

## Entwicklung eines mikrostrukturierten Membranreaktors zur Direkt-Hydroxylierung von Aromaten mit Gasphase-Sauerstoff

<b>Laufzeit:</b>	01.04.2007 - 31.03.2010
<b>Geldgeber:</b>	DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft)
<b>Bearbeiter:</b>	Laurent Bortolotto
<b>Arbeitsgruppe:</b>	Technische Chemie

### Hintergrund

Phenol ist eine weit verbreitete Basichemikalie. Es dient u.a. als Ausgangsstoff für Phenolharze, die in der Sperrholzherstellung, in der Baustoffindustrie und im Automobilbau vielfältigen Einsatz finden.

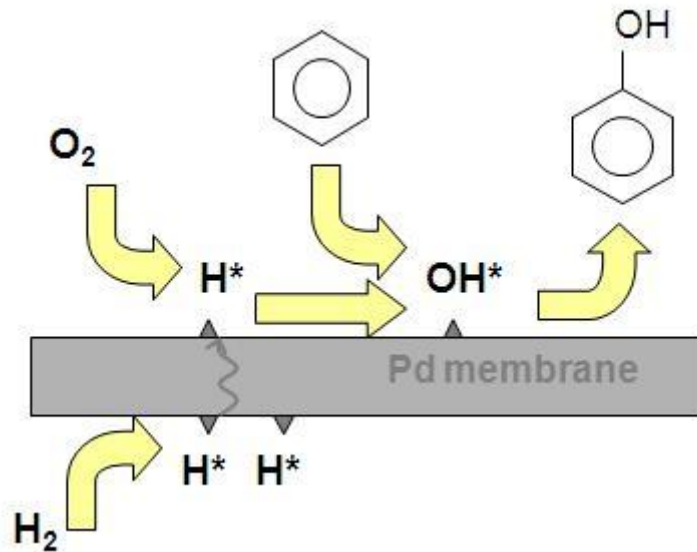
Über 90% der heutigen weltweiten Phenolproduktion gehen auf das Hock-Verfahren zurück, ein dreistufiges Verfahren zur Umsetzung von Benzol und Propen zu Phenol und Aceton als Koppelprodukt, das über Cumol (Isopropylbenzol) als Zwischenprodukt verläuft und daher auch als "Cumol-Verfahren" bekannt ist. Die einzelnen Prozessstufen sind:

- Alkylierung von Benzol mit Propen zu Cumol in der Gasphase an Zeolithen oder anderen sauren Katalysatoren wie z.B. Phosphorsäure oder Aluminiumtrichlorid
- Oxidation von Cumol mit Luftsauerstoff zu Cumolhydroperoxid
- saure Hydrolyse von Cumolhydroperoxid zu Phenol und Aceton

Das Phenol wird durch Destillation aus dem Produktgemisch gewonnen.

Das Hock-Verfahren dominiert zwar die industrielle Phenolherstellung, es besitzt jedoch gravierende Nachteile: Das Auftreten explosionsfähiger Gemische, geringe Raum-Zeit-Ausbeuten, der hohe Energiebedarf und insbesondere der Zwangsanfall von Aceton haben intensive Anstrengungen zur Entwicklung von Direktoxidationsverfahren ausgelöst. Allerdings bewirkt der Einsatz von molekularem Sauerstoff an verschiedenen Katalysatorsystemen in der Gas- und Flüssigphase überwiegend eine Spaltung des aromatischen Rings. Man setzt daher auf Oxidationsmittel, die mit Hilfe eines Katalysators Peroxo- oder elektrophile Monosauerstoffspezies bereitstellen können.

In unserem Vorhaben wird die Direkthydroxylierung von Benzol in der Gasphase mit reaktiven OH-Spezies (bzw. Wasserstoffperoxid) durchgeführt, die an der Oberfläche einer porenfreien Membran aus einer geeigneten Palladiumlegierung durch Reaktion von durch die Membran transportierten Wasserstoffatomen mit molekularem Sauerstoff aus der Gasphase *in situ* gebildet werden (s. Abb. 1).



