe Abb. 6-3 a) und das zweite Modell geht von einer Sauerstoff-Spezies aus (siehe Abb. 6-3 b). Nachfolgend werden die beiden Modelle kurz beschrieben.

Der in den Experimenten eingesetzte markierte Sauerstoff ($^{18}\text{O}_2$) stellt den Ausgangspunkt dar, weil in den theoretischen Grundlagen dieser Betrachtungen nur isotop-markierte Spezies berücksichtigt werden können [14]. Nach dem Umschalten auf den markierten Feed adsorbiert $^{18}\text{O}_2$ irreversibel auf der Oberfläche, wie in Zusammenhang mit Abb. 3-10 bereits nachgewiesen werden konnte. Zunächst wird eine nicht selektive atomare Sauerstoff-Spezies ($^{18}\text{O}_{(s)}$) gebildet, die in der Folge in das Gitter eingebaut wird ($[^{18}\text{O}]$). CO_2 und H_2O werden aus der nicht selektiven Spezies als Folge der Zersetzung von Essigsäure gebildet. Weiterhin wird H_2O auch als Nebenprodukt der Benzylacetat-Synthese mit Sauerstoff aus dem Gitter gebildet.

Für die markierte Essigsäure wird ein reversibler Schritt angenommen (k_{11}), da Essigsäure als Edukt stark mit dem Katalysator wechselwirkt und somit die Readsorption eine begründete Annahme ist. Die experimentellen Daten sowie die numerische Anpassung des Modells sind in den Abb. 6-4 dargestellt.

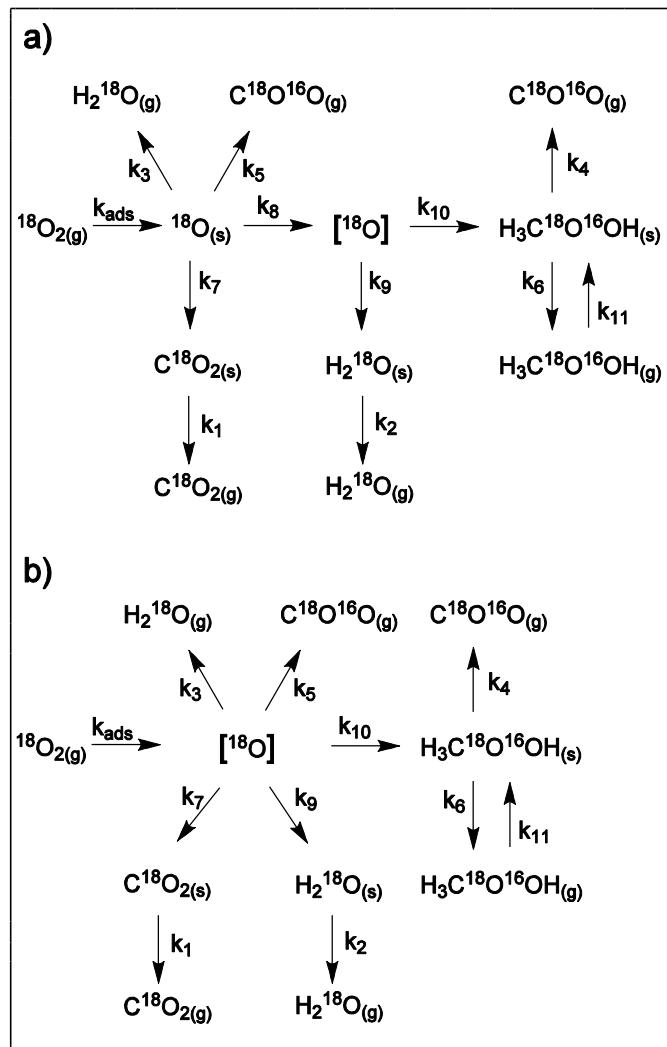


Abb. 6-3. Modelle der einzelnen Reaktionsschritte markierter Intermediate, die zu den jeweiligen Produkten führen unter Annahme von a) zwei Sauerstoff-Spezies und b) einer Sauerstoff-Spezies.

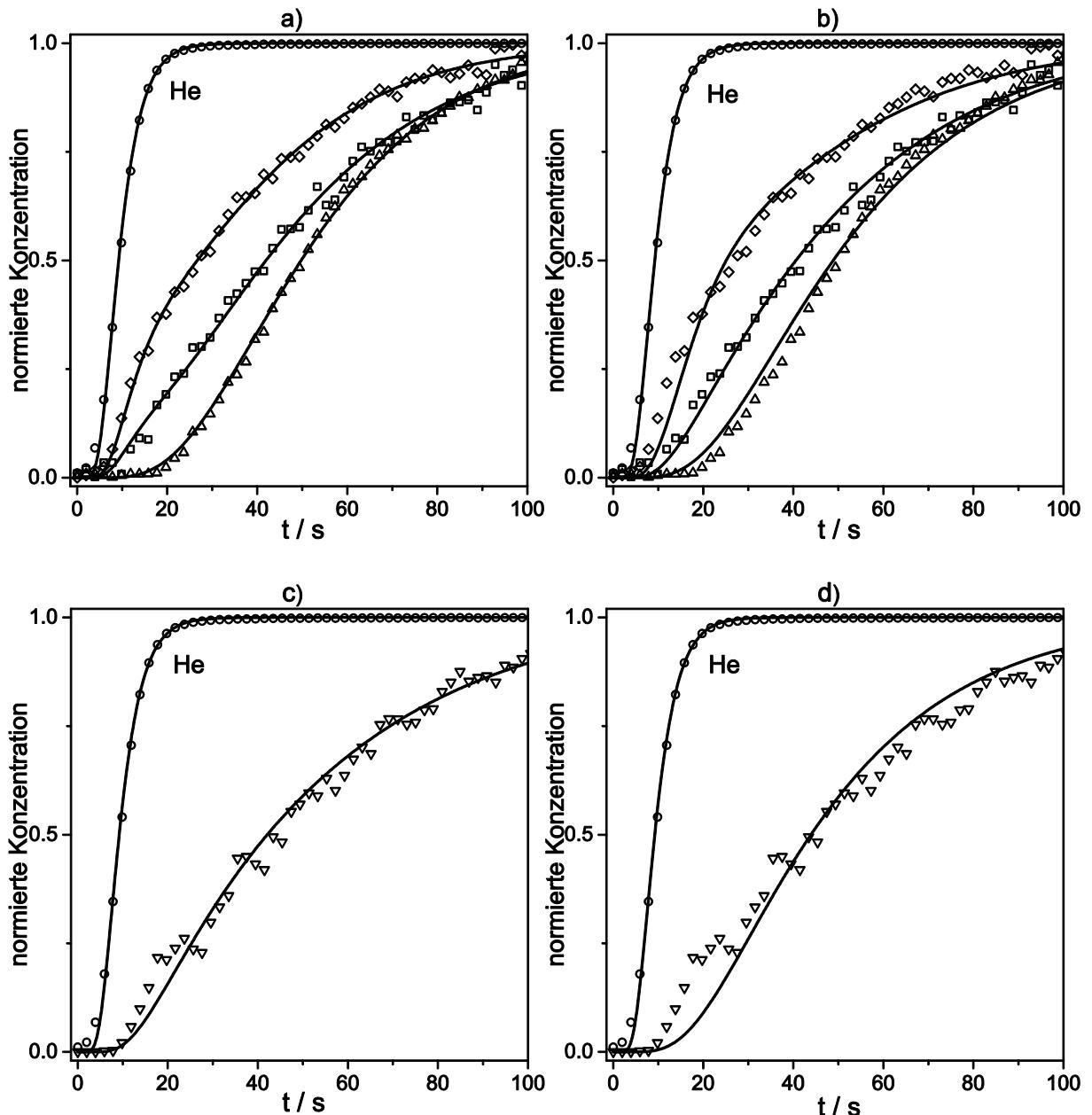


Abb. 6-4. Normierte Konzentration der transienten Antworten aus dem SSITKA Experiment; experimentelle Daten von He (\circ), $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (\diamond), C^{18}O_2 (\triangledown), H_2^{18}O (\square) und $\text{CH}_3\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}$ (\triangle) sowie die zugehörigen Modellierungen basierend auf zwei Sauerstoff-Spezies (a,c) und einer Sauerstoff-Spezies (b,d).

