

# Alternative Synthesewege für Propenoxid

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt dem Fachbereich Chemie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
**Armin Lange de Oliveira**  
geboren in Köln

Hanau 2001

Vom Fachbereich der chemischen und pharmazeutischen Wissenschaften der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main als Dissertation  
angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. E. Sommer

Gutachter: Prof. Dr. F. Schüth  
Prof. Dr. M. Wagner

Tag der Disputation: 24. Mai 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1997 bis Oktober 2000 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main und am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Anleitung von Prof. Dr. F. Schüth durchgeführt.

Bei Herrn Prof. Dr. F. Schüth möchte ich mich für die interessante Themenstellung, die Betreuung und das Vertrauen in eine selbstständige Bearbeitung des Themas bedanken.

Herrn Dr. W. Schmidt gilt mein Dank für die Betreuung und vielfältige Hilfestellung bei analytischen Problemen.

Herrn Dr. P. Bussian gilt mein besonderer Dank für die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit.

Herrn H. Kestenbaum gilt mein Dank für die Hilfe beim Umgang mit Computern und aufmunternde Worte zum Thema Mikroreaktoren.

Frau Dr. C. Weidenthaler und Frau Dr. A. Wolf danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Silber/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren.

Dr. J. Sauer und Dr. C. Hoffmann gilt mein besonderer Dank für guten Teamgeist und vielfältige Hilfe. Herrn Dr. M. Janicke und Herrn Dr. S. Thomson danke ich für zahlreiche Korrekturen englischer Texte.

Herrn Dr. S. Schunk und Herrn Dr. G. Vesper danke ich für ein reges Interesse an den Arbeiten zur heterogen katalysierten homogenen Gasphasenreaktion und anregende Diskussionen.

Außerdem möchte ich mich bei meinen übrigen Kollegen für eine gute Zusammenarbeit bedanken.

Quidquid agis, libenter agas et respice finem!

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Eigenschaften und Verwendung von Propenoxid .....	2
1.2	Herstellungsverfahren .....	3
1.3	Entwicklungsziele .....	6
<b>2</b>	<b>STAND DER FORSCHUNG .....</b>	<b>8</b>
2.1	Autoxidation von Propen .....	8
2.2	Heterogen katalysierte, homogene Gasphasenreaktionen.....	17
2.2.1	Reaktionsmechanismus .....	17
2.2.2	Heterogene Radikalbildung .....	20
2.3	Heterogen katalysierte Direktoxidation.....	23
2.3.1	Heterogen katalysierte Direktoxidation mit Sauerstoff.....	23
2.3.2	Heterogen katalysierte Direktoxidation mit alternativen Oxidantien.....	24
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>35</b>
3.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	35
3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	36
3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	36
3.4	Stickstoffsorptionsmessung.....	38
3.5	TG/DTA mit MS-Kopplung.....	40
3.6	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR.....	41
3.7	Infrarot-Spektroskopie.....	42
3.8	Katalytische Tests .....	42

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Heterogen initiierte, homogene Autoxidation von Propen.....</b>	<b>47</b>
4.1.1	Testreaktor .....	49
4.1.1.1	Katalysatorpräparation .....	49
4.1.1.2	Aufbau und thermische Eigenschaften .....	52
4.1.1.3	Testergebnisse .....	55
4.1.2	Mikrostrukturierter Reaktor .....	65
4.1.2.1	Katalysatorpräparation .....	65
4.1.2.2	Aufbau und thermische Eigenschaften .....	68
4.1.2.3	Testergebnisse .....	72
4.1.3	Keramikreaktor .....	75
4.1.3.1	Katalysatorpräparation .....	75
4.1.3.2	Aufbau und thermische Eigenschaften .....	75
4.1.3.3	Testergebnisse .....	79
4.1.4	Vergleichende Diskussion der verschiedenen Reaktoren.....	83
<b>4.2</b>	<b>Oxidation von Propen mit H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen.....</b>	<b>85</b>
4.2.1	Titanoxid geträgerte Goldkatalysatoren .....	86
4.2.2	Titanoxid geträgerte Silberkatalysatoren.....	87
4.2.2.1	Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter.....	87
4.2.2.2	Synthese und Charakterisierung verschiedener Silberkatalysatoren .....	93
4.2.2.3	Untersuchungen zur Desaktivierung .....	105
4.2.3	Vergleichende Diskussion der Gold- und Silberkatalysatoren.....	107
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>115</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Propenoxid ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie, dessen Bedarf jährlich steigt. Die zur Zeit verwendeten Synthesewege sind entweder mit einer starken Nebenproduktbildung verbunden oder erfordern teure Oxidationsmittel. Für eine katalytische Direktoxidation gibt es zur Zeit keinen geeigneten Katalysator, weil einerseits Acrolein das bevorzugte Partialoxidationsprodukt ist und andererseits die Totaloxidation für Katalysatoren, die Propenoxid bilden, als Parallelreaktion in starkem Ausmaße verläuft.

Diese Befunde werden im allgemeinen mit der Bevorzugung der allylischen Wasserstoffabstraktion erklärt, die nach Folgereaktionen zu Acrolein führt. Die Resonanzstabilisierung des so gebildeten Allylradikals bevorzugt die Wasserstoffabstraktion gegenüber der elektrophilen Addition von Sauerstoff, die zu Propenoxid führt. Zusätzlich desorbiert gebildetes Propenoxid von geeigneten Katalysatoren oftmals nur unter Zersetzung und Folgeoxidation zu Kohlenoxiden. Ein weiteres Problem ist die geringe Stabilität von Propenoxid im Vergleich zu seinen Isomeren Aceton, Propionaldehyd und Allylalkohol. Diese ist auf die Ringspannung der Oxiraneinheit zurückzuführen, bedingt jedoch andererseits auch die hohe Reaktivität, die für die vielfältige Verwendung in der chemischen Industrie verantwortlich ist.

Zielstellung dieser Arbeit war es daher, alternative Synthesewege zur Darstellung von Propenoxid zu untersuchen. Dabei wurden im wesentlichen zwei Ansätze untersucht: die Autoxidation von Propen mit Sauerstoff, die sich durch ein empirisches Selektivitätsmaximum von ca. 60 % bei geringen Umsätzen und eine Induktionsphase auszeichnet, und die Direktoxidation von Propen mit Wasserstoff- / Sauerstoffgemischen, die sehr selektiv (>99%) mittels Goldkatalysatoren bei Temperaturen ab 50°C durchgeführt werden kann.

Seit Beginn der 90er Jahre erfährt die Mikrotechnik in ihren Methoden zur Mikrostrukturzeugung einen großen Aufschwung. Die Steuerung von Prozessen im Mikrometerbereich ermöglicht eine Prozeßführung, welche die Grenzen der

makroskopischen Prozeßführung sprengt. So ist es zum Beispiel möglich, explosive Gasgemische kontrolliert umzusetzen oder stark exotherme Reaktionen bei hohen Raum-Zeit-Ausbeuten isotherm durchzuführen [1]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals das Potential zur schnellen Vermischung durch mikrostrukturierte Eindüsen genutzt.

## 1.1 Eigenschaften und Verwendung von Propenoxid

Propenoxid (PO, Propylenoxid, 1,2-Epoxypropan, Methyloxiran) ist eine krebserregende, brennbare, bei 34°C siedende (leicht flüchtige) Flüssigkeit, die mit Wasser in weiten Bereichen (Mischungslücke bei 20°C: 40,5 – 88,7 wt.% PO in H<sub>2</sub>O) und mit den meisten organischen Lösungsmitteln vollständig mischbar ist. Aufgrund seiner chemischen Struktur gibt es zwei Enantiomere, im technischen Gebrauch ist jedoch nur das Racemat. Im Vergleich zu seinen thermodynamisch stabileren Isomeren (Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol und Methylvinylether) hat es mit -92,9 kJ/mol (gasförmig, 25°C) die größte Standardbildungsenthalpie. Die Isomerisierungsenthalpie zu Aceton dem thermodynamisch stabilsten Isomer beträgt -129,0 kJ/mol.

Propenoxid ist eine sehr reaktive Substanz und eines der wichtigsten chemischen Zwischenprodukte. Die weltweite Produktionskapazität betrug 1991 ca. 3,9 Millionen Tonnen. Das jährliche Absatzwachstum betrug in den letzten Jahren ca. 5%.

Aufgrund seiner hohen Ringspannung reagiert es bereits unkatalysiert mit den meisten Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthalten (z.B. Wasserstoffhalide, Ammoniak). Zur Aktivierung dienen meist alkalische Katalysatoren wie beispielsweise Natriumhydroxid. Saure Katalysatoren bewirken oft die Bildung von cyclischen Ethern oder Umlagerungen zu Aldehyden. Als Zwischenprodukt wird Propenoxid zur Herstellung von Polymeren (Polyurethanen, Polyestern, Polyetherpolyole), Lösungsmitteln (Propylenglykoether, Propylencarbonat), industriellen Fluiden (Monopropylenglykol, Polyglykole),

Isopropanolamin und Tensiden (Ethylen-/Propylenglykoether) verwendet. Tabelle 1.1.1 zeigt die vielfältigen Reaktionen von Propenoxid.

<i>Reaktion</i>	<i>Reaktand</i>	<i>Produkt</i>
(Co-) Polymerisation (ROH als Initiator)	PO, EO, THF, 3,4-Epoxybuten	Polyetherpolyole
Ringöffnung	Wasser, Ammoniak, Alkohole	Propylenglykol, Isopropanolamin, Propylenglykoether
Insertion	Kohlendioxid	Propylencarbonat
Isomerisierung	-	Allylalkohol, Aceton, Propanal

*Tabelle 1.1.1: Übersicht der wichtigsten Reaktionen von Propenoxid*

## 1.2 Herstellungsverfahren

Gegenwärtig sind zur Herstellung von Propenoxid im wesentlichen vier wirtschaftliche Produktionsprozesse bekannt. Die Chlorhydrinroute, die Cooxidationsroute, die Wasserstoffperoxidroute und die Direktoxidation in Nitratschmelzen [2].

Die Chlorhydrinroute beinhaltet im ersten Reaktionsschritt die Oxidation von Propen in einer stark verdünnten wässrigen chlorhaltigen Lösung zu den entsprechenden Chlorhydrinen (1-Chlor-2-Propanol, 2-Chlor-1-Propanol). Dabei bilden sich jedoch auch Nebenprodukte wie 1,2-Dichlorpropan, Dichloropropanole, und Dichlorodiisopropylether, die im zweiten Reaktionsschritt der basischen Dehydrochlorierung nicht zu Propenoxid (Dichloropropanole bilden Epichlorhydrin) bzw. überhaupt nicht reagieren. Bei der Dehydrochlorierung wird aus den gebildeten Chlorhydrinen durch Zugabe von Base unter Bildung von Propenoxid Salzsäure abgespalten, die mit der Base ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{NaOH}$ ) das entsprechende Chlorid bildet. Zusätzlich hydrolysiert gebildetes Propenoxid zum

Teil zu Propylenglykol. Aus der Reaktionslösung wird anschließend das gebildete Propenoxid durch aufwendige Destillation abgetrennt. Das die aufgeführten Nebenprodukte enthaltende Abwasser muß anschließend gereinigt werden.

Diese aufwendige Reinigung, die Destillation aus stark verdünnter Lösung und die Tatsache, daß der Prozeß zweistufig ist, sind die Nachteile des Prozesses, die eine Gasphasendirektoxidation wünschenswert machen. Abbildung 1.2.1 zeigt eine schematische Darstellung des Hauptreaktionspfades der Chlorhydrinroute.

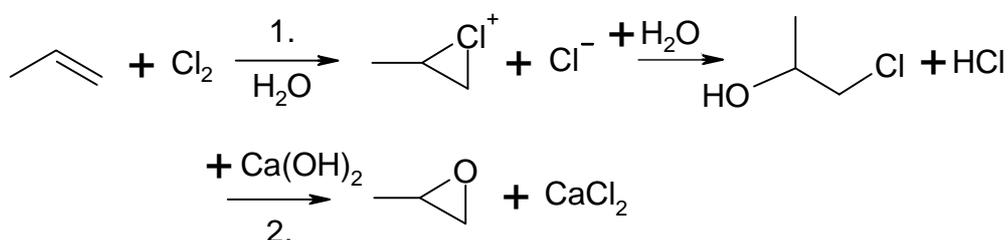


Abbildung 1.2.1: Chlorhydrinroute zur Herstellung von Propenoxid

Die Cooxidationsroute (Coproductroute) macht sich die Epoxidierungswirkung von organischen Peroxiden zunutze. Dabei werden in einem ersten Schritt aus organischen Verbindungen wie Acetaldehyd, Isobutan oder Ethylbenzol, die relativ stabile Radikale bilden, durch Autoxidation die entsprechenden Peroxide gebildet.

Diese Reaktion kann nur zu geringen Umsätzen durchgeführt werden, da sonst auftretende Folgeoxidationen zu einer geringen Selektivität führen. Anschließend wird Propen mit diesen Peroxiden und mit Hilfe eines geeigneten Katalysators [in homogener Lösung eingesetzter Molybdän-Katalysator (Halcon) oder als Feststoff eingesetzter Titan-Katalysator (Shell)] zu Propenoxid umgesetzt. Parallel dazu bildet sich aus den Peroxiden als Cooxidat der entsprechende Alkohol oder im Falle von Acetaldehyd Essigsäure. Nach destillativer Trennung des Propenoxids von den Cooxidaten und anderen Nebenprodukten werden im Falle der Bildung der Cooxidate tert-Butanol oder  $\alpha$ -Phenylethanol diese anschließend zu iso-Buten und Styrol dehydratisiert. Da die Cooxidate in äquimolaren Mengen entstehen, müssen sie entweder entsorgt oder vermarktet werden.

Die Vermarktungsmöglichkeiten der Cooxide bestimmen so maßgeblich die Herstellungskosten des Propenoxids nach diesem Verfahren. Nachteile dieses Verfahrens sind die beschriebene Abhängigkeit von den Vermarktungs- bzw. den Verwendungsmöglichkeiten der Cooxide, die aufwendige Destillation zur Trennung des Reaktionsgemisches und die Tatsache, daß dieser Prozeß zweistufig ist und nur zu Umsätzen von ca. 10% gefahren werden kann. Abbildung 1.2.2 zeigt die zwei Reaktionsstufen der Cooxidationsroute anhand der Cooxidation von Isobutan. Im Reaktionsschema ist auch die Peroxidzerersetzung zum Alkohol enthalten, die einen verringerten Propenumsatz bewirkt.

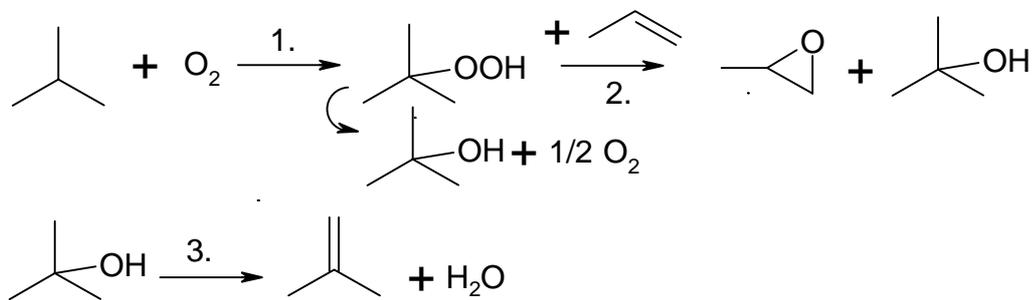


Abbildung 1.2.2: Herstellung von Propenoxid mit Isobuten als Cooprodukt

Die Wasserstoffperoxidroute ist ein vergleichsweise neues Verfahren. Dabei wird Propen mit Wasserstoffperoxid in Lösung mittels eines Molybdän-Katalysators zu Propenoxid oxidiert. In einem verbesserten Verfahren wird Propen mit Wasserstoffperoxid in einem Wasser-Methanol-Gemisch mittels eines titanhaltigen Silikalits (TS-1, Enichem) epoxidiert. Die Reaktion verläuft sehr selektiv (75-97%). Die Nachteile des Prozesses sind die Explosionsgefährlichkeit und die hohen Herstellungskosten von Wasserstoffperoxid.

Die Direktoxidation in Nitratschmelzen von Propen mit Luft (Olin Corp.) ist ein in kleinem Produktionsumfang durchgeführter Prozeß. Dabei wird Propen in Luft bei Temperaturen von 450°C durch eine Nitratschmelze (Alkali- und Erdalkalinitrate) geleitet. Nachteil dieses Prozesses ist die mit 55% vergleichsweise niedrige Selektivität und die Vielzahl der teils schwierig

abzutrennenden Nebenprodukte (Ethen, Acetaldehyd, Methanol, Formaldehyd, Kohlendioxid und andere).

Abbildung 1.2.3 zeigt schematisch die bereits in geringem Umfang zur Produktion verwendeten alternativen Herstellungsverfahren (TS-1-Route und Direktoxidation in Nitratschmelzen).

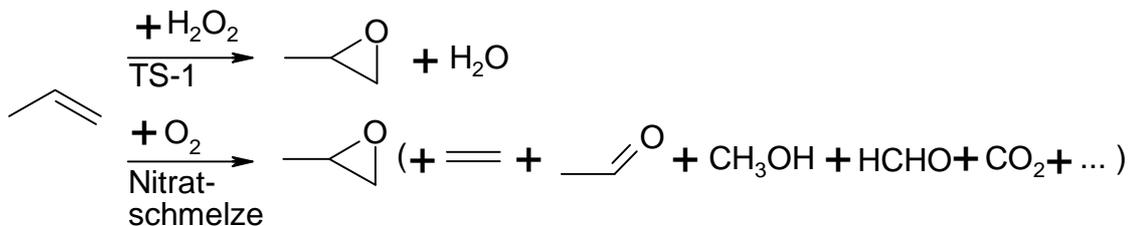


Abbildung 1.2.3: Alternative Herstellungsverfahren für Propenoxid

### 1.3 Entwicklungsziele

Ausgehend von Beobachtungen, daß im postkatalytischen Volumen von Acrolein-Katalysatoren eine autokatalytische Bildung von Acetaldehyd und Propenoxid stattfindet [3] und daß die Selektivität der Autoxidation von Propen zu Propenoxid stark von der Temperatur abhängt [4], wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) ein neues Reaktorkonzept entwickelt. Dieses sollte sowohl die Erzeugung der autokatalytischen Spezies an einem geeigneten Katalysator bei hohen Temperaturen und danach eine schnelle Abkühlung des reagierenden Gasgemisches als auch die schnelle Veränderung der Zusammensetzung des Gasgemisches erlauben.

Vorrangiges Entwicklungsziel war daher die Realisierung eines besonders hohen Temperatur- und Konzentrationsgradienten in der Gasphase hinter dem Katalysator.

Aufgrund der geringen charakteristischen Längen sind in mikrostrukturierten Eindüsungen hohe Lineargeschwindigkeiten erreichbar, welche auch in den austretenden Gasstrahlen vorliegen. Zusammen mit den beim Freistrahler hoher Anfangsströmungsgeschwindigkeit auftretenden Turbulenzen ermöglichen sie die

Vermischung und bei Verwendung eines kühlen Mischgases auch Abkühlung im Submillisekunden-Bereich.

Im postkatalytischen Volumen sollte durch die Verwendung von Sintermetallhülsen, deren Porenquerschnitte im Bereich von einigen zehn  $\mu\text{m}$  liegen, eine verteilte Reaktandenzufuhr ermöglicht werden. Mit diesem zusätzlichen, von der Wand weggerichteten Gasstrom sollte die Wandreaktion (Quenchung) von Radikalen, die zu einem verminderten Umsatz führt, unterdrückt bzw. vermindert werden.

Weiteres Ziel dieser Arbeit war es, optimale Reaktionsbedingungen zu finden (insbesondere in Hinblick auf Temperaturverlauf und Eduktgas-Partialdruck) und geeignete Katalysatoren zu entwickeln.

Im Gegensatz zur Autoxidation kann die Direktoxidation von Propen zu Propenoxid mittels Wasserstoff-/Sauerstoff-Gemischen über Goldkatalysatoren sehr selektiv durchgeführt werden (Selektivität zu Propenoxid  $> 99\%$ ). Diese Reaktion wurde vor wenigen Jahren erstmals von Haruta et al. beschrieben [5]. Nachteil der gegenwärtigen Katalysatoren ist eine geringe Aktivität, eine schnelle Desaktivierung und ein hoher Wasserstoffverbrauch. Die Eigenschaften dieser Katalysatoren wurden im wesentlichen auf die Verwendung von Gold und dessen hohe Dispersion zurückgeführt.

Da Gold und Silber makroskopisch vollständig mischbar sind bzw. Legierungen ohne Mischungslücken bilden, sollte es möglich sein, gemischte Gold-Silber-Cluster herzustellen. Silber wird in der Literatur als für diese Reaktion inaktiv beschrieben, so daß über die Zusammensetzung der gemischten Cluster eine Steuerung der katalytischen Aktivität möglich sein sollte. Ziel dieser Arbeit war daher auch die Herstellung und Testung von gemischten Gold-Silber-Katalysatoren, um eine Verbesserung bzw. Veränderung der Katalysatoreigenschaften zu erzielen.

## 2 Stand der Forschung

In den folgenden Unterkapiteln wird der Stand der Forschung zu den Zielstellungen dieser Arbeit und alternativen, technisch nicht umgesetzten Verfahren zusammengefaßt. Dabei werden die technisch umgesetzten Verfahren wie die indirekte Oxidation (Chlorhydrinroute) und die Coproduktroute außer acht gelassen. Lediglich die technisch umgesetzte Direktoxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den Oxidationen mit  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Mischungen näher beschrieben.

### 2.1 Autoxidation von Propen

Propen reagiert bei erhöhten Temperaturen ( $>200^\circ\text{C}$ ) in einer autokatalytischen Reaktion mit Luft bzw. Sauerstoff. Im Gegensatz zur Autoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde die Autoxidation von Olefinen erst in den 50er Jahren eingehend untersucht. Hierbei zeigte sich das höhere Olefine anders reagieren als Ethen, was auf die der Doppelbindung benachbarten Methyl- bzw. Methylen-Gruppen zurückgeführt wurde. Aus Produktverteilungen wurde auf peroxidische Substanzen als Zwischenprodukte der Autoxidation geschlossen [6].

So konnte im Fall der Propenautoxidation in einem statischen Glasreaktor bei Temperaturen von  $340$  bis  $400^\circ\text{C}$  die überwiegende Bildung von Totaloxidationsprodukten, aber auch von Acetaldehyd, Formaldehyd und von Spuren peroxidischer Substanzen beobachtet werden. Es zeigte sich, daß es sich um eine entartete verzweigte Kettenreaktion handelt, wobei die Kettenverzweigung Acetaldehyd zugeschrieben wurde, das sich durch Zersetzung des postulierten Peroxids bilden sollte.

Durch Zugabe geringer Mengen Acetaldehyd konnte die beobachtete Induktionszeit von 15 Minuten beseitigt werden. Weiterhin zeigte sich, daß eine Erhöhung der Propenkonzentration bei vergleichsweise niedrigen Sauerstoffkonzentrationen die Reaktionsrate senkte und die Selektivität zu Formaldehyd, Acetaldehyd und Propionaldehyd erhöhte. Dieser Befund wurde mit

einer Unterdrückung der Kettenreaktion aufgrund der im Überschuß vorhandenen Propenmoleküle erklärt. Danach bedingt die allylische Wasserstoffabstraktion an der Methylgruppe des Propens seitens reaktiver Radikale die Bildung weniger reaktiver Allylradikale und somit eine Minderung der Reaktionsrate durch das Abfangen reaktiverer Radikale.

