Abschlussbericht

1. Allgemeine Angaben

1.1 DFG-Geschäftszeichen

DI 696/6-1

1.2 Antragsteller

Prof. R. Dittmeyer

1.3 Institut/Lehrstuhl

DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut
Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

1.4 Thema des Projekts

Selektivoxidation von Benzol zu Phenol durch in situ gebildetes Wasserstoffperoxid im Doppelmembran-Mikrostrukturreaktor

1.5 Berichtszeitraum, Förderungszeitraum

01.04.2007 – 31.03.2010

1.6 Publikationen und Tagungsbeiträge aus diesem Projekt

erschienen:

[P1] L. Bortolotto, R. Dittmeyer, *Direct hydroxylation of benzene to phenol in a novel microstructured membrane reactor with distributed dosing of hydrogen and oxygen*, Sep. Pur. Technol. 73 (2010) 51-58 (available online: 3 November 2009)

akzeptiert:

[P2] R. Dittmeyer, L. Bortolotto, *Modification of the catalytic properties of a Pd membrane catalyst for the direct hydroxylation of benzene to phenol in a double-membrane reactor by sputtering of different catalytic systems*, Applied Catalysis A:General (2010), Special Issue “Model Catalysis”, 2010

in Arbeit:

[P3] L. Bortolotto, R. Dittmeyer, *Hydrogen Permeation through PdCu foils modified by sputtering of thin PdAu and PdGa layers*, to be submitted to J. Membr. Sci. 2010

[P4] R. Dittmeyer, L. Bortolotto, *Kinetics of direct hydroxylation of benzene into phenol over PdAu- and PdGa-modified PdCu foils to be used in a novel double-membrane reactor*, to be submitted to Appl. Catal. A:General 2010

[LB] L. Bortolotto, *Palladium membrane reactor for hydroxylation of benzene into phenol*, als Dissertation am KIT, Campus Süd einzureichen bis 31.12.2010

Beiträge zu wissenschaftlichen Tagungen:

[T1] L. Bortolotto, R. Dittmeyer, *Development of a novel microstructured membrane reactor for hydroxylation of aromatics with gas phase oxyge*n, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachsektion Reaktionstechnik, Würzburg, 18-20. Mai 2008

[T2] L. Bortolotto, R. Dittmeyer, *Development of a novel microstructured membrane reactor for hydroxylation of aromatics with gas phase oxygen*, 10th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 10), Tokyo/J, Aug. 18-22, 2008

[T3] L. Bortolotto, R. Dittmeyer, *Double-membrane reactor for gas phase hydroxylation of aromatics: effect of the catalytic properties of the Pd-based membrane*, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachsektion Reaktionstechnik, Würzburg, 8-10. Juni 2009

[T4] L. Bortolotto, R. Dittmeyer, *Pd membrane reactor for direct hydroxylation of benzene into phenol*, Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts, Frankfurt am Main, 26. Nov. 2009

[T5] L. Bortolotto, D. Dittmeyer, *Double-membrane reactor for gas phase hydroxylation of aromatics: effect of the catalytic properties of the Pd-based membrane*, European Membrane Conference (EUROMEMBRANE), Montpellier/F, 6-10. Sept. 2009

2. Arbeits- und Ergebnisbericht

2.1 Ausgangsfrage und Zielsetzung des Projekts

2.1.1 Direkt-Hydroxylierung von Benzol zu Phenol in der Gasphase an einer Pd-Membran

Niwa et al. [1] vom National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Sendai/Japan zeigten im Jahr 2002 erstmals, dass Benzol an einer Pd-Membran durch Sauerstoff-Oberflächenspezies, die aus der Reaktion von durch die Membran transportiertem atomaren H_2 mit adsorbiertem oder Gasphasen-O_2 hervorgehen, zu Phenol oxidiert werden kann. Die Pd-Membran trennte hierbei ein H_2-haltiges Gas von der Benzol/O_2-Mischung, die durch ein Inertgas verdünnt wurde, um einen unkontrollierten Reaktionsverlauf zu verhindern. Nach Auffassung der Autoren dissoziiert H_2 an der Pd-Oberfläche, wird von der Membran aufgenommen und diffundiert auf die Benzolseite. Die dort an die Membranoberfläche tretenden H-Atome führen in Gegenwart von O_2 zur Bildung reaktiver Oberflächenspezies wie OH• bzw. O•, die in der Lage sind Benzol in Phenol umzuwandeln. Die Autoren berichteten in der in SCIENCE publizierten Arbeit über hohe Selektivitäten zu Phenol von 80-97 % bei Benzol-Umsatzgraden von 2-16% unter recht milden Bedingungen von 150-250℃. Die Produktivität der nur 1 µm dicken Pd -Membran erreichte 1.5 kg Phenol pro Stunde und kg Pd. Konkrete Angaben zu Nebenprodukten macht die Veröffentlichung nicht. Erst aus einer späteren Arbeit [2] derselben Autorengruppe geht hervor, dass auch Cyclohexanon und geringere Mengen an Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien und Cyclohexenoxid auftreten. CO_2 wird dabei nicht erwähnt, jedoch eine ca. 500- bis 1000-fach höhere Bildung von Wasser im Vergleich zu Phenol eingeräumt, d.h. eine geringe Selektivität der Reaktion bezüglich H_2. In Folgearbeiten [3-5] gelangten die Autoren dann zu dem Schluss, dass ein optimales Verhältnis von H_2 zu O_2 existiert, bei dem die Phenolausbeute ein Maximum erreicht.

Versuche anderer Wissenschaftler diese viel versprechenden Resultate zu reproduzieren waren nur bedingt erfolgreich, da auch große Mengen an CO_2 als Nebenprodukt gefunden wurde [6]. Dennoch kam man bei der Analyse der technischen Umsetzungsperspektiven ausgehend von den eigenen und den publizierten Ergebnissen zu der Einschätzung, dass basierend auf der neuen in-situ-H_2O_2-Route im Vergleich zur etablierten Phenolsynthese nach dem Hock-Verfahren und ebenso zur konventionellen H_2O_2-Route mit TS-1 Katalysatoren ein wirtschaftlicheres Verfahren entwickelt werden könnte, wenn es gelänge, die Selektivität bezüglich H_2 zu erhöhen, ohne gleichzeitig Phenolausbeute und -produktivität zu verringern [6].

Diese Einschätzung und die in den jüngeren Arbeiten der AIST-Forscher [3,4] beschriebene Erkenntnis, dass bei gemeinsamer Zugabe von Benzol und O_2 am Reaktoreintritt wegen des Verbrauchs von O_2 und der damit einhergehenden Variation des H_2/O_2-Verhältnisses entlang des Reaktors nur im mittleren Bereich gute Bedingungen für die Direkt-Hydroxylierung vorliegen, gaben den Anlass zu diesem Forschungsvorhaben. Seine Zielsetzung bestand darin, zu untersuchen inwieweit durch eine verteilte Dosierung von O_2 mit Hilfe einer zweiten Membran, um im gesamten Reaktor ein optimales H_2/O_2-Verhältnis einzustellen, die Ausbeute und Selektivität zu Phenol gesteigert werden kann. Neben der verteilten Dosierung von O_2 sollte auch eine Modifizierung der katalytischen Eigenschaften der Pd-Membran durch Beschichtung mit alternativen katalytischen Systemen in die Untersuchungen einbezogen werden. Die Beschichtung sollte durch Magnetron-Sputtern erfolgen. Als interessante Systeme wurden kompakte Schichten aus Pd-Legierungen und intermetallischen Pd-Verbindungen sowie Nanopartikel dieser Systeme auf porösen Metalloxidschichten ins Auge gefasst.