Das Modell basierend auf zwei Sauerstoff-Spezies (Abb. 6-4 a,c) kann die experimentellen Daten gut beschreiben. Dabei ist die Beschreibung durch das genannte Modell signifikant besser als durch das zweite Modell (Abb. 6-4 b,d), das auf einer auftretenden Sauerstoff-Spezies basiert. Dies wurde durch einen statistischen F-Test nachgewiesen, wie er z.B. in [174] angewendet wurde. Damit konnte auf dem 95 %-Level gezeigt werden, dass das Modell basierend auf zwei

Sauerstoff-Spezies die experimentellen Daten signifikant besser beschreibt als das Modell basierend auf einer Sauerstoff-Spezies. Somit kann davon ausgegangen werden, dass an der Bildung der Haupt- und Nebenprodukte während der Acetoxylierung von Toluol zwei Sauerstoff-Spezies beteiligt sind; eine unselektive Sauerstoff-Spezies, die an der Zersetzung von Essigsäure beteiligt ist sowie eine selektive Sauerstoff-Spezies (Gitter-Sauerstoff), die für den Sauerstoff-Austausch im Essigsäure-Molekül und die Bildung von H_2O als Nebenprodukt der Synthese von Benzylacetat verantwortlich ist (Abb. 6-3 a). Die ermittelten Parameter zu Modell a) sind in Tab. 6-3 aufgeführt.

Tab. 6-3. Kinetische Parameter von Modell a) ermittelt durch numerische Optimierung.

| Geschwindigkeitskonstanten in s^{-1} | | | |
|--|--------|----------|--------|
| k_1 | 0,0232 | k_7 | 0,4 |
| k_2 | 0,0351 | k_8 | 0,512 |
| k_3 | 0,0176 | k_9 | 0,0129 |
| k_4 | 0,0657 | k_{10} | 0,0578 |
| k_5 | 0,336 | k_{11} | 0,167 |
| k_6 | 0,0028 | | |

Drei herausragende Punkte, die sich aus der Analyse der Geschwindigkeitskonstanten ergeben, sollen im Folgenden diskutiert werden. Die hohe Geschwindigkeitskonstante für den Einbau der atomaren Sauerstoff-Spezies in das Gitter (k_8) ist der wichtigste Aspekt, der Tab. 6-3 zu entnehmen ist. Dieser Befund erklärt die hohe Selektivität zum Zielprodukt Benzylacetat im SSITKA Experiment (89.8 %), da die Umwandlung von der nicht selektiven Sauerstoff-Spezies in die selektive sehr schnell erfolgt und somit die Verweilzeit der nicht selektiven Spezies auf der Oberfläche gering ist.

Außerdem lohnt sich ein Blick auf die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten, die in der Bildung von CO_2 involviert sind (k_1, k_4, k_5, k_7). Die Bildung von $C^{18}O_2$ und $C^{18}O^{16}O$ aus der nicht selektiven Sauerstoff-Spezies erfolgt schnell und die Geschwindigkeitskonstanten weisen ähnliche Werte auf (k_5, k_7). Die Bildung von $C_{18}O_2$ wird jedoch durch die langsame Desorption (k_1) von der Oberfläche limitiert.

Der Unterschied von etwa einer Größenordnung (10^1) in den Werten der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (k_4 , k_5) bestätigt die Bildung über verschiedene Reaktionspfade. Für die Bildung von $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ aus markiertem Oberflächen-Acetat (k_4) muss eine hohe Aktivierungsbarriere von $152,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ überwunden werden, die experimentell in dieser Arbeit ermittelt wurde und im vorausgegangenen Kapitel 3.1.4 zu finden ist (siehe Abb. 3-5).

Neben den beiden genannten Aspekten soll noch die Bildung von H_2^{18}O aus dem Gitter-Sauerstoff erläutert werden (k_9). Diese Geschwindigkeitskonstante weist im Vergleich mit den übrigen Geschwindigkeitskonstanten, welche die Bildung von H_2O beschreiben, den niedrigsten Wert auf. Wie in Kapitel 3.1.4 bereits erwähnt, ist die H-Abspaltung von Toluol der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da H_2O direkt aus dem abgespaltenen Wasserstoffatom gebildet wird, ist die H-Abspaltung an der Bildung von H_2O beteiligt. Somit bestätigt die kinetische Analyse des SSITKA Experiments die Annahme der H-Abspaltung als geschwindigkeits-bestimmenden Schritt in der Acetoxylierung von Toluol.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden kinetische und mechanistische Aspekte der Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat an einem Pd-Sb/TiO₂ Katalysator behandelt. In diesem Rahmen wurden sowohl stationäre als auch transiente Experimente durchgeführt und diskutiert. Dabei zeigte sich, dass eine Kombination aus stationären und transienten Experimenten sowie (mikro-) kinetischer Modellierung wertvolle Einblicke in den (aufgrund der Beteiligung dreier Edukte komplizierten) mechanistischen Ablauf der heterogen-katalysierten Acetoxylierung von Toluol liefern kann.

Darüber hinaus eignet sich die *in situ* temperatur-programmierte Oxidation im Zusammenspiel mit Methoden der Oberflächenanalytik wie XPS und FTIR zur Identifizierung von adsorbierten Spezies auf der Oberfläche und somit zur Ermittlung nicht-selektiver Reaktionswege, die zur Desaktivierung des Katalysators führen. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit für die Acetoxylierung von Toluol ebenfalls gezeigt werden.

Mit den oben genannten experimentellen und theoretischen Methoden konnte das Hauptziel der Arbeit, die Postulierung eines Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol an Pd-Sb/TiO₂, erreicht werden. Dabei erfolgt die Aktivierung von Toluol an Pd⁰-Zentren, während Essigsäure durch PdO aktiviert wird. Die beiden aktivierten Zustände der kohlenstoffhaltigen Edukte, das Benzyl-Kation und Oberflächen-Acetat, bilden in einer Kupplungsreaktion das Hauptprodukt Benzylacetat. Die beiden während der Aktivierung abgespalteten H-Atome bilden zusammen mit einem Sauerstoff-Atom aus dem Gitter das Koppelprodukt H₂O. Die Bildung des Hauptnebenprodukts Benzaldehyd verläuft über die Addition von Hydroxylgruppen an das aktivierte Benzyl-Kation, woraus zunächst Benzylalkohol entsteht, der schnell und selektiv zum Aldehyd weiteroxidiert wird.

Der Hauptreaktionsweg, der zur Desaktivierung des Katalysators führt, ist die oxidative Zersetzung von Oberflächen-Acetat; die Säuregruppe geht in Form von CO₂ in die Gasphase über, während die Methylgruppe als Vorstufe an der Bildung von Koks beteiligt ist. Dieser führt schließlich durch Wechselwirkung mit den Pd⁰-Zentren zur Desaktivierung.

Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen können Optimierungsansätze und Ideen für weitere Experimente abgeleitet werden. Im Hinblick auf optimalen Reaktorbetrieb sollte die Reaktionstemperatur von 503 K gewählt werden, da die Selektivität zum Zielprodukt Benzylacetat durch die Temperaturerhöhung nur geringfügig abnimmt; dadurch lässt sich eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute erzielen. Weiterhin sollte der Gesamtdruck erhöht werden, um die Konzentration an Oberflächen-Acetat gegenüber Hydroxylgruppen zu erhöhen. Diese Maßnahme lenkt die Reaktion selektiv in Richtung des Zielprodukts Benzylacetat.

Außerdem könnte der Einfluss des Partialdrucks der Essigsäure auf die Oxidationszustände des Pd weitere interessante Einblicke liefern. Hier wäre die Untersuchung einer Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Essigsäure-Partialdruck vielversprechend. Eine Veränderung der Katalysator-Oberfläche durch Essigsäure und die daraus resultierende Änderung der Aktivierungsenergie wurde bereits für die Acetoxylierung von Ethylen gefunden und wurde in Kapitel 3.1.4 diskutiert. Neben dieser Arbeit sind bislang keine detaillierteren Betrachtungen zu dieser Thematik durchgeführt worden.