Abbildung 2.1.1 zeigt die Rolle des Acetaldehyds und dessen Folgereaktionen. Die Entartung der Reaktion wird durch zwei verschiedene Folgereaktionen von Acetylradikalen bedingt. Einerseits führt der bei höheren Temperaturen favorisierte thermische Zerfall von Acetylradikalen zur Bildung von Methylradikalen und Kohlenmonoxid (Kettenverlängerung), andererseits kann bei moderaten Temperaturen und in Gegenwart von Substanzen, die leicht abstrahierbare Wasserstoffatome besitzen, eine intermediäre Hydroperoxidbildung erfolgen, die in einer Kettenverzweigung resultiert. Ein Acetylradikal bildet somit drei Radikale: ein Hydroxy-, ein Methyl- und ein beliebiges Radikal, das durch Wasserstoffabstraktion entsteht) [6].

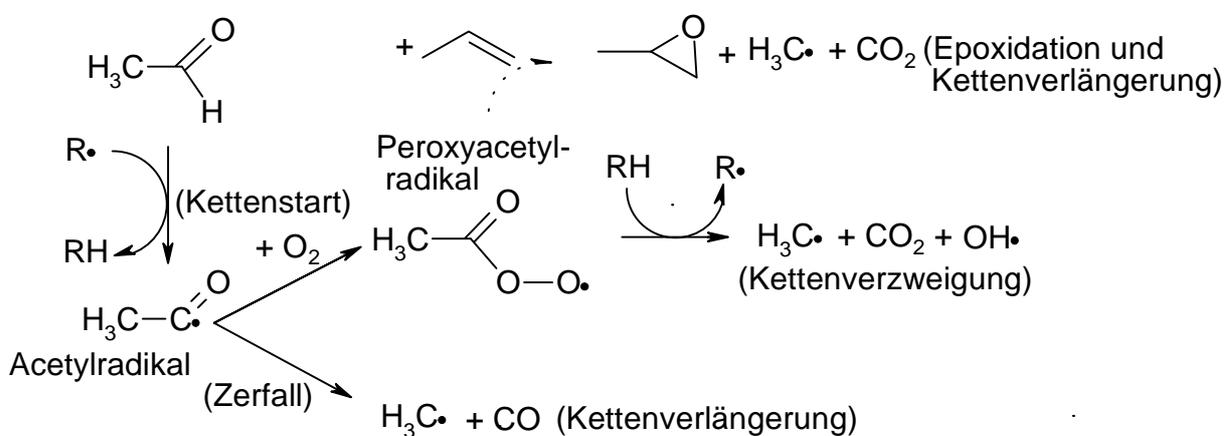


Abbildung 2.1.1: Entartung der Acetylradikalfolgereaktionen (durchgezogene Linien) und Propenepoxidation durch entstehende Peroxyacetylradikale (gestrichelte Linie)

In darauf folgenden Patentschriften wurde beschrieben, daß bei der unter Druck betriebenen Propenautoxidation mit 15-30% Sauerstoff und Propenüberschuß Propenoxid in nennenswertem Ausmaß gebildet wird [7,8]. In detaillierteren Untersuchungen dazu konnten Propenoxidausbeuten von bis zu 26% gefunden werden [9]. Durch Isotopenmarkierungsexperimente konnte belegt

werden, daß Propenoxid nicht über eine intramolekulare, allylische Zwischenstufe, sondern durch Epoxidierung seitens einer peroxidischen Spezies, wie z.B. eines Hydroperoxyradikals oder Allylperoxyradikals gebildet wird [10].

Bei sehr hohem Propenüberschuß zeichnet sich die Propenautoxidation wie bereits angedeutet durch einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) aus, d.h. mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Der Sauerstoffanteil hat einen starken Einfluß auf die Produktverteilung. So bildet sich bei hohen Sauerstoffkonzentrationen mehr Kohlenmonoxid, welches aus der Zersetzung von Acetylradikalen resultiert, und weniger Partialoxidationsprodukte.

Die so durchgeführte Autoxidation, in deren Verlauf Propenoxid entsteht, konnte durch Zugabe von Acetaldehyd unterstützt werden. Die Zugabe von Acetaldehyd resultierte in einer Absenkung der Temperatur, ab der die Reaktion einsetzte. Durch Zugabe von Allylbromid konnte ebenfalls eine Verkürzung der Induktionszeit der Reaktion erzielt werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß die zentrale Spezies für die Induktion der Propenautoxidation Allylradikale sind, die mit Sauerstoff zu Allylperoxyradikalen reagieren, welche Propen epoxidieren und weitere Allylradikale bilden. Abbildung 2.1.2 zeigt ein Schema der Induktion durch Allylradikale (2.). Thermisch werden im ersten Schritt Allylradikale und Hydroperoxyradikale gebildet (1.). Alternativ zur Epoxidation (a) zersetzen sich Allylperoxyradikale nach Umlagerung b) und allylischer Wasserstoffabstraktion vom im Überschuß vorhandenen Propen zu Acetaldehyd und Formaldehyd. Allylhydroperoxid bildet in einer Nebenreaktion Acrolein oder CO und Ethen (Zerfallsprodukte von Acrolein). Nach diesem Schema führen alle weiteren Radikalreaktionen (auch von Hydroperoxy- und Hydroxyradikalen) im Gegensatz zum Mechanismus nach Abbildung 2.1.3 zur Allylradikalbildung.

Jedoch ergab die Zugabe von etwas höheren Stoffmengen Acetaldehyd im Vergleich zu Allylbromid eine wesentlich größere Stoffmenge Propenoxid bei ähnlichen Mengen an Totaloxidationsprodukten. Die ebenfalls, allerdings in einem mit Siliciumcarbid beschickten Wirbelschichtreaktor, untersuchte Druckabhängigkeit der Autoxidation war vernachlässigbar und hatte nur bei höheren Temperaturen einen positiven Einfluß auf die Acetaldehydkonzentration [11].

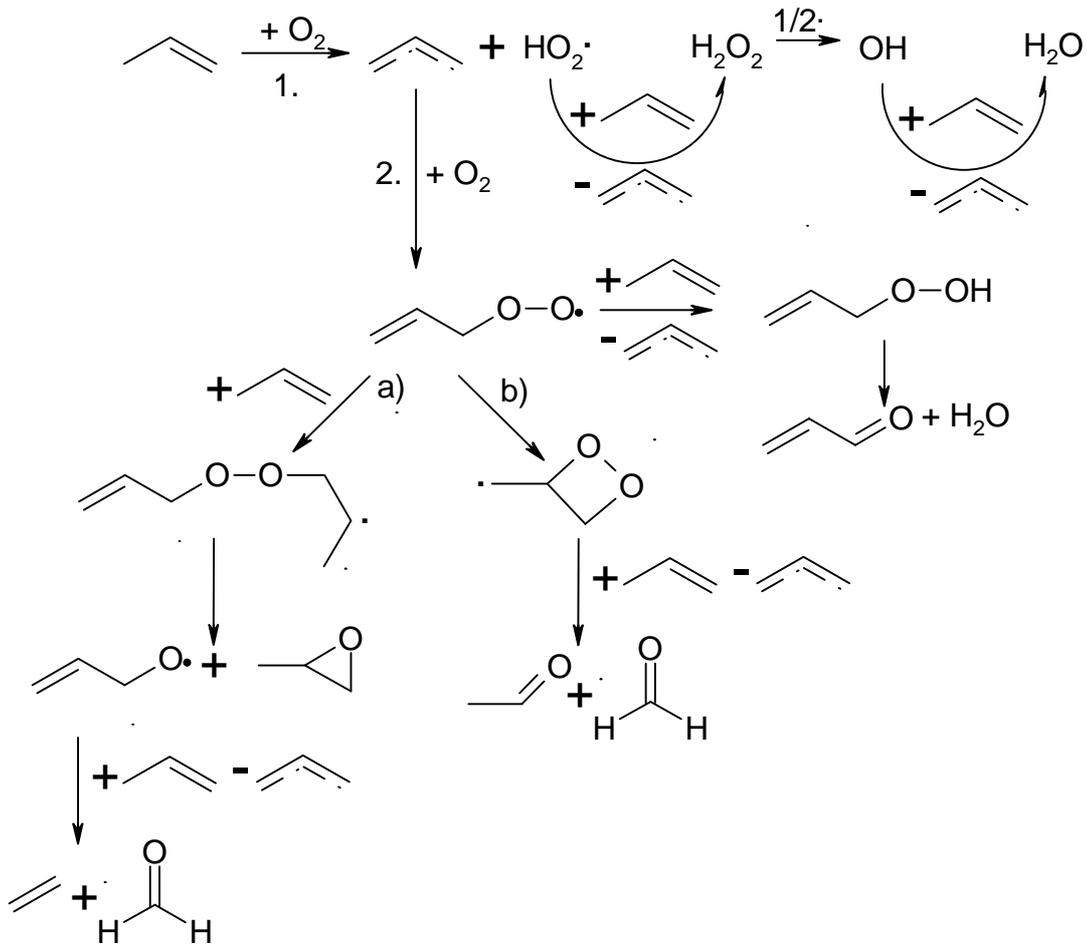


Abbildung 2.1.2: Induktion und Mechanismus der Autoxidation nach Morikawa et al.[11]

Dies steht im Gegensatz zu Untersuchungen, die in einem engen Leerrohr durchgeführt wurden, bei denen bei 315°C bis zu einem Druck von 4,05-6,08 bar ein starker und simultaner Anstieg der Acetaldehyd- und Propenoxidkonzentration beobachtet wurde [12].

Bei einer eingehenderen Untersuchung zur Zugabe von Acetaldehyd wurde gefunden, daß bei Zugabe von großen Mengen Acetaldehyd die Selektivität zu Essigsäure viermal so hoch wie die zu Propenoxid ist. Durch Verringerung der Acetaldehydzugabe konnte die Propenoxidselektivität allerdings auf Kosten der Selektivität zu Essigsäure gesteigert werden [13].

Diese Befunde legen nahe, daß für die Induktion eine gewisse Konzentration an Radikalen benötigt wird, die allerdings ein bestimmtes Verhältnis zur Propenkonzentration für eine selektive Reaktion zu Propenoxid nicht übersteigen darf. Weiter ist Acetaldehyd eine effektivere Radikalquelle zur

Induktion und Unterstützung der Autoxidation als Allylbromid. Das steht im Einklang mit der Aktivität von Acetylradikalen in der Kettenverzweigung und der für Acetylradikale im Vergleich zu Allylradikalen höheren Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen.

In einem Glasrohr konnten auch unter Normaldruck bei 350°C (42,1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5,3% O<sub>2</sub>, 52,6% He) Selektivitäten zu Propenoxid von 34% bei einem Umsatz von 1% erzielt werden. Das läßt ebenfalls darauf zurückschließen, daß der Propenüberschuß wesentlich für die Bildung von Partialoxidationsprodukten bei der Propenautoxidation ist [14].

Im Gegensatz zu den Thesen, daß Acetylperoxyradikale die epoxidierende Spezies sind, steht eine Veröffentlichung, in der der Druckeinfluß auf das Verhältnis zwischen gebildetem Propenoxid und Acetaldehyd untersucht wurde. Die Ergebnisse werden mit einem Reaktionsmodell erklärt, das Allylperoxyradikale als epoxidierende Spezies beinhaltet. Eine Kernthese ist die geringe Stabilität von Acetylradikalen bei Temperaturen oberhalb 300°C, die eine Folgereaktion nicht erlauben würde [15].

Untersuchungen in einem statischen Glasreaktor bei Normaldruck erwiesen, daß die Selektivität zu Propenoxid mit abnehmender Temperatur, die eine zunehmende Reaktionszeit bedingt, steigt. Durch Zugabe von Acetaldehyd konnte sowohl die Selektivität, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches gesteigert werden, so daß bei 232°C eine Selektivität von 58% erzielt werden konnte (3% Propenumsatz in 38 min). Durch Zugabe von Acetaldehyd in gleichen Mengen, wie sie im Verlauf der Reaktion entstanden, in einen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor konnte bei 232°C und 55 bar eine Selektivität zu Propenoxid von 45,4% (inkl. Derivate 53,1%) erzielt werden (5% Propenumsatz in 36 s). Bei einer vernachlässigbaren Nettobildung von Acetaldehyd betrug die Selektivität zu Acetaldehyd 0,6%.

Diese Untersuchungen wurden mit folgenden Mechanismen erklärt:

Die Epoxidation des Propens erfolgt einerseits in Ergänzung der Reaktionen des Acetylradikals nach Abbildung 2.1.1 (gestrichelte Linie) durch die direkte Epoxidation des Propens durch Peroxyacetylradikale. Die Gleichgewichtskonstante der Addition von Sauerstoff an Acetylradikalen ist

unabhängig von der Temperatur, jedoch nimmt der Zerfall des Acetylradikals mit zunehmender Temperatur stark zu, was auch zu einer Erniedrigung des  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses führt [4].

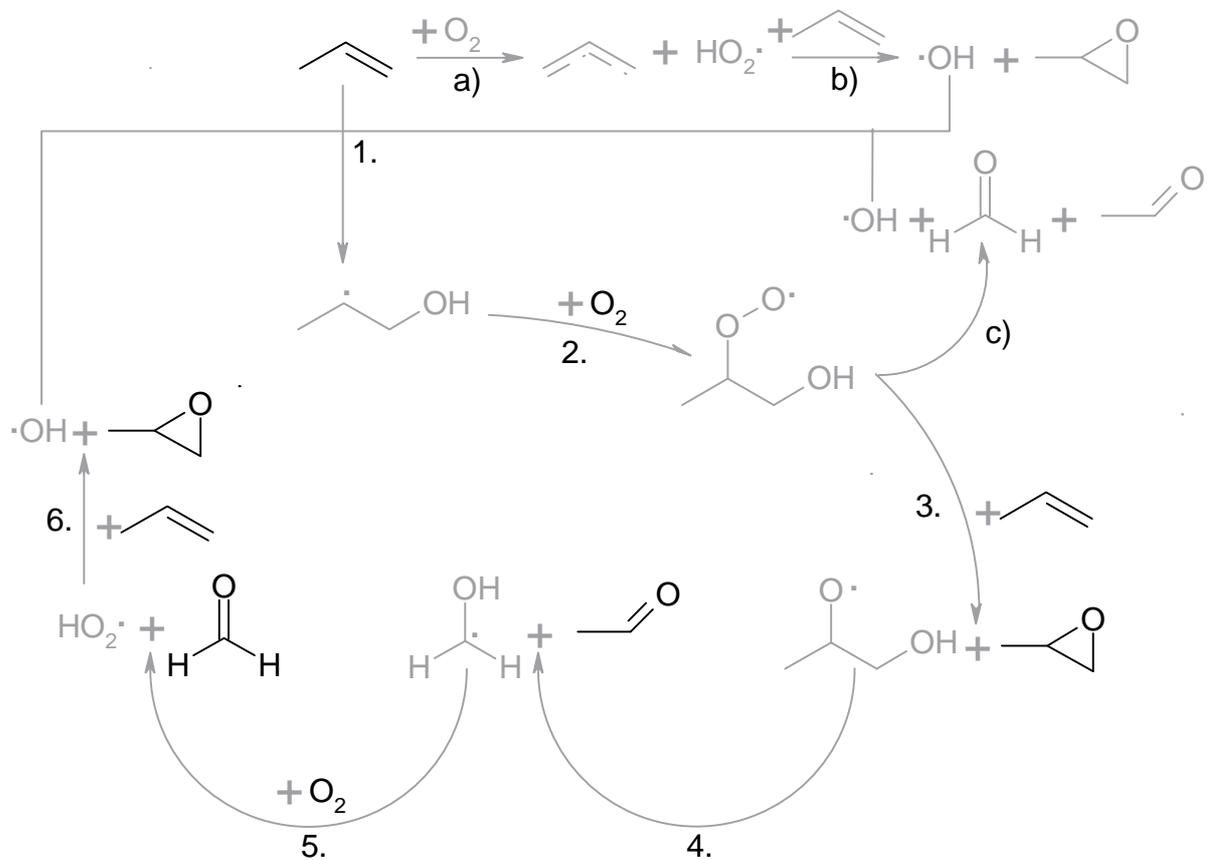


Abbildung 2.1.3: Kreislauf der thermischen Autoxidation nach [16]

Andererseits hatten die Autoren aufgrund von Voruntersuchungen im Glasrohr und ohne Zugabe von Acetaldehyd folgenden Mechanismus für die thermische Autoxidation von Propen postuliert (s. Abbildung 2.1.3). Durch die thermisch bedingte Startreaktion a) zwischen Propen und Sauerstoff bilden sich Hydroperoxyradikale ( $\text{HO}_2$ ). Ein Hydroperoxyradikal epoxidiert Propen unter Bildung eines Hydroxyradikals ( $\text{OH}$ ) nach b). Durch das Hydroxyradikal, welches mit Propen zum Hydroxypropylradikal (1.) reagiert, wird der autokatalytische Kreislauf gestartet. Das Hydroxypropylradikal reagiert in einer nicht Gleichgewichtsreaktion mit Sauerstoff (nach 2.) zu einem Hydroxypropylperoxyradikal, das Propen unter Bildung eines Hydroxypropyloxoradikals epoxidiert (3.). Dieses zerfällt (nach 4.) zu Acetaldehyd und einem Hydroxymethylradikal. Das Hydroxymethylradikal wiederum reagiert mit

Sauerstoff zu Formaldehyd und einem Hydroperoxyradikal, welches analog b) Propen unter Bildung des den Kreislauf initiierenden Hydroxyradikals epoxidiert. Das Hydroxyradikal wird auch in der Nebenreaktion c) gebildet, so daß durch diese der Kreislauf auch erhalten bleibt [16].

In einer aktuellen Veröffentlichung wird ein starker Einfluß des Druckes auf die Selektivität beschrieben. Dieser resultiert vermutlich aus der Absenkung der für die Induktion und Reaktion nötigen Temperatur, so daß die eigentliche Selektivitätssteigerung durch die niedrigere Temperatur bedingt ist. Ein wichtiger Aspekt in dieser Arbeit war die Verwendung verschiedener Materialien zur Reaktorauskleidung. Durch die Beschichtung der Reaktorinnenwände mit Gold konnte bei einem Druck von 17,5 bar und einer Temperatur von 290°C eine Selektivität zu Propenoxid von 62,8% erzielt werden (Verweilzeit 101 s, Propenumsatz: 15,1%). Die Selektivität zu Acetaldehyd betrug nur 16,5% [17, 18]. Die Zugabe von Acetaldehyd senkte - vermutlich aufgrund der beobachteten Bildung von Essigsäure - die Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität zu Propenoxid, jedoch begann die Reaktion schon bei 100°C. Die Autoren stellen im Gegensatz zu allen anderen Veröffentlichungen als möglichen Reaktionsmechanismus eine direkte Reaktion von Sauerstoff mit Propen zu einem Diradikal zur Diskussion. Letzteres reagiert nach einem erforderlichen Singulett-Triplett-Übergang in Parallelreaktionen entweder zu Propenoxid, oder zu Acetaldehyd und Formaldehyd. Auch nach dem Mechanismus in Abbildung 2.1.3 wäre eine ähnliche Produktverteilung (ideale Selektivität(Propenoxid) =  $2/3 \cdot 100\% = 66,7\%$ , ideale Selektivität(Acetaldehyd) =  $2/3 \cdot 1/3 \cdot 100\% = 22,2\%$  und unselektive Folgereaktionen von Acet- und Formaldehyd zu Kohlenoxiden) zu erwarten.

Es bleibt festzuhalten, daß der Reaktionsmechanismus der Autoxidation zwischen den verschiedenen Autoren sehr umstritten ist. Dieses ließe sich durch parallele Reaktionspfade erklären, die in den einzelnen Untersuchungen in verschiedenem Ausmaße abliefen und so ein uneinheitliches Bild der Reaktion zeichneten.

Es kann jedoch auch festgehalten werden, daß die Bildung von Propenoxid immer unter simultaner Acetaldehydbildung stattfindet und die Reaktion mit abnehmender Temperatur und mit steigenden Propenkonzentrationen selektiver zu Propenoxid verläuft. Desweiteren ist eine Verkürzung der Induktionszeit bzw. eine Steigerung der Reaktionsrate durch Zugabe von Acetaldehyd wie auch durch die von Allylbromid möglich, wobei es für die Zugabe eine optimale Konzentration gibt, die von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Nach einer Patentschrift der Union Carbide Corp. resultiert auch die Autoxidation von Propan/Propen-Gemischen in der Bildung von Propenoxid (und Acetaldehyd). Dafür müssen jedoch sehr genau bestimmte Reaktionsbedingungen (Temperaturintervall (450-550°C), 0,1-0,6 s Verweilzeit, 2-5 bar Reaktionsdruck, 6-8 Vol.% O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=1:3-1:4) eingehalten werden. Zunehmende Reaktorgröße beeinflusst sowohl die Selektivität als auch den Umsatz positiv. Die besten Selektivitäten zu Propenoxid betragen über 30% bei Ausbeuten von ca. 2% [19].

In einer eingehenderen Untersuchung der beschriebenen Reaktion wurde die Autoxidation in einem Glasrohrreaktor bei Normaldruck durchgeführt. Haruta et al. fanden, daß die Autoxidation des reinen Propans bei 495°C aufgrund der oxidativen Dehydrierung im wesentlichen Propen (Selektivität = 70%) und wenig Propenoxid (Selektivität = 13%) erzeugt. Bei einem C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Verhältnis von 1:4 konnte eine maximale PO-Selektivität von 37% erreicht werden. Die maximale PO-Selektivität korrespondiert mit einer marginalen Nettobildung von Propen, so daß Propan den eigentlichen Rohstoff darstellt. Mit zunehmenden Kohlenwasserstoffumsätzen wurde generell eine Abnahme der PO-Selektivität (auf 20% bei 7% Umsatz) beobachtet. Die Befunde werden mit einer Epoxidierung des Propens durch Hydroperoxyradikale (aus dem Zerfall von Propylperoxyradikalen), Propylperoxyradikale und Propylhydroperoxid erklärt. Die hohen Temperaturen erlauben im Gegensatz zur Bildung von Allyperoxyradikalen - wegen der höheren Reaktionsenergie der Kopplung mit Sauerstoff - die Bildung des Propylperoxyradikals aus Propylradikalen [20].

Die Bildung von Propylradikalen wird auch in der oxidativen Dehydrierung von Propan zu Propen mittels Sauerstoff postuliert. Ein interessantes Phänomen

in diesem Zusammenhang ist, daß sich in einer Untersuchung des Systems gezeigt hat, daß das Wandmaterial auch für diese Reaktion eine sehr wichtige Rolle spielt. So wurde bei der Verwendung von Quarzglas als Wandmaterial als Nebenprodukt von Propen Wasserstoffperoxid gefunden. Die Verwendung von Stahl als Wandmaterial führte zur Zersetzung des Wasserstoffperoxids unter Bildung von OH-Radikalen und daher erhöhtem Umsatz.

## 2.2 Heterogen katalysierte, homogene Gasphasenreaktionen

Die übliche Methode zum Beweis der Heterogenität einer katalytischen Reaktion ist der Test der Leeraktivität des Versuchsaufbau. Jedoch ist auch die Möglichkeit gegeben, daß Produkte der heterogenen Reaktion einer homogenen Folgereaktion unterliegen oder eine solche induzieren. Dies führt zu einer verfälschten Einschätzung der Reaktion, wenn dieser Aspekt nicht gesondert (beispielsweise durch Variation des postkatalytischen Volumens) untersucht wird.

### 2.2.1 Reaktionsmechanismus

Einleitender Schritt einer heterogen katalysierten, homogenen Gasphasenreaktion ist die Bildung und Desorption eines Radikals am Katalysator. Dieses reagiert in der Gasphase mit Sauerstoff oder anderen Kohlenwasserstoffen in einer Radikalkettenreaktion. Bei Kettenverzweigung tritt eine mit der Verweilzeit überproportionale Zunahme der Reaktionsrate auf, weil sich die Reaktion selbst katalysiert (Autoxidation). Eine mögliche Nebenreaktion der primären Radikale ist die Radikalkopplung zu Dimeren am Katalysator oder in der Gasphase. Ein Schema der prinzipiellen Vorgänge am Beispiel der Bildung von Allylradikalen an einem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Katalysator findet sich in Abbildung 2.2.1.