2.1.2 Reaktorkonzept und Laboranlage

Um das Konzept eines Pd-Membranreaktors mit einer zweiten Membran zur verteilten Dosierung von O_2 im Labormaßstab umzusetzen, wurde ein planares Reaktordesign gewählt. Das Prinzip ist in Abb. 2.1-1 gezeigt. Zwei gegenüber liegende Membranen gleicher Form und Größe (14 cm x 5 cm) sorgen für die getrennte Dosierung von H_2 und O_2 entlang des Reaktors in einen zwischen den beiden

Membranen angeordneten Spalt, in dem sich ein 2 mm dickes Aluminiumblech mit eingearbeiteten unterbrochenen Strömungskanälen befindet (Abb. 2.1-2, Mitte). Das Blech ist 4 cm breit und besitzt 26 Kanäle. Die Breite der Kanäle beträgt 1 mm, die der Stege 0.5 mm. Das Edukt Benzol wird zusammen mit Stickstoff als Trägergas am Eintritt in die Kanäle zugegeben. Um das mikrostrukturierte Reaktionsblech herum befindet sich eine Flachdichtung gleicher Höhe. Die Membranen werden jeweils durch eine Edelstahlplatte gestützt, in die auf der Vorderseite ein Ausschnitt zur Aufnahme der Membran und zur Gasverteilung darüber hinaus jeweils 39 V-förmige Mikrokanäle mit 200 µm Breite und Tiefe eingearbeitet sind (Abb. 2.1-2, links). Die Platten werden gegeneinander verschraubt. Die Flachdichtung liegt im Randbereich auf den Membranen auf und sorgt dadurch gleichzeitig für die Abdichtung der Reaktionszone und der Gasverteilungskanäle nach außen.

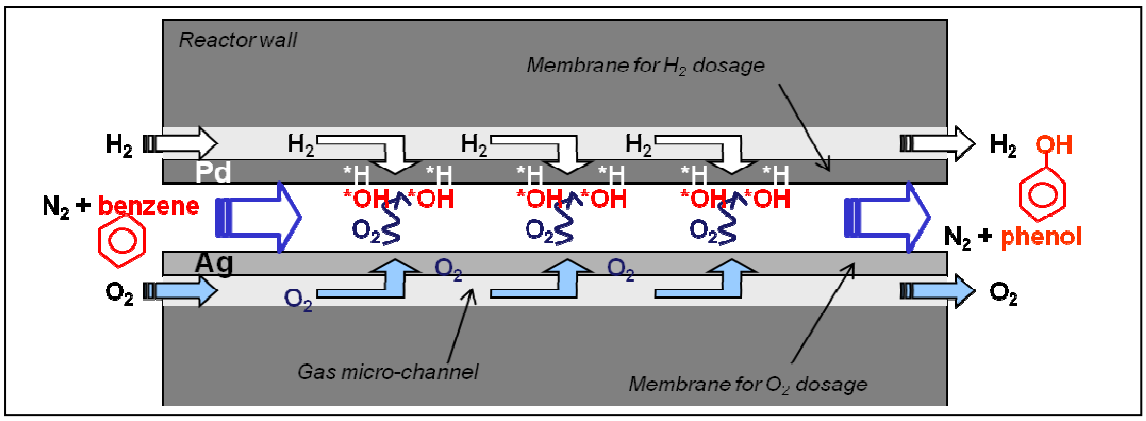

Abb. 2.1-1: Skizze zum Reaktordesign: zwei Edelstahlplatten stützen die beiden Membranen zur getrennten Dosierung von H_2 und O_2 in die Reaktionskanäle.

Zur Dosierung von H_2 kamen PdCu-Membranen mit 40 Gew.-% Cu ($Pd_{60}Cu_{40}$) zum Einsatz, da diese Legierung bei den angestrebten niedrigen Einsatztemperaturen von 150-250℃ in H_2-Atmosphäre gut beständig ist und eine hohe H_2-Permeabilität aufweist. Auf alternative Membranmaterialien wurde verzichtet. Es wurden allerdings neben 50 µm dicken, kalt gewalzten selbsttragenden Folien der Fa. Mateck, Jülich auch Kompositmembranen eingesetzt, die durch wiederholte sukzessive stromlose Abscheidung von Pd und Cu bis zu einer Schichtdicke von ca. 5 µm auf einem TiO_2-beschichtetem Edelstahlgewebe (TRUMEM®-SS316L/TiO_2) der Fa. Aspect, Moskau und anschließende Temperaturbehandlung zur Ausbildung der PdCu-Legierung erhalten wurden. Die Beschichtungsprozedur wurde in Anlehnung an Roa et al. [7] sowie eigene Erfahrungen aus Vorläuferprojekten festgelegt (siehe Projektantrag).

Zur Dosierung von O_2 dienten wahlweise eine 15 µm dicke Silberfolie der Fa. Schlenk, Roth-Bernlohe, eine durch stromlose Abscheidung einer 5 µm Ag-Schicht auf einem TRUMEM®-Substrat erhaltene Kompositmembran und schließlich eine durch ein Sol-Gel-Verfahren auf dem gleichen Substrat erzeugte Ultrafiltrationsmembran aus TiO_2.

Die Temperatur des Reaktors wurde über ein Heizband im Bereich von 150℃ bis 250℃ variiert. Je drei getrennte Ein- und Auslässe ermöglichten die Zufuhr von H_2 und O_2 in die Gasverteilungskanäle auf der Rückseite der beiden Membranen bzw. von Benzol zusammen mit Stickstoff als Trägergas in die Reaktionskanäle. Der N_2-Fluss lag üblicherweise bei 80-110 mL/min. Alle Flüsse konnten zwischen 0 und 400 mL/min variiert werden.

Der Benzolgehalt im Feed wurde über die Temperatur eines dem Reaktor vorgeschalteten Sättigers eingestellt (Abb. 2.1-3). In den meisten Fällen wurde durch Eiskühlung eine Temperatur von 0℃ eingehalten, woraus ein konstanter Benzolpartialdruck von 0.04 bar im Feed resultierte. Nach dem Reaktor waren zwei mit $CaCl_2$-Lösung auf etwa -40℃ gehaltene Kühlfallen angeordnet, um die kondensierbaren Bestandteile (Phenol, Benzol, etc., H_2O) weitestgehend auszufrieren. Alle Leitungen vom Sättiger zum Reaktor und von dort zu den beiden Kühlfallen waren beheizt, um Kondensation in

diesen Bereichen zu verhindern. Zur Analyse der nicht kondensierbaren Gase (N_2, O_2, H_2, CO_2 und ggf. CO) stand eine Mikro-Gaschromatograph (Agilent 3000A) zur Verfügung. Die kondensierten organischen Komponenten wurden aus der Kühlfalle mit n-Pentan extrahiert und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysiert (Shimadzu QP5050A). Die Menge des gebildeten Wassers wurde gravimetrisch ermittelt.

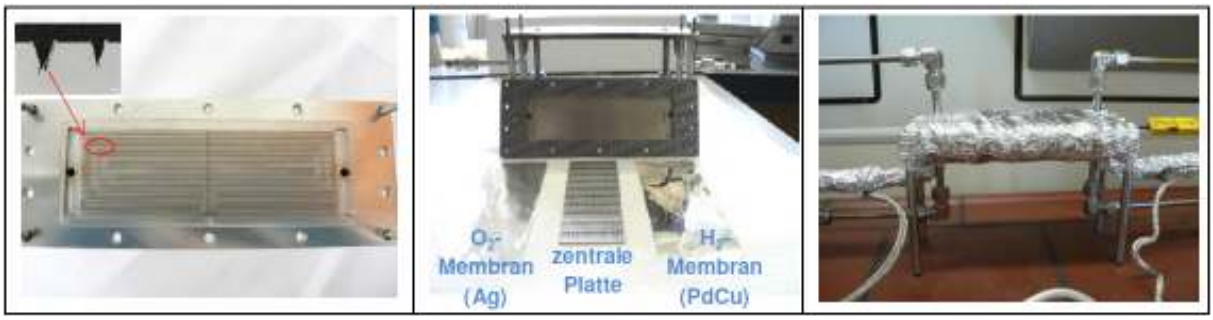

Abb. 2.1-2: Fotos der Reaktorkomponenten: Edelstahlplatte mit Gasverteilungskanälen (links), Membranen, Dichtung und zentrale Platte mit Reaktionskanälen vor der Montage (Mitte) sowie Reaktor im zusammengebauten Zustand (rechts).