Um das Problem des bisher untrennbaren Zusammenhangs zwischen Langzeitstabilität und Aktivierungsphase aufzulösen, können Experimente mit dem langzeitstabilen Pd-Cu/TiO₂ Katalysator unter den oben genannten drastischeren Reaktionsbedingungen vielversprechend sein. In diesem Fall werden die oben aufgeführten Vorteile mit der möglichen Verkürzung der Aktivierungsphase verknüpft. Denn wie durch die Experimente am ESRF nachgewiesen werden konnte, wird während der Aktivierungsphase Benzylchlorid durch die Reduktion des PdCl₂ in oxidativer Umgebung gebildet. Diese Reaktion sollte durch erhöhten Druck und Temperatur beschleunigt werden, was zu einer verkürzten Aktivierungsphase führen sollte. Bei Bestätigung der angeführten Optimierungsansätze wäre die Reaktion prädestiniert für eine technische Umsetzung in einem typischen Rohrbündelreaktor.

Literatur

- [1] F. Cavani, J.H. Teles, Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution?, *ChemSusChem* 2 (2009) 508-534.
- [2] G.M. Whitesides, Chemie neu erfinden, *Angew. Chem.* 127 (2015) 3238-3253.
- [3] B.K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [4] R. Sheldon, I.W.C.E. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [5] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [6] N. Nagira, S. Ikumi, T. Okada, A. Hattori, M. Hanaya, T. Miyake, T. Hori, N. Mizui, *Verfahren zur Herstellung von Benzylalkohol*, 2004.
- [7] G. Donati, R. Paludetto, Scale up of chemical reactors, *Catal. Today* 34 (1997) 483-533.
- [8] D.W. Griffin, D.A. Mellichamp, M.F. Doherty, Selectivity versus conversion and optimal operating policies for plants with recycle, *AIChE J.* 54 (2008) 2597-2609.
- [9] A.C. Kokossis, C.A. Floudas, Synthesis of isothermal reactor—separator—recycle systems, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 1361-1383.
- [10] G.S. Yablonsky, M. Olea, G.B. Marin, Temporal analysis of products: basic principles, applications, and theory, *J. Catal.* 216 (2003) 120-134.
- [11] J. Pérez-Ramírez, E.V. Kondratenko, Evolution, achievements, and perspectives of the TAP technique, *Catal. Today* 121 (2007) 160-169.
- [12] J.T. Gleaves, G.S. Yablonskii, P. Phanawadee, Y. Schuurman, TAP-2: An interrogative kinetics approach, *Appl. Catal. A: General* 160 (1997) 55-88.
- [13] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, Characterization of Catalytic Surfaces by Isotopic-Transient Kinetics during Steady-State Reaction, *Chem. Rev.* 95 (1995) 677-695.
- [14] C. Ledesma, J. Yang, D. Chen, A. Holmen, Recent Approaches in Mechanistic and Kinetic Studies of Catalytic Reactions Using SSITKA Technique, *ACS Catal.* 4 (2014) 4527-4547.
- [15] R. Burch, The Investigation of Mechanisms in Environmental Catalysis Using Time-Resolved Methods, *Top. Catal.* 24 (2003) 97-102.
- [16] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, Transient methods in heterogeneous catalysis: Experimental features and application to study mechanistic aspects of the CH₄/O₂ (OCM), NH₃/O₂ and NO/He reactions, *Appl. Catal. A: General* 151 (1997) 109-166.

- [17] B.S. Bal'zhinimaev, E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, Transient isotopic kinetics study to investigate reaction mechanisms, *Chem. Eng. J.* 154 (2009) 2-8.
- [18] R.J. Berger, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, G.B. Marin, J. De Wilde, M. Olea, D. Chen, A. Holmen, L. Lietti, E. Tronconi, Y. Schuurman, Dynamic methods for catalytic kinetics, *Appl. Catal. A: General* 342 (2008) 3-28.
- [19] H. Kobayashi, Masayoshikobayashi, TRANSIENT RESPONSE METHOD IN HETEROGENEOUS CATALYSIS, *Catalysis Reviews* 10 (1974) 139-176.
- [20] C.O. Bennett, The Transient Method and Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis, *Catalysis Reviews* 13 (1976) 121-148.
- [21] M. Kobayashi, B. Golman, T. Kanno, S. Fujisaki, Reaction pathway design and optimization in heterogeneous catalysis: I. Optimal proportion of multi-pathways designed by the transient response method, *Appl. Catal. A: General* 151 (1997) 193-205.
- [22] M. Kobayashi, Characterization of transient response curves in heterogeneous catalysis—I Classification of the curves, *Chem. Eng. Sci.* 37 (1982) 393-401.
- [23] E.V. Kondratenko, From Mechanistic and Kinetic Understanding of Heterogeneously Catalyzed Reactions to Tuning Catalysts Performance, *Top. Catal.* 56 (2013) 858-866.
- [24] E.V. Kondratenko, Using time-resolved methods to monitor and understand catalytic oxidation reactions, *Catal. Today* 157 (2010) 16-23.
- [25] S.W. Weller, Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions, *Catalysis Reviews* 34 (1992) 227-280.
- [26] DECHEMA, *Roadmap der deutschen Katalyseforschung*, 2010.
- [27] DECHEMA, *Roadmap der chemischen Reaktionstechnik*, 1. Aufl. ed.2010.
- [28] J. Sauer, Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts, *Chem. Rev.* 89 (1989) 199-255.
- [29] R.A. Van Santen, M. Neurock, Concepts in Theoretical Heterogeneous Catalytic Reactivity, *Catalysis Reviews* 37 (1995) 557-698.
- [30] H.C. Kang, W.H. Weinberg, Modeling the Kinetics of Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 667-676.
- [31] F. Keil, *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [32] J.K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, Towards the computational design of solid catalysts, *Nat Chem* 1 (2009) 37-46.
- [33] G. Emig, Wirkungsweise und Einsatz von Katalysatoren, *Chem. unserer Zeit* 21 (1987) 128-137.
- [34] Á. Ibarra, A. Veloso, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio-oil and vacuum gasoil in FCC conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 182 (2016) 336-346.

- [35] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Olefine, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 65-69.
- [36] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 3-16.
- [37] F. Haber, R. Le Rossignol, Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 19 (1913) 53-72.
- [38] A. Voorhies, Carbon Formation in Catalytic Cracking, *Industrial & Engineering Chemistry* 37 (1945) 318-322.
- [39] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, *Catal. Today* 52 (1999) 165-181.
- [40] A. Kreimeyer, P. Eckes, C. Fischer, H. Lauke, P. Schuhmacher, "We Create Chemistry for a Sustainable Future": Chemie schafft nachhaltige Lösungen für eine wachsende Weltbevölkerung, *Angew. Chem.* 127 (2015) 3220-3237.
- [41] G.F. Froment, Modeling of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 117-128.
- [42] S.T. Sie, Consequences of catalyst deactivation for process design and operation, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 129-151.
- [43] J.R. Rostrup-Nielsen, Industrial relevance of coking, *Catal. Today* 37 (1997) 225-232.
- [44] G. Prieto, F. Schüth, Das Yin und Yang in der Entwicklung von katalytischen Prozessen: Katalyseforschung und Reaktionstechnik, *Angew. Chem.* 127 (2015) 3268-3287.
- [45] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 17-60.
- [46] M. Argyle, C. Bartholomew, Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts* 5 (2015) 145.
- [47] R. Mann, Catalyst deactivation by coke deposition: Approaches based on interactions of coke laydown with pore structure, *Catal. Today* 37 (1997) 331-349.
- [48] M. Guisnet, P. Magnoux, Organic chemistry of coke formation, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 83-96.
- [49] L. Becker, H. Förster, Investigations of coke deposits formed during deep oxidation of benzene over Pd and Cu exchanged Y-type zeolites, *Appl. Catal. A: General* 153 (1997) 31-41.
- [50] L. Becker, H. Förster, Oxidative decomposition of benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) 43-49.