Erstmals wurde eine heterogen katalysierte, homogene Gasphasenreaktion durch die Veränderung der Verweilzeit eines katalytischen Abgasstroms eines Acrolein-Katalysators im postkatalytischen Volumen indirekt nachgewiesen. Durch die Veränderung der Position des Katalysators, also des Volumens der postkatalytischen Zone wurde die Verweilzeit variiert. Mit zunehmender Verweilzeit konnte eine Zunahme des Umsatzes, eine Veränderung der Produktzusammensetzung zugunsten von Acetaldehyd und Propenoxid und eine geringe Abnahme der Acroleinbildung bewirkt werden. Ohne Katalysator konnte nahezu keine Reaktion festgestellt werden. Durch Zugabe von Acrolein zum Gasstrom konnte nur ein geringer Umsatz zu Acetaldehyd und Propenoxid erzielt werden. Die Autoren machten daher für das besonders große Ausmaß der

postkatalytischen Reaktion die Bildung von Acetaldehyd im Katalysatorbett verantwortlich, mit dessen kettenverzweigender Wirkung sie den Effekt erklärten [3].

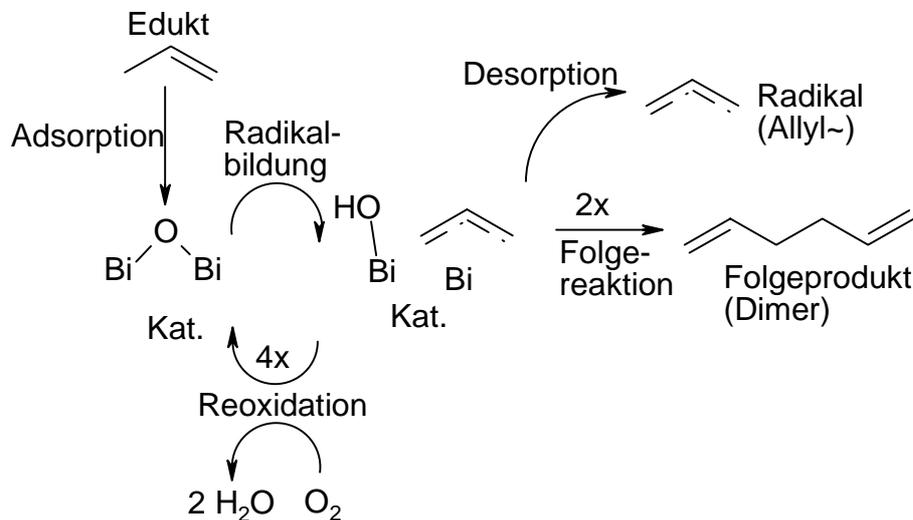


Abbildung 2.2.1: heterogen katalysierte, homogene Gasphasenautoxidation

In einer systematischen Untersuchung dieses Effektes wurden verschiedene Katalysatoren und Reaktorkonfigurationen getestet. Dabei zeigte sich, daß es in einem Glasreaktor bei 425°C (80 mln/min C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 60 mln/min O<sub>2</sub>, 20 mln/min He) mit 17 ml freiem Volumen zu keiner Reaktion kam. In einem 50 ml Glasreaktor kam es dagegen im wesentlichen zu einer Totaloxidation, aber auch eine Bildung von Propenoxid, Acetaldehyd, Formaldehyd, Methan und Ethen konnte beobachtet werden. Diese konnte jedoch durch Packung des freien Volumens mit Glaswolle unterdrückt werden. Dieser Unterschied zwischen beiden Reaktoren kann mit der nötigen Induktionszeit der Autoxidation erklärt werden.

Im Gegensatz dazu wurde bei Einsetzen (entsprechend auch Packung des Volumens) eines Bismutmolybdat-Katalysators an den Beginn des kleineren Glasreaktors (17 ml) bei 450°C bereits eine Bildung der entsprechenden Produkte beobachtet. Zusätzlich wurde auch Acrolein gebildet. Ein Umdrehen der Konfiguration bzw. ein Packen des postkatalytischen Volumens führte sowohl zur Unterdrückung der Propenoxid-, Formaldehyd- und Methanbildung, als auch zu einer Verminderung der Acetaldehyd-, Ethen- und Kohlenoxidbildung. Durch Zugabe der verschiedenen Reaktionsprodukte - inklusive Acetaldehyd - konnte die

Reaktion in keinem Fall gesteigert werden, was die Initiation der homogenen Gasphasenreaktion durch direkt vom Katalysator desorbierende, radikalische Spezies nahelegte [21].

Eine folgende Leeruntersuchung fand in den zwei verwendeten Stahlreaktoren (ohne und mit 9 ml postkatalytischem Volumen) zwischen 405 und 475 °C (16 ml/min  $C_3H_6$ , 12 ml/min  $O_2$ , 12 ml/min He) eine zu vernachlässigende selektive Autoxidation und sonst lediglich Totaloxidationsprodukte. Von den verwendeten Katalysatoren waren Bismutmolybdat, Bismuthydroxid bzw. -oxid und Strontiumnitrat aktiv in der Initiation der selektiven Autoxidation. Nach Strontiumnitrat besaß Bismuthydroxid die größte Aktivität, desaktivierte jedoch unter Reaktionsbedingungen innerhalb mehrerer Stunden. Eine Steigerung der Kontaktzeit am Bismutmolybdat-Katalysator resultierte in einer Reduktion der homogenen Gasphasenreaktion. Aufgrund des völligen Ausbleibens der homogenen Gasphasenreaktion bei Verwendung großer Katalysatormengen bei gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd wurde eine Initiation der homogenen Gasphasenreaktion durch Acetaldehyd ausgeschlossen [22].

In den letztgenannten Veröffentlichungen [21,22] wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der Allylradikale und deren Reaktion auf der Katalysatoroberfläche oder in der Gasphase zu Allylperoxoradikalen als induzierende Spezies der homogenen Gasphasenreaktion beinhaltet. Dieser Reaktionsmechanismus wurde ebenfalls für die thermisch induzierte Autoxidation vorgeschlagen.

Für die Bildung von Allylperoxoradikalen ist nach Untersuchungen, die sich der Blitzphotolyse von 1,5-Hexadien mittels eines Argon-Fluor-Exciplex-Lasers zur Erzeugung von Allylradikalen, die anschließend mit Sauerstoff vermischt wurden, bedienten, sowohl der Sauerstoffpartialdruck als auch die Temperatur entscheidend. Aufgrund der großen Stabilität von Allylradikalen ist die Kopplung mit Sauerstoff zu Allylperoxoradikalen nur schwach exotherm und daher eine ausgesprochene Gleichgewichtsreaktion, die mit einer Entropieabnahme verbunden ist. Aus diesem Grund liegt das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen auf Seiten des Allylradikals. Abbildung 2.2.2 gibt die Reaktion und ihre

thermodynamischen Daten wieder. Die Reaktionsenthalpie für die Peroxoalkylradikalbildung zum Vergleich beträgt 125 kJ/mol.  $T_{\text{ceiling}}$  ist die Temperatur (bei angegebenem Sauerstoffpartialdruck), bei der die Radikale im Verhältnis 1:1 vorliegen[23].

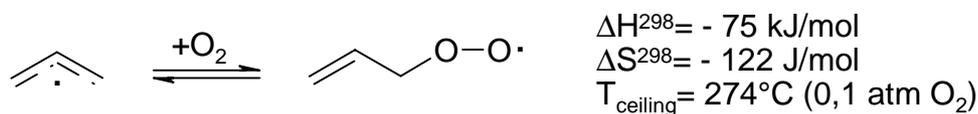


Abbildung 2.2.2: Gleichgewicht zwischen Allyl- und Allylperoxoradikal

## 2.2.2 Heterogene Radikalbildung

Heterogen erzeugte Wasserstoff- und Methylradikale konnten erstmals mittels Massenspektrometrie (MS) bei  $40^\circ\text{C}$  und  $6,6 \cdot 10^{-4}$  mbar über einem Palladium-Katalysator nachgewiesen werden [24]. Ebenfalls konnte oberhalb  $600^\circ\text{C}$  die Desorption von Allylradikalen über MnO bei  $1,3 \cdot 10^{-5}$  bis  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mbar massenspektrometrisch belegt werden, in einem Kontrollexperiment wurde die thermische Zersetzung von 1,5-Hexadien zu Allylradikalen erst ab  $700^\circ\text{C}$  beobachtet [25].

Mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) konnte die Bildung sowohl von Allyl-, als auch von Allylperoxoradikalen bei  $450^\circ\text{C}$  über Bismutoxid und  $\gamma$ -Bismutmolybdat bei Drücken von  $6,6 \cdot 10^{-3}$  bis 1,3 mbar nachgewiesen werden. Der Katalysator-Abgasstrom wurde in einer Argonmatrix isoliert und in ein ESR-Spektrometer eingeführt. Dabei zeigte sich, daß Bismutoxid der aktivste Allylradikalbildner ist, mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck Allylperoxoradikale aus Allylradikalen gebildet werden und Molybdäntrioxid als Radikalfänger wirkt. Außerdem konnte die Aktivierungsenergie zwischen  $250$  und  $450^\circ\text{C}$  zu  $14 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $58,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bestimmt werden. 1,5-Hexadien, 3-Methylpentan und Acrolein waren die einzigen detektierten stabilen Endprodukte [26].

Bei  $760^\circ\text{C}$  und ca.  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar ( $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2=5:1$ ) wurden mittels Photoelektronenspektroskopie 1% Allylradikale relativ zu Propen im Abstrom eines  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  detektiert. Allylhydroperoxyradikale wurden nicht detektiert. Dieses kann mit der hohen Temperatur und dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck erklärt werden.

Als stabile Reaktionsprodukte wurden lediglich Spuren der Totaloxidationsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und geringe Mengen Acrolein und Hexadien detektiert [27].

Leider lassen sich aus diesen Untersuchungen weder quantitative Radikalbildungs- und Radikaldesorptionsraten noch Hinweise auf die Reaktionen der desorbierenden Allylradikale ableiten. Denn einerseits erlauben die hier verwendeten Methoden zum Nachweis der Radikale keine saubere Quantifizierung (im Fall von MS ist bei bekannten Ionisierungswahrscheinlichkeiten und bei ESR mittels ab initio berechneten Standardspektren bestenfalls eine semiquantitative Auswertung möglich) und andererseits bedingen sie andere Reaktionsbedingungen (Eduktpartialdrücke und Radikalbedeckungsgrade) am Katalysator und im postkatalytischen Volumen. Um dieses Problem zu umgehen, wäre eine Messung unter Reaktionsbedingungen mit Ausschleusung der Radikale in eine MS-Vakuummesszelle notwendig. Diese müsste allerdings über eine Blende erfolgen, so daß aufgrund von Wandkontakten die Zahl der erfaßten Radikale vermindert würde.

Angesichts der These, daß die oxidative Dehydrodimerisierung (OXDD, **oxidative dehydrodimerisation**) von Propen durch die am Katalysator stattfindende Kopplung zweier Allylradikale erfolgt, sind OXDD-Katalysatoren für die Allylradikalbildung prinzipiell geeignet. Dieser Reaktionsverlauf - mit Ausnahme der angenommenen Radikalkopplung in der Gasphase - ist auch für die oxidative Methankopplung über  $\text{Li}_x\text{MgO}_y$ -Katalysatoren wahrscheinlich.

Bei der nach OXDD verlaufenden Propendimerisierung werden je nach Katalysator auch Folgeoxidationsprodukte wie Cyclohexen und Benzol detektiert. Das Ausmaß der Bildung nimmt mit zunehmender Desorptionsenthalpie zu. In einem Vergleich verschiedener Untersuchungen an OXDD-Katalysatoren offenbaren basisch dotierte oder geträgerte  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, neben basisch dotiertem Bismutphosphat und auf Aluminiumoxid geträgertem Bleioxid, die höchsten Selektivitäten zu dem primären Oxidationsprodukt 1,5-Hexadien [28]. Daher wurden diese Katalysatoren zum Screening der heterogen katalysierten homogenen Gasphasenautoxidation ausgewählt.

Die Bildung von Allylradikalen wurde auch über dem OCM (oxidative coupling of methane, oxidative Kopplung von Methan)-Katalysator  $\text{Li}_x\text{MgO}_y$  bei  $475^\circ\text{C}$  durch Matrixisolation und ESR-Spektroskopie detektiert. Dieser Katalysator hatte aufgrund seiner höheren spezifischen Oberfläche im Vergleich zu einem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Katalysator die vierfache Allylradikalbildungsrate [29]. Dieser Katalysator hat als aktive Spezies  $\text{O}^-$ -Ionen, die durch Ladungsfehlstellen stabilisiert werden. Durch im MgO-Gitter gelösten  $\text{Li}^+$ -Ionen werden Gitterdefekte mit diesen Ladungsfehlstellen erzeugt.  $\text{SnO}_2$  dotiertes  $\text{Li}_x\text{MgO}_y$  bindet in der OCM-Reaktion kein entstehendes  $\text{CO}_2$ , welches eine Aktivitätsminderung des undotierten Katalysators bewirkt [30]. Aus diesen Gründen wurden sowohl undotierte, als auch  $\text{SnO}_2$  dotierte  $\text{Li}_x\text{MgO}_y$ -Katalysator in der heterogen katalysierten homogenen Gasphasenautoxidation getestet.

## 2.3 Heterogen katalysierte Direktoxidation

### 2.3.1 Heterogen katalysierte Direktoxidation mit Sauerstoff

Über auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid geträgerten Silberkatalysatoren kann Ethen sehr selektiv (>80%) zu Ethenoxid oxidiert werden [31]. Gleiche Versuche mit Propen führen zu einer wesentlich geringeren Selektivität von weniger als 6% (bei Wasserzugabe bis zu 18%) und einem hohen Ausmaß an Totaloxidation [32]. Dies wird auf die mit der Epoxidierung konkurrierende, allylische Wasserstoffabstraktion mit anschließender Totaloxidation zurückgeführt, die im Falle des Ethens nicht möglich ist. Durch Wasserzugabe wird vermutlich die Desorptionsenergie des gebildeten Propenoxids gesenkt und somit eine höhere Selektivität erzielt.

Die Selektivität von Silberkatalysatoren zu Propenoxid konnte in neueren Patenten der Firma ARCO durch andere Träger (Erdalkalicarbonate, Erdalkalitanate), zusätzliche Gase ( $\text{CO}_2$  und organische Halide) und Dotierung (Kaliummolybdat, Kaliumperhenat, Kaliumwolframat) auf bis zu 60% gesteigert werden, was aber noch nicht wirtschaftlich genug ist, um die bestehenden Prozesse zu ersetzen [33,34].

Die Legierung von Gold zu Silber (Coimprägnierung von  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit Gold- und Silbercyanid-Komplexen) ergibt mit steigendem Gold-Anteil eine Zunahme der Acroleinbildung (Selektivität=100% bei vollständiger Oberflächenbedeckung mit Gold) und eine verschwindende Propenoxidbildung. Reines Silber zeigt noch die höchste Propenoxidbildung bei einer Selektivität von 5% [35]. Über reinem, verschieden geträgertem Gold wird bei 262°C auch eine Acroleinbildung (Selektivität 33%) beobachtet [36].

Photochemisch läßt sich Propen mit Sauerstoff bei Raumtemperatur mit Hilfe eines über die Sol-Gel-Route hergestellten gemischten Titan-Siliciumoxids zu Propenoxid mit einer Selektivität von 57,5% bei einem Umsatz von 9,2% oxidieren [37]. Auffallend ist die simultane Bildung von Acetaldehyd in großen Mengen (21,1% Selektivität), was auf einen autoxidativen Mechanismus schließen lassen könnte. Andere Katalysatoren erzielen geringere Selektivitäten bis zu 50% [38,39].

Gravierender Nachteil sind die für einen ungefähr 10%igen Umsatz erforderlichen Bestrahlungszeiten von 2 Stunden bei den sehr geringen Propenkonzentrationen von 2%. Außerdem sind die angegebenen Ausbeuten die Summe der Produkte in der Gasphase und der Produkte, die nachträglich bei 300°C vom Katalysator desorbieren.

### **2.3.2 Heterogen katalysierte Direktoxidation mit alternativen Oxidantien**

Eine Vielzahl von alternativen Oxidantien können zur Epoxidierung von Propen verwendet werden. Sie lassen sich im wesentlichen in zwei Klassen einteilen: klassische Oxidationsmittel (Acylperoxide, tert.-Butylhydroperoxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische.

Insbesondere Wasserstoffperoxid wird in der Produktion von Propenoxid bereits eingesetzt. Die Oxidation erfolgt in flüssiger Phase mittels des Titanosilicalits TS-1 [40]. Für die Oxidation größerer Alkene werden auch alternative Katalysatoren untersucht, da TS-1 aufgrund der Porenradien für die Oxidation größerer Alkene ungeeignet ist. Die besondere Aktivität von TS-1 wird auf die tetraedrische Koordination des Titans in der Gerüststruktur zurückgeführt. Diese ermöglicht nach vorhergehender Hydrolyse einer Si-O-Ti-Bindung eine fünffache Koordinierung, wie sie für das aktive Intermediat postuliert wird (siehe Abbildung 2.3.1). Eine weitere Ursache für die hohe Selektivität und Aktivität ist die Hydrophobizität des TS-1, da außer Titan nur Silicium im Gerüst vorliegt, was eine unpolare Oberfläche zur Folge hat. Die Vergiftung von Titanzentren für die Wasserstoffperoxidkoordination durch Koordination von Wasser wird somit unterdrückt, da polares Wasser schnell aus dem Molekularsieb diffundiert. Außerdem ermöglicht es die Sorption des weniger polaren Lösungsmittels Methanol, welches im aktiven Intermediat vorliegt und somit eine Art Co-Katalysator darstellt. Abbildung 2.3.1 zeigt die Bildung des aktiven Intermediats, wobei ungeklärt ist, ob O(1) oder O(2) die Epoxidierung des Alkens bewirken.

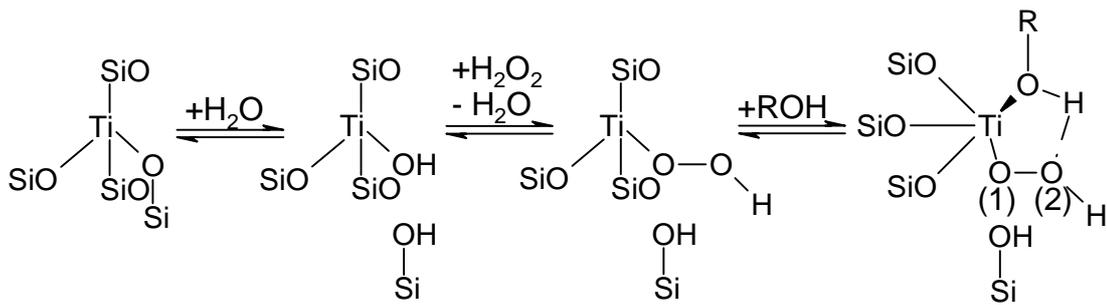


Abbildung 2.3.1: Bildung des aktiven Intermediats zur Epoxidierung

Mit tert-Butylhydroperoxid werden vorzugsweise größere Alkene epoxidiert. Dazu werden mesoporöse Ti-dotierte Katalysatoren oder polymergebundene Übergangsmetall-Komplexe (insbesondere Molybdän-Komplexe in Analogie zum Zusatz von Molybdänsalzen in der Cooxidationsroute) als heterogene Katalysatoren verwendet, weil TS-1 und Ti-beta große Restriktionen bezüglich der Substratgröße aufweisen und auch für tert-Butylhydroperoxid schlecht zugänglich sind [41].

Auch  $N_2O$  kann mit auf Silica feindispersiertem, Natrium-promotiertem Eisenoxid als Katalysator für die Epoxidierung von Propen eingesetzt werden. Dabei lassen sich Selektivitäten zu Propenoxid von 70,1% erreichen. Nachteil dabei ist jedoch ein vergleichsweise geringer Umsatz von 2,6% bei einer sehr geringen Propenkonzentration von 1% und eine schnell verlaufende Desaktivierung (Halbierung des Umsatzes innerhalb von 6 Stunden) [42].

Formell ähnelt die Oxidation mit  $H_2/O_2$ -Gemischen den Cooxidationsrouten. Allerdings verläuft sie einstufig und als Cooxidat entsteht Wasser, welches leicht abzutrennen und zu entsorgen ist. Desweiteren ist zumindest technischer Wasserstoff billiger als die für die Cooxidationsrouten zusätzlich benötigten Edukte Isobutan oder Ethylbenzol.

Erste Versuche zur Epoxidierung von Propen mittels Wasserstoff-/Sauerstoff-Gemischen wurden über Titan- oder Vanadiumsilikaliten durchgeführt, die mit Platinmetallen aus der Gruppe Ru, Pd, Os, Ir und Pt beladen waren. Die beschriebenen Ausbeuten an Propenoxid sind mit bis zu 1,4% sehr gering, zeichnen sich jedoch durch eine hohe Selektivität (>94%) aus. Die Versuche

wurden allerdings in flüssiger Phase (Methanol oder Wasser) durchgeführt und die Propenkonzentration betrug weniger als 0,1%. Diese Katalysatoren erzeugen in der Abwesenheit von Propen Wasserstoffperoxid [43]. In absatzweise betriebenen Autoklaven ließ sich mit einem Pt(0,02%)/Pd(1%)/TS-1 Katalysator bei einer Reaktionszeit von 2 Stunden eine Propenoxid-Ausbeute von 11,7% erzielen, wobei der Propenanteil der Lösung 40% betrug, jedoch lag die Selektivität mit 46% (Nebenprodukt Propan) relativ niedrig [44]. Bei Verwendung dieses Katalysators konnte in der H<sub>2</sub>-Oxidation die Wasserstoffperoxidbildung beobachtet werden [45].

Der zugrundeliegende Reaktionsablauf ist demzufolge eine Wasserstoffperoxidbildung über den Platinmetallclustern mit einer anschließenden Epoxidierung des Propens am Ti-Zentrum, wie sie aus der indirekten Epoxidierung von Propen mit Wasserstoffperoxid bekannt ist. Um die Effektivität der Epoxidierung separat zu ermitteln, wurde der Pd/Pt-TS-1 Katalysator mit einem undotierten TS-1-Katalysator verglichen. Bei Zugabe von äquivalenten Mengen Wasserstoffperoxid war die erzielte Ausbeute an Propenoxid über dem undotierten Katalysator doppelt so hoch. Daraus folgt, daß an den Palladium-Platinmetallclustern eine teilweise Zersetzung des Wasserstoffperoxids erfolgt [45]. Eine mögliche Desaktivierung dieser Systeme wurde nicht untersucht.

Die Epoxidierung von Propen mit Wasserstoff-/Sauerstoff-Gemischen kann an mit Gold dotiertem Titanoxid ebenfalls sehr selektiv (>99% Propenoxid) und mit vergleichsweise hohen Ausbeuten (bis zu 1% Umsatz bei einer Propenkonzentration von 10%) durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Ansätzen kann die Reaktion in der Gasphase durchgeführt werden, was durch Beseitigung der Trennungsprobleme von Lösungsmittel und Produkten einen gewaltigen Vorteil ausmacht. Diese Goldkatalysatoren, die sich durch eine sehr hohe Dispersion bedingt durch die geringen Partikeldurchmesser < 5 nm des Goldes und zumeist hohe Selektivitäten auszeichnen, können für eine Vielzahl weiterer Reaktionen eingesetzt werden, u.a. für die Tieftemperatur-CO-Oxidation, die Alkanpartialoxidation und für zahlreiche Hydrierungs- und Zersetzungsreaktionen. Besonders beachtlich sind dabei die niedrigen Reaktionstemperaturen (bei der Propenepoxidierung beispielsweise 50°C) [5].