**Abb. 1.** Prinzip der Benzol-Direkthydroxylierung an einer Palladiummembran durch in situ gebildete reaktive OH-Spezies.

Die Reaktion erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 150 und 250°C bei Normaldruck. Außer ihrer katalytischen Funktion übernimmt die Membran dabei auch die Aufgabe einer kontrollierten Zufuhr von Wasserstoff zu den aktiven Zentren auf der reaktionsseitigen Oberfläche.

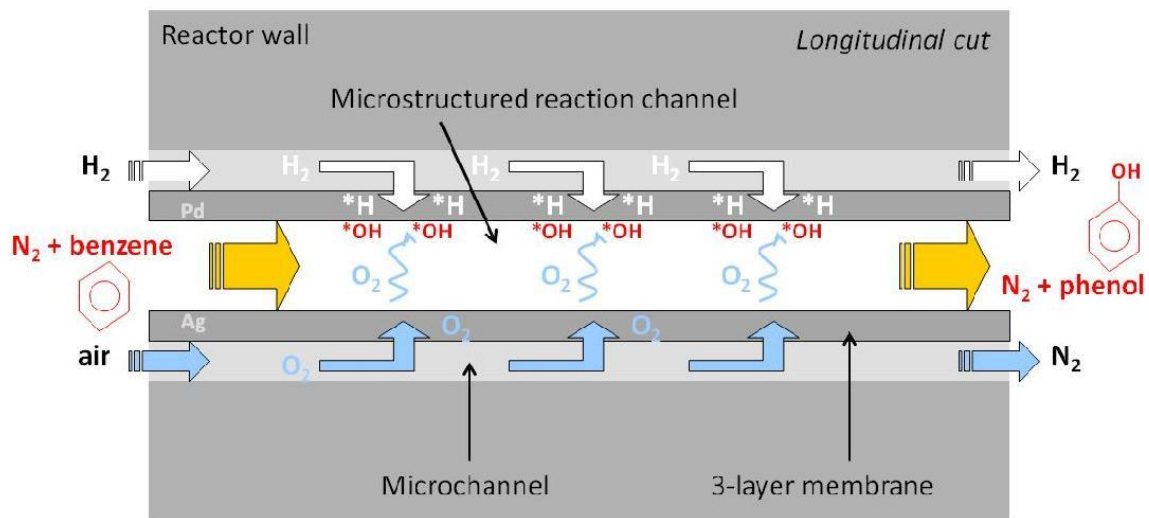
Die Bildung von Phenol durch einstufige Oxidation von Benzol an einer Palladiummembran gemäß Abb. 1 wurde erstmals von japanischen Forschern im Jahr 2002 beschrieben [1], wobei hohe Phenolselektivitäten bis etwa 80% und eine maximale Phenolausbeute von 23% genannt wurden. Seither sind einige weitere Arbeiten zu diesem Thema erschienen, die gezeigt haben, dass neben Phenol größere Mengen von Totaloxidationsprodukten gebildet werden [2-6]. Insbesondere konnten Sato et al. [4] nachweisen, dass die erwünschte Direkthydroxylierung bei der üblichen gemeinsamen Zugabe von Benzol und Sauerstoff am Eintritt eines Rohrreaktors nur im mittleren Bereich der Reaktionszone beobachtet wird, in dem ein günstiges Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff vorliegt. Im Eingangsbereich dagegen überwiegt die Totaloxidation der Aromaten, während zum Ende hin deren Hydrierung dominiert.