- [51] S. Müller, Y. Liu, M. Vishnuvarthan, X. Sun, A.C. van Veen, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins, *J. Catal.* 325 (2015) 48-59.
- [52] P. Albers, J. Pietsch, S.F. Parker, Poisoning and deactivation of palladium catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 275-286.
- [53] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical Technology*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2013.
- [54] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd, *Angew. Chem.* 71 (1959) 176-182.
- [55] J.A. Keith, P.M. Henry, Zum Mechanismus der Wacker-Reaktion: zwei Hydroxypalladierungen!, *Angew. Chem.* 121 (2009) 9200-9212.
- [56] J.A. Keith, P.M. Henry, The Mechanism of the Wacker Reaction: A Tale of Two Hydroxypalladations, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 9038-9049.
- [57] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, Olefinoxidation mit Palladiumchlorid-Katalysatoren, *Angew. Chem.* 74 (1962) 93-102.
- [58] P.M. Henry, Kinetics of the Oxidation of Ethylene by Aqueous Palladium(II) Chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3246-3250.
- [59] I.I. Moiseev, M.N. Vargaftic, Y.K. Syrkin, Mechanism of the reaction of palladium salts with olefins in hydroxyl-containing solvents, *Dokl. Akad. Nauk* 133 (1960) 377-380.
- [60] R. Jira, Acetaldehyde from Ethylene—A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 9034-9037.
- [61] H. Holzrichter, W. Kroenig, B. Frenz, Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat, Bayer AG, 1962.
- [62] W.D.L. Kroenig, W.D.K. Schwerdtel, K.D.C.D.K. Sennewald, G.D.C.D.K. Roscher, Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat, Bayer AG, Hoechst AG, 1966.
- [63] W. Schwerdtel, Vinylacetal auf Basis Äthylen in der Gasphase, *Chem. Ing. Tech.* 40 (1968) 781-784.
- [64] S.A. Schunk, A. Lange de Oliveira, Acetoxylation of Ethylene, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH2008, pp. 3464-3479.
- [65] P.S. Voskanyan, Effect of the amounts and proportions of active components on the activity and selectivity of a catalyst for vinyl acetate synthesis by gas-phase ethylene acetoxylation, *Catal. Ind.* 2 (2010) 167-172.
- [66] P.S. Voskanyan, Effect of the nature of a support on the catalytic activity of a palladium catalyst in the synthesis of vinyl acetate by gas-phase ethylene acetoxylation, *Catal. Ind.* 5 (2013) 90-97.

- [67] G. Mestl, Clariant AG, Vortrag, Improved VAM catalysts by high-end coating technology, DGMK International Conference: Selective Oxidation and Functionalization, Berlin, 2014.
- [68] A. Behr, U. Onken, Organische Zwischenprodukte, in: M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, K.-O. Hinrichsen, R. Palkovits (Eds.), Technische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, pp. 602.
- [69] S. Nakamura, T. Yasui, The mechanism of the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate from ethylene in a heterogeneous gas reaction, *J. Catal.* 17 (1970) 366-374.
- [70] B. Samanos, P. Boutry, R. Montarnal, The mechanism of vinyl acetate formation by gas-phase catalytic ethylene acetoxidation, *J. Catal.* 23 (1971) 19-30.
- [71] S. Winstein, J. McCaskie, H.-B. Lee, P.M. Henry, Oxidation of olefins by palladium(II). 9. Mechanism of the oxidation of olefins by the dimeric species, disodium dipalladium hexaacetate, in acetic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6913-6918.
- [72] J.J. Plata, M. García-Mota, A.A.C. Braga, N. López, F. Maseras, Vinyl Acetate Synthesis on Homogeneous and Heterogeneous Pd-Based Catalysts: A Theoretical Analysis on the Reaction Mechanisms, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 11758-11762.
- [73] W.D. Provine, P.L. Mills, J.J. Lerou, Discovering the role of Au and KOAc in the catalysis of vinyl acetate synthesis, in: W.N.D.E.I. Joe W. Hightower, T.B. Alexis (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier1996, pp. 191-200.
- [74] E.A. Crathorne, D. Macgowan, S.R. Morris, A.P. Rawlinson, Application of Isotopic Transient Kinetics to Vinyl Acetate Catalysis, *J. Catal.* 149 (1994) 254-267.
- [75] D. Stacchiola, F. Calaza, L. Burkholder, A.W. Schwabacher, M. Neurock, W.T. Tysoe, Elucidation of the Reaction Mechanism for the Palladium-Catalyzed Synthesis of Vinyl Acetate, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4572-4574.
- [76] F. Gao, Y. Wang, F. Calaza, D. Stacchiola, W.T. Tysoe, Probing reaction pathways on model catalyst surfaces: Vinyl acetate synthesis and olefin metathesis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 14-23.
- [77] F. Calaza, D. Stacchiola, M. Neurock, W.T. Tysoe, Coverage Effects on the Palladium-Catalyzed Synthesis of Vinyl Acetate: Comparison between Theory and Experiment, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2202-2207.
- [78] F. Calaza, M. Mahapatra, M. Neurock, W.T. Tysoe, Disentangling ensemble, electronic and coverage effects on alloy catalysts: Vinyl acetate synthesis on Au/Pd(1 1 1), *J. Catal.* 312 (2014) 37-45.
- [79] G. Mazzone, I. Rivalta, N. Russo, E. Sicilia, The geometric effect in palladium-gold catalysis. Is the coupling the rate-determining step in the vinyl-acetate synthesis?, *Chem. Commun.* (2009) 1852-1854.
- [80] M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi, D.W. Goodman, The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold, *Science* 310 (2005) 291-293.

- [81] D. Kumar, M.S. Chen, D.W. Goodman, Synthesis of vinyl acetate on Pd-based catalysts, *Catal. Today* 123 (2007) 77-85.
- [82] M.S. Chen, K. Luo, T. Wei, Z. Yan, D. Kumar, C.W. Yi, D.W. Goodman, The nature of the active site for vinyl acetate synthesis over Pd–Au, *Catal. Today* 117 (2006) 37-45.
- [83] M. Bowker, C. Morgan, J. Couves, Acetic acid adsorption and decomposition on Pd(1 1 0), *Surf. Sci.* 555 (2004) 145-156.
- [84] R. Haley, M. Tikhov, R. Lambert, The Surface Chemistry of Acetic Acid on Pd{111}, *Catal. Lett.* 76 (2001) 125-130.
- [85] E. Hansen, M. Neurock, First-Principles Based Kinetic Simulations of Acetic Acid Temperature Programmed Reaction on Pd(111), *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9218-9229.
- [86] S.K. Desai, V. Pallassana, M. Neurock, A Periodic Density Functional Theory Analysis of the Effect of Water Molecules on Deprotonation of Acetic Acid over Pd(111), *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9171-9182.
- [87] S.M. Augustine, J.P. Blitz, The Use of DRIFTS-MS and Kinetic Studies to Determine the Role of Acetic Acid in the Palladium-Catalyzed Vapor-Phase Synthesis of Vinyl Acetate, *J. Catal.* 142 (1993) 312-324.
- [88] Y.F. Han, J.H. Wang, D. Kumar, Z. Yan, D.W. Goodman, A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd–Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts, *J. Catal.* 232 (2005) 467-475.
- [89] T. Komatsu, K. Inaba, T. Uezono, A. Onda, T. Yashima, Nano-size particles of palladium intermetallic compounds as catalysts for oxidative acetoxylation, *Appl. Catal. A: General* 251 (2003) 315-326.
- [90] L. Eberson, L. Jönsson, Palladium(II) Catalyzed Aromatic Acewtoxylation. IV. Nuclear Acetoxylation in the Gas Phase: Reversal of the Usual Isomer Distribution Pattern in Aromatic Substitution, *Acta Chem. Scand. B* 28 (1974) 597-602.
- [91] E. Benazzi, H. Mimoun, C.J. Cameron, Heterogeneous Catalyzed Benzyl Acetoxylation of Methylated Aromatic Hydrocarbons, *J. Catal.* 140 (1993) 311-327.
- [92] S.K. Tanielyan, R.L. Augustine, Acetoxylation of toluene catalyzed by supported Pd-Sn catalysts, *J. Mol. Catal.* 87 (1994) 311-328.
- [93] A. Benhmid, V.N. Kalevaru, S. Bischoff, A. Martin, B. Lücke, Festphasenkatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Anwendung zur Herstellung von Arylestern, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Germany, 2004.
- [94] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, One-step synthesis of benzyl acetate by gas phase acetoxylation of toluene over highly active and selective Pd-Sb-TiO₂ catalysts, *Chem. Commun.* (2004) 2118-2119.