Ausführlichere Untersuchungen zeigten, daß im Falle der Propenepoxidierung nur Goldpartikel von 2 bis 4 nm aktiv sind. Größere Partikel scheinen inaktiv zu sein und kleinere hydrieren Propen zu Propan, wobei im Übergangsbereich von 2 nm eine vermehrte Bildung von CO<sub>2</sub> zu beobachten ist. Nur durch die Auffällung (deposition-precipitation) von Gold konnten aktive Katalysatoren erhalten werden. Die bei alternativen Synthesewegen (wie der Imprägnierung) beobachtete Bildung größerer Goldpartikel, die nicht ausreichend mit dem Träger verbunden sind, wird dafür als Erklärung gegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nahezu unabhängig vom Propenpartialdruck (ab 4 Vol.% ist eine leichte Abnahme zu verzeichnen), steigt jedoch mit zunehmendem Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdruck, wobei im Falle des Sauerstoffs ein gewisser Sättigungseffekt ab 8 Vol.% eintritt. Für den Reaktionsmechanismus wird folgender Ablauf vorgeschlagen: Chemisorption von Sauerstoff unter Bildung eines Superoxids, Hydrierung zum Peroxid, Wasserabspaltung unter Bildung einer für die Epoxidierung verantwortlichen Peroxo-Spezies (siehe Abbildung 2.3.2). Da Wasser in größeren Mengen als Propenoxid entsteht, ist anzunehmen, daß Wasser in dieser Reaktion wahrscheinlich sowohl als Cooxidat, als auch durch die unerwünschte Wasserstoffverbrennung entsteht. Ein weiteres Qualitätsmerkmal dieser Katalysatoren ist somit die Wasserstoffeffizienz.

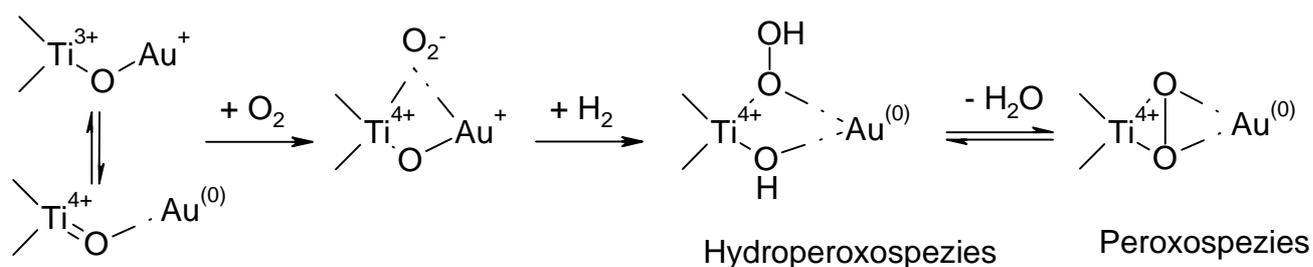


Abbildung 2.3.2: Reaktionsmechanismus nach Haruta et al. [49]

In diesen Untersuchungen wurden ebenfalls Pd, Pt, Cu und Ag mit TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial getestet. Diese Katalysatoren erwiesen sich als inaktiv in der Propenepoxidierung. Während über Pd und Pt die Hydrierung überwog und über Cu nur Totaloxidation zu verzeichnen war, erwies sich der Ag-Katalysator, der durch Tränkimprägnierung hergestellt worden war, als völlig inaktiv. Der größte Umsatz von 2,3% wurde bei 5% Propen, 40% Wasserstoff und 120°C über einem

Goldkatalysator erzielt, der auf auf Silica dispergiertes Titanoxid gefällt war. Unter den Standardbedingungen von je 10% Propen, Sauerstoff und Wasserstoff wurde über einem auf  $\text{TiO}_2$  (P25) geträgerten Goldkatalysator (0,98 Gew.% Au) bei  $50^\circ\text{C}$  ein Umsatz von 1,1% erzielt [46].

In einer Veröffentlichung von Makkee et al. wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ausführlich untersucht [47]. Dabei zeigte sich, daß die Temperaturerhöhung bis  $70^\circ\text{C}$  zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit - bei einer gleichbleibend hohen Selektivität (>99%)- führt und dann ein Abfallen der Selektivität auf 20% bei  $90^\circ\text{C}$  bewirkt. Bei auf Silica dispergiertem  $\text{TiO}_2$  als Träger setzt dieser Effekt erst oberhalb  $100^\circ\text{C}$  ein, bei  $125^\circ\text{C}$  beträgt die Selektivität zu Propenoxid nur noch 80% von ursprünglich >99%. Interessanterweise verschiebt sich diese Abnahme der Selektivität bei der Verwendung von TS-1 als Träger auf  $125^\circ\text{C}$  und selbst bei  $150^\circ\text{C}$  beträgt die Selektivität zu Propenoxid noch 95%. Als Nebenprodukte entstanden in allen Fällen CO,  $\text{CO}_2$ , Acetaldehyd, Aceton, Propionaldehyd und Acrolein. Andere Trägermaterialien bewirkten bei keiner Temperatur die Epoxidierung von Propen.

Bei den auf TS-1 und  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  geträgerten Katalysatoren wurde ebenfalls keine Desaktivierung beobachtet. Bei  $\text{TiO}_2$  geträgerten Goldkatalysatoren wurde innerhalb von 2 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  eine Halbierung der Aktivität verzeichnet. Dies wird mit einer höheren Dichte der Titanzentren und somit größeren Zahl benachbarter Titanzentren erklärt, die im Wechselspiel untereinander zu einer Polymerisation des gebildeten Propenoxids führen.

In umgekehrter Reihenfolge steht jedoch die Aktivität dieser Katalysatoren, d.h. bei der Verwendung von Titanoxid als Träger werden die höchsten Aktivitäten beobachtet. Auch die Wasserstoffeffizienz der TS-1 geträgerten Goldkatalysatoren war niedriger (5,0-5,5%) als die der auf  $\text{TiO}_2$  geträgerten (22,8-26,2%).

Eine Veränderung der gewichtsbezogenen Raumgeschwindigkeit (weight hourly space velocity, WHSV) durch Variation des Volumenstromes offenbarte ein ungewöhnliches Verhalten der Goldkatalysatoren. Bei einer Erhöhung der WHSV wurde ein Anstieg der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Üblicherweise bedingt die Veränderung der Raumgeschwindigkeit nur eine Änderung der Stoffübergangparameter eines Reaktionssystems. Bei sehr

niedrigen Raumgeschwindigkeiten bzw. Diffusionshemmungen am Katalysatorkorn und großen Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt eine Massentransportlimitierung aufgrund niedriger Eduktpartialdrücke am Katalysator und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Die Änderung der WHSV bedingt üblicherweise keine Änderung der Reaktionskinetik, durch welche ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei differentiellen Umsätzen und makroporösen Katalysatoren (also konstanten Eduktpartialdrücken) zu erklären wäre. Dies führte zur Vermutung der Autoren, daß eine Produktinhibierung der Reaktion vorliegt, d.h. gebildetes Propenoxid hemmt bzw. vergiftet den Katalysator. Da bei kleineren Raumgeschwindigkeiten und gegebener gleicher Reaktionsgeschwindigkeit der Propenumsatz steigt, ist die Propenoxidkonzentration größer und eine stärkere Inhibierung des Katalysators erfolgt. Eine graphische Auftragung von Reaktionsgeschwindigkeit gegen die WHSV ähnelt einem logarithmischen Zusammenhang. Außerdem wurde in Thermogravimetrie (TG)-Experimenten an frischen und desaktivierten Katalysatoren nur im Falle der desaktivierten Katalysatoren oberhalb 220°C eine starke Massenabnahme und ein exothermes Verbrennungssignal beobachtet, das auf den Abbrand polymerer Spezies zurückgeführt wurde, die aus Propenoxid entstehen und für die Desaktivierung verantwortlich gemacht werden. Die Bildung von Dioxanen und höheren Kohlenwasserstoffen und die simultane Abnahme der Propenoxidkonzentration wurden bei Zudosierung von Propenoxid in einen mit auf TiO<sub>2</sub> geträgerten Goldkatalysator beschickten Autoklaven unter Reaktionsbedingungen mit zunehmender Verweilzeit beobachtet. Als mögliche Ursache der Desaktivierung scheidet ein Sintern der Goldpartikel aus, weil in TEM-Aufnahmen keine Veränderung der Goldpartikel durch die Reaktion gefunden wurde.

Somit könnte eine starke Haftung des gebildeten Propenoxids am Katalysator für die Produktinhibierung und nach Folgereaktionen wie Polymerisation oder Oligomerisierung für die Desaktivierung verantwortlich sein. Eine Temperatursteigerung während der Propenepoxidierung über einem TS-1 geträgerten Goldkatalysators resultierte jeweils anfänglich in einer starken Anhebung der Propenoxidkonzentration, auf die eine Äquilibrierung auf einen

niedrigeren Wert erfolgte. Von den Autoren wurde das durch eine Freisetzung adsorbierten Propenoxids erklärt.

In Übereinstimmung mit Haruta wurde in dieser Untersuchung gefunden, daß für die Epoxidierung von Propen nur Goldkatalysatoren auf Titanoxid oder auf Titanzentren enthaltenden Trägern aktiv sind. Aufgrund der geringeren Aktivität von Trägern mit geringerem Titangehalt wird eine direkte Interaktion von Gold- mit Titanzentren für erforderlich gehalten. Außerdem ist Wasserstoff essentiell, damit die Epoxidierung bzw. überhaupt eine Reaktion erfolgt.

Aufgrund dieser Befunde werden drei Mechanismen vorgeschlagen, die von dem bereits vorgestellten Mechanismus insofern differieren, daß Gold allein als Wasserstoff aktivierende Komponente dient und ein Spillover (aktivierte Oberflächendiffusion, die die Zuführung von Edukten zum Katalysator steigert) von Wasserstoff oder Wasserstoffperoxid von den Goldclustern oder –zentren zu den Titanzentren erfolgt.

In Abbildung 2.3.3 werden diese Mechanismen dargestellt. Die Mechanismen A) und B) unterscheiden sich nur in der epoxidierenden Spezies, die unmittelbar [A]) oder durch Wasserstoffübertragung [B]) aus am Ti-Zentrum sorbiertem molekularem Sauerstoff hervorgeht, und beinhalten Wasserstoffspillover und Wasserabspaltung zur Reaktivierung dieser Spezies.

In Mechanismus C) wird die Bildung von Wasserstoffperoxid an den Goldzentren und dessen Übertragung auf die Titanzentren postuliert. In allen Mechanismen erfolgt die Propenepoxidierung an den Titanzentren. Bei Gültigkeit des Mechanismus C sollte auch die Desorption von Wasserstoffperoxid zu beobachten sein, die in der Literatur allerdings nie erwähnt wird.

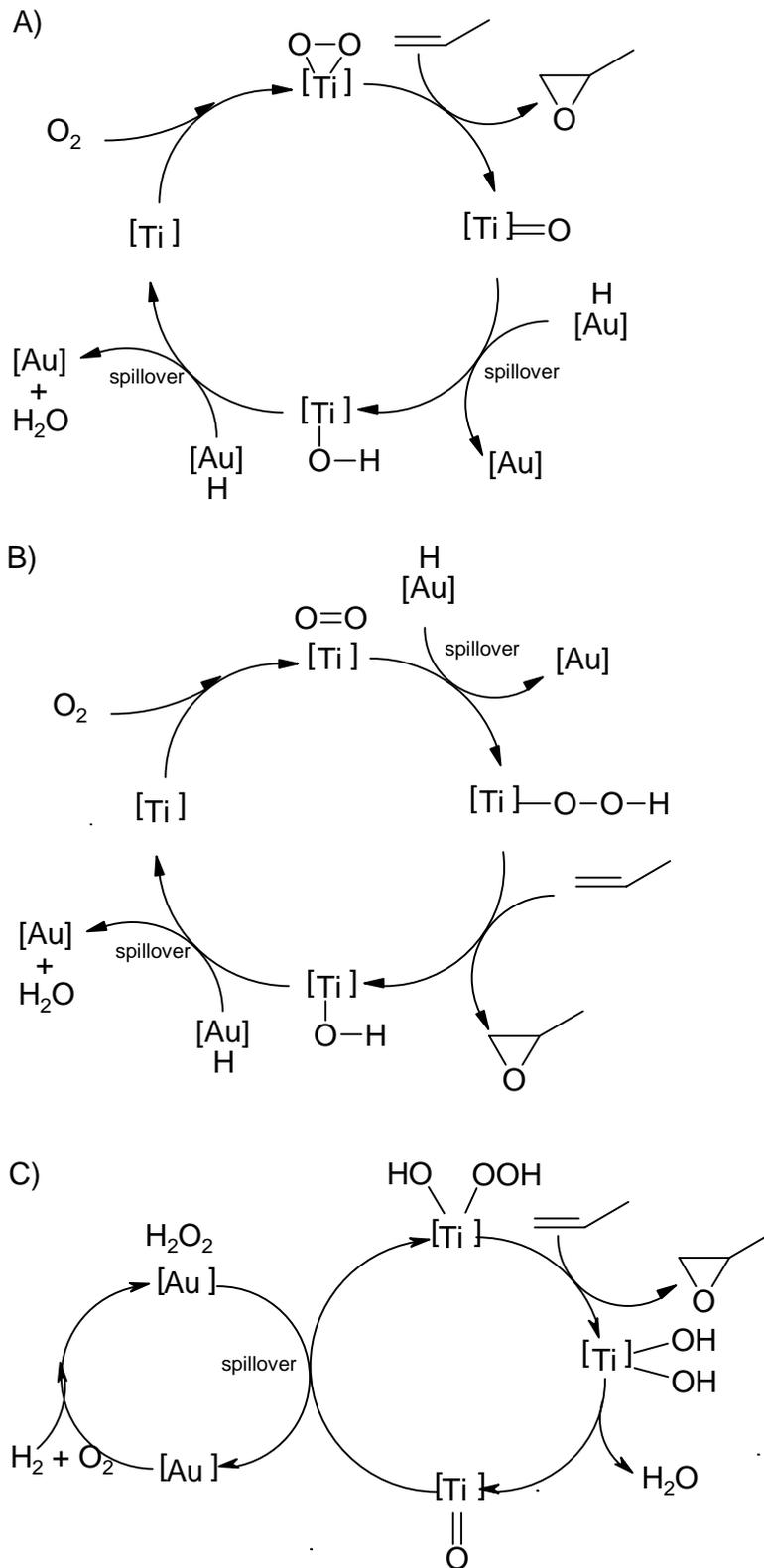


Abbildung 2.3.3: Reaktionsmechanismen nach Makkee et al. [47]

Von Haruta wurde die geringe Wasserstoffeffizienz von Au/Ti-MCM-41-Katalysatoren (47% H<sub>2</sub>-Umsatz bei 3,1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Umsatz und einer PO-Selektivität von 92%) durch Mischen des Katalysators mit CsCl wesentlich verbessert, jedoch auf Kosten der Aktivität (4,5% H<sub>2</sub>-Umsatz bei 1,7% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Umsatz und einer PO-Selektivität von 97%) [48]. Diese Au/Ti-MCM-41-Katalysatoren sind vergleichbar den von Makkee entwickelten Goldkatalysatoren, die auf Ti-modifiziertem pyrogenem Kieselgel aufgefällt wurden.

Durch die Wahl des Fällungsreagenzes und Variation des Titangehaltes von Ti-MCM-41 bzw. Ti-MCM-48 können die Katalysatoreigenschaften ebenfalls stark verändert werden. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Alkalimetallhydroxiden erwies, daß NaOH als Fällungsreagenz den höchsten Umsatz bewirkt. Ti-MCM-48 erwies sich als besserer Träger als Ti-MCM-41, wobei in beiden Fällen durch Erniedrigung des Ti/Si-Verhältnisses eine Erhöhung der Selektivität auf Kosten des Umsatzes erzielt werden konnte.

Ebenfalls konnte die Oligomerisierung von Propenoxid als Ursache der Desaktivierung anhand der Vorbelegung von Katalysatoren mit Propen und Propenoxid belegt werden, wobei nur letztere die Aktivität verringerte. Zusätzlich konnte mit GC-MS-Untersuchungen nachgewiesen werden, daß eine große Zahl verschiedener organischer Verbindungen inklusive Propylenglykol, Propylencarbonat, 2,5-Dimethyl-1,4-dioxan, Acetoxy-propanol-Isomere, die durch Folgereaktion von Propenoxid gebildet werden, auf der Oberfläche desaktivierter Katalysatoren adsorbiert sind [49].

Eine alternative Präparationsmethode zur Herstellung von für die Propenepoxidierung aktiven Goldkatalysatoren bedient sich einer Aerosol-Methode, die das DACS-Verfahren (distributed arc cluster source) als Metallcluster- und auch Metalloxidclusterquelle verwendet. Dabei wird Gold oder ein Gemisch aus Gold und Titan in einen Kohlenstofftiegel, der als Anode dient, eingebracht und ein Argonionen-Plasma mittels einer Wolframkathode gezündet. Diese erhitzt die Probe dermaßen, daß ein Metallionen-Plasma entsteht. Durch die über das Metallionen-/Argonionen-Bogenplasma zugeführte Energie wird das Metall kontinuierlich verdampft und außerhalb des Bogens mit einem Argonstrom abgeführt und jäh gekühlt, so daß sich ein übersättigter Metaldampf bildet, aus

dem die Metallcluster auskondensieren. Mit diesem Verfahren werden sehr kleine Metallcluster erzeugt, deren Zusammensetzung über einen weiten Bereich variiert werden kann. Anschließend wird der die Metallcluster enthaltende Argonstrom in eine Dispersion des Trägers (Cab-o-Sil M5, analog Aerosil 240) in Mesitylen eingeleitet. Mit diesen Katalysatoren konnte bei hohen Gold-Titan-Verhältnissen (42:1 bis 300:1) bei 100°C eine Selektivität größer 90% erzielt werden. Auf Ti-modifiziertem Siliciumoxid aufgefällte Goldkatalysatoren zeigten jedoch bei 140°C einen zehnfachen Umsatz bei noch höherer Selektivität.

Für die Propenepoxidierung aktive Katalysatoren ließen sich auch durch Behandlung von Goldpulvern mit Titan-tetraisopropylat oder Auslaugen einer AuTi<sub>3</sub>-Legierung mittels HF erzielen. Jedoch weisen diese Katalysatoren Selektivitäten unter 12% und sehr geringe Aktivitäten ( $\text{max. TOF(PO)} < 0.17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; TOF: turn-over-frequency: Anzahl der pro katalytisch aktivem Zentrum in einer Zeiteinheit gebildeten Produktmoleküle; eigentlich nur sinnvoll verwendet in der homogenen Katalyse, wo ein katalytisches Zentrum in der Regel eindeutig identifizierbar ist) auf, was bei der geringen Dispersion des Goldes in sehr geringen Propenoxid-Ausbeuten resultiert. Außerdem konnten die Autoren im Gegensatz zu Untersuchungen von Haruta et al. [46] belegen, daß sowohl über die Imprägnierung von Anatas mit Goldsäure als auch durch Cofällung von TiCl<sub>4</sub> und Goldsäure aktive Katalysatoren hergestellt werden können. Diese Katalysatoren weisen allerdings im Fall der Imprägnierung nur eine Propenoxid-Selektivität von 58% auf und zeigen geringere Aktivitäten als die durch Auffällung hergestellten Katalysatoren. Die cogefällten Katalysatoren weisen sogar nur eine Selektivität von 25% auf. Diese Abweichung von den Beobachtungen von Haruta et al. kann wahrscheinlich mit der Verwendung geringerer Goldgehalte erklärt werden, die eine Agglomeration der Goldpartikel, wie sie von Haruta bei inaktiven Katalysatoren beobachtet wurde, verringert.

Insgesamt konnten über die erwähnten alternativen Synthesewege keine aktiveren Goldkatalysatoren hergestellt werden, jedoch wurde die These von Haruta et al. widerlegt, daß einzig durch Auffällung hergestellte Katalysatoren Propenepoxidierungsaktivität zeigen. Bei Austausch von H<sub>2</sub> durch D<sub>2</sub> wurde die Propenoxid-TOF von verschiedenen Katalysatoren durch einen kinetischen

Isotopeneffekt verringert, d.h. Wasserstoff ist im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert [50].

Der Reaktionsmechanismus für die Gold/Titan katalysierte Cooxidation von Propen mit Wasserstoff ist bislang nicht geklärt. Jedoch geben eine Reihe von Fakten Hinweise auf eine durch oxidierte Goldspezies vermittelte oder eine am Titanzentrum verlaufende Bildung intermediärer Hydroperoxidspezies, die am Titanzentrum mit Propen reagieren. Ein indirekter Beleg für diese These ist, daß in theoretischen Berechnungen sich Gold als das beste Metall zur Bildung von Hydroperoxyradikalen aus  $H_2/O_2$ -Gemischen erwies [51].

Auch  $Au(OH)_3$  zeigt eine kurzzeitige, wahrscheinlich bezüglich der zugänglichen Goldzentren stöchiometrische Propenoxidbildung beim Kontakt mit Propen. Das läßt darauf schließen, daß oxidierte Goldspezies, wie sie von Haruta et al. postuliert wurden, eine Rolle im Katalysezyklus spielen könnten [52].

## 3 Experimentelles

### 3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden zu untersuchende Proben mit einem Elektronenstrahl durchdrungen: Durch unterschiedlich starke Schwächung - aufgrund von Streuung - des Strahls an verschiedenen Stellen der Probe entsteht bei Belichtung einer fotografischen Platte mittels der Elektronen ein Abbild der untersuchten Probe. Die Wellenlänge der Elektronen begrenzt das Auflösungsvermögen der Transmissionselektronenmikroskopie. Bei der Elektronenmikroskopie kann die Wellenlänge ( $\lambda$ ) durch unterschiedliche Beschleunigungsspannungen ( $U$ ) und daraus resultierende Elektronengeschwindigkeiten ( $v$ ) variiert werden. Über den Satz der Energieerhaltung ist die Wellenlänge mit dem Impuls ( $m_e \cdot v$ , de-Broglie-Beziehung) bzw. mit der elektrischen Beschleunigungsarbeit und damit mit der Beschleunigungsspannung gekoppelt:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{m_e \cdot v^2}{2} = e \cdot U$$

*$m_e$ : Masse des Elektrons,  $e$ : Elementarladung,  $h$ : Plancksches Wirkungsquantum*

Bei entsprechend hoher Beschleunigungsspannung sind so Auflösungen bis in atomare Dimensionen möglich.

Die in dieser Arbeit gezeigten elektronenmikroskopischen Bilder wurden mit einem Elektronenmikroskop vom Typ HF 2000 der Firma Hitachi von Herrn Spliethoff am MPI für Kohlenforschung in Mülheim aufgenommen. Bei diesem Gerät werden Elektronen durch einen Cold field emitter (CFE) freigesetzt und mit einer Potentialdifferenz von bis zu 200 kV beschleunigt. Zusätzlich ist das Gerät mit einer EDX-Analytik (Kevex Systems) ausgestattet. Diese erlaubt mittels energiedispersiver Röntgenstrahlungsanalytik (EDX) die semiquantitative

elementaranalytische Untersuchung mit einer Auflösung im Bereich von zehn Nanometern.

### **3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Abbild der Probe durch Beschuß mit hochenergetischen Elektronen und anschließende Detektion sowohl der gestreuten Primärelektronen als auch der Sekundärelektronen erzeugt. Die Ortsauflösung erfolgt, indem der Elektronenstrahl ein Raster über der zu untersuchenden Probe abfährt. So wird anhand der detektierten Elektronenströme ein zweidimensionales Abbild der Probe erhalten.

Die Rasterelektronenmikroskopie eignet sich vor allem zur Charakterisierung von Strukturen größer 1  $\mu\text{m}$ , wobei die Auflösung bis in den Bereich von einigen Hundert nm, bei Hochleistungsgeräten in den Bereich weniger 10 nm reicht. Beim REM ist ebenso wie beim TEM eine simultane EDX-Analytik möglich. Dadurch können insbesondere Beschichtungen stofflich und in bezug auf ihre Homogenität gut untersucht werden.

Messungen erfolgten mit Hilfe eines Geräts des Typs Atomika 1920 Eco (environmental controlled) der Firma Atomika Instruments. Die Detektion erfolgte mit einem Link System. Die Proben wurden auf selbstklebende Kohlenstoffolien aufgetragen. Zusätzlich hatte das Gerät für EDX-Messungen eine Röntgenmikrobereichsanalyseneinrichtung.