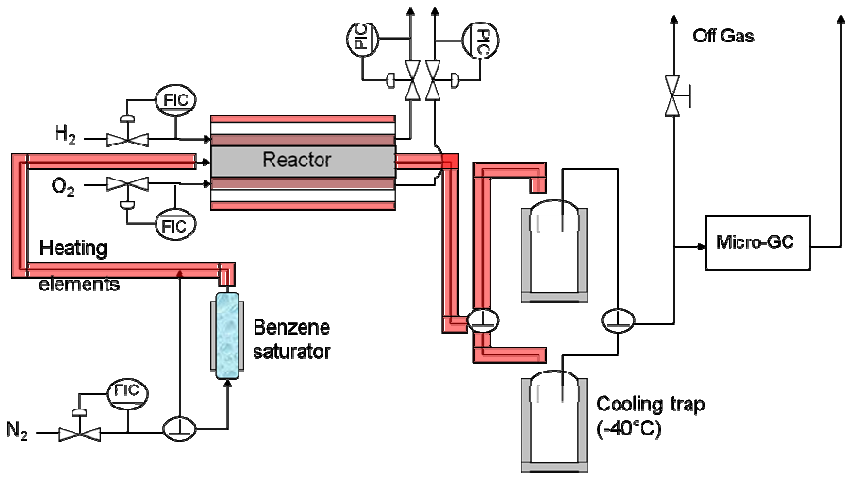

Abb. 2.1-3: Fließschema der Laboranlage

Die Dosierung der Reaktionsgase H_2 und O_2 in die Reaktionskanäle wurde durch je einen thermischen Massenflussregler am Eingang und einen Druckregler am Ausgang der betreffenden Gasseite erreicht. Nach Einstellung eines ausreichenden Gasstromes wurde am Druckregler ein Überdruck auf der entsprechenden Gasseite eingestellt. Die resultierende Partialdruckdifferenz von H_2 bzw. O_2 bewirkte einen Transport von H_2 durch die PdCu-Membran bzw. von O_2 durch die Ag-Membran auf die Seite der Reaktionskanäle, in denen die Benzol/N_2-Mischung strömte. Bei bekannter Permeanz der Membranen konnten auf diese Weise die gewünschten zu dosierenden Gasströme eingestellt werden. Der maximale Überdruck auf den Gasverteilungsseiten war dabei durch den Regelbereich der Druckregler auf 3 bar begrenzt. Der Druck im Reaktionskanal lag stets geringfügig über dem Umgebungsdruck (ca. 1 bar). H_2 wurde immer als reines Gas eingesetzt, während in den meisten Fällen synthetische Luft als O_2-haltiges Gas diente. Weitere Einzelheiten zum experimentellen Aufbau können der Veröffentlichung [P1] entnommen werden.

2.2 Entwicklung der durchgeführten Arbeiten

2.2.1 Vorarbeiten

Es musste zunächst ein geeignetes Reaktordesign entwickelt und der Reaktor gefertigt werden. Hierzu wurden Mikrostrukturierungsversuche in Edelstahl und Aluminium mit dem vorhandenen Laser (Fa. LaserPluss AG, RayMarker®-2000) sowie durch Fräsen auf einer CNC-Maschine durchgeführt. Weiterhin wurden Metallfolien aus $Pd_{60}Cu_{40}$ (Fa. Mateck) sowie Ag (Fa. Schlenk) beschafft und die Permeation von H_2 bzw. O_2 durch diese Membranen als Funktion der Temperatur und der Partialdruckdifferenz untersucht. Es wurden geeignete Substrate für die Beschichtung mit PdCu und Ag durch chemisch-reduktive Abscheidung aus wässrigen Lösungen identifiziert und beschafft (TRUMEM®-316L/TiO2 der Fa. Aspect). Im Anschluss wurden Beschichtungsversuche durchgeführt und auch die resultierenden Kompositmembranen in Bezug auf die Permeation von H_2 und O_2 vermessen sowie durch REM charakterisiert. Auf eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse wird an dieser Stelle aus Platzgründen verzichtet. Stattdessen wird auf die Veröffentlichung [P1] und das in Arbeit befindliche Manuskript [P2] verwiesen. Es sei aber zumindest erwähnt, dass sich die Ag-Folie als nicht defektfrei herausstellte. REM-Aufnahmen bestätigten, dass diese Folie statistisch verteilte Punktdefekte im Größenbereich von 0.1 µm besaß und deshalb eine lineare Abhängigkeit der O_2-Flussdichte von der O_2-Partialdruckdifferenz und eine Temperaturabhängigkeit gemäß $j_{O2} \sim T^{-0.5}$ beobachtet wurde, was charakteristisch für Knudsen-Diffusion ist.

2.2.1 Erste Versuche zur Direkthydroxylierung

Nach den Vorarbeiten wurden erste Hydroxylierungsexperimente mit einer unbehandelten $Pd_{60}Cu_{40}$-Folie als Katalysator sowie einer Ag-Folie zur Sauerstoffdosierung durchgeführt. Dabei zeigte sich keine nennenswerte Aktivität, so dass die $Pd_{60}Cu_{40}$-Folie durch Beschichtung mit Pd aktiviert wurde. Dies erfolgte durch Aufbringen von Pd-II-Acetat gelöst in Aceton, Verdampfen des Acetons und anschließende thermische Zersetzung des auskristallisierten Pd-II-Acetats. Insgesamt wurden auf einer Folie mit 5 cm x 14 cm dabei 20 mg Pd abgeschieden, was rechnerisch einer kompakten Pd-Schicht von ca. 0.24 µm Dicke entspricht. In den Experimenten mit den Pd-aktivierten $Pd_{60}Cu_{40}$-Folien zeigten sich Wasser, CO_2 und Phenol als Produkte. Die direkte Synthese von Phenol aus Benzol in der Gasphase war damit experimentell nachgewiesen. Es wurden keine Hydrierungsprodukte des Benzols detektiert. Die genaue Menge an Wasser konnte bei diesen Messungen noch nicht quantitativ bestimmt werden. Die Analysen mit dem Mikro-GC und dem GC-MS-System zeigten Phenol-Bildungsraten im Bereich von 10^{-8} mol/h und CO_2-Bildungsraten um 10^{-7} mol/h, was eindeutig CO_2 als Hauptprodukt der Umsetzung von Benzol auswies. Die Phenolselektivität blieb stets unterhalb von 10 %. Der beste Wert wurde bei 150°C erzielt und betrug 9.6 %, bei einer Phenolbildungsrate von 1.3×10^{-8} mol/h. Es wurden generell sehr geringe Benzol-Umsatzgrade im Bereich von 0.02 % festgestellt. Dies wurde einerseits auf die relativ hohe Stabilität von Benzol und andererseits auf die geringe zur Verfügung stehende katalytische Oberfläche bezogen auf den Benzol-Feedstrom zurückgeführt.

2.2.2 Parameterstudie

Im Rahmen einiger Versuchsreihen wurden die Temperatur und das Verhältnis der Partialdrücke von H_2 zu O_2 variiert. Steigende Temperatur führte zu einer Verringerung der Phenolselektivität infolge der zunehmenden Totaloxidation zu CO_2. Die Variation des Verhältnisses H_2 zu O_2 wurde bei 150°C und konstantem O_2-Partialdruck von 0.1 bar am Reaktorausgang durchgeführt. Die resultierenden Bildungsraten von Phenol und CO_2 sind in Abb. 2.2-1 gezeigt. Das angegebene H_2/O_2-Verhältnis bezieht sich dabei auf die am Reaktorausgang gemessenen Partialdrücke. Wie sich durch Simulationsrechnungen zeigen ließ, variiert das H_2/O_2-Partialdruckverhältnis unter Annahme einer gleichmäßigen Dosierung durch die beiden Membranen allerdings entlang der Reaktionskanäle nur geringfügig. Ausgehend von einem Unterschuss an H_2 steigt zunächst mit Erhöhung des H_2-Anteils die Phenolbildungsrate an. Der höchste Wert wurde bei einem Verhältnis von 1.4 registriert. Bei noch

höherem Überschuss an H_2 sinkt die Phenolbildungsrate wieder etwas ab. Der Verlauf ist bezüglich der Kinetik nicht in einfacher Weise interpretierbar, da neben dem Verhältnis H_2 zu O_2, das vermutlich den Oxidationszustand der Katalysatoroberfläche beeinflusst, gleichzeitig auch der H_2-Partialdruck variiert wurde, der ebenfalls einen Einfluss auf die Kinetik haben sollte. Er deutet jedoch auf einen komplexeren Reaktionsablauf hin.