Um das Konzentrationsverhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff entlang der Reaktionszone annähernd konstant zu halten und dadurch die Phenolausbeute zu erhöhen, wird der Sauerstoff bei den hier durchgeführten Arbeiten entlang der Reaktionszone verteilt über eine direkt gegenüber der Palladiummembran angeordnete, zweite Membran in mikrostrukturierte Reaktionskanäle dosiert, die von Benzol und einem inerten Trägergas durchströmt werden (s. Abb. 2). Als Sauerstofftransportmembran dient dabei entweder eine dünne porenfreie Schicht aus Silber oder eine mikroporöse Membran.

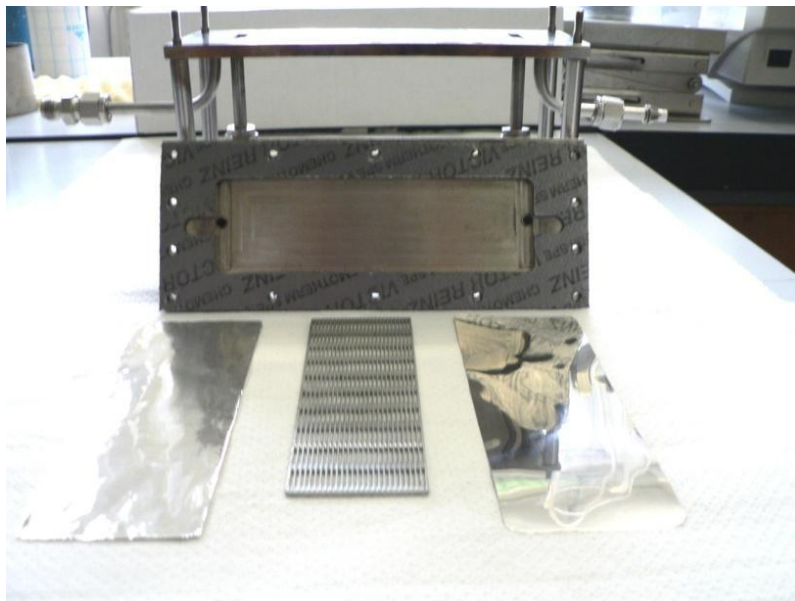
## Reaktor

Der Reaktor besteht aus 2 Edelstahlplatten, in denen mit einem Laser Mikrokanäle eingraviert wurden, um bei geringem Volumen eine gleichmäßige Verteilung der gasförmigen Reaktanden Wasserstoff und Sauerstoff zu erreichen. Dieses Design ermöglicht eine gute

Kontrolle der Gaskonzentration im Reaktor und ergibt eine große Oberfläche für die Direkthydroxylierung. Benzol wird verdampft und in der Regel zusammen mit Stickstoff als Inertgas dem Reaktor zugeführt.