### **3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde zur Strukturidentifizierung der hergestellten Katalysatoren eingesetzt. Bei dieser Methode wird durch die Streuung der auf eine Pulverprobe einfallenden Röntgenstrahlung ein hinsichtlich Beugungswinkel und –intensität für die Probe charakteristisches Beugungsmuster erzeugt, das mit Hilfe eines Detektors erfaßt wird.

Die Beugungswinkel ( $\theta$ ) werden von der Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlen ( $\lambda$ ) und den jeweiligen Ebenenabständen ( $d$ ) in einem Kristall bestimmt. Die Bragg'sche Gleichung beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Größen:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

Die Beugungsintensität ist eine Funktion der Elektronendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle.

Desweiteren kann mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie die Größe ( $\tau$ ) kohärent streuender Bereiche (in der Regel gleich der Größe der Primärpartikel bzw. Kristallite) nach der Scherrer-Gleichung aus der Reflex-Halbwertsbreite ( $\beta$ ) bestimmt werden:

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Im allgemeinen wird für die Geräte-Konstante  $k$  ein Wert von 0.9 angenommen.

Der Hauptnutzen von Pulverdiffraktogrammen liegt in der schnellen und zuverlässigen Identifizierung von Substanzen. Die Reflexintensitäten und Beugungswinkel der zu untersuchenden Substanz werden mit Hilfe von Datenbanken mit den Beugungsmustern bekannter Verbindungen abgeglichen und die Phasen der zu untersuchenden Probe können so identifiziert werden.

Pulver-Messungen wurden mit Kupferröntgenröhren ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) an Diffraktometern des Typs STADI P der Firma Stoe durchgeführt. Die Messungen erfolgten üblicherweise in Reflexion in einem Aufbau mit Bragg-Brentano-Geometrie. Zur high-throughput-Analyse einer Katalysatorbibliothek wurde abweichend ein GADDS (general area diffraction detector system, Flächendetektorsystem)-Diffraktometer der Firma Bruker AXS verwendet, welches ebenfalls mit einer Kupferröntgenröhre ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) arbeitet.

Zur Vorbereitung der Proben wurden diese in Achatmörsern zerkleinert. Die Proben wurden auf Probentellern durch Aufstreichen flach präpariert. Für das GADDS-Spektrometer wurden die Proben mit Haarspray zwischen einen Siliciumwafer und eine Polyethylenfolie geklebt, da der Probenhalter senkrecht in das GADSS eingespannt werden mußte.

### 3.4 Stickstoffsorptionsmessung

Bei der Stickstoffsorption wird untersucht, welche Gasmenge Stickstoff bei unterschiedlichen Drücken und einer bestimmten Temperatur (-196°C: Siedepunkt von N<sub>2</sub>) vom zu untersuchenden Festkörper ad- oder desorbiert wird.

Anhand der erhaltenen Sorptionsisothermen können Aussagen über Beschaffenheit und Größe der Oberfläche getroffen werden. So wird in einem ersten Schritt die Monolagen-Kapazität des Festkörpers bestimmt. Die Stoffmenge an Gas, die zur vollständigen und einfachen Belegung des Stoffes ausreicht, wird aus der Isotherme errechnet. Mit Kenntnis der Fläche, die ein Molekül des adsorbierten Gases, des Adsorptivs, auf einer Oberfläche einnimmt, ist so die Bestimmung der Oberfläche möglich. Um die Monolagen-Kapazität aus den Sorptionsdaten zu ermitteln, wird häufig eine von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller entwickelte Methode verwendet (BET-Methode).

Unter Annahme des so vereinfachten Modells erhält man die BET-Gleichung, aus der die Monolagen-Kapazität und damit die Größe der Oberfläche eines Feststoffes bestimmt werden kann.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)}$$

*p*: Dampfdruck des Adsorptivs; *p*<sub>0</sub> Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs;

*n*: Menge Adsorbat; *n*<sub>m</sub>: Monolagen-Kapazität; *C*: Konstante

Die Konstante C setzt sich aus weiteren Konstanten und Größen zusammen, wird aber in der Praxis normalerweise nicht berechnet, sondern folgendermaßen angenähert.

$$C = e^{\frac{q_A - q_L}{RT}}$$

*q<sub>A</sub>: Adsorptionseenthalpie; q<sub>L</sub>: Kondensationseenthalpie*

Die Auswertung von Adsorptionsisothermen nach der BET-Methode ist ausschließlich bei unporösen, makro und mesoporösen Stoffen gültig. Aus den bei verschiedenen Drücken bestimmten adsorbierten Volumina läßt sich auch ein mittlerer Porendurchmesser bestimmen. Dazu werden üblicherweise zwei verschiedene Methoden benutzt, wobei die eine vereinfachend aus dem Verhältnis des adsorbierten Volumens und der BET-Oberfläche einen mittleren Porendurchmesser bestimmt und die BJH-Methode (Barrett-Joyner-Halenda). Die BJH-Methode erlaubt eine Berechnung der Porenradienverteilung sowohl aus den Adsorptions- als auch den Desorptionsdaten, wobei die Berechnung aus der Adsorption in der Regel niedrigere Porendurchmesser als durch die Berechnung aus der Desorption ergibt. Die Desorptionswerte liegen in der Regel näher an den nach DFT (**D**ichtefunktional**t**heorie) berechneten und entsprechen vermutlich eher den wahren Durchmessern.

Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem Sorptionsmeßgerät des Typs ASAP 2010 der Firma Micromeritics durchgeführt. Dieses Gerät benutzt zur Messung der Adsorptions- bzw. Desorptionsdaten die statisch volumetrische Methode. Die Analysen wurden bei einer Temperatur von -196°C in flüssigem Stickstoff als Kühlmedium durchgeführt. Das Totvolumen wurde vor den Messungen mit Helium bestimmt. Vor der Messung wurden die Proben bei 200°C und  $6,6 \cdot 10^{-3}$  mbar 2 Stunden aktiviert.

### 3.5 TG/DTA mit MS-Kopplung

Mittels Thermogravimetrie (TG) wird der temperaturabhängige Gewichtsverlust einer Probe durch Erhitzen in einer definierten Gasatmosphäre bestimmt. Üblicherweise wird gleichzeitig eine Differenzthermoanalyse durchgeführt. Dabei wird die Temperaturabweichung der Probe von der Umgebungstemperatur bzw. einer Referenztemperatur eines leeren Probenhalters bestimmt. Diese kann auf exo- respektive endotherme Prozesse in der Probe zurückgeführt werden.

Bei dem verwendeten Geräteaufbau kann der Gasstrom, der über die Probe geleitet wird, mit Massenspektrometrie (MS) analysiert und so Reaktionsprodukte der Probe mit dem Gas oder desorbierte Spezies erfaßt werden. Die Massenspektrometrie macht sich die unterschiedlichen  $m/z$ -Verhältnisse ( $m/z$ : Masse/Ladung) der zu detektierenden, ionisierten Moleküle zunutze, indem diese beschleunigt werden und eine dem Analysator vorgeschaltete Quadrupolanordnung nur bei bestimmten  $m/z$ -Verhältnissen passieren. Insbesondere die energieintensive Ionisation der Probe führt zur Fragmentierung der Moleküle bzw. Molekülionen, so daß neben den  $m/z$ -Peaks der ursprünglichen Molekülionen weitere  $m/z$ -Peaks detektiert werden. Dadurch wird eine quantitative Analyse verschiedener Moleküle, die gleiche Fragmente bilden, unmöglich. Desweiteren lassen sich Isomere nur durch ihr Fragmentierungsmuster zuordnen.

Für die Messungen wurde ein TG/DTA-Gerät vom Typ STA 449C der Firma Netzsch verwendet, welches mit einem Quadrupol-MS-Gerät Typ Thermostar der Firma Balzers Instruments gekoppelt war.

### 3.6 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR

Bei der NMR-Spektroskopie setzt man die zu untersuchende Probe einem starken Magnetfeld aus. Der Kernspin von Atomkernen, welche ein magnetisches Moment (Spinquantenzahl  $I > 0$ ) besitzen, nimmt in diesem Magnetfeld energetisch unterschiedliche Orientierungen (Anzahl:  $2I+1$ ) ein. Diese können durch Absorption elektromagnetischer Strahlung geändert werden.

Die Energie der Strahlung, welche mit einer Änderung der Orientierung des Kernspins verbunden ist, ist vom anliegenden Magnetfeld und von der Elektronenhülle des Atoms abhängig, da diese das äußere Magnetfeld abschirmt. Die Elektronenhülle wird durch die chemische Umgebung des Atoms beeinflusst, so daß die Energie bzw. die Frequenz der Strahlung, welche zur Änderung der Orientierung des Kernspins führt, von der chemischen Umgebung beeinflusst wird. Umgekehrt kann von der Frequenzverschiebung der eingestrahlten Strahlung gegenüber Referenzmaterialien auf die chemische Umgebung rückgeschlossen werden.

Vor dem Start der Messung wird die thermodynamische Gleichgewichtsverteilung der Kernspinorientierung durch Einstrahlung von elektromagnetischen Pulsen aufgehoben. Das heißt, es wird eine statistische Gleichverteilung der Zustände herbeigeführt. Anschließend wird das Frequenzspektrum der Emissionen bei der Wiedereinstellung der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung mit einer Hochfrequenzspule aufgezeichnet.

Die Magnetisierung eines Kerns kann auf einen anderen Kern räumlich (Nuclear-Overhauser-Effect (NOE)-Effekt) oder über die Elektronen einer oder mehrerer Bindungen transferiert werden. Durch Aufgabe eines zweiten, zeitlich versetzten elektromagnetischen Pulses oder einer ganzen Pulssequenz auf die Probe kann ein einzelner dieser Vorgänge separiert werden, indem die erste Magnetisierung „gelöscht“ wird und die Emissionen der Reäquilibration des anderen Kerns aufgezeichnet werden. Dieses Verfahren bildet die Grundlage der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie. Somit können die chemischen

Verschiebungen der gekoppelten Kerne bestimmt werden, was eine Strukturaufklärung erleichtert.

$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker vom Typ MSL 300 aufgenommen. Zweidimensionale COSY- (bei COSY (**cor**related quantum **s**pectroscopy) wird die Magnetisierung von einem Kern durch die bindenden Elektronen) oder HETCOR (**heteronuclear quantum correlation spectroscopy**, gleicher Magnetisierungstransfer)-Experimente wurden mit einem AC 200-Spektrometer (200MHz) der Firma Bruker durchgeführt.

### 3.7 Infrarot-Spektroskopie

Bei der Infrarot(IR)-Absorptionsspektroskopie werden Übergänge zwischen Rotations- und Schwingungszuständen registriert. Man erhält Informationen über Arten von Bindungen, da die Stärke einer Bindung und die beteiligten Massen die Schwingungsfrequenz beeinflussen.

IR-Spektren sind sehr charakteristisch für die jeweiligen Substanzen, erlauben aber nur in einfachen Fällen eine direkte Substanzidentifizierung. Üblicherweise werden Substanzen durch Vergleich mit Referenzspektren identifiziert, d.h. es müssen Annahmen bezüglich der Struktur der zu untersuchenden Substanz vorliegen.

Für Festkörper-Messungen von KBr-Presslingen wurde ein IR-Gerät vom Typ Magna 550 der Firma Nicolet verwendet. Flüssigproben wurden als Dünnschicht zwischen KCl-Scheiben mit einem IR-Gerät vom Typ Magna 750 der Firma Nicolet vermessen.

### 3.8 Katalytische Tests

Die katalytischen Tests wurden in verschiedenen Reaktoren durchgeführt, die in den entsprechenden Unterkapiteln von Kapitel 4 jeweils gesondert beschrieben werden. Für die Untersuchung der heterogen initiierten homogenen Gasphasenautoxidation von Propen wurde der in Abbildung 3.8.1 schematisch

dargestellte Aufbau verwendet. In diesen wurden die verschiedenen Reaktoren eingebaut. Für die heterogene Propenoxidation mit  $H_2/O_2$ -Gemischen wurde ein einfacherer Aufbau gewählt. Dieser ist in Abbildung 3.8.2 schematisch abgebildet.

Zur Analytik von Propen- und Propanoxidationsprodukten wurde ein Gaschromatograph vom Typ 8000 Top der Firma CE Instruments mit einem FID (Flammenionisationsdetektor) verwendet. Zur eigentlichen Trennung wurde eine 60 m lange Kapillarsäule verwendet, die mit Polydimethylsiloxan (5% Phenylreste) (stationäre Phase) beschichtet war und einen inneren Durchmesser von 0,35 mm aufwies. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Durch die Verwendung von Wasserstoff, für den nach der Van-Deemter-Beziehung:

$$H_i = \frac{2 \cdot D_G}{u} + \frac{(1 + 6k + 11k^2)}{24(1+k)^2} \frac{r^2}{D_G} \cdot u + \frac{2k}{3(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_L} \cdot u$$

*H<sub>i</sub>: Trennstufenhöhe; u: lin. Trägergasgeschwindigkeit; d<sub>f</sub>: Filmdicke der stationären Phase; D<sub>G</sub>: Diffusionskoeffizient der Komponente i in Wasserstoff; D<sub>L</sub>: Diffusionskoeffizient der Komponente i in der stationären Phase; k: Verteilungsverhältnis der Komponente i zwischen Gasphase und stat. Phase;*

ein flaches Minimum bezüglich Stoffauftrennung existiert, konnte leicht ein idealer Trägergasvolumenstrom bestimmt werden.

Standardmäßig wurde der Gaschromatograph isotherm bei 40°C betrieben. Dies erlaubte eine Analytik aller entstehenden Oxygenate mit C3-Grundkörper.

Im Falle der Autoxidation wurde wegen der möglichen Bildung von höhersiedenden Produkten, beispielsweise 1,5-Hexadien, nach 7 Minuten die Temperatur mit einer Heizrate von 40 K/min auf 120°C erhöht und dort für drei Minuten gehalten.

Zur Analyse wurde eine Gasprobenschleife mit einem Volumen von anfangs 1 ml und später 50 µl mit Reaktionsgas gespült und die Probe anschließend mit dem Trägergas auf die Trennsäule geleitet.

Hohe Propenkonzentrationen der Probe im Falle der Autoxidation erlaubten wegen des starken Front- und Back-Tailings (Front-Tailing: Verschiebung oder Verbreiterung des Peaks zu kürzeren Retentionszeiten; Back-Tailing: Verbreiterung des Peaks zu längeren Retentionszeiten) des Propenpeaks keine genaue Analytik geringer Oxygenatmengen. Das Front-Tailing ist auf die Überladung der stationären Phase der Säule zurückzuführen. Diese erniedrigt die Wechselwirkungen eines Teils der Probe mit der stationären Phase, weil diese völlig belegt ist, und führt sowohl zu verkürzten Retentionszeiten, als auch zur Peakverbreiterung. Das Back-Tailing resultiert aus der axialen diffusiven Rückvermischung, die aufgrund der großen Substanzkonzentration im Peakbereich nach dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz zu hohen absoluten Substanzkonzentration im Bereich nach der Peakkonzentration führt. Dadurch wird die Erfassung geringer, simultan zu detektierender Substanzmengen, deren Peaks durch die Säulenüberladung zusätzlich verbreitert sind, erschwert bzw. unmöglich.

Zur Verringerung des Front- und Back-Tailings wurde einerseits, wie oben bereits erwähnt, das Probevolumen von 1 ml auf 50 µl verringert und andererseits das verkleinerte Probevolumen zusätzlich mit einem Splitstrom im Injektor im Verhältnis 1:10 verdünnt. Dadurch konnte eine Basislinientrennung fast aller Komponenten (außer Propen/Propan und Ethen/Ethan) erzielt werden.

Eine weitere Verbesserung hinsichtlich Produkterfassung und –quantifizierung wurde durch Einbau eines reduzierenden Katalysators vor den FID erzielt. Dieser katalysiert die vollständige Hydrierung der aufgetrennten Probebestandteile zu den entsprechenden Alkanen mit Hilfe des Träger- und FID-Brenngases Wasserstoff.

Dadurch wird die Kalibrierung der Empfindlichkeit des FIDs bezüglich einer Substanz überflüssig und die Peakflächen korrespondieren mit einer bestimmten Konzentration jeder Substanz mit der gleichen Anzahl von C-Atomen. Üblicherweise ist die Kalibrierung für geringe Substanzkonzentrationen und schwer ionisierbare Substanzen wie Formaldehyd und insbesondere Kohlenmonoxid mit einem großen Fehler verbunden. Zudem ist Kohlendioxid mit einem FID ohne vorherige Reduktion nicht detektierbar.

Für Versuche zur Bestimmung der Wasserstoffeffizienz wurde ein baugleicher Gaschromatograph mit einer gepackten Säule und einem TCD (thermal conductance detector: **W**ärmeleitfähigkeits**d**etektor (WLD-Detektor)) verwendet und mit Stickstoff als Trägergas betrieben.

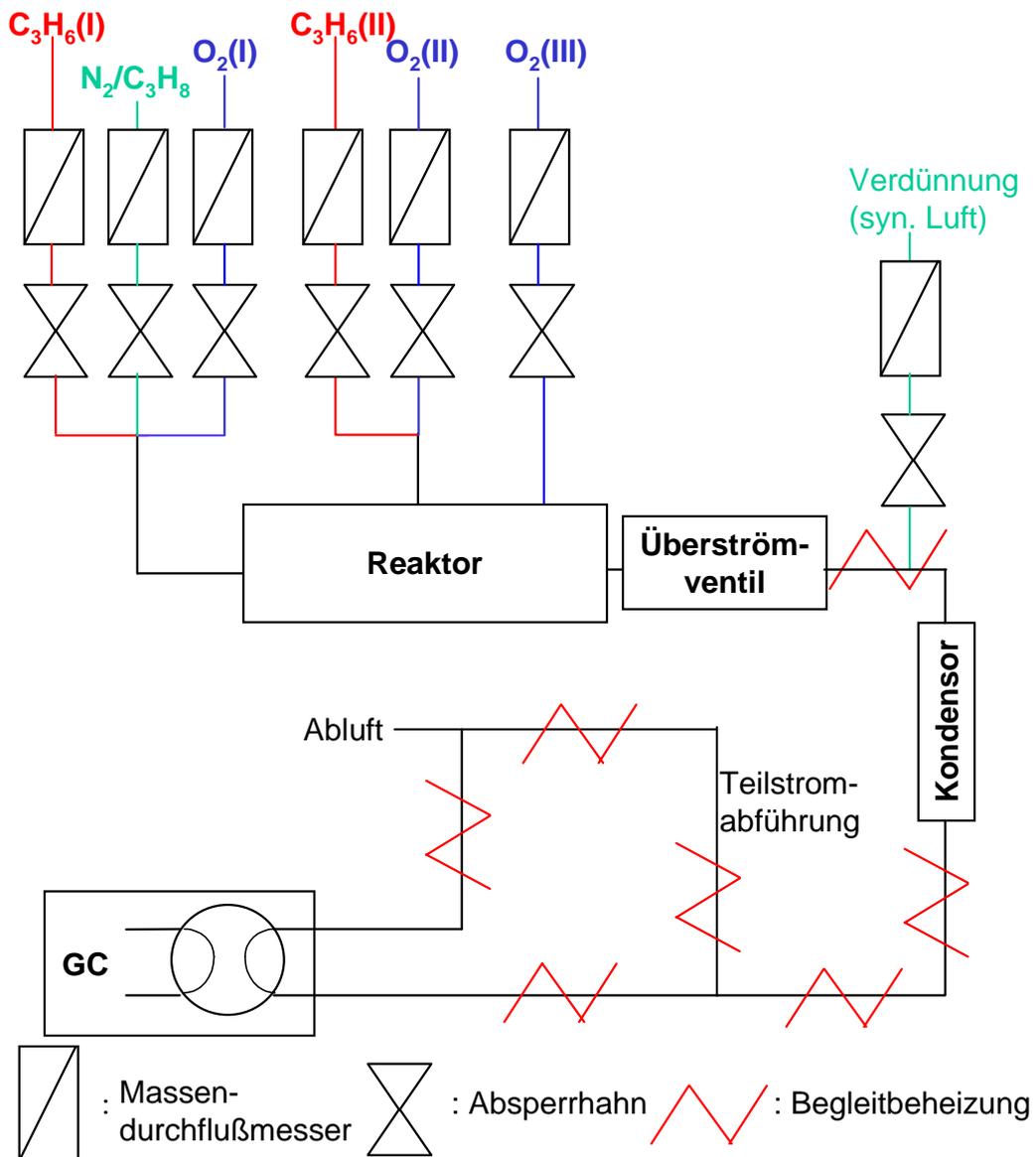


Abbildung 3.8.1: Testapparatur zur Autoxidation

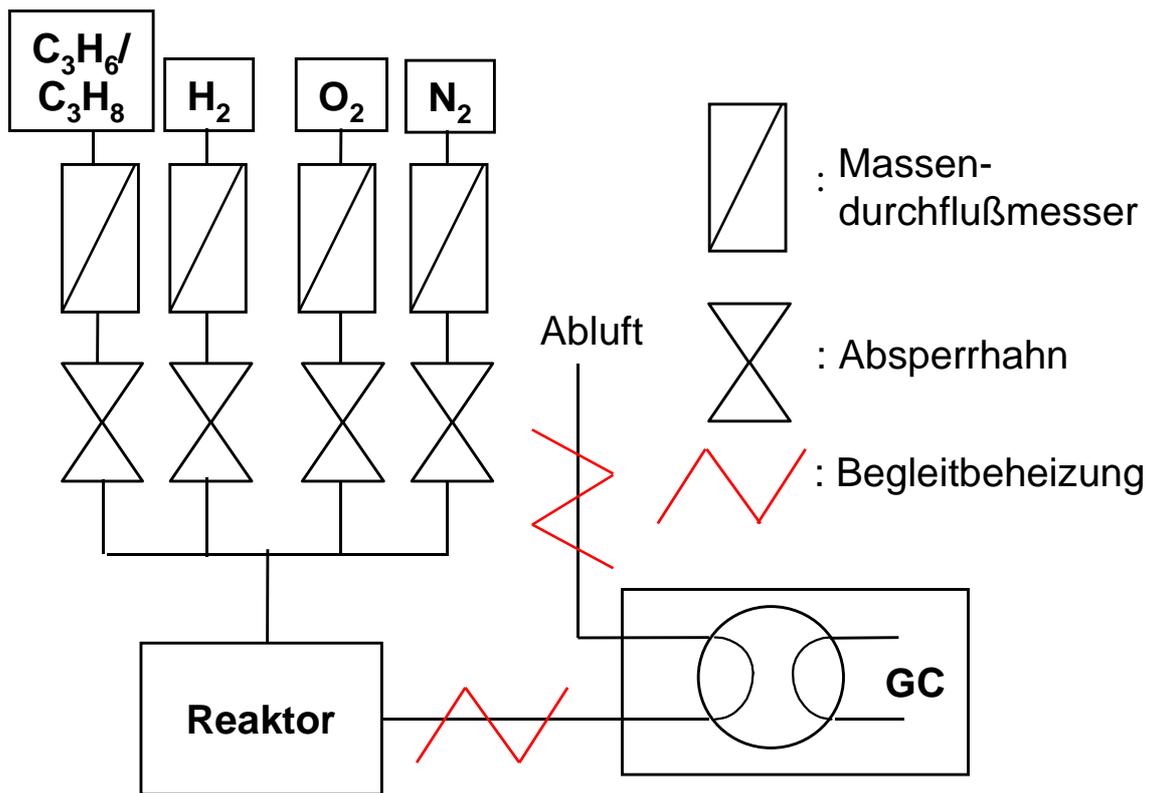


Abbildung 3.8.2: Testapparatur zur heterogen katalysierten Propenoxidation

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Heterogen initiierte, homogene Autoxidation von Propen

Aus dem in den Kapitel 2.1 und 2.2 beschriebenen experimentellen Befunden und Theorien zum Mechanismus der Autoxidation bzw. deren Initiierung wurde ein Konzept einer Reaktionsführung entwickelt, das auf die heterogen katalysierte, homogene Gasphasenreaktion zugeschnitten ist.