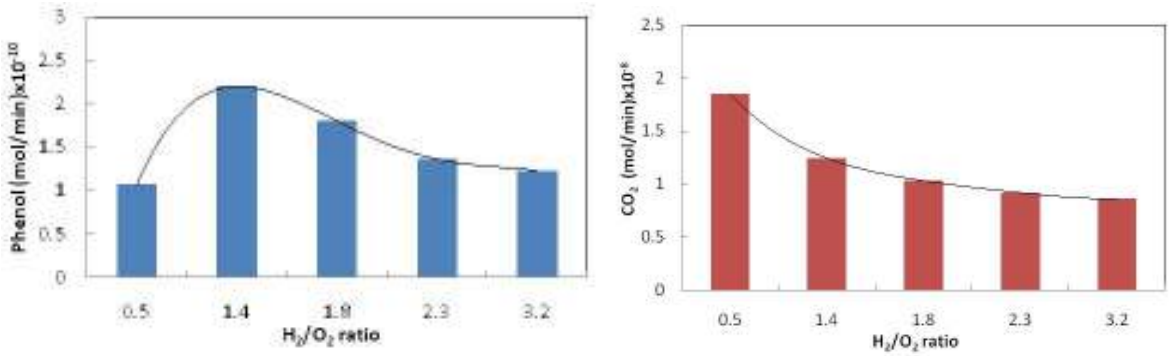

Fig. 2.2-1: Bildungsraten von Phenol und CO_2 als Funktion des Partialdruckverhältnisses von H_2 zu O_2 am Reaktorausgang (150℃, p_{O2} = 0.1 bar).

Im Gegensatz zur Phenolbildung nimmt die Bildungsrate von CO_2 mit steigendem Wert des Partialdruckverhältnisses von H_2 zu O_2 monoton ab.

2.2.3 Effekt der verteilten Dosierung von O_2

Der Effekt der verteilten Dosierung von O_2 wurde durch einen Vergleich der Ergebnisse von Experimenten mit verschiedener Dosierung des O_2 beurteilt: verteilte Dosierung über die Ag-Folie und Zugabe derselben Menge an O_2 zum Benzol/N_2-Feedstrom am Eintritt in die Kanäle, jeweils bei ansonsten unveränderten Bedingungen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die verteilte Dosierung eine um den Faktor 5 höhere Selektivität bewirkt als die Zugabe des O_2 am Eintritt in die Kanäle. Die Phenolausbeute allerdings änderte sich nicht wesentlich, da der Umsatzgrad bei der Zudosierung des O_2 am Eintritt in die Kanäle etwas höher lag (siehe hierzu auch [P1]).

2.2.4 Katalytische Modifizierung der PdCu Oberfläche: Konzept und Durchführung

Nachdem die Messungen an der Pd-modifizierten $Pd_{60}Cu_{40}$-Folie ebenso wie die hier aus Platzgründen nicht vorgestellten Ergebnisse an PdCu-Schichten auf TRUMEM®-Substraten deutlich geringere Phenolselektivitäten und Benzol-Umsatzgrade gezeigten hatten als in den Publikationen des AIST, wurde untersucht, inwieweit durch anderweitige Modifikationen der PdCu-Oberfläche die Phenolselektivität und -produktivität erhöht werden können. Niwa et al. [1] hatten eine 1 µm dicke Pd-Schicht, die durch CVD erzeugt wurde, als Katalysator genutzt. Aus Zeit- und Kostengründen konnten nicht alle im Projektantrag genannten Materialien auf ihre Eignung für die Direkthydroxylierung von Benzol untersucht werden. Aus der Gruppe interessanter Pd-Legierungen wurde das System PdAu ausgewählt, für das in der Literatur über hohe Aktivität und Selektivität bei der H_2O_2-Direktsynthese berichtet wird. Als intermetallische Verbindung wurde PdGa gewählt, weil spekuliert wurde, dass wegen einer schwächeren Adsorption von Benzol bzw. Phenol an den durch Ga-Atome isolierten Pd-Zentren möglicherweise ein Selektivitätsvorteil erzielt werden könnte. Als System mit vergrößerter katalytisch wirksamer Oberfläche fiel die Wahl auf PdAu auf V_2O_5. Die Variante mit Nafion™ als saurem Träger wurde zurück gestellt, da bei den hiermit möglichen Dauertemperaturen um 100℃ eine zu geringe Aktivität und bei den angestrebten Temperaturen von 150-200℃ in Gegenwart von O_2 ein oxidativer Abbau befürchtet wurde, der eine zuverlässige Bestimmung der C-basierten Selektivität in Zweifel ziehen würde.

Abb. 2.2-2 zeigt das Prinzip der drei ausgewählten Modifikationen. Alle drei wurden durch Magnetron-Sputtern auf selbsttragenden $Pd_{60}Cu_{40}$-Folien hergestellt. Hierzu kamen Targets aus $Pd_{90}Au_{10}$ (10 Gew.-% Au), PdGa (50 At.-% Ga) sowie reinem Vanadium zum Einsatz (Fa. Lesker Ltd., Pittsburgh/USA). Die V_2O_5-Schicht wurde durch Reaktivsputtern von Vanadium in Gegenwart von O_2 erzeugt. Einzelheiten können dem Manuskript [P2] entnommen werden.

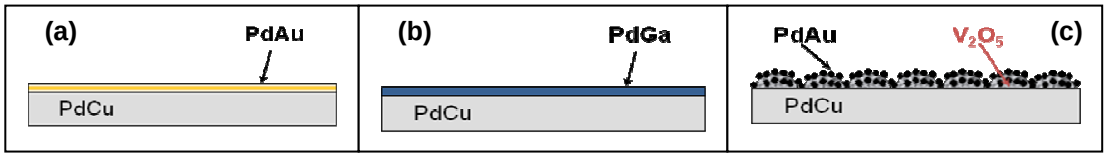

Abb. 2.2-2: Modifizierung der $Pd_{60}Cu_{40}$-Oberfläche durch Sputtern verschiedener katalytisch aktiver Systeme. Die drei gezeigten Systeme wurden realisiert: eine kompakte Schicht aus $Pd_{90}Au_{10}$ (a), eine kompakte Schicht aus PdGa (b) und eine unterbrochene Schicht aus V_2O_5 mit darauf abgeschiedenen $Pd_{90}Au_{10}$-Nanopartikeln (c).

2.3 Darstellung der erreichten Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Versuchsreaktor

Die Gasverteilungskanäle in den beiden Edelstahlplatten konnten mit Hilfe des Lasers eingraviert werden. Die geometrische Präzision war dabei zwar geringer als beim Fräsen auf der CNC-Maschine. Dies wurde allerdings als unbedeutend betrachtet, da der Druckverlust bei den angewandten Strömungsgeschwindigkeiten gering war und hier keine Reaktionen stattfanden, die eine definierte Verweilzeit bzw. Gleichverteilung der Strömung erfordert hätten. Die Kanäle in der zentralen Reaktionsplatte wurden andererseits durch Fräsen hergestellt, was wegen des weichen Materials Aluminium keine Probleme bereitete und eine bessere Gleichverteilung der Strömung erwarten ließ.