- [95] J. Radnik, A. Benhmid, V.N. Kalevaru, M.-M. Pohl, A. Martin, B. Lücke, U. Dingerdissen, Deactivation of Pd Acetoxylation Catalysts: Direct Observations by XPS Investigations, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6771-6774.
- [96] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lucke, M.-M. Pohl, Development of highly active and selective novel Pd based acetoxylation catalysts and prevention of catalyst deactivation by Bi modification, *Chem. Commun.* (2004) 2416-2417.
- [97] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, M.-M. Pohl, Highly Active and Selective Pd-Cu-TiO₂ Catalyst for the Direct Synthesis of Benzyl Acetate by Gas Phase Acetoxylation of Toluene, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1238-1239.
- [98] J. Radnik, M.-M. Pohl, V.N. Kalevaru, A. Martin, First Knowledge on the Formation of Novel Core-Shell Structures in PdCu Catalysts and Their Influence on the Prevention of Catalyst Deactivation, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10166-10169.
- [99] N. Madaan, S. Gatla, V.N. Kalevaru, J. Radnik, B. Lücke, A. Brückner, A. Martin, Optimization of Reaction Conditions and Regeneration Procedure of the PdSb/TiO₂ Catalyst for Acetoxylation of Toluene, *Top. Catal.* 54 (2011) 1197-1205.
- [100] N. Madaan, S. Gatla, V.N. Kalevaru, J. Radnik, B. Lücke, A. Brückner, A. Martin, Deactivation and regeneration studies of a PdSb/TiO₂ catalyst used in the gas-phase acetoxylation of toluene, *J. Catal.* 282 (2011) 103-111.
- [101] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, S. Bischoff, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, Highly efficient Pd-Sb-TiO₂ catalysts for the vapour phase acetoxylation of toluene to benzyl acetate, *J. Catal.* 230 (2005) 420-435.
- [102] V.N. Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, B. Lücke, A. Martin, Effect of Sb loading on Pd nanoparticles and its influence on the catalytic performance of Sb-Pd/TiO₂ solids for acetoxylation of toluene, *J. Catal.* 243 (2006) 25-35.
- [103] V.N. Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, M.M. Pohl, B. Lücke, A. Martin, Palladium-catalysed vapour phase aerobic acetoxylation of toluene to benzyl acetate, *Catal. Today* 141 (2009) 317-324.
- [104] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, M.-M. Pohl, Direct synthesis of benzyl acetate and optimisation of reaction conditions for the gas phase acetoxylation of toluene, *Catal. Today* 112 (2006) 192-196.
- [105] N. Madaan, S. Gatla, V.N. Kalevaru, J. Radnik, M.-M. Pohl, B. Lücke, A. Brückner, A. Martin, The Impact of Reaction Pressure on the Catalytic Performance of the Pd \square Sb/TiO₂ Catalyst in the Acetoxylation of Toluene into Benzyl Acetate, *ChemCatChem* 5 (2013) 185-191.
- [106] V.N. Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, M.M. Pohl, U. Bentrup, A. Martin, Marked influence of support on the catalytic performance of PdSb acetoxylation catalysts: Effects of Pd particle size, valence states, and acidity characteristics, *J. Catal.* 246 (2007) 399-412.

- [107] S. Gatla, N. Madaan, J. Radnik, V.N. Kalevaru, B. Lücke, A. Martin, U. Bentrup, A. Brückner, Impact of Co-Components on the State of Pd and the Performance of Supported Pd/TiO₂ Catalysts in the Gas-Phase Acetoxylation of Toluene, *ChemCatChem* 3 (2011) 1893-1901.
- [108] S. Gatla, J. Radnik, N. Madaan, M.-M. Pohl, O. Mathon, A. Rogalev, V. Narayana Kalevaru, A. Martin, S. Pascarelli, A. Brückner, New Insights into the Nature of Co-components and Their Impact on Pd Structure: X-Ray Absorption Studies on Toluene Acetoxylation Catalysts, *Chemistry – A European Journal* (2015) n/a-n/a.
- [109] G. Suresh, J. Radnik, V.N. Kalevaru, M.-M. Pohl, M. Schneider, B. Lucke, A. Martin, N. Madaan, A. Brückner, Tailoring the synthesis of supported Pd catalysts towards desired structure and size of metal particles, *PCCP* 12 (2010) 4833-4842.
- [110] S. Gatla, N. Madaan, J. Radnik, V.N. Kalevaru, M.-M. Pohl, B. Lücke, A. Martin, A. Brückner, Key properties promoting high activity and stability of supported PdSb/TiO₂ catalysts in the acetoxylation of toluene to benzyl acetate, *Appl. Catal. A: General* 398 (2011) 104-112.
- [111] K. Ebitani, K.-M. Choi, T. Mizugaki, K. Kaneda, Novel Preparation of Palladium Nanoclusters Using Metal Nitrates and Their Catalysis for Oxidative Acetoxylation of Toluene in the Presence of Molecular Oxygen, *Langmuir* 18 (2002) 1849-1855.
- [112] N. Madaan, Dissertation, Gas Phase Acetoxylation of Methyl Aromatics to their Corresponding Esters over PdSb/TiO₂ Catalysts: Activation, Steady-state Operation, Deactivation and Regeneration, University of Rostock 2011.
- [113] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, Catalyst characterization: characterization techniques, *Catal. Today* 34 (1997) 307-327.
- [114] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, Catalyst characterization: applications, *Catal. Today* 34 (1997) 329-352.
- [115] W. Grünert, Auger Electron, X ray and UV Photoelectron Spectroscopies, Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2012, pp. 537-583.
- [116] F. Thibault-Starzyk, F. Maugé, Infrared Spectroscopy, Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2012, pp. 1-48.
- [117] A. Mekki-Berrada, A. Auroux, Thermal Methods, Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2012, pp. 747-852.
- [118] L. Forni, Mass and heat transfer in catalytic reactions, *Catal. Today* 52 (1999) 147-152.
- [119] E. Santacesaria, Kinetics and transport phenomena in heterogeneous gas-solid and gas-liquid-solid systems, *Catal. Today* 34 (1997) 411-420.

- [120] P. Andrigó, R. Bagatin, G. Pagani, Fixed bed reactors, *Catal. Today* 52 (1999) 197-221.
- [121] D.E. Mears, Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10 (1971) 541-547.
- [122] P.B. Weissz, C.D. Prater, Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis, in: V.I.K. W.G. Frankenburg, E.K. Rideal (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press 1954, pp. 143-196.
- [123] M. Baerns, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, A. Renken, *Kinetik chemischer Reaktionen*, in: M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken (Eds.), *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, pp. 146.
- [124] J. Pérez-Ramírez, R.J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, The six-flow reactor technology: A review on fast catalyst screening and kinetic studies, *Catal. Today* 60 (2000) 93-109.
- [125] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *Diffusion coefficients for binary gas systems at low pressures: Prediction from theory*, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, 2001, pp. 11.15-11.20.
- [126] T.R. Marrero, E.A. Mason, Correlation and prediction of gaseous diffusion coefficients, *AIChE J.* 19 (1973) 498-503.
- [127] H.S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Pearson Education 2006.
- [128] C. Perego, S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, *Catal. Today* 52 (1999) 133-145.
- [129] L. Forni, Laboratory reactors, *Catal. Today* 34 (1997) 353-367.
- [130] N. Dropka, K. Jaehnisch, E.V. Kondratenko, V. Kondratenko, R. Krahnert, N. Steinfeldt, D. Wolf, M. Baerns, Innovative Reactors for Determining Kinetics of Highly Exothermic Heterogeneous Catalytic Reactions, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2005.
- [131] B.W. Wojciechowski, The temperature scanning reactor I: Reactor types and modes of operation, *Catal. Today* 36 (1997) 167-190.
- [132] J.F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Editions Technip, Paris, 1987.
- [133] F. Dautzenberg, A Critical Review of Some "Classical" Guidelines for Catalyst Testing, in: M. Beller, A. Renken, R.A. van Santen (Eds.), *Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, pp. 536-560.
- [134] Catalytica, A practical guide to catalyst testing, Mountain View, CA 1987.
- [135] R.J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Catalyst performance testing: bed dilution revisited, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4921-4932.