Die heterogene Radikalbildung nimmt aufgrund der Aktivierungsenthalpien sowohl der allylischen Wasserstoffabstraktion als auch der Reoxidation mit zunehmender Temperatur an Feststoff-Katalysatoren zu. Auch die Desorption der Radikale von der Katalysatoroberfläche wird mit zunehmender Temperatur begünstigt, so daß die Kombination der Allylradikale zu 1,5-Hexadien verringert wird. Jedoch verläuft die homogene Gasphasenautoxidation bei tiefen Temperaturen selektiver und auch die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Peroxyallylradikalen aus Allylradikalen und Sauerstoff nimmt mit abnehmender Temperatur zu (s. Abbildung 2.2.2). Daher ist für die Propenoxidbildung eine hohe Temperatur am Katalysator zur ausreichenden Verfügbarkeit von Radikalen in der Gasphase zur Initiierung der homogenen Gasphasenautoxidation und anschließend eine niedrige Temperatur des Radikale enthaltenden Gasstromes vorteilhaft.

Peroxyallylradikale müssen nach diesem Konzept nicht Träger der Radikalkette sein; allein die Fragmentierung des Allylhydroperoxids unter Bildung von OH-Radikalen oder auch deren Weiterreaktion zu anderen Radikalen würde ausreichen (s. Abbildung 2.1.3), genügend Radikale für den Start der Reaktion zu generieren. Von Bedeutung ist also lediglich die ausreichende Initiierung der Autoxidation, um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute im Reaktor zu erreichen.

Zur Bildung der Allylradikale und Unterdrückung der bei hohen Temperaturen unselektiv verlaufenden Autoxidation von Propen im zur Radikalerzeugung bestimmten, heißen Reaktorteil sollte dieser auf die Katalysatoraufnahme begrenzt sein. Nach dieser sollte dann eine rasche

Abkühlung des Radikale enthaltenden Gasstromes gewährleistet sein, so daß durch Kopplung der Allylradikale mit Sauerstoff möglichst viele Allylperoxyradikale entstehen.

Die Zumischung von kalten Gasen ermöglicht eine sehr effiziente Abkühlung sowie die Möglichkeit der Veränderung der Gaszusammensetzung. Dieses ist insbesondere von Interesse, weil die Autoxidation bei Propenüberschuß selektiver verläuft und in der Katalysatoraufnahme bei Einsatz von Mischoxid-Katalysatoren ein hoher Sauerstoffpartialdruck zur Reoxidation des Katalysators nötig ist.

Für diese Erfordernisse wurden Bauteile der Mikrotechnik gewählt, weil sie eine räumlich sehr gleichmäßige Sauerstoffzudosierung direkt hinter der Katalysatoraufnahme mittels im Mikrometerbereich strukturierter Eindüsen ermöglichen. Diese erzeugen zusätzlich wegen der resultierenden hohen Lineargeschwindigkeiten Turbulenzen und verkürzen somit die Mischzeit.

Für die Katalysatoren wurden mikrostrukturierte Netze verwendet, um kurze Verweilzeiten am Katalysator zur Vermeidung der Folgeoxidation bzw. Totaloxidation zu realisieren. Dennoch war auch die Vermessung von Pulvern vorgesehen. Insgesamt sollte der Reaktor modular aufgebaut werden, um eine Nachoptimierung einzelner Bauteile zu erleichtern.

Abbildung 4.1.1.1.1 zeigt eine schematische Abbildung der Reaktionsführung: In der Katalysatoraufnahme (am Katalysatornetz) sollten Temperaturen bis zu 500°C erreichbar sein. Direkt hinter der Katalysatoraufnahme wird weiteres Propen und Sauerstoff mit einem ähnlich hohen Volumenstrom kalt eingedüst, so daß eine schnelle Abkühlung des Katalysatorabgasstromes resultiert.

Im Falle des mikrostrukturierten Reaktors und des Keramikreaktors war eine nachträgliche Zudosierung von Sauerstoff [Eduktgasstrom (III)] im Sinne einer verteilten Reaktandenzufuhr vorgesehen, um den durch die Reaktion verbrauchten Sauerstoff zu ersetzen, weil Propen aus oben erwähnten Gründen im Überschuß eingesetzt werden sollte. Die Verteilung der Reaktandenzufuhr erfolgte über mikrostrukturierte Bauteile, jedoch auch über Sintermetallhülsen, die ebenfalls Dimensionen im Bereich mehrerer zehn Mikrometer aufweisen.

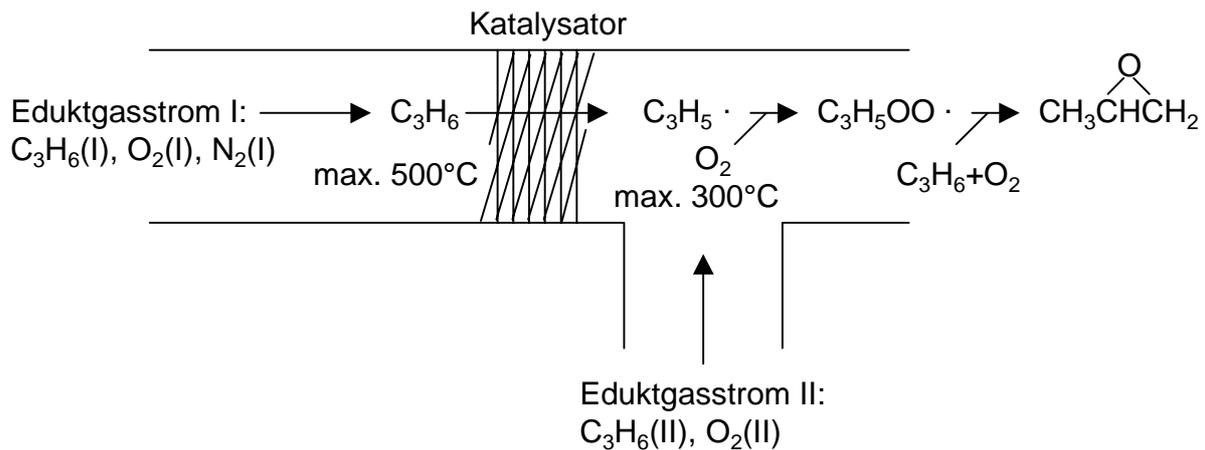


Abbildung 4.1.1.1.1: Reaktorprinzip zur heterogen initiierten, homogenen Autoxidation von Propen

#### 4.1.1 Testreaktor

Zur Voruntersuchung und Festlegung erforderlicher Betriebsparameter wurde ein Testreaktor gebaut, der die wesentlichen Eigenschaften des geplanten mikrostrukturierten Reaktors aufwies, und für erste Untersuchungen verwendet.

##### 4.1.1.1 Katalysatorpräparation

Bismutoxid-Katalysatoren wurden durch Hydrolyse von Bismutnitrat-Hydrat und anschließende Fällung von Bismutoxid mittels Ammoniumcarbonat hergestellt. Dazu wurden 10,41 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 107 ml dest. Wasser gelöst (0,2 molare Bismutnitrat-Lösung), eine Stunde gerührt und anschließend mit 3,07 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 115 ml dest. Wasser versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich gewaschen und anschließend bei  $500^\circ\text{C}$  6 Stunden calciniert. Vor der Calcinierung betrug die BET-Oberfläche des erhaltenen Bismutoxids  $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  anschließend nur noch  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Es wurden auch Katalysatoren auf der Basis des basischen Bismutnitrats  $\text{BiONO}_3$  getestet. Diese wurden durch partielle Hydrolyse von 0,97 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml dest. Wasser erhalten. Da die Fällung beim resultierenden pH-Wert von 1 verzögert stattfindet, wurde die Probe 24 Stunden gerührt. Alternativ wurden

auch Glaskugeln durch Zugabe bei der partiellen Hydrolyse beschichtet. Auch kommerziell erhältliches Bismutoxid (Aldrich, >10 µm) wurde getestet.

Eine andere Präparationsmethode war die Aufdampfung von Bismut auf ein Aluminiumnetz und anschließende Temperung unter Luft, die in einer homogenen Bismutoxidschicht resultierte. Dazu wurde elementares Bismut (Granulat) in eine in einem Stromkreis als Widerstand dienende Wanne eingefüllt und diese in eine Hochvakuumkammer eingeführt. In dieser waren oberhalb der Wanne das zu beschichtende Aluminiumnetz und ein Schwingquartz zur Messung der Schichtdicke befestigt. Anschließend wurde durch Anlegen einer Spannung eine 1 µm dicke Schicht elementares Bismut aufgedampft. In einem zweiten Schritt wurde das Netz gewendet und rückseitig bedampft.

Strontiumnitrat (Riedel de Haen) wurde nur gemörsert oder gemörsert, verpreßt und als Siebfraction zwischen 250 µm und 1000 µm eingesetzt. Alternativ wurden 1,5 g Strontiumnitrat in einer gesättigten, wäßrigen Lösung (3 ml) zu 250 mg Glaswolle in 20 ml iso-Propanol zugetropft und dabei ausgefällt (Anti-solvent-precipitation). Anschließend wurde die Glaswolle abfiltriert und getrocknet. Es wurden 630 mg Strontiumnitrat auf der Glaswolle abgeschieden.

Eine weitere Präparationsmethode war die Trocknung einer Dispersion von 1 g SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200) in einer Lösung von 100 mg Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 25 ml dest. Wasser. Das erhaltene glasartige Material wurde aufgemörsert und als verpreßte Siebfraction zwischen 250 µm und 1000 µm eingesetzt.

Zur Vorbereitung eines Katalysatorscreenings basierend auf imprägnierten Katalysatorträger-Netzen wurde die Beschichtung von Aluminiumnetzen mit Silicium-, Titan- und Zirconiumoxid untersucht. Dazu wurden die Aluminiumnetze (100 µm Drahtstärke, 250 µm Maschenabstand) zur Aktivierung der anhaftenden Aluminiumoxidschicht eine halbe Stunde in konzentrierte Salpetersäure gelegt. Anschließend wurden die getrockneten Netze abwechselnd in Tetraethoxysilan und konzentrierte Salpetersäure je einige Minuten gehalten und dazwischen trocken getupft. Zur Beschichtung mit Titanoxid und Zirconiumoxid wurden die mit äquimolaren Mengen Acetylaceton stabilisierten, jeweiligen Tetraisopropanolate verwendet. Nur die Beschichtung mit Siliciumoxid gelang befriedigend. Titanoxid

und Zirkonoxid hydrolysierten trotz Stabilisierung mit Acetylaceton zu rasch, so daß sich lose, klumpenartige Partikel bildeten.

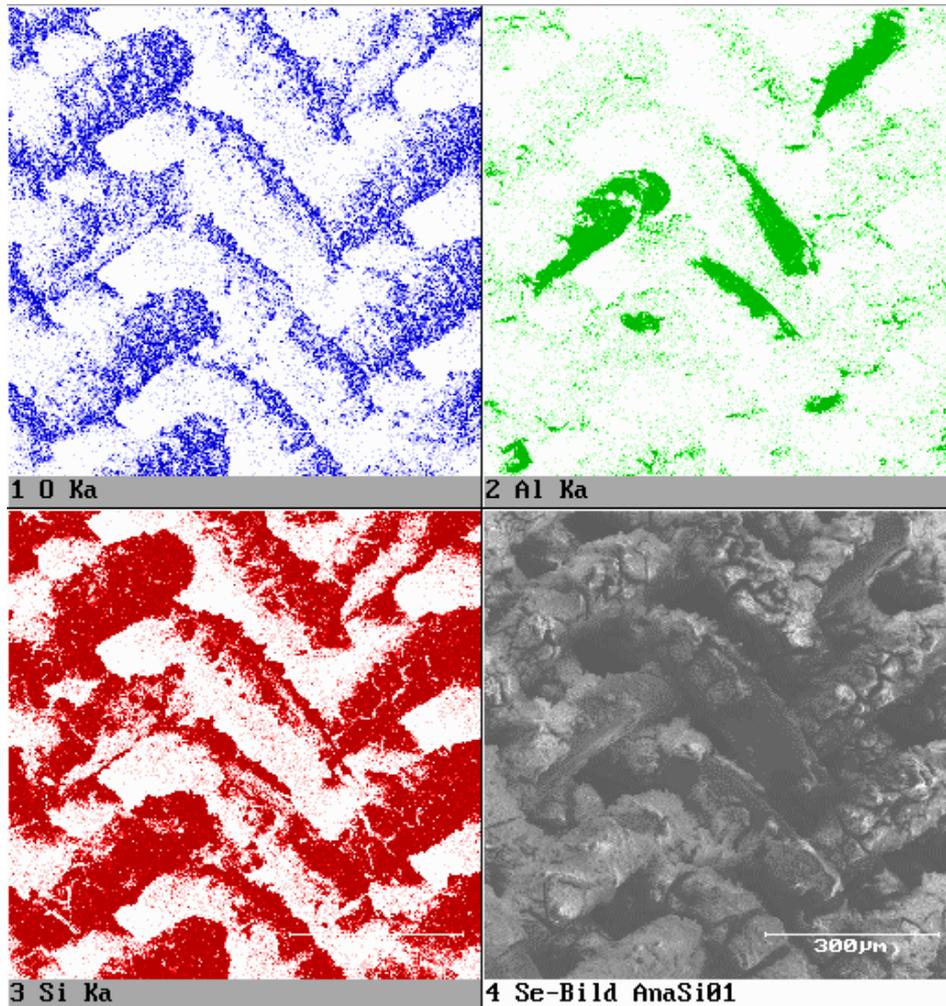


Abbildung 4.1.1.1.1: Ortsaufgelöste EDX-Aufnahmen (links oben: Sauerstoff-selektiv, rechts oben: Aluminium-selektiv, links unten: Silicium-selektiv) und REM-Aufnahme (rechts unten) eines mit Siliciumoxid beschichteten Aluminiumnetzes

In Abbildung 4.1.1.1.1 sind ortsaufgelöste EDX-Aufnahmen und eine REM-Aufnahme eines mit Siliciumoxid beschichteten Netzes abgebildet. In den ortsaufgelösten EDX-Aufnahmen ist die Signalstärke des selektierten Elements durch zunehmende Färbung gekennzeichnet. Es wurde eine Stelle ausgewählt, die große Defekte in der Beschichtung enthält. An diesen Defekten ließ sich die Schichtdicke mit 10 µm bestimmen. In der REM-Aufnahme (unten rechts) ist an drei Stellen das blanke Netz zu erkennen. An diesen Stellen war die Beschichtung

abgeplatzt. An unbeschädigten Stellen lassen sich jedoch auch Trocknungsrisse erkennen, die durch Nachbehandlung geschlossen werden konnten. Die Aluminium-selektive EDX-Aufnahme (oben rechts, Al-Anteil grün) bestätigt den hohen Aluminium-Anteil an der Oberfläche. In der Silicium-selektiven EDX-Aufnahme (unten links, Si-Anteil rot) ist ein Einbruch der Intensität des Signals an diesen Stellen zu verzeichnen. Aus der Sauerstoff-selektiven EDX-Aufnahme (oben links, O-Anteil blau) ist zu erkennen, daß das Netz gleichmäßig oxidiert ist.

#### *4.1.1.2 Aufbau und thermische Eigenschaften*

Abbildung 4.1.1.2.1 zeigt einen Querschnitt durch den Testreaktor. In der Katalysatoraufnahme wird das Reaktionsgas, bestehend aus Propen, Sauerstoff und Stickstoff, sowohl erwärmt, als auch mit dem Katalysator kontaktiert. Das maximale Katalysatorvolumen beträgt 2,81 ml. Das postkatalytische Volumen des Testreaktors beträgt 10,45 ml, kann jedoch nahezu halbiert werden, indem ein Segment herausgenommen wird. Der Reaktor wurde senkrecht montiert, so daß sich die Katalysatoraufnahme oben befand.

Zwischen dem separat beheizten postkatalytischen Volumen und der Katalysatoraufnahme dient eine 1 cm dicke Glaskeramikscheibe (Vitronit, hellblau) als Isolierung, um einen zu großen Wärmeübertrag von der Katalysatoraufnahme zum postkatalytischen Volumen zu vermeiden. Die Abdichtung der Metall-Keramik-Übergänge erfolgt über 1 mm dicke Sigraflex-Dichtungen, da Vitronit eine sehr spröde Keramik ist. Vitronit wurde aufgrund seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit und der katalytischen Inertheit verwendet.

Direkt zum Bodennetz der Katalysatoraufnahme sind zwei dünne Edelstahlkapillaren (dunkelblau) geführt, die aufgrund des geringen Querschnitts von 100 µm eine turbulente Vermischung des Katalysatorabgasstroms mit einem zusätzlichen Gasgemisch bestehend aus Sauerstoff und Stickstoff gewährleisten, welches über die Kapillaren zudosiert wird. Die Eindüsungen sind senkrecht zur Flußrichtung des Katalysatorabgasstroms gebogen. Durch die Temperaturdifferenz, die Größe und die spezifische Wärmekapazität beider

Gasströme wird der Katalysatorabgasstrom effizient auf kurzer Strecke gekühlt. Zusätzlich besteht damit auch die Möglichkeit die Gasatmosphäre zu verändern.

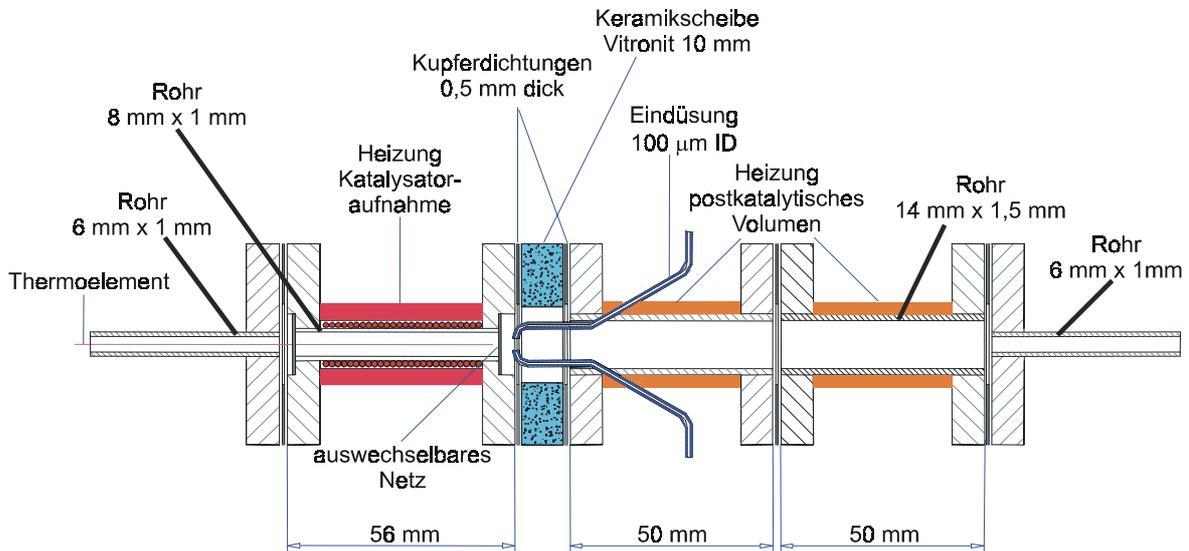


Abbildung 4.1.1.2.1: Testreaktor im Querschnitt

Beide Reaktorteile werden über Widerstandsheizleiter geheizt. Die Temperatur der Katalysatoraufnahme (Heizwicklung: rot) wird über ein in die Katalysatorschüttung eingeführtes Thermoelement, die des postkatalytischen Volumens (Heizwicklung: orange) mit einem direkt zwischen die Heizwicklungen eingeführten Thermoelement kontrolliert. Diese Temperaturkontrolle wurde gewählt, weil die Regelung über ein im postkatalytischen Volumen positioniertes Thermoelement einen zu trägen Regelkreis bedingte. Ein verschiebbares Thermoelement zur Istwert-Erfassung, mit dem die Temperaturverteilung innerhalb des postkatalytischen Volumens bestimmt werden kann, ist über eine Teflondichtung in das postkatalytische Volumen eingeführt.

Die Verwendung von Inconel-gemantelten Thermoelementen in der Katalysatoraufnahme führte zur Korrosion des Mantels und zur Zerstörung des Thermoelementes. Durch Verwendung einer Glaskapillare, in die das Thermoelement eingeführt wurde, konnte diese Korrosion verhindert werden, die vermutlich auf die Bildung von Kohlenmonoxid zurückzuführen ist, das mit Inconel (80% Nickel) bei hohen Temperaturen reagiert. Allerdings ergaben sich Schwierigkeiten bei der Verwendung von Bismutoxid als Katalysator, welches sich

im Glas löste und dessen Schmelzpunkt herabsetzte. Die Verwendung von Quarzglaskapillaren erlaubte, diesen Effekt derart zu verzögern, daß längere Messungen möglich waren.

Der Temperaturgradient betrug bei niedrigen Temperaturen innerhalb des postkatalytischen Volumens (145-205°C) und hohen Temperaturen der Katalysatoraufnahme (495°C) entlang des postkatalytischen Volumens (7 cm zwischen Kapillardüsen und unterem Drittel des postkatalytischen Volumens) bis zu 60 K. Bei hohen Temperaturen des postkatalytischen Volumens (220-250°C) und niedrigen der Katalysatoraufnahme (380°C) betrug er jedoch nur zwischen 20 und 30 K.

Diese unterschiedlichen Temperaturgradienten lassen sich auf den Wärmeübergang von der Katalysatoraufnahme durch die Wärmeleitung der Keramikscheibe auf das postkatalytische Volumen zurückführen. Im ersten Fall bedingt die hohe Temperatur der Katalysatoraufnahme und die niedrige Temperatur des postkatalytischen Volumens eine große Temperaturdifferenz zwischen beiden Reaktorteilen, die wiederum einen hohen Wärmestrom verursacht, eine erhöhte Temperatur im vorderen Teil des postkatalytischen Volumens. Dadurch wird eine geringere Zuheizung durch die Heizwicklung im postkatalytischen Volumen erforderlich. Im postkatalytischen Volumen wird so ein Temperaturgradient erzeugt, weil die Wärmezuführung, die sich aus dem Wärmestrom durch die Keramikscheibe und durch die Heizwicklung ergibt, ungleichmäßig ist und dieses durch die Abstrahlung auch nicht ausreichend kompensiert wird.

Das verwendete Thermoelement verursachte in der Messung des Temperaturgradienten einen systematischen Fehler, da steile Temperaturgradienten aufgrund der Wärmeleitung des Mantels virtuell glättet wurden. Daraus folgt, daß ein mit einem ungemantelten Thermoelement gemessener Temperaturgradient ausgeprägter und auch die absoluten Temperaturen höhere gewesen wären.

Mit dem Testreaktor konnten in der Vermischungszone sehr steile Temperaturgradienten erzeugt werden. So betrug der Temperaturgradient

zwischen Katalysatoraufnahme und Kapillardüsen im ersten Fall  $300 \text{ K cm}^{-1}$ , im zweiten Fall  $130 \text{ K cm}^{-1}$ .

Zur Testung wurden die verpreßten Katalysatoren (250 bis  $1000 \mu\text{m}$ ) auf ein mit Boroxid oder Bismutoxid beschichtetes Aluminiumnetz geschüttet.

#### 4.1.1.3 Testergebnisse

Es wurden die aktivsten Katalysatoren aus der Veröffentlichung von Keulks et al. [21,22] im Testreaktor getestet. Bei den verschiedenen synthetisierten Bismutoxid-Katalysatoren wurde nur die Bildung von 1,5-Hexadien beobachtet. Auch bei Einsatz der mit Bismutoxid beschichteten Netze konnte keine Propenoxidbildung beobachtet werden, weshalb auch die Imprägnierung der mit Siliciumoxid beschichteten Aluminiumnetze nicht weiter verfolgt wurde. Für Strontiumnitrat wurden nach ersten negativen Ergebnissen mit verpreßtem Material (ebenfalls Bildung von 1,5-Hexadien) verschiedene Formulierungen verwendet, weil die Ursachen der Inaktivität nicht mit einer Desaktivierung während mehrerer Stunden, wie sie für Bismutoxid beschrieben wird [22], erklärt werden konnten.