Sowohl experimentell als auch durch eine 2-D-Strömungssimulation wurde der Versuch unternommen, die Verteilung der Strömung auf die einzelnen Kanäle zu analysieren. Durch Messung der Antwortfunktion auf eine N_2/H_2 Sprungmarkierung am Reaktoreingang mit Hilfe eines elektrochemischen H_2-Sensors für Reaktionsplatten mit verschiedener Zahl von Kanälen konnte nachgewiesen werden, dass das Verweilzeitverhalten des Reaktors wesentlich vom Verteilungs- und Sammelplenum vor und nach den Mikrokanälen abhängig ist und dass deshalb durch Verweilzeitmessungen am Gesamtsystem keine stichhaltige Aussage über die Gleichverteilung der Strömung auf die einzelnen Kanäle möglich ist. Die Strömungssimulation mit Hilfe des Programms COMSOL ergab aber für die als nicht unterbrochene Kanäle vereinfachte Geometrie nur vergleichsweise geringe Abweichungen der mittleren Strömungsgeschwindigkeit zwischen dem mittleren und den am Rand liegenden Kanälen. Für Einzelheiten hierzu wird auf die in Arbeit befindliche Doktorarbeit [LB] verwiesen.

Weiterhin wurde versucht, durch Kapillaren, die durch die Flachdichtung hindurch in verschiedene Kanäle hinein geschoben wurden und in axialer Richtung unterschiedlich weit hinein reichten, Konzentrationsprofile zu messen. Hierzu wurde durch die Kapillaren mit einer Vakuumpumpe Gas aus dem Reaktor abgesaugt. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten gelang es jedoch nur im H_2-Permeationsbetrieb solche Konzentrationsprofile aufzunehmen. Diese ließen an gleicher axialer Position ebenfalls nur vergleichsweise geringe Abweichungen zwischen dem mittleren Kanal und den Randkanälen erkennen. Für Einzelheiten wird auch hier auf die in Arbeit befindliche Doktorarbeit [LB] verwiesen.

Fazit dieser Untersuchungen war, dass in dem eingesetzten Reaktor unter den betrachteten Bedingungen nicht mit allzu großen Abweichungen vom idealen Strömungsverhalten zu rechnen ist. Das Reaktordesign könnte andererseits durch aufwendigere Gestaltung des Verteiler- und Sammelplenums sicherlich noch verbessert werden. Ebenso wäre es im Sinne der Gewinnung

kinetischer Daten lohnend, das Reaktordesign dahingehend zu ändern, dass der Reaktor als Zapfstellenreaktor betrieben werden könnte. Hierzu wäre allerdings ein erheblicher Aufwand, u.a. für ein zuverlässiges Absaugungssystem nötig.

2.3.2 Präparation und Charakterisierung

Durch chemisch-reduktive Abscheidung aus wässrigen Lösungen wurden PdCu- und Ag-Schichten mit etwa 5 µm Dicke auf den TRUMEM®-Substraten präpariert. Diese flexiblen Substrate erschienen für das gewählte Reaktordesign besser geeignet als die im Antrag vorgesehenen starren metallischen Sinterscheiben der Fa. GKN Sinter Metals. Die erhaltenen Kompositmembranen wurden mittels REM, EDX und Permeationsmessungen charakterisiert. AFM kam nicht zum Einsatz. Der Pd-Gehalt der PdCu-Schichten wurde durch EDX-Analyse zu 59 Gew.-% bestimmt, was recht nahe an der angestrebten Zusammensetzung von 60 Gew.-% Pd liegt. Beide Schichten waren noch nicht völlig fehlstellenfrei. Die Ergebnisse zur H_2-Permeation durch die $Pd_{59}Cu_{41}$-Kompositmembran sind in der Veröffentlichung [P1] beschrieben.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die H_2-Permeanz der $Pd_{60}Cu_{40}$-Folie für die hier verfolgten Zwecke ausreichend ist, und weiterhin, dass der O_2-Transport im Fall der Ag-Folie ebenso wie bei der Ag-Kompositmembran primär durch statistisch verteilte Defektporen erfolgte, wurden keine weiteren Beschichtungen von TRUMEM®-Substraten mit PdCu oder Ag durchgeführt und die Idee der O_2-Dosierung durch Ag-Membranen aufgegeben. Stattdessen wurde der Fokus auf die Beschichtung der $Pd_{60}Cu_{40}$-Folien mit den drei genannten katalytischen Systemen gelegt und zur O_2-Dosierung TiO_2-Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt, die durch Sol-Gel-Beschichtung von TiO_2 auf TRUMEM®-Substraten erhalten wurden. Für weitere Informationen hierzu wird auf das Manuskript [P2] verwiesen. Details zur Präparation sowie die REM/EDX-Ergebnisse der in Abb. 2.2-2 gezeigten drei verschiedenen katalytisch aktiven Systeme und die Resultate zum Reaktionsverhalten sind ebenfalls im Manuskript [P2] zu finden. Da die H_2-Permeanz der mit 5 µm PdGa beschichteten PdCu-Folien sehr gering war, wurden zwei weitere $Pd_{60}Cu_{40}$-Folien mit dünneren PdGa-Schichten versehen (0.4 µm und 1.4 µm) und die erhaltenen Verbundfolien mit REM/EDX sowie anhand von H_2-Permeationsmessungen charakterisiert und ihr Reaktionsverhalten studiert.

Die Folien wurden zudem mit der Röntgendiffraktometrie[1] (Bruker CrysoD2) untersucht, um die vorhandenen Elemente und Phasen zu identifizieren. Dies ist besonders für die Interpretation des Reaktionsverhaltens des PdGa-Systems von Interesse. Qualitative Analysen der Zusammensetzung ergaben für die Rückseite der mit 5 µm PdGa beschichteten $Pd_{60}Cu_{40}$-Folie die Anwesenheit von Pd und Cu, für die Vorderseite die Anwesenheit von Pd, Ga und Cu. Messungen in Reflexionsgeometrie (Einfallswinkel 5°) zeigten überraschend auf der Rückseite drei verschiedene Phasen: eine ungeordnete $Cu_{60}Pd_{40}$-Hochtemperatur-Modifikation, eine geordnete $Cu_{60}Pd_{40}$-Tieftemperatur-Modifikation und eine kubisch dichtest gepackte Struktur, wobei die Halbwertsbreite der Reflexe größere Kristallite für die Hochtemperatur-Modifikation erkennen lässt und die kubisch dichteste Phase reicher an Pd als an Cu ist. Quantitative Angaben zum Massenanteil der einzelnen Phasen können wegen des fehlerbehafteten Nullpunkts in den Reflexionsmessungen leider nicht gemacht werden. Auf der Vorderseite wurden zusätzlich die intermetallischen Verbindungen PdGa und $Cu_{0.48}Ga_{0.42}Pd_{2.10}$ nachgewiesen, wobei die Reflexe für die zuletzt genannte Phase möglicherweise auch der Phase Pd_2Ga zuzuordnen sind. Es liegt somit eine recht komplexe Situation vor, die sich bei Temperaturänderung, mit fortschreitender Zeit oder durch Interaktion mit Wasserstoff zusätzlich ändern könnte.

Die erhaltenen Ergebnisse zur H_2-Permeation der beschichteten Folien werden in dem in Arbeit befindlichen Manuskript [P3] zusammenfassend beschrieben. Hier wird aus Platzgründen nur auszugsweise darüber berichtet. Alle Membranen wurden unter denselben Bedingungen getestet. Die Temperatur variierte zwischen 150 und 180°C, der Druck auf der Retentatseite von 1 bis 3 bar. Der

[1] Dr. Marc Armbrüster, MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden

Druck im zentralen Kanal (Permeat) blieb konstant bei 1 bar. Hier wurde zudem ein N_2-Spülgasstrom von 80 mL/min angewandt und der Volumenstrom sowie die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang bestimmt. Abbildung 2.3-1 zeigt beispielhaft die H_2-Flussdichten der beschichteten Membranen bei 170℃. Aufgrund der Verwendung von Spülgas stieg der H_2-Partialdruck im Permeat bei diesen Messungen in Strömungsrichtung an, wodurch eine geringfügige Verringerung der Triebkraft für die Permeation verbunden ist. Er war mit 150-1.750 Pa gegenüber dem H_2-Partialdruck auf der Retentatseite (180.000-400.000 Pa) jedoch stets so gering, dass zur Bestimmung der H_2-Permeanz in guter Näherung das arithmetische Mittel der H_2-Partialdrücke am Ausgang (Messwert) und Eintritt (Null) herangezogen werden konnte.