- [136] R.J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Catalyst performance testing: the influence of catalyst bed dilution on the conversion observed, *Chem. Eng. J.* 90 (2002) 173-183.
- [137] C.M. Van Den Bleek, K. Van Der Wiele, P.J. Van Den Berg, The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors, *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969) 681-694.
- [138] VDI-Gesellschaft, Dichte von Gasen, VDI-Wärmeatlas, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. DA 12.
- [139] F.H.M. Dekker, A. Bliek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 3573-3580.
- [140] A. Drochner, P. Kampe, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Simulation der Kinetik aus Isotopenaustauschexperimenten an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren für die Acroleinoxidation, *Chem. Ing. Tech.* 83 (2011) 1667-1680.
- [141] S.C. van der Linde, T.A. Nijhuis, F.H.M. Dekker, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Mathematical treatment of transient kinetic data: Combination of parameter estimation with solving the related partial differential equations, *Appl. Catal. A: General* 151 (1997) 27-57.
- [142] W.E. Schiesser, *The Numerical Method of Lines*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [143] W.E. Schiesser, G.W. Griffiths, *A Compendium of Partial Differential Equation Models: Method of Lines Analysis with Matlab*, Cambridge University Press, New York, 2009.
- [144] K. Levenberg, A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares, *Quart. Appl. Math.* 2 (1944) 164-168.
- [145] D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (1963) 431-441.
- [146] S. Gatla, N. Madaan, J. Radnik, V.N. Kalevaru, M.-M. Pohl, B. Lücke, A. Martin, U. Bentrup, A. Brückner, Rutile – A superior support for highly selective and stable Pd-based catalysts in the gas-phase acetoxylation of toluene, *J. Catal.* 297 (2013) 256-263.
- [147] A.F. Lee, R.M. Lambert, A. Goldoni, A. Baraldi, G. Paolucci, On the Coverage-Dependent Adsorption Geometry of Benzene Adsorbed on Pd{111}: A Study by Fast XPS and NEXAFS, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11729-11733.
- [148] W.G. Shim, J.W. Lee, S.C. Kim, Analysis of catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 133-141.

- [149] C. Morin, D. Simon, P. Sautet, Chemisorption of Benzene on Pt(111), Pd(111), and Rh(111) Metal Surfaces: A Structural and Vibrational Comparison from First Principles, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5653-5665.
- [150] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [151] J. James, D.K. Saldin, T. Zheng, W.T. Tysoe, D.S. Sholl, Structure and binding site of acetate on Pd(1 1 1) determined using density functional theory and low energy electron diffraction, *Catal. Today* 105 (2005) 74-77.
- [152] M. Neurock, W.D. Provine, D.A. Dixon, G.W. Coulston, J.J. Lerou, R.A. van Santen, First principle analysis of the catalytic reaction pathways in the synthesis of vinyl acetate, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 1691-1699.
- [153] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, 1st Ed. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [154] K.G. Joback, R.C. Reid, *ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS*, *Chem. Eng. Commun.* 57 (1987) 233-243.
- [155] VDI-Gesellschaft, *VDI Wärmeatlas*, 10. Aufl. ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [156] M. Bowker, R.J. Madix, The adsorption and oxidation of acetic acid and acetaldehyde on Cu(110), *Appl. Surf. Sci.* 8 (1981) 299-317.
- [157] N. Aas, M. Bowker, Adsorption and autocatalytic decomposition of acetic acid on Pd(110), *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 1249-1255.
- [158] M.A. Peralta, T. Sooknoi, T. Danuthai, D.E. Resasco, Deoxygenation of benzaldehyde over CsNaX zeolites, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 312 (2009) 78-86.
- [159] M.W. de Lange, J.G. van Ommen, L. Lefferts, Deoxygenation of benzoic acid on metal oxides: 2. Formation of byproducts, *Appl. Catal. A: General* 231 (2002) 17-26.
- [160] G. Busca, Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation, *Catal. Today* 27 (1996) 457-496.
- [161] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, Gas phase hydrogenation of benzaldehyde over supported copper catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 164 (2000) 205-216.
- [162] C.A. Koutstaal, P.A.J.M. Angevaare, V. Ponec, Surface Chemistry of Benzoyl Compounds on Oxides, an FT-IR Study, *J. Catal.* 143 (1993) 573-582.
- [163] S.T. King, E.J. Strojny, An in situ study of methyl benzoate and benzoic acid reduction on yttrium oxide by infrared spectroscopic flow reactor, *J. Catal.* 76 (1982) 274-284.
- [164] M.H. Brijaldo, H.A. Rojas, J.J. Martínez, F.B. Passos, Effect of support on acetic acid decomposition over palladium catalysts, *J. Catal.* 331 (2015) 63-75.

- [165] W. Rachmady, M.A. Vannice, Acetic Acid Reduction by H₂ over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study, *J. Catal.* 207 (2002) 317-330.
- [166] Z.F. Pei, V. Ponec, On the intermediates of the acetic acid reactions on oxides: an IR study, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996) 171-182.
- [167] A.J. Medford, A. Vojvodic, J.S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J.K. Nørskov, From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis, *J. Catal.* 328 (2015) 36-42.
- [168] M. Che, Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis?, *Catal. Today* 218–219 (2013) 162-171.
- [169] J.K. Norskov, T. Bligaard, B. Hvolbaek, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, C.H. Christensen, The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2163-2171.
- [170] P. Sabatier, Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 44 (1911) 1984-2001.
- [171] S. Huang, C. Zhang, H. He, Complete oxidation of o-xylene over Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperature, *Catal. Today* 139 (2008) 15-23.
- [172] G.F. Froment, K.B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Toronto, 1990.
- [173] K.H. Yang, O.A. Hougen, Determination of mechanism of catalyzed gaseous reactions, *Chem. Eng. Prog.* 46 (1950) 146-157.
- [174] A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni–HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 262-277.

Anhang

A Abbildungen und Tabellen

Die zugehörige Säulenschaltung der nachfolgend aufgeführten Ventilschaltungen (Tab. A 1) und des Temperaturprogramms (Tab. A 2) ist in Abb. 2-2 dargestellt.

Tab. A 1. Ablaufplan der Ventilschaltungen am GC-2010.

| Zeit / min | Ort | Aktion/Bemerkung |
|------------|----------|------------------|
| 0,0 | Schleife | Injektion |
| 1,4 | Ventil 2 | DB-1/FID |
| 19,0 | Ventil 2 | Carboxen/WLD |
| 19,0 | Schleife | Laden |

Tab. A 2. Temperaturprogramm am GC-2010.

| Rate / K min ⁻¹ | Temperatur / K | Haltezeit / min |
|----------------------------|----------------|-----------------|
| | 323 | 1 |
| 25 | 498 | |
| | 498 | 11 |