Dabei erwies sich vermörsertes Material bei Verzicht auf Stickstoff als Trägergas als aktiv, wenn es als Pulver (0,5 g) zwischen Quarzglaswolle in die Katalysatoraufnahme eingebracht wurde. Mit diesem erstmals in der Propenoxidbildung aktiven Strontiumnitrat-Katalysator konnten verschiedene Reaktionsparameter variiert werden.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse sind unter Vorbehalt zu interpretieren, weil aufgrund der Verwendung eines FIDs ohne Reduziereinheit keine Detektion von Kohlenoxiden ( $\text{CO}$  erzeugt ein sehr schwaches Signal,  $\text{CO}_2$  gar keines) möglich war und die Kalibrierung mit Formaldehyd aufgrund der geringen Empfindlichkeit des FIDs gegenüber Formaldehyd mit großen Fehlern behaftet war. Daher sind die angegebenen Selektivitäten und Ausbeuten nur für die detektierten Produkte Propenoxid, Acetaldehyd, Acrolein, 1,5-Hexadien und Formaldehyd direkt bestimmt. Die Selektivität und Ausbeuten von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  sind aus dem Propenumsatz abzüglich der Ausbeuten der detektierten Produkte ermittelt und summarisch als  $\text{CO}_x$  angegeben. Des weiteren betrug das Volumen

der Probenschleife noch 1 ml, was, wie bereits in Kapitel 3.8 erläutert, zu einem starken Backtailing der Peaks im Chromatogramm führt und die Detektion von beispielsweise Acetaldehyd erschwert.

Aufgrund der hohen Werte der  $\text{CO}_x$ - und Formaldehyd-Ausbeuten im Vergleich zu den übrigen Ausbeuten sind diese der rechten Achsenbeschriftung zugeordnet.

Als erster Faktor wurde die Verweilzeit im Reaktor variiert (s. Abbildung 4.1.1.3.1, die Meßpunkte sind numeriert, weil außer der Verweilzeit auch die Konzentrationen geändert wurden). Dazu wurde bei einer Temperatur der Katalysatoraufnahme von  $395^\circ\text{C}$  und des postkatalytischen Volumens von  $230^\circ\text{C}$  zuerst der Volumenstrom von  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{I})$  und  $\text{O}_2(\text{I})$  von insgesamt  $9,3 \text{ mln min}^{-1}$  (1.) auf  $6,15$  (2.) und anschließend auf  $4,575 \text{ mln min}^{-1}$  (3.) erniedrigt, wobei  $\text{O}_2(\text{II})$  mit  $3 \text{ mln min}^{-1}$  konstant gehalten wurde. Danach wurde bei konstantem Volumenstrom von  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{I})$  und  $\text{O}_2(\text{I})$  der Volumenstrom von  $\text{O}_2(\text{II})$  von  $3 \text{ mln min}^{-1}$  auf  $1,5 \text{ mln min}^{-1}$  (4.) und  $0,75 \text{ mln min}^{-1}$  (5.) reduziert.

Da im verwendeten Aufbau noch kein  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{II})$ -Gasstrom eindosiert werden konnte, erniedrigte sich mit der gesamten Verweilzeit gleichzeitig auch das Verhältnis  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$  von  $1,82$  (1.+5.) auf  $0,95$  (2.+4.) und  $0,49$  (3.) im postkatalytischen Volumen. Der starke Umsatzanstieg zwischen (1.) und (3.) läßt sich auf das Induktionsverhalten der Autoxidation zurückführen. Die Induktion wird durch eine zunehmende Verweilzeit in der Katalysatoraufnahme begünstigt und der Umsatz auch durch die Zunahme des Sauerstoffpartialdrucks erhöht.

Die Ausbeuten an den Produkten der Autoxidation (Formaldehyd, Acetaldehyd und Propenoxid) steigen bei Erhöhung der Verweilzeit am Katalysator (1. bis 3.) stark an und nehmen anschließend bei Zunahme der Verweilzeit im postkatalytischen Volumen leicht ab, wobei Propenoxid sogar zunächst noch vermehrt (4.) gebildet wird. Diese Abnahme ist auf den Umsatzrückgang zurückzuführen.

Besonders stark nimmt - vermutlich aufgrund der Erniedrigung des Sauerstoffpartialdruckes - die  $\text{CO}_x$ -Ausbeute ab, so daß sich die Selektivitäten zu den Produkten der Autoxidation noch bis (4.) verbessern und bei (5.) noch höher liegen als bei (3.), was auf den von (3.) bis (5.) zunehmenden Propenüberschuß

zurückzuführen ist, der die Selektivität zu den Partialoxidationsprodukte erhöht. Bei (4.) konnte eine maximale Selektivität zu Propenoxid von >8%, zu Acetaldehyd fast 4% und zu Formaldehyd von nahezu 50% beobachtet werden.

Die Ausbeute an Acrolein nimmt mit Zunahme der Verweilzeit am Katalysator zu und fällt anschließend ebenfalls ab. Betrachtet man aber das bereits zu Beginn (1.) hohe Niveau der Acroleinbildung und vergleicht mit (5.) so ist die Steigerung [(1.) zu (5.)] geringer als im Falle der Autoxidationsprodukte und die Selektivität geringer als bei (1.).

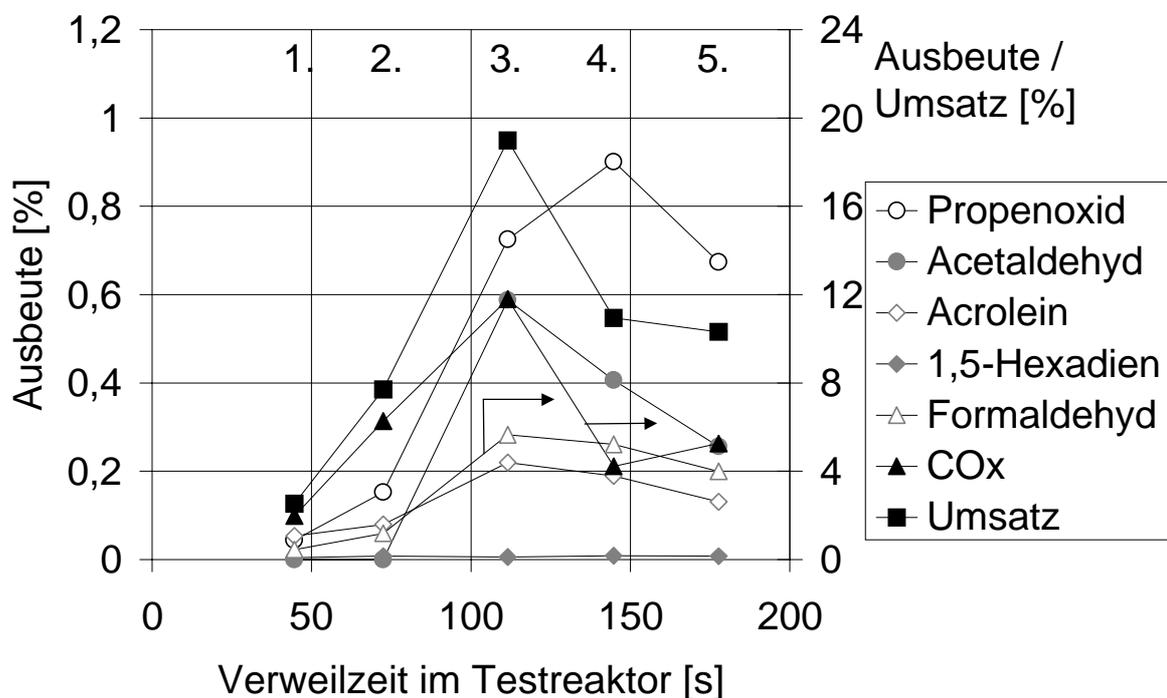


Abbildung 4.1.1.3.1: Produktausbeuten und Umsatz bei verschiedenen Verweilzeiten im Testreaktor

Anschließend wurde das Sauerstoff-/Propenverhältnis in der Katalysatoraufnahme variiert, indem sukzessive Sauerstoffstrom (II) zugunsten des Sauerstoffstromes (I) vermindert wurde. Die Temperatur der Katalysatoraufnahme betrug 430°C, die des postkatalytischen Volumens 280°C. Der Gesamtvolumenstrom betrug 9,3 mln min<sup>-1</sup> (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(I) = 6 mln min<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>(I+II) = 3,3 mln min<sup>-1</sup>) Diese Messreihe ist von einer mit dem Sauerstoff-/Propenverhältnis gering zunehmenden Verweilzeit in der Katalysatoraufnahme überlagert.

Bei der Variation von  $O_2(I)/C_3H_6$  ergab sich ein für die Propenoxid-Ausbeute optimales Verhältnis von 0,15, wie aus Abbildung 4.1.1.3.2 zu ersehen ist. Die maximale Selektivität zu Propenoxid betrug 7%, zu Acetaldehyd 3% und zu Formaldehyd 40%.

Die Acrolein-Ausbeute folgt im Gegensatz zur  $CO_x$ -Ausbeute und 1,5-Hexadien-Ausbeute dem gleichen Trend wie die Ausbeuten der Autoxidationsprodukte. Jedoch ist das Maximum bei  $O_2(I)/C_3H_6=0,15$  wesentlich geringer ausgeprägt.

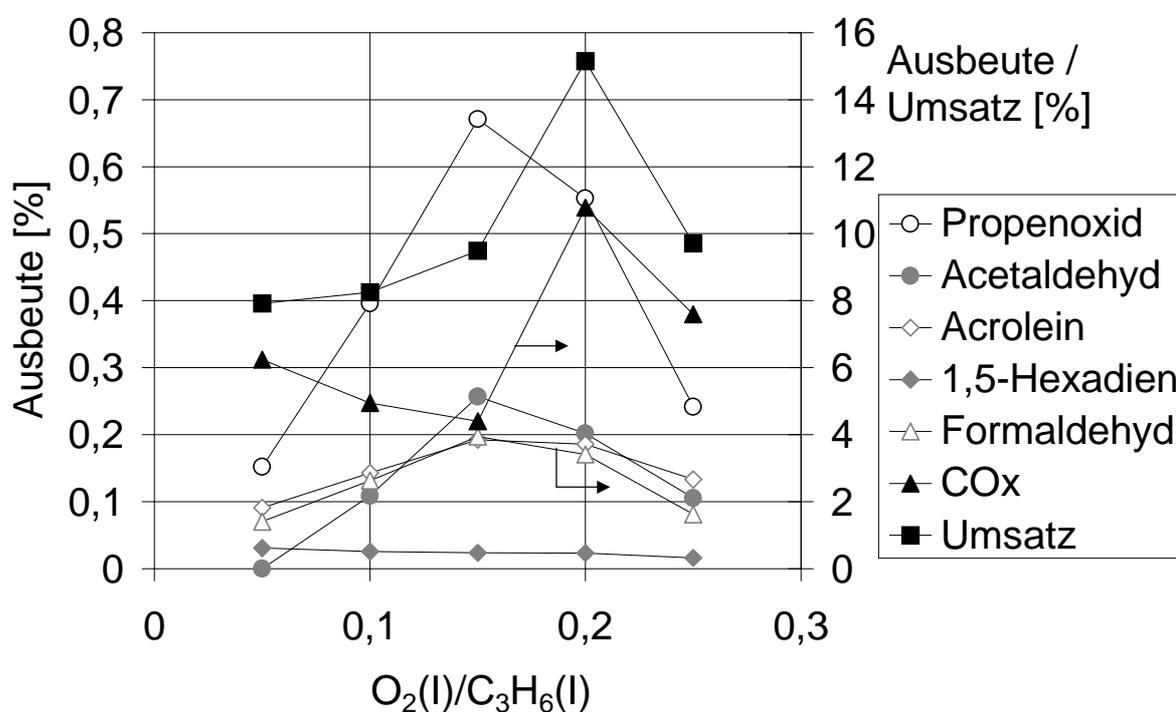


Abbildung 4.1.1.3.2: Abhängigkeit der Produktausbeuten und des Umsatzes vom Verhältnis  $O_2(I)/C_3H_6$

Der besonders hohe Umsatz zu  $CO_x$  bei  $O_2(I)/C_3H_6=0,2$  und anschließende Rückgang bei 0,25 ist schwer verständlich. Aufgrund des Gesamtverhältnisses  $O_2(I+II)/C_3H_6$  von 0,55 ist bei der Totaloxidation insgesamt eine Umsatzlimitierung von 12,2% gegeben. In der Katalysatoraufnahme beträgt diese sogar 5,5% bei  $O_2(I)/C_3H_6=0,25$ . Daraus ist ersichtlich, daß ein nicht geringfügiger Anteil an  $CO_x$  im postkatalytischen Volumen gebildet wird, zu dessen Bildung die ausreichende Initiierung der Autoxidation essentiell ist. Diese nimmt jedoch oberhalb von

$O_2(I)/C_3H_6=0,15$  ab und noch stärker oberhalb von  $O_2(I)/C_3H_6=0,2$  ab, so daß der mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Katalysatoraufnahme steigenden Totaloxidation eine mit der geringeren Initiierung abnehmende Totaloxidation im postkatalytischen Volumen gegenübersteht. Das Zusammenspiel beider Effekte könnte das Maximum des Umsatzes und der  $CO_x$ -Bildung bei  $O_2(I)/C_3H_6=0,2$  erklären.

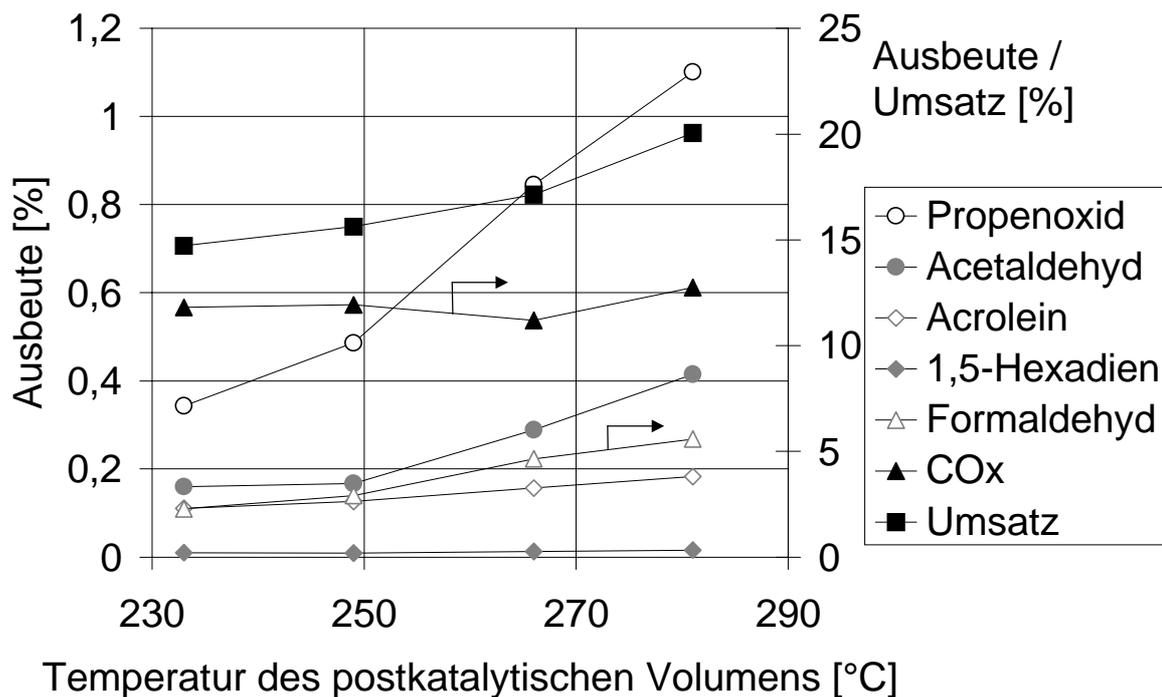


Abbildung 4.1.1.3.3: Abhängigkeit der Produktausbeuten und des Umsatzes von der Temperatur des postkatalytischen Volumens

Bei einer konstanten Temperatur der Katalysatoraufnahme von  $400^\circ\text{C}$ , aber einem wesentlich geringeren Gesamtvolumenstrom von  $2,25 \text{ mln/min}$  ( $C_3H_6(I) = 1,5 \text{ mln min}^{-1}$ ,  $O_2(I) = 0,6 \text{ mln min}^{-1}$ ,  $O_2(II) = 0,15 \text{ mln min}^{-1}$ ) wurde die Temperatur des postkatalytischen Volumens zwischen  $230^\circ\text{C}$  und  $280^\circ\text{C}$  variiert. In Abbildung 4.1.1.3.3 sind die Produktausbeuten und der Propenumsatz gegen die Temperatur des postkatalytischen Volumens aufgetragen. Der Propenumsatz nahm mit der Temperatur des postkatalytischen Volumens zu. Auch die Ausbeute an Acrolein nahm gering zu. Stärker jedoch nahmen die Ausbeuten der Produkte der Autoxidation (Propenoxid, Acetaldehyd und Formaldehyd) zu. Die Bildung von

CO<sub>x</sub> war nahe zu konstant. Die maximale Selektivität zu Propenoxid betrug 5%, zu Acetaldehyd 2% und zu Formaldehyd nahezu 30%.

Bei einer konstanten Temperatur des postkatalytischen Volumens von 275°C, einem Gesamtvolumenstrom von 9,3 mln min<sup>-1</sup> (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 6 mln min<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>(I) = 1,2 mln min<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>(II) = 2,1 mln min<sup>-1</sup>) wurde die Temperatur der Katalysatoraufnahme zwischen 430°C und 460 °C variiert. In Abbildung 4.1.1.3.4 sind die Produktausbeuten und der Propenumsatz gegen die Temperatur der Katalysatoraufnahme aufgetragen: dabei ist zu erkennen, daß sich mit zunehmender Temperatur die Propenoxid-, Acetaldehyd- und Formaldehyd-Ausbeuten erhöhten. Die Acrolein- und 1,5-Hexadien-Ausbeute stiegen ebenfalls an. Der Propenumsatz nahm mit der Temperatur der Katalysatoraufnahme zu, wobei nur bis 440°C eine deutliche Zunahme erfolgte. Dieses könnte mit der aufgrund des Sauerstoff-/Propenverhältnis von 0,55 gegebenen Umsatzlimitierung der Totaloxidation von 12,2% erklärt werden. In der Katalysatoraufnahme beträgt die Umsatzlimitierung sogar 4,4% (O<sub>2</sub>(I)/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=0,20).

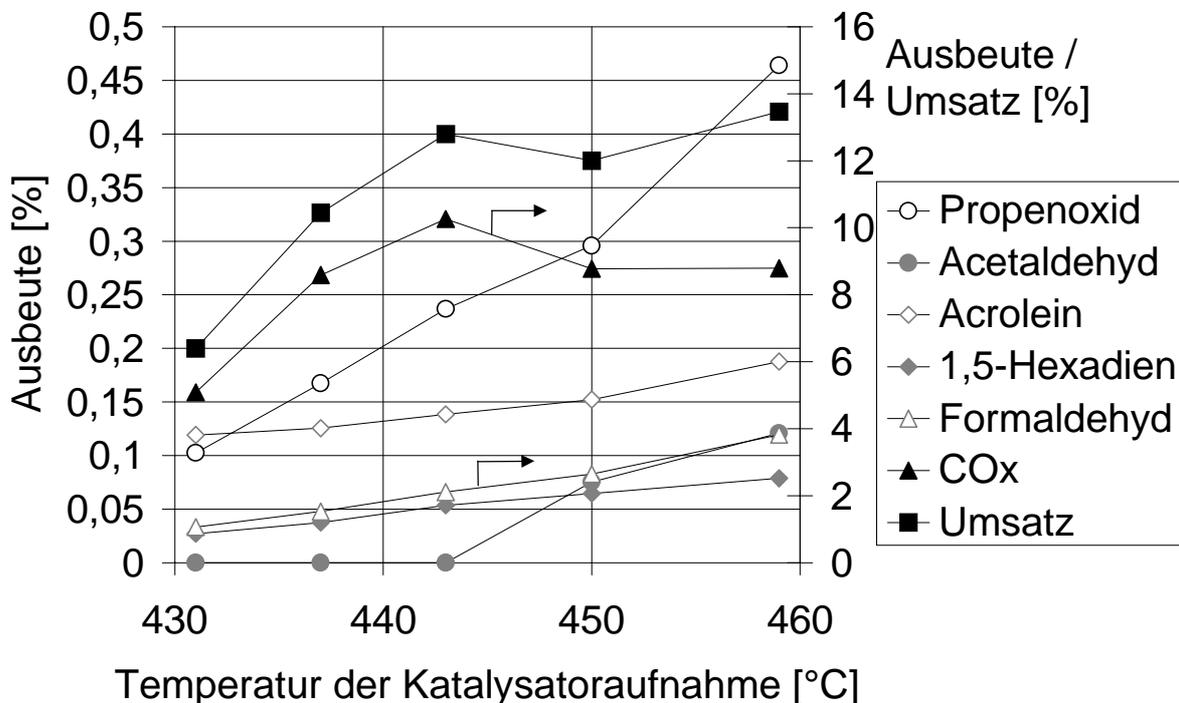


Abbildung 4.1.1.3.4: Einfluß der Temperatur der Katalysatoraufnahme auf die Produktausbeuten und den Propenumsatz

Die weitere Zunahme der Ausbeuten der Autoxidationsprodukte bei gleichbleibender Totaloxidation läßt sich vermutlich auf ein verändertes Temperaturprofil im postkatalytischen Volumen zurückführen. Wie bereits in Kapitel 4.1.1.2 erwähnt nimmt der Temperaturgradient im postkatalytischen Volumen mit zunehmender Temperatur der Katalysatoraufnahme zu. Damit ergibt sich bei Steigerung der Temperatur der Katalysatoraufnahme auch eine zunehmend geringere Temperatur am Ende des postkatalytischen Volumens und eine Abnahme der Folgereaktion zu Totaloxidationsprodukten.

Die starke Abhängigkeit der Propenoxidbildung sowohl von der Verweilzeit und Verdünnung im postkatalytischen Volumen, als auch von der Temperatur in diesem legen eine Bildung von Propenoxid durch Autoxidation nahe. Dieses wird weiter dadurch unterstützt, daß Acetaldehyd und Formaldehyd den gleichen Trends folgen. Ob es sich um eine heterogen katalysierte Initiierung handelt, konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Bei einer Temperatur der Katalysatoraufnahme von 500°C und des postkatalytischen Volumens von 280°C und einem Gesamtvolumenstrom von 2,25 mlIn min<sup>-1</sup> (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 1,5 mlIn min<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>(I) = 0,3 mlIn min<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>(II) = 0,45 mlIn min<sup>-1</sup>) wurde eine schnelle Desaktivierung des Strontiumnitrat-Katalysators innerhalb weniger Stunden beobachtet (s. Abbildung 4.1.1.3.5). Erstaunlicherweise steigt die Selektivität zu 1,5-Hexadien bei sinkenden Gesamtumsätzen überproportional, d.h. die Ausbeute an 1,5-Hexadien steigt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß der Anteil der aktiven Oberfläche des Katalysators steigt, der über Porendiffusion zugänglich ist. Dieser bedingt mit den aufgrund der niedrigeren Umsätze erhöhten Eduktkonzentrationen eine vermehrte 1,5-Hexadienbildung. Als weitere mögliche Erklärung kommt in betracht, daß Strontiumoxid bzw. die Desaktivierungs- oder Zersetzungsprodukte des Strontiumnitrats aktiv in der oxidativen Dehydrodimerisierung des Propens sind.