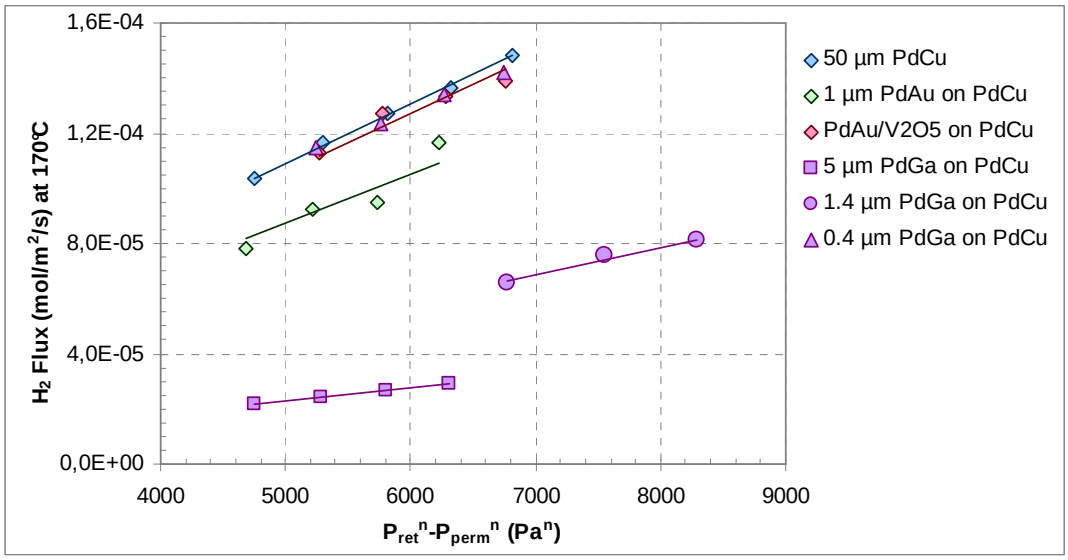

Abb. 2.3-1: H_2-Flussdichte durch die mit verschiedenen katalytisch aktiven Systemen beschichteten 50 µm dicken $Pd_{60}Cu_{40}$ Folien bei 170℃ in Abhängigkeit der Triebkraft.

Es zeigte sich, dass der Zusammenhang zwischen H_2-Flussdichte und Triebkraft bei den meisten Proben nicht ganz dem Sieverts-Gesetz ($j = Q \cdot [p_{H2,\mathrm{Ret.}}^{0,5} - p_{H2,Per.}^{0,5}]$) folgt. Diese Beziehung gilt unter der Annahme, dass der Transport von H-Atomen die Permeationsgeschwindigkeit bestimmt. Abweichend hiervon lässt sich die Mehrheit der Datensätze durch einen Partialdruckexponenten von 0.7 am besten beschreiben, was auf zusätzliche Einflüsse von Oberflächenschritten hindeutet.

Weiterhin ist zu erkennen, dass Schichtdicken unter 1 µm kaum einen Einfluss auf die H_2-Flussdichte besitzen, während die dickeren PdGa-Schichten diese deutlich herabsetzen. Für 1 µm PdAu ergibt sich ebenfalls eine erkennbare Reduktion der Flussdichte.

Durch Analyse der Messdaten bei verschiedenen Temperaturen konnte die Aktivierungsenergie des H_2-Transportes durch die PdCu-Folie zu 33.7 kJ/mol bestimmt werden, während für den H_2-Transport durch die PdGa-Schichten eine effektive Aktivierungsenergie von 6.3 +/- 3.2 kJ/mol ermittelt wurde (Abb. 2.3-2). Bei der Bestimmung der Permeabilitäten der PdAu- und PdGa-Schichten aus den Messdaten wurde eine Reihenschaltung der H_2-Transportwiderstände der PdCu-Folie und der Beschichtung unter Einführung eines fiktiven H_2-Partialdruckes in der Kontaktebene eingeführt, der sich durch Gleichsetzen der H_2-Flussdichten und Nutzung der vorab bestimmten Permeanz bzw. Permeabilität der PdCu-Folie wieder eliminieren lässt (Abb. 2.3-2). Interessanterweise ergibt sich auf diese Weise für die 1 µm dicke PdAu-Schicht eine starke Abnahme der Permeabilität mit zunehmender Temperatur, die rein formal einer effektiven Aktivierungsenergie von -93.1 kJ/mol entspricht.

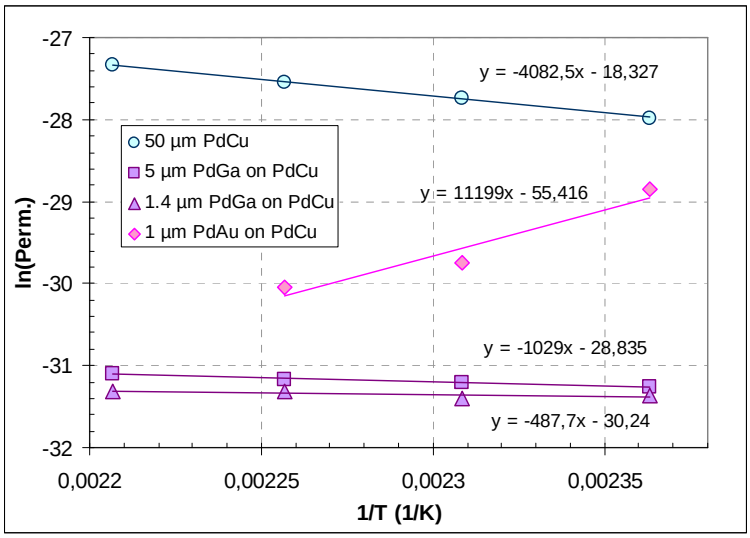

Abb. 2.3-2: Arrhenius-Darstellung der H_2-Permeabilität (in mol m^{-1} s^{-2} $Pa^{-0.7}$) der 50 µm dicken PdCu-Folie sowie der 1 µm dicken PdAu-Schicht und der 1.4 µm bzw. 5 µm dicken PdGa-Schichten.

Wie Abb. 2.3-2 zeigt, ergibt sich eine gute Übereinstimmung der aus den Messdaten ermittelten Permeabilitäten der beiden dickeren PdGa-Schichten. Weiterhin wird ein deutlicher Unterschied der Permeabilität der verschiedenen Materialien erkennbar. Bei 170℃ z.B. erreicht die PdAu-Schicht nur 8.4 %, die beiden PdGa-Schichten sogar nur ca. 2.5 % der Permeabilität der PdCu-Folie.

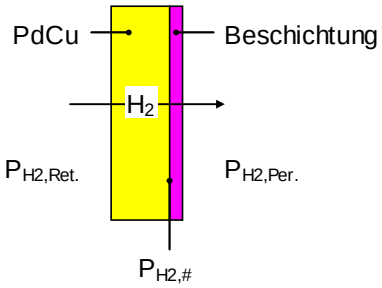

Abb. 2.3-3: Skizze und Beziehungen zur Bestimmung der Permeanz Q der auf der PdCu-Folie aufgebrachten Schichten unter Einführung eines fiktiven H_2-Partialdrucks $P_{H2,\#}$ in der Kontaktebene der beiden Schichten (J ist die H_2-Flussdichte, P der Partialdruck von H_2).

$$1)\quad J_{PdCu} = Q_{PdCu}\left(p_R^{n_{PdCu}} - p_\#^{n_{PdCu}}\right)$$

$$2)\quad J = Q\left(p_\#^n - p_P^n\right) = J_{PdCu}$$

$$aus\ 1):\quad p_\# = \left(p_R^{n_{PdCu}} - \frac{J}{Q_{PdCu}}\right)^{\left(\frac{1}{n_{PdCu}}\right)}$$

$$in\ 2):\quad J = Q\left(\left[p_R^{n_{PdCu}} - \frac{J}{Q_{PdCu}}\right]^{\left(\frac{1}{n_{PdCu}}\cdot n\right)} - p_P^n\right)$$

$$ergibt:\quad Q = \frac{J}{\left(p_R^{n_{PdCu}} - \frac{J}{Q_{PdCu}}\right)^{\left(\frac{n}{n_{PdCu}}\right)} - p_P^n}$$

$$bzw.\ für\ n = n_{PdCu}:\quad Q = \frac{J}{p_R^n - p_P^n - \frac{J}{Q_{PdCu}}}$$