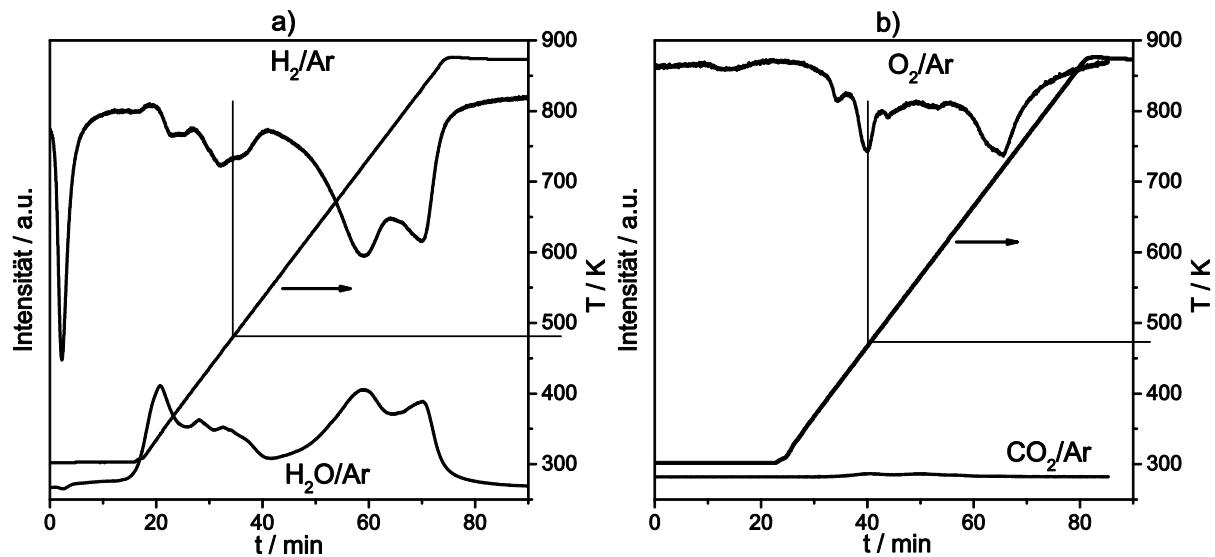


Abb. A 1. Profile des TPR/TPO Zyklus durchgeführt mit dem frischen Katalysator; a) TPR, b) TPO.

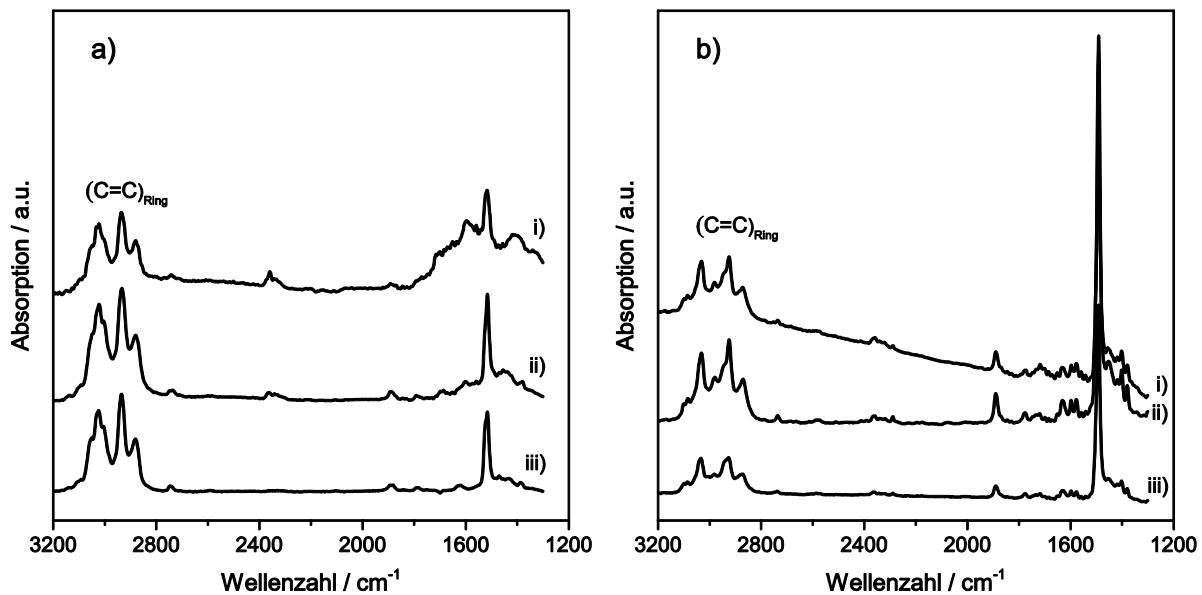


Abb. A 2. In situ IR Spektren aufgenommen nach Adsorption in He von a) p-Xylool und b) p-Chlortoluol bei Temperaturen von 523 K (i), 473 K (ii) und 423 K (iii).

B Abbildungsverzeichnis

Zur besseren Übersicht sind einige Beschriftungen verkürzt aufgeführt.

| | |
|---|----|
| Abb. 1-1. Acetoxylierung von Toluol | 2 |
| Abb. 1-2. Synthese von Benzylalkohol | 2 |
| Abb. 1-3. Anzahl der Publikationen gemäß SciFinder von 1980 bis 2015 | 5 |
| Abb. 1-4. Ester-Synthese in der Flüssigphase | 7 |
| Abb. 1-5. Einzelne Reaktionen des Wacker-Prozesses | 8 |
| Abb. 1-6. Wacker-Katalysezyklus | 9 |
| Abb. 1-7. Mechanismus der Vinylacetat-Synthese nach Nakamura | 10 |
| Abb. 1-8. Mechanismus der Vinylacetat-Synthese nach Samanos | 10 |
| Abb. 1-9. Mechanismus der Acetoxylierung von Toluol nach Ebitani | 15 |
| Abb. 2-1. Vereinfachtes Fließbild der Apparatur der stationären Versuche | 20 |
| Abb. 2-2. Säulenschaltung des Gaschromatografen | 21 |
| Abb. 2-3 Umsatz von Toluol in Abhängigkeit des Volumenstroms bei konstanter modifizierter Verweilzeit..... | 23 |
| Abb. 2-4 Temperaturprofil des Laborreaktors mit und ohne zusätzliche Beheizung durch den umgebenden Ofen | 27 |
| Abb. 2-5. Kriterium zur Abschätzung idealer Strömungsverhältnisse in Abhängigkeit von Partikel-Reynoldszahl und Umsatz | 28 |
| Abb. 2-6. Sprungantwort des Tracers Ar aus dem SSITKA Experiment und Sprungantwort des idealen Rohrreaktors in Abhängigkeit von der dimensionslosen Verweilzeit | 29 |
| Abb. 2-7. Vereinfachtes Fließschema der Apparatur der transienten Experimente .. | 34 |
| Abb. 2-8. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus an der Beamlne ID24 am ESRF | 40 |

| | |
|---|----|
| Abb. 3-1. a) Selektivität zu Benzylacetat und Benzaldehyd in Abhängigkeit des Toluol-Umsatzes und b) Selektivität zu Benzylacetat, Benzaldehyd und CO ₂ in Abhängigkeit des Essigsäure-Umsatzes | 44 |
| Abb. 3-2. Umsatz von Benzylalkohol und Selektivität zu Benzaldehyd und Benzylacetat in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur | 45 |
| Abb. 3-3. Umsatz und Selektivität bei verschiedenen Reaktionstemperaturen während der Toluol-Oxidation in Abwesenheit von Essigsäure..... | 47 |
| Abb. 3-4. Umsatz und Selektivität bei verschiedenen Reaktionstemperaturen während der Essigsäure-Oxidation in Abwesenheit von Toluol | 48 |
| Abb. 3-5. Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie..... | 51 |
| Abb. 3-6. Umsatz von Toluol und Selektivität bezogen auf den Toluol-Umsatz als Funktion des Essigsäure-Partialdrucks bei einer modifizierten Verweilzeit von W/F = 24 kg s mol ⁻¹ und W/F = 18 kg s mol ⁻¹ | 52 |
| Abb. 3-7. Transiente Antworten nach dem Umschalten von Inertgas auf den Edukt-Strom unter Standardbedingungen | 55 |
| Abb. 3-8. Transiente Antworten nach dem Konzentrationssprung von Inertgas auf den Edukt-Strom unter Standardbedingungen..... | 56 |
| Abb. 3-9. Transiente Antworten von O ₂ , CO ₂ und H ₂ O nach dem Austausch von O ₂ durch Inertgas unter Standardbedingungen..... | 57 |
| Abb. 3-10. Transiente Verläufe von O ₂ und Inertgasen nach dem Umschalten von ¹⁶ O ₂ /Ar/He = 5/5/91 auf ¹⁸ O ₂ /He = 5/96 am aktivierten Pd-Sb/TiO ₂ Katalysator bei 483 K | 60 |
| Abb. 3-11. Transiente Verläufe der verschiedenen Isotope aus dem SSITKA Experiment a) CO ₂ und b) Essigsäure | 61 |
| Abb. 3-12. Transiente Verläufe der verschiedenen Isotope von H ₂ O aus dem SSITKA Experiment | 62 |
| Abb. 3-13. Reaktionsnetzwerk der Acetoxylierung von Toluol an Pd-Sb/TiO ₂ | 63 |