**Abb. 2.** Schematischer Aufbau des Doppel-Membranreaktors.

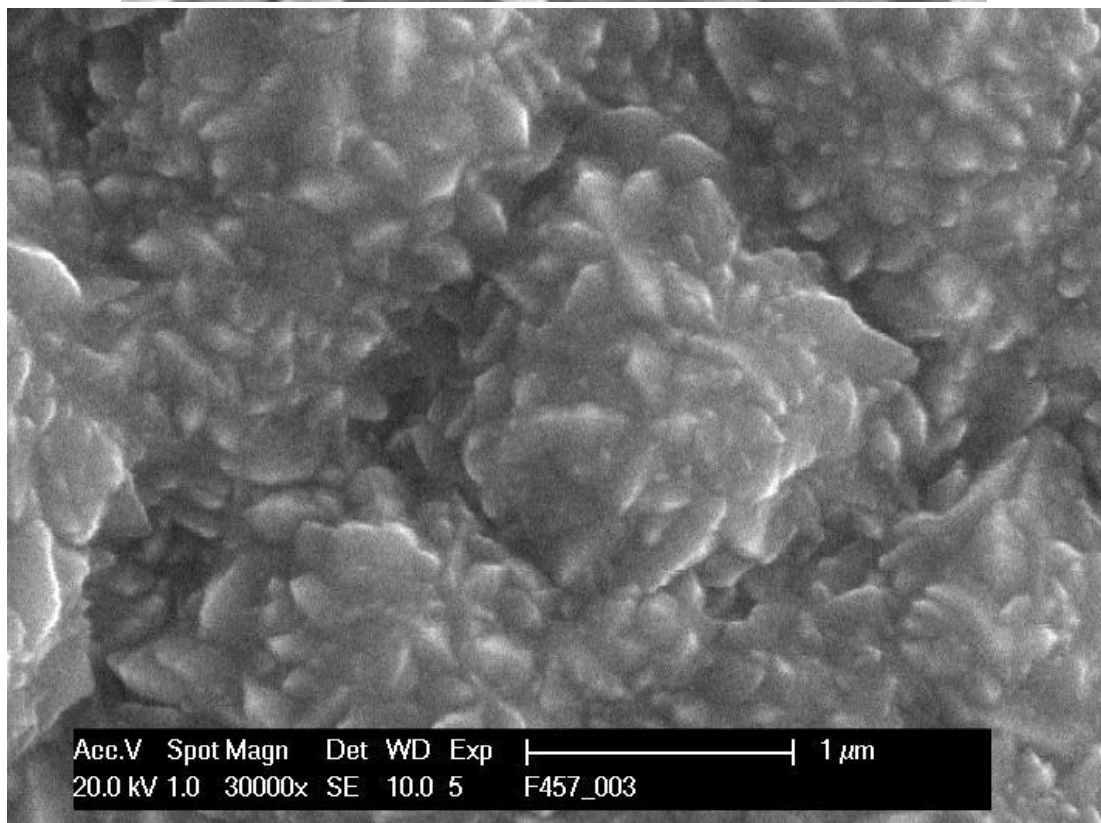
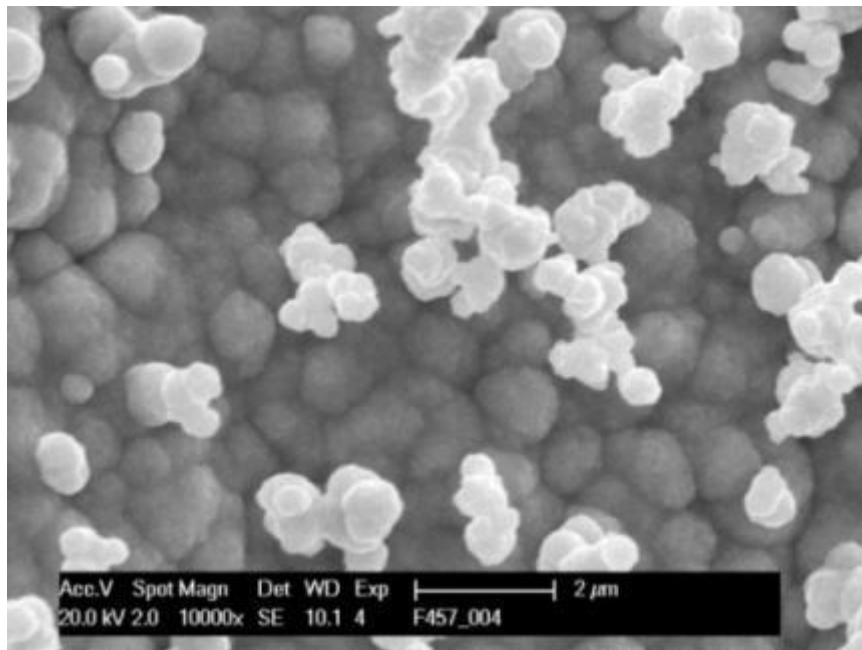