2.3.4 Experimente im Membranreaktor

Im Mittelpunkt des Interesses standen hier:

- der Einfluss des katalytischen Systems auf die Aktivität und Selektivität bei der Direkthydroxylierung von Benzol
- der Effekt der unterschiedlichen Dosierung von O_2 (verteilt über die Membran oder konzentriert am Eintritt)

- der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Aktivität und die Selektivität, auch um eine Datenbasis zur Analyse der Reaktionskinetik zu schaffen

Der Großteil der hierzu erhaltenen Ergebnisse ist im Manuskript [P2] beschrieben. Im Folgenden wird nur auf die Resultate einiger zusätzlicher Experimente eingegangen, die in der letzten Projektphase mit dünneren PdGa-Schichten (1.4 µm und 0.4 µm) noch erzielt werden konnten. Tabelle 2.3-1 gibt einen Vergleich der katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Systeme bei gleichen Bedingungen (Durchsatz, Benzol-Partialdruck im Feed, Temperatur; die Zahlenwerte für den H_2-Partialdruck bzw. das H_2/O_2-Verhältnis beziehen sich auf die Situation am Reaktorausgang).

Tabelle 2.3-1: Beispielhafte Ergebnisse zur Direkthydroxylierung von Benzol im Membranreaktor an verschiedenen katalytisch beschichteten Folien

ID	System	O_2-Dosierung	T (℃)	P_{H2} (bar)	H_2/O_2	Benzol umsatz (%)	Phenol-rate (mol/h)	Phenol-Selek-tivität (%)	CO_2-Rate (mol/h)	H_2O-Rate (mol/h)
S1	Pd/PdCu Folie	Ag-Folie	150	0.05	1.4	0.018	$1.3x10^{-8}$	9.6	$7.3 x10^{-7}$	n.d.
S3	5 µm PdGa	Ag-Folie	150	0.007	0.5	0.002	$3.6 x10^{-9}$	24.9	$6.5 x10^{-7}$	$1.1 x10^{-3}$
S3	5 µm PdGa	Ag-Folie	150	0.007	1.4	0.002	$1.6 x10^{-8}$	26.0	$2.7 x10^{-7}$	$0.9 x10^{-3}$
S4	1 µm PdAu	UF-TR.	150	0.05	1.4	0.022	$5.4 x10^{-7}$	58.4	$2.3 x10^{-6}$	$7.0 x10^{-3}$
S4	1 µm PdAu	UF-TR.	150	0.05	1.0	0.023	$7.2 x10^{-7}$	67.6	$2.1 x10^{-6}$	$8.5 x10^{-3}$
S5	V_2O_5/PdAu	UF-TR.	150	0.04	1.2	0.022	$4.8 x10^{-7}$	53.3	$2.5 x10^{-6}$	$9.0 x10^{-3}$
S5	V_2O_5/PdAu	UF-TR.	150	0.08	1.2	0.022	$4.0 x10^{-7}$	63.1	$1.4 x10^{-6}$	$6.6 x10^{-3}$
S11	0.4 µm PdGa	UF-TR.	150	0.05	0.5	0.04	$9.0 x10^{-8}$	63.5	$3.1 x10^{-7}$	$4.7 x10^{-3}$
S11	0.4 µm PdGa	UF-TR.	150	0.05	1.4	0.02	$6.8 x10^{-8}$	49.3	$4.2 x10^{-7}$	$4.7 x10^{-3}$
S12	1.4 µm PdGa	UF-TR.	150	0.01	0.5	0.06	$6.0 x10^{-8}$	64.3	$2.0 x10^{-7}$	$4.4 x10^{-3}$
S12	1.4 µm PdGa	UF-TR.	150	0.02	0.5	0.04	$7.1 x10^{-8}$	64.0	$2.4 x10^{-7}$	$4.3 x10^{-3}$

Man erkennt eine deutliche Verbesserung der Phenolrate durch die Beschichtung, vor allem bei PdAu- und V_2O_5/PdAu-modifizierten Folien bis zu einem Faktor 50 im Vergleich zu Pd auf PdCu. Mit dünneren PdGa-Schichten (1.4 µm) ergab sich eine Erhöhung der Phenolrate um bis zu einen Faktor 5-8. Die Beschichtung mit PdGa führt dabei zu einer geringeren Nebenproduktbildung. Die C-basierte Phenolselektivität erreicht bei allen drei Systemen Werte über 50 %. Mit der PdAu-Schicht wurde eine Phenolselektivität von 67 % erzielt. Allerdings ist die H-basierte Selektivität in allen Fällen extrem gering, da fast der gesamte durch die Membran transportierten Wasserstoff zu Wasser abreagiert. Hier sei allerdings angemerkt, dass die gebildete Wassermenge gravimetrisch bestimmt wurde (Wägung der Kühlfalle). Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wäre es wünschenswert, den Wasserdampfgehalt direkt im Reaktorausgang zu messen, z.B. durch Taupunktbestimmung oder GC-Analyse. Hierzu bestand allerdings im Rahmen dieses Vorhabens experimentell nicht die Möglichkeit.

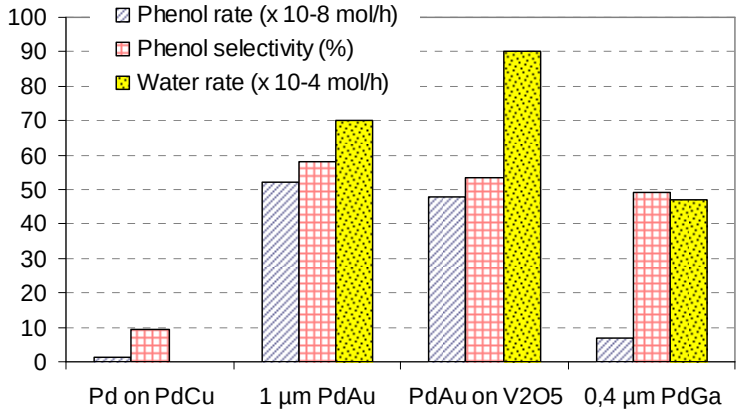

Abb. 2.3-4: Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Katalysatorsysteme im Membranreaktorbetrieb (T: 150°C; H_2/O_2: 1.4; P_{O2} = 0.05 bar).

Abbildung 2.3-4 stellt einige der Ergebnisse der verschiedenen Katalysatorsysteme aus Tabelle 2.3-1 grafisch gegenüber. Es wird deutlich, dass PdAu bisher die besten Resultate gezeigt hat. Bezüglich der Ergebnisse für PdGa in Abb. 2.3-4 ist zu beachten, dass die H_2-Permeationsergebnisse keine dichte Beschichtung angezeigt hatten. Möglicherweise sind in dieser dünnen Schicht noch Poren/Kanäle vorhanden, so dass ein Kontakt der Gasphase mit der darunter liegenden PdCu-Folie nicht ausgeschlossen werden kann (die PdCu-Folie hatte sich in den ersten Experimenten allerdings als inaktiv erwiesen). In die kinetische Analyse im Rahmen des in Arbeit befindlichen Manuskriptes [P4] sowie der Doktorarbeit [LB] werden auch die noch ausstehenden XRD-Ergebnisse der anderen Schichten und die Resultate ergänzender Untersuchungen mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde der neuesten Generation einbezogen.

Generell muss an dieser Stelle aber eingeräumt werden, dass für die PdAu/V_2O_5- und PdGa-Schichten noch zu wenig experimentelle Ergebnisse zum Membranreaktorbetrieb vorliegen, um die Einflüsse aller wichtigen Versuchsparameter sicher beurteilen und mit dem Verhalten der PdAu-Schichten vergleichen zu können. Insbesondere sollte bei möglichen Folgeuntersuchungen auch eine umfassendere Gegenüberstellung von Ergebnissen im co-feed und mit verteilter Dosierung von O_2 (sowie auch von H_2) durchgeführt werden, um direkte Hinweise auf entscheidende Schritte im Reaktionsablauf zu erhalten. Hiervon erhofft man sich Ansatzpunkte zur Verringerung der unerwünschten Oxidation von H_2.