| | |
|---|----|
| Abb. 4-1. Profile des TPR/TPO Zyklus durchgeführt mit dem für 6 h unter Standardbedingungen behandelten Pd-Sb/TiO ₂ Katalysator, a) TPR, b) TPO..... | 68 |
| Abb. 4-2 XPS Spektrum (Pd 3d) des Katalysators Pd-Sb/TiO ₂ nach 10 h Reaktionszeit unter Standardbedingungen..... | 69 |
| Abb. 4-3. XP Spektrum (C 1s) des Katalysators aufgenommen nach 25 h Acetoxylierung unter Standardbedingungen..... | 70 |
| Abb. 4-4. TPO Profile des gebildeten CO ₂ nach der Behandlung des Katalysators in Toluol/ Essigsäure/O ₂ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen | 70 |
| Abb. 4-5. TPO-Profile des gebildeten CO ₂ nach der Behandlung des Katalysators in a) Toluol/O ₂ /Inert = 1/4/20 und b) Essigsäure/O ₂ /Inert = 1/4/20 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen | 72 |
| Abb. 4-6. In situ Absorptionsspektren von Toluol in a) He und b) Luft bei i) 523 K, ii) 473 K, iii) 423 K sowie iv) Toluol in Gasphase als Referenz..... | 73 |
| Abb. 4-7. C1s XP Spektren des vorbehandelten Pd-Sb/TiO ₂ Katalysators unter Standardbedingungen für 6 h gefolgt von 4 h Behandlung unter a) Toluol/O ₂ /Inert = 1/4/20 bei 503 K b) Toluol/Essigsäure/O ₂ /Inert = 1/4/3/17 bei 483 K c) Essigsäure/O ₂ /Inert = 1/4/20 bei 503 K d) Essigsäure/O ₂ /Inert = 1/4/20 bei 443 K | 76 |
| Abb. 4-8. Mengenanteil der C-Spezies bei einer Bindungsenergie von 285 eV und 288 eV sowie die Menge an metallischem Pd jeweils bezogen auf die Menge an Ti | 77 |
| Abb. 4-9. Ex situ FTIR Spektren von Pd-Sb/TiO ₂ nach 6 h Reaktion unter Standardbedingungen und nachfolgenden 4 h im Strom von a) Toluol/O ₂ /Inert = 1/4/20 bei 503 K b) Toluol/Essigsäure/O ₂ /Inert = 1/4/3/17 bei 483 K c) Essigsäure/O ₂ /Inert = 1/4/20 bei 503 K d) Essigsäure/O ₂ /Inert = 1/4/20 bei 443 K sowie e) unbehandelte Probe als Referenz | 78 |

| | |
|---|----|
| Abb. 4-10. In situ IR Spektren aufgenommen nach Adsorption und anschließendem Spülen für 30 min mit He von a) p-Xylol und b) p-Chlortoluol bei Temperaturen von 523 K (i), 473 K (ii) und 423 K (iii)..... | 83 |
| Abb. 5-1. Selektivität zu Benzylchlorid und Umsatz von Toluol und O ₂ während der Aktivierungsphase unter Standardbedingungen | 86 |
| Abb. 5-2. a) Prozentuale Anteile an Pd-Cl und Pd-Pd ermittelt aus XAS Messungen während der Dosierung von Toluol/O ₂ /He über einen Sättiger und einer Temperatur-Rampe von 5 K min ⁻¹ und b) das zugehörige MS-Signal von Benzylchlorid..... | 87 |
| Abb. 5-3. Mechanistischer Hintergrund der Aktivierung von Pd-Sb/TiO ₂ | 88 |
| Abb. 6-1. Ausbeute von a) Benzylacetat und b) Benzaldehyd als Funktion der Verweilzeit bei Toluol-Partialdrücken von 0,01 bar, 0,02 bar, 0,04 bar, 0,08 bar, 0,16 bar und 0,32 bar..... | 93 |
| Abb. 6-2. Messdaten und Modell der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Toluol-Partialdrucks für die Bildung von a) Benzylacetat und b) Benzaldehyd | 94 |
| Abb. 6-3. Modelle der einzelnen Reaktionsschritte markierter Intermediate, die zu den jeweiligen Produkten führen unter Annahme von a) zwei Sauerstoff-Spezies und b) einer Sauerstoff-Spezies | 98 |
| Abb. 6-4. Normierte Konzentration der transienten Antworten aus dem SSITKA Experiment sowie die zugehörigen Modellierungen basierend auf zwei Sauerstoff-Spezies und einer Sauerstoff-Spezies..... | 99 |

C Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tab. 1-1. E-Faktoren für verschiedene Zweige der chemischen Industrie | 2 |
| Tab. 2-1 Theoretische Abschätzung der Wärme- und Stofftransportlimitierungen | 23 |
| Tab. 2-2 Abschätzung der kinetischen Limitierung durch Porendiffusion | 25 |
| Tab. 3-1. Thermodynamische Kenndaten der bedeutendsten Reaktionen in der Acetoxylierung von Toluol | 65 |
| Tab. 4-1. Integrierte Flächen der CO ₂ und H ₂ O Profile aus den jeweiligen TPO Experimenten bezogen auf die Flächen nach der Aktivierungsphase | 80 |
| Tab. 4-2. Berechnete C/H-Verhältnisse aus den TPO Experimenten nach der Dosierung von Toluol/O ₂ und Essigsäure/O ₂ im Vergleich mit theoretischen C/H-Verhältnissen | 81 |
| Tab. 6-1. Mikrokinetische Modellierung der Benzylacetat-Synthese. | 92 |
| Tab. 6-2. Kinetische Parameter der Bildung von Benzylacetat und Benzaldehyd | 95 |
| Tab. 6-3. Kinetische Parameter von Modell a) ermittelt durch numerische Optimierung | 100 |

D Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Reaction Pathways in the Palladium Catalyzed Acetoxylation of Toluene, DGMK-Tagungsbericht, Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources, Berlin, 2014, ISBN 978-3-941721-44-9
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Steady-State and Transient Kinetic Studies in the Palladium Catalyzed Acetoxylation of Toluene, The 9th International Conference on Chemical Kinetics, Gent, Belgien, 2015, ISBN 978-90-9029-133-8
- S. Reining, E.V. Kondratenko, U. Bentrup, J. Radnik, V.N. Kalevaru, A. Martin, Nature of surface carbon species and pathways of their formation in the heterogeneously catalysed acetoxylation of toluene, Catalysis Science & Technology, 6, 2016, 6011-6021
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Steady-state and Transient Kinetic Studies on the Acetoxylation of Toluene over Pd-Sb/TiO₂, ACS Catalysis, 6, 2016, 4621-4629

Vorträge

- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Formation of coke in the Pd catalyzed acetoxylation of toluene to benzyl acetate, Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Rostock, 2014
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Reaction Pathways in the Palladium Catalyzed Acetoxylation of Toluene, DGMK International Conference, Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources, Berlin, 2014
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Steady-State and Transient Kinetic Studies in the Palladium Catalyzed Acetoxylation of Toluene, The 9th International Conference on Chemical Kinetics, Gent, Belgien, 2015

Poster

- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, First kinetic insights into the acetoxylation of toluene over Pd-Sb/TiO₂ catalyst, CaSuS Workshop, Rostock, 2013
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Reaction pathways in the gas phase acetoxylation of toluene over Pd-Sb/TiO₂ catalyst, Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2014
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Einfluss von Wasser auf die heterogen-katalysierte Gasphasen-Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat, Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 2014
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Mechanistic study of the heterogeneously catalyzed acetoxylation of toluene to benzyl acetate, Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2015
- S. Reining, E.V. Kondratenko, V.N. Kalevaru, A. Martin, Enhancing the performance in the heterogeneously catalyzed acetoxylation of toluene by knowledge of mechanistic insights, Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2016