**Abb. 3.** Photographie des Reaktors im geöffneten Zustand.

## Membranen

Für die ersten Untersuchungen im Membranreaktor wurden selbsttragende Folien aus Silber (Dicke: 15  $\mu\text{m}$ ) und Palladium/Kupfer (Dicke: 50  $\mu\text{m}$ , Pd-Gehalt: 60 Gew.%) eingesetzt sowie dünne Metallschichten auf porösen Trägern der Firma TRUMEM, die durch stromlose Abscheidung (electroless plating) präpariert wurden. Diese Substrate werden gewöhnlich zur Filtration von Flüssigkeiten eingesetzt. Sie bestehen aus einer porösen Schicht aus Titanoxid (0,2  $\mu\text{m}$  Porengröße) auf einem Edelstahlgewebe.

Sauerstoffselektive Membranen wurden dabei durch Abscheidung einer Schicht von Silber erzeugt, wasserstoffselektive Membranen durch Abscheidung einer Schicht aus Palladium gefolgt von einer zweiten Schicht aus Kupfer im gewünschten Mengenverhältnis und anschließende Legierungsbildung durch Erhitzen unter Inertgas.



**Abb. 4.** REM-Aufnahmen von Membranschichten aus Silber (links) und Palladium (rechts) vor der Temperaturbehandlung (Oberfläche).

## Ergebnisse

Die bisherigen Experimente, die bei einer Temperatur von 150°C durchgeführt wurden, zeigen, dass die Dosierung von Sauerstoff über die zweite Membran im Vergleich zur gemeinsamen Zugabe am Reaktoreintritt in der Tat zu einer Erhöhung der Phenol-Selektivität führt.

Weiterhin konnte ein Maximum der Phenolbildungsrate in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses von Sauerstoff zu Wasserstoff beobachtet werden. Die maximale Selektivität zu Phenol liegt jedoch bisher nur bei 10%, wohingegen Kohlendioxid und Wasser die Hauptprodukte der Reaktion darstellen. Weitere Produkte konnten bisher nicht nachgewiesen werden.

Durch Modifizierung der katalytischen Eigenschaften der Oberfläche der Palladium-Legierung sowie durch Variation der Betriebsparameter wird gegenwärtig versucht, die Ausbeute an Phenol zu steigern. Darüber hinaus werden lokale Messungen der Konzentrationsverteilung in den Strömungskanälen durchgeführt. Diese sollen detaillierte Daten für eine begleitende Reaktorsimulation liefern, die zum Verständnis des Zusammenwirkens der verschiedenen Reaktions- und Transportvorgänge im Reaktor beitragen sollen.

## Literatur

- [1] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, A One-Step Conversion of Benzene to phenol with a Palladium Membrane, *SCIENCE* 295 (2002) 105.
- [2] N. Itoh, S. Niwa, F. Mizukami, T. Inoue, A. Igarashi, T. Namba, Catalytic palladium membrane for reductive oxydation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 4 (2003) 243.
- [3] K. Sato, S.i. Niwa, T.a. Hanaoka, K. Komura, T. Namba, F. Mizukami, Direct hydroxylation of methyl benzoate to methyl salicylate by using new Pd membrane reactor, *Catalysis Letters* 96 (2004) 107.
- [4] K. Sato, T. Hanaoka, S. Niwa, C. Stefan, T. Namba, F. Mizukami, Direct hydroxylation of aromatic compounds by a palladium membrane reactor, *Catalysis Today* 104 (2005) 260.
- [5] K. Sato, T. Hanaoka, S. Hamakawa, M. Nishioka, K. Kobayashi, T. Inoue, T. Namba, F. Mizukami, Structural changes of a Pd-based membrane during direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Today* 118 (2006) 57-62.
- [6] G.D. Vulpescu, M. Ruitenbeek, L.L. van Lieshout, L.A. Correia, D.F. Meyer, P.P.A.C. Pex, One-step selective oxidation over a Pd-based catalytic membrane; Evaluation of the oxidation of benzene to phenol as a model reaction, *Catalysis Communications* 5 (2004) 347-351.