2.3.5 Theoretische Analyse und Modellierung

Die Analyse der Kinetik des Reaktionssystems ist noch nicht abgeschlossen. Betrachtet werden kann hier allein das System PdAu auf PdCu-Folien, da nur für dieses System genügend Messdaten zur Reaktion vorliegen. Die Abhängigkeiten der an diesem System beobachteten Produktbildungsraten von den Versuchsbedingungen sind im Manuskript [P2] ausführlich dargestellt. Die kinetische Analyse schließt auch eine vereinfachte Modellierung des Laborreaktors ein. Diese Thematik ist Gegenstand des in Arbeit befindlichen Manuskripts [P4] und wird auch in der ebenfalls noch nicht fertig gestellten Doktorarbeit [LB] beschrieben werden.

2.4 Stellungnahme zur wirtschaftlichen Verwertbarkeit der Projektergebnisse

Die Projektergebnisse haben zwar gezeigt, dass die C-basierte Selektivität zu Phenol durch verteilte Dosierung des O_2 und Übergang zu anderen katalytischen Systemen erhöht sowie die Oxidation des durch die Membran transportierten H_2 verringert werden kann. Die H-basierte Selektivität ist jedoch für alle hier betrachteten Katalysatorschichten noch viel zu gering, d.h. ein viel zu großer Anteil des H_2 wird direkt zu H_2O oxidiert und führt nicht zur Bildung von Phenol. Auch die Phenolproduktivität und

das erreichte Niveau des Benzol-Umsatzgrades sind sicherlich noch viel zu gering für eine technische Umsetzung. Beispielsweise erhält man für das beste der drei hier untersuchten Systeme (1 µm $Pd_{90}Au_{10}$ auf 50 µm $Pd_{60}Cu_{40}$) mit einer Produktivität von etwa 1.5 $\cdot 10^{-4}$ mol h^{-1} m^{-2} (bezogen auf die geometrische Oberfläche der Katalysatorschicht) bei 150°C und einer denkbaren Packungsdichte eines typischen planaren Mikrostrukturreaktors von 500 $m^2 \cdot m^{-3}$ eine Raum-Zeit-Ausbeute von Phenol von nur 7.5 g m^{-3} h^{-1}.

2.5 Qualifikation im Zusammenhang mit dem Projekt

Herr Dipl.-Ing. Laurent Bortolotto hat das Vorhaben als Doktorand bearbeitet. Die Dissertationsschrift ist derzeit in Arbeit. Er wurde bereits als Doktorand an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des KIT, Campus Süd, angenommen. Die Einreichung der Arbeit ist noch in 2010 vorgesehen.

2.6 Fortschritte an anderer Stelle

In der Fachliteratur sind sein Beginn des Vorhabens einige Veröffentlichungen zum Thema erschienen [9-11]. Interessanterweise setzte sich dabei die Beobachtung fort, dass aus der Gruppe am AIST positive Ergebnisse zu vermelden sind [11], während andere Autorengruppen eher über enttäuschende Resultate berichten und zu einer kritischen Einschätzung gelangen [9-10]. Die von Ye et al. [11] publizierten Ergebnisse sind den hier beschriebenen Untersuchungen verwandt. Hierauf wird im Manuskript [P2] genauer eingegangen.

2.7 Literatur

[1] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, Science 295 (2002) 105.
[2] N. Itoh, S. Niwa, F. Mizukami, T. Inoue, A. Igarashi, T. Namba, Catal. Comm. 4 (2003) 243.
[3] K. Sato, S. Niwa, T. Hanaoka, K. Komura, T. Namba, F. Mizukami, Catal. Letters 96 (2004) 107.
[4] K. Sato, T. Hanaoka, S. Niwa, C. Stefan, T. Namba, F. Mizukami, Catal. Today 104 (2005) 260.
[5] K. Sato, T. Hanaoka, S. Hamakawa, M. Nishioka, K. Kobayashi, T. Inoue, T. Namba, F. Mizukami, Catal. Today 118 (2006) 57.
[6] G.D. Vulpescu, M. Ruitenbeek, L.L. van Lieshout, L.A. Correia, D. Meyer, P.P.A.C. Pex, Catal. Comm. 5 (2004) 347.
[7] F. Roa, J.D. Way, R.L. McCormick, S.N. Paglieri, Chem. Eng. J. 93 (2003) 11.
[8] H. Orita, N. Itoh, Appl. Catal. A:General 258 (2004) 17.
[9] M.H. Sayyar, R.J. Wakeman, Chem. Eng. Res. Des. 86 (2008) 517.
[10] S. Shu, Y. Huang, X. Hu, Y. Fan, N. Xu, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 19618.
[11] S.-Y. Ye, S. Hamakawa, S. Tanaka, K. Sato, M. Esashi, F. Mizukami, Chem. Eng. J. 155 (2009) 829.

3. Zusammenfassung

Es wurde ein neues Membranreaktorkonzept für die Direkthydroxylierung von Benzol zu Phenol in der Gasphase an einer Palladiummembran untersucht. Bei dieser erstmals von Niwa et al. im Jahr 2002 in der Zeitschrift SCIENCE beschriebenen Reaktion wird Benzol an der Oberfläche einer nur für Wasserstoff durchlässigen Palladiummembran in Gegenwart von Gasphasensauerstoff durch intermediär entstehende OH-Oberflächenspezies selektiv zu Phenol oxidiert. Das neue Konzept beruht nun auf der verteilten Dosierung nicht nur des Wasserstoffs durch die zusätzlich mit einem Katalysator beschichtete porenfreie Palladiummembran, sondern auch von Sauerstoff über eine zweite, in diesem Fall poröse, der Palladiummembran direkt gegenüber liegende Membran in eine durch Mikrokanäle strukturierte Reaktionszone („Doppelmembran-Mikrostrukturreaktor“). Dieses Design ermöglicht es das Partialdruckverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff entlang der Reaktionszone auf einem optimalen Niveau weitgehend konstant zu halten, während bei der üblichen Zugabe von Sauerstoff zusammen mit dem Benzol am Reaktoreintritt Änderungen dieses für die Aktivität und Selektivität der Reaktion sehr wichtigen Parameters in Strömungsrichtung unvermeidlich sind. Die Ausdehnung der Zone optimaler Bedingungen für die Hydroxylierung von einem eher kleinen Bereich im Reaktor auf die gesamte Reaktorlänge führt zu einer höheren Produktivität und Selektivität für Phenol.

Das Konzept als solches konnte erfolgreich umgesetzt werden, d.h. es konnte gezeigt werden, dass die verteilte Dosierung des Sauerstoffs in der Tat positive Auswirkungen auf die Produktivität und die Selektivität für Phenol hat. Hierzu wurden durch Magnetron-Sputtern auf selbsttragenden Folien aus einer Palladium/Kupfer-Legierung verschiedene Katalysatorsysteme, wie z.B. Palladium-Gold-Legierungen, intermetallische Verbindungen auf Basis Palladium-Gallium und Palladium-Gold auf Vanadiumoxid, als dünne Schichten aufgebracht und auf ihre Eignung für die Benzol-Direkthydroxylierung untersucht. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Beschichtung mit diesen Systemen eine deutliche Erhöhung sowohl der Aktivität als auch der Phenolselektivität mit sich bringt. Allerdings ist trotz der positiven Effekte des Reaktordesigns und der hohen auf den Benzolumsatz bezogenen Phenolselektivität von bis zu 67 % die bisher erreichte Produktivität von Phenol nach wie vor viel zu gering und die unerwünschte Oxidation des Wasserstoffs viel zu hoch, um eine technische Umsetzungsperspektive zu eröffnen. Das Reaktorprinzip könnte allerdings im Bereich der Mikroverfahrenstechnik auch für andere Reaktionen mit günstigerer Reaktionskinetik Anwendung finden.