Während der Desaktivierung traten hohe Schwankung des Umsatzes und der CO<sub>x</sub>-Bildung auf, während sich die Ausbeuten der übrigen Produkte stetig entwickelten. Dadurch kommt es zwangsläufig zu hohen Selektivitätsschwankungen. Bei der hohen Temperatur von 500°C kann diese Schwankung auf die Zwei-Punkt-Regelung der Temperatur - die Temperaturwerte

schwankten um bis zu 10 K - der Katalysatoraufnahme zurückzuführen sein. Bei Zündverhalten der Reaktion kann diese eine hohe Schwankung der  $\text{CO}_x$ -Bildung verursachen.

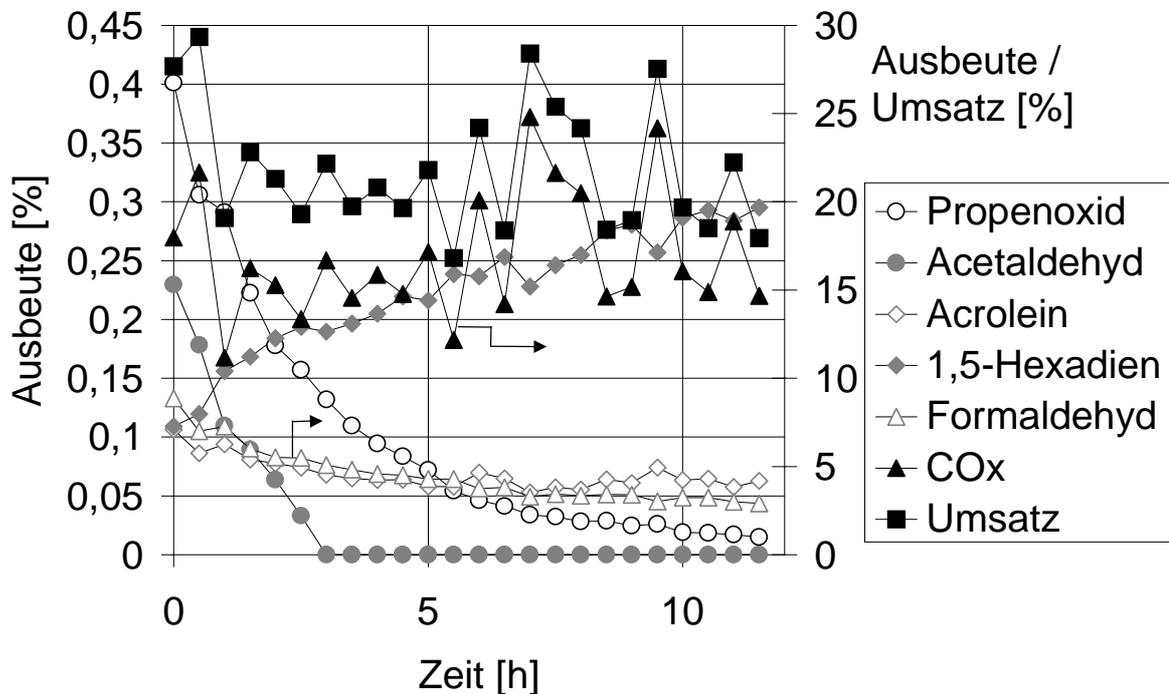


Abbildung 4.1.1.3.5: Desaktivierung bei 500°C

Nach der Desaktivierung wurde der Katalysator mit IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde die charakteristische Absorptionsbande des Nitrations bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  nicht detektiert und statt dessen eine sehr breite unstrukturierte Bande bei  $1447\text{ cm}^{-1}$ , die vielleicht Reste der noch vorhandenen Nitrat-Bande überlagert. Auch bei dem ungebrauchten Strontiumnitrat wurde eine allerdings weniger intensive Bande bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

Röntgen-Pulverdiffraktogramme des desaktivierten Katalysators offenbaren durch Vergleich mit JCPDS-Daten das Vorhandensein eines Gemisches aus Strontiumnitrat, -oxid und evtl. substöchiometrischen Strontiumstickoxiden ( $\text{SrN}_x\text{O}_y$ ,  $\text{SrN}_{0,92}\text{O}_{0,43}$ ), wie in Abbildung 4.1.1.3.6 zu erkennen ist. Die Bildung von Strontiumnitrit konnte so nicht nachgewiesen werden, Ergebnisse von TG-Messungen an frischem Strontiumnitrat legt diese jedoch nahe. Zwischen  $390\text{-}500^\circ\text{C}$  findet dabei eine geringe Massenabnahme von

7,61% statt. Oberhalb 550°C bis 720°C zersetzt sich die Zwischenstufe mit einer weiteren Massenabnahme von 46,35%. Die Gesamtabnahme entspricht 53,97%. Legt man eine Zersetzung von Strontiumnitrat zu einem gemischten Strontiumnitritnitrat zugrunde, ergibt sich eine Massenabnahme von 7,56%. Die weitere Zersetzung zum Strontiumoxid ergibt eine Abnahme um 43,84%. Diese Werte stimmen recht gut mit denen aus der TG-Messung überein.

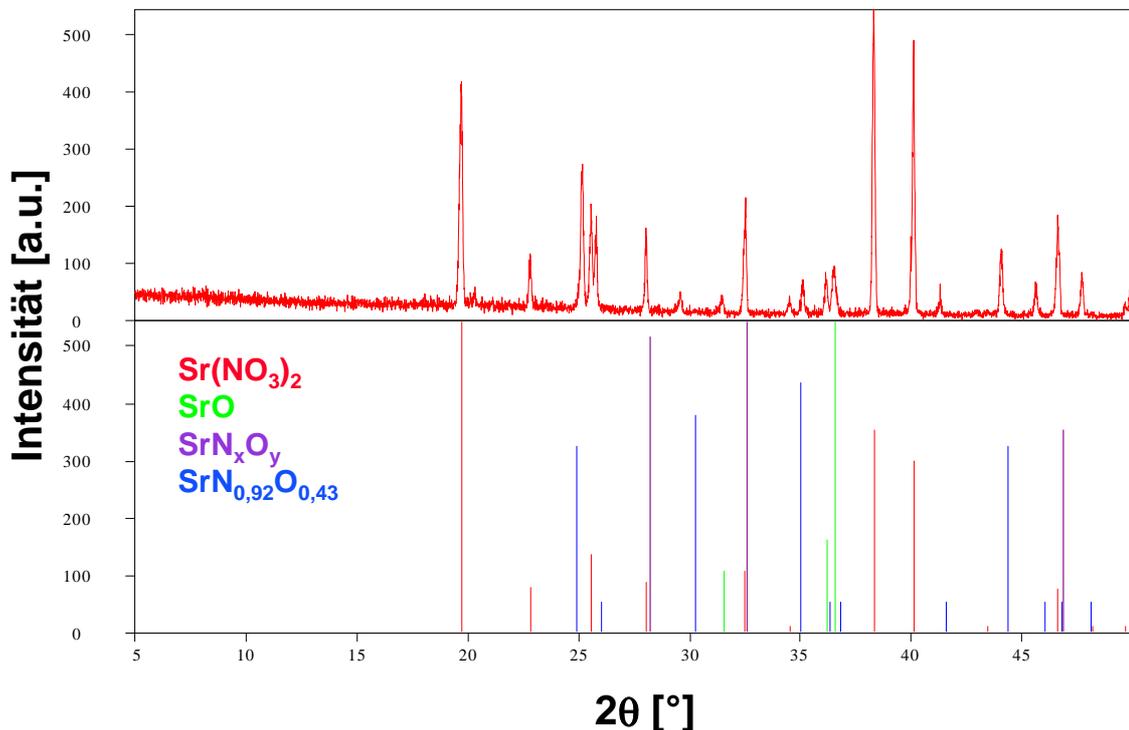


Abbildung 4.1.1.3.6: Röntgendiffraktrogramm des deaktivierten Katalysators und JCPDS-Referenzen

Auch das auf Glaswolle gefällte Strontiumnitrat war aktiv. Aufgrund der geringen Dichte der Glaswolle konnten allerdings nur 150 mg (ca. 120 mg Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) eingebracht werden, was in verringerten Umsätzen resultierte. Die maximale Ausbeute an Propenoxid betrug 0,4%.

Anhand dieser Befunde ist die Aktivität des Strontiumnitrats in der Radikalbildung entweder auf die Reduktion von Nitrat zu Nitrit unter Bildung einer aktiven Sauerstoffspezies oder die Bildung von Stickoxiden, die in der Gasphase

als Radikalbildner wirken, zurückzuführen. Letzteres ist bekannt, jedoch findet die Nitratzersetzung zum Oxid (unter Stickoxidfreisetzung) nach den TG-Messungen erst oberhalb 550°C statt. Die Anwesenheit von Propen könnte dies vielleicht katalysieren, so daß eine Zersetzung bereits bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Dieses legt auch der Nachweis von Strontiumoxid im desaktivierten Katalysator nahe.

## 4.1.2 Mikrostrukturierter Reaktor

Nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Reaktorprinzip wurden erforderliche Leistungsparameter des mikrostrukturierten Reaktors und die Grundkonzeption des Kühlprinzips festgelegt. Die Detailkonstruktion und die Fertigung des mikrostrukturierten Reaktors wurde vom IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz) durchgeführt.

### 4.1.2.1 Katalysatorpräparation

Anhand der Vorergebnisse im Testreaktor wurden verschiedene Arbeitshypothesen aufgestellt. Eine war die Kopplung von Allylradikalen auf der Oberfläche von Bismutoxid, die zu der beobachteten 1,5-Hexadien-Bildung führte. In einer zweiten Hypothese wurde vermutet, daß die in der Literatur beschriebene Aktivität auf Verunreinigungen des Bismutoxids zurückzuführen war. Basische Verunreinigungen können auch die Bildung von Bi(V)-Zentren bedingen, die eine andere Redoxaktivität als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  haben und für die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Bismutoxid bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ\text{C}$  verantwortlich sind.

Kupfernetze wurden aus Gründen der Verfügbarkeit und wegen der Bildung von Acrolein, welches nach [6] die Propenoxidbildung auch geringfügig katalysiert, getestet. Außerdem wurden auch die OCM-Katalysatoren Li/MgO und  $\text{La}_2\text{O}_3$  getestet.

Um eine mögliche Kopplung gebildeter Allylradikale auf der Oberfläche des Bismutoxid-Katalysators zu unterdrücken, wurden verschiedene auf Siliciumoxid geträgerte Bismutoxid-Katalysatoren hergestellt. Dazu wurden in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 200, BET Oberfläche:  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) verschiedene Mengen  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt, so daß der resultierende pH 7-8 betrug. Anschließend wurden die Proben bei  $400^\circ\text{C}$  4 Stunden calciniert. Die mit  $\text{N}_2$ -Sorptionmessungen bestimmten Oberflächen sind in Tabelle 4.1.2.1.1 mit den mittleren Porenradien des Zwischenkornvolumen (nach BET-Methode und nach BJH-Auswertung des Adsorptions- und Desorptionsastes bestimmt) aufgeführt. An keiner Probe konnte mittels XRD eine Bismutoxidphase detektiert werden. Bis auf die Probe mit 9 Gew.% Bismutoxid stimmen die Werte der BET-Oberflächen recht

gut mit den theoretischen Werten bei einer gleichmäßigen Beschichtung überein und es kann angenommen werden, daß das Zwischenkornvolumen durch die Fällung des Bismutoxids nicht blockiert wird.

Bismutoxid-Beladung [Gew. %]	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] (theoretisch)	Mittl. Porenradien [nm] nach BET / BJH(ads.) / BJH(des.)
1	202 (198)	14/24/24
5	188 (190)	14/24/24
9	116 (182)	13/25/27
17	166 (166)	16/20/18
38	124 (124)	16/25/26

Tabelle 4.1.2.1.1: BET-Oberflächen SiO<sub>2</sub> geträgerter Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Für die Berechnung der Monolagenbeladung von Aerosil 200 mit Bismutoxid wird zur Vereinfachung angenommen, daß Bismutoxid sich aus würfelförmigen BiO<sub>1,5</sub>-Grundeinheiten zusammensetzt. Das Volumen eines dieser Würfel berechnet sich aus der Dichte Bismutoxids und dem Gewicht der Grundformeleinheit Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$V(\text{BiO}_{1,5}) = \frac{V_{\text{mol}}(\text{BiO}_{1,5})}{N_A} = \frac{\frac{M(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{2\rho(\text{Bi}_2\text{O}_3)}}{N_A}$$

Aus dem Volumen läßt sich die Kantenlänge (a) der Würfel berechnen. Anschließend wird die Anzahl (N) an BiO<sub>1,5</sub>-Grundeinheiten eingeführt, die eine Fläche (N\*a<sup>2</sup>) nebeneinander einnehmen, die der Oberfläche eines Gramms des Trägers Aerosil 200 entspricht.

$$a = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{mol}}(\text{BiO}_{1,5})}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{\frac{M(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{2\rho(\text{Bi}_2\text{O}_3)}}{N_A}}$$

$$A(\text{BiO}_{1,5}) = N(\text{BiO}_{1,5}) \cdot a^2 = N(\text{BiO}_{1,5}) \cdot \sqrt[3]{\frac{2}{a^3}} = N(\text{BiO}_{1,5}) \cdot \sqrt[3]{\frac{M(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{2\rho(\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot N_A}} \equiv A(\text{SiO}_2)$$

Aus der Anzahl (N) läßt sich anschließend die entsprechende Masse (m) an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bestimmen, die ein Gramm des Trägers bedeckt.

$$m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = \frac{N(\text{BiO}_{1,5})}{N_A} \cdot M(\text{BiO}_{1,5}) = \frac{A(\text{SiO}_2)}{\sqrt[3]{\frac{M(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{2\rho(\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot N_A}}} \cdot \frac{M(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{2N_A} = A \cdot \sqrt[3]{\frac{M(\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot \rho^2}{2N_A}}$$

$$m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 0,627\text{g}$$

$$\text{Gew.}\%(\text{Bi}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{m(\text{Bi}_2\text{O}_3) + m(\text{SiO}_2)} \cdot 100\% = 38,5\%$$

$$\rho(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 8,93\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}; M(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 465,98\text{g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}; \frac{A}{m}(\text{SiO}_2) = 200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}; m(\text{SiO}_2) = 1\text{g} \rightarrow A(\text{SiO}_2) = 200\text{m}^2$$

Diese überschlägige Rechnung ergibt, daß die Beladung mit 38,5 Gew.% Bismutoxid einer Monolage Bismutoxid auf Aerosil 200 entspricht:

Aufgrund der Hypothese, daß bei der Fällung eingeführte basische Verunreinigungen die in der Literatur beschriebene Aktivität des Bismutoxids bedingen könnten, wurden  $\text{CaBiO}_x$  und  $\text{NaBiO}_x$  hergestellt.  $\text{CaBiO}_x$  wurde durch Trocknen einer 1,4 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  enthaltenden Dispersion von 2,3 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in 20 ml dest. Wasser und anschließende 18 stündige Calciniierung bei  $520^\circ\text{C}$  synthetisiert.  $\text{NaBiO}_x$  wurde durch Vermahlen von 0,2g NaOH und 0,6 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in einer Kugelmühle und anschließendes Calcinieren bei  $500^\circ\text{C}$  während 4 Stunden hergestellt. Beide Katalysatoren waren braun verfärbt, was auf die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  zurückgeführt wird.

Außerdem wurde geprüft, ob die in der Literatur beschriebene Aktivität vielleicht auf andere Verunreinigungen des Bismuts zurückzuführen ist. Die häufigsten Verunreinigungen des Bismuts sind Blei, Kupfer und Silber. Daher wurden drei Bismutoxid-Katalysatoren mit je 6 Gew.% dieser Verunreinigungen hergestellt. Kupfer und Silber wurden durch Fällung der Nitrate mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aufgebracht. Bleioxid wurde mit Bismutoxid in einer Kugelmühle vermahlen. Anschließend wurden die Katalysatoren 4 Stunden bei  $300^\circ\text{C}$  calciniert.

Ein 12,6 Gew.% Li enthaltender MgO-Katalysator wurde durch mehrtägiges Rühren von 1,63 g MgO mit 1,16 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erhalten. Das unlösliche MgO wandelt

sich dabei an der Oberfläche in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  um [29]. Der erhaltene Feststoff wurde in zwei Teile geteilt, wobei eine Fraktion vor der anschließenden Calciniierung bei  $450^\circ\text{C}$  (4h) mit 6 Gew.%  $\text{SnO}_2$  vermörsert wurde.

Ein 12,6 Gew.% Li enthaltender MgO-Katalysator wurde auch durch Auflösen von 12,8 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 3,3 g  $\text{LiOC}_3\text{H}_7$  in 100 ml dest. Wasser synthetisiert. Zu dem Ansatz wurden 2,6 g Methylcellulose (Fluka) zur Vergrößerung der Oberfläche gegeben. Das Gemisch wurde bei  $50^\circ\text{C}$  4 Stunden unter Rühren vorgetrocknet und über Nacht bei  $140^\circ\text{C}$  getrocknet. Nach einer 4 stündigen Calciniierung bei  $450^\circ\text{C}$  war das zuvor gemörserte Material noch grau und wurde daher weitere 18 Stunden bei  $520^\circ\text{C}$  calciniert, wonach ein weißes Material erhalten wurde.

Außerdem wurden Netze aus Kupfer verwendet bzw. mit Lanthanoxid beschichtete Aluminiumnetze getestet. 10 Aluminiumnetze wurden mit 3 g Lanthannitrat-Hexahydrat beschichtet, indem das Salz auf diese gestreut wurde und beides bei  $475^\circ\text{C}$  für eine Stunde calciniert wurde, wobei sich das Nitrat unter Schmelzen zersetzte und die Netze überzog. Dickere und geschlossene Schichten wurden vorsichtig von den Netzen abgekratzt, so daß die Maschen frei waren.

#### *4.1.2.2 Aufbau und thermische Eigenschaften*

In Abbildung 4.1.2.2.1 ist ein Querschnitt des ausgelieferten mikrostrukturierten Reaktor dargestellt. Detailliertere Angaben finden sich in der zugehörigen Diplomarbeit [53]. Versuche mit dem Einsatz von Katalysatoren in die Keramikhülse konnten aufgrund von Undichtigkeiten nicht durchgeführt werden. Durch Ersatz durch eine Metallhülse mit Sigraflex-Dichtungen zu beiden Seiten der Hülse konnte dieses Problem gelöst werden, jedoch konnte in Versuchen mit Bismutoxid nicht einmal 1,5-Hexadien als Produkt nachgewiesen werden, und die Messung der Temperatur in der Metallhülse ergab maximale Temperaturen von  $220^\circ\text{C}$  am Katalysatornetz, die aus dem starken Wärmeverlust durch Wärmeableitung zum Kühlmodul und dem großen Abstand der Hülse zur Heizung der Katalysatoraufnahme resultierten.

Aus diesem Grund wurde die Nase der Katalysatoraufnahme-Heizung (Modul I), auf die die Metallhülse aufgesteckt war, abgedreht und die Metallhülse durch einen Einschub (s. Abbildung 4.1.2.2) ersetzt, der in das Modul I 6,4 cm tief eingeführt wurde. Dadurch konnte der Katalysator auf die erforderlichen Temperaturen beheizt werden. Gleichfalls bedingte der Einschub aufgrund des im Verhältnis zur Metallhülse geringen Querschnitts von 3 mm ein höhere Lineargeschwindigkeit am Katalysator, welche die Unterdrückung bzw. Verminderung von unerwünschten Radikalkopplungsreaktionen im heißen Teil des Reaktors bedingen sollte.

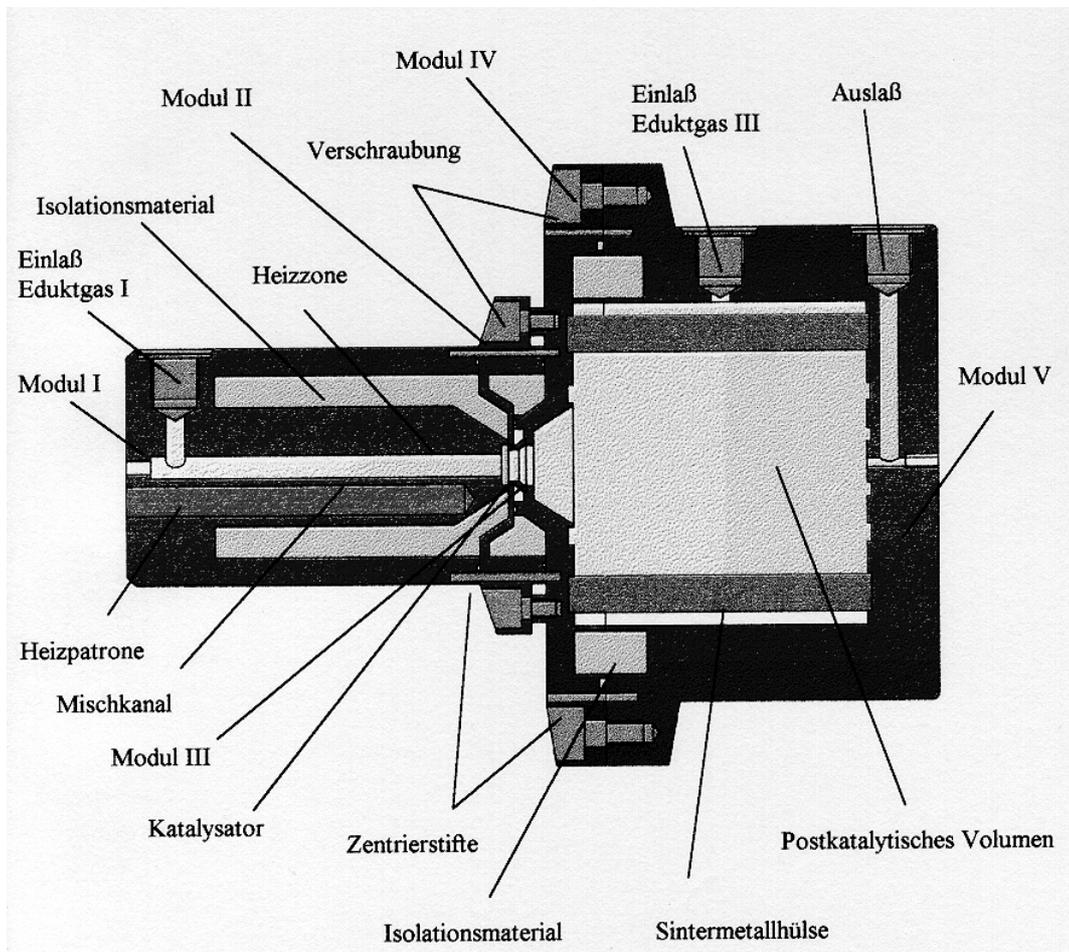


Abbildung 4.1.2.2.1: Querschnitt des mikrostrukturierten Reaktors [Quelle:53]

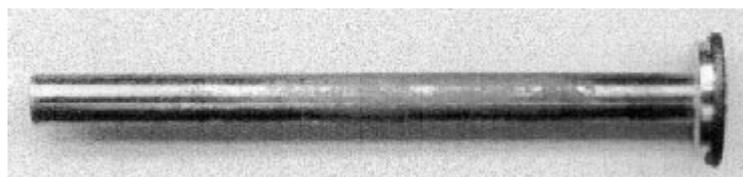


Abbildung 4.1.2.2.2: Einschub für Katalysatoraufnahme

Am Farbverlauf entlang des Einschubs nach dem Betrieb bei 500°C (s. Abbildung 4.1.2.2.2) konnte ein Temperaturprofil grob abgelesen werden, wie es in Messungen mit einem verschiebbaren Gasphasen-Thermoelement erhalten wurde. Die genaue Vermessung des Temperaturprofils auch in der Vermischungszone, die sich an den Einschub anschließt, ergab eine sehr starke Senkung der Gastemperatur, die auf den Betrieb des Kühlmoduls mit Wasser bei 90°C zurückzuführen ist. Aufgrund der Konstruktion des Kühlmoduls war es nicht möglich dieses bei höheren Temperaturen zu betreiben, da die gaszuführende Kapillare mit einem Epoxidkleber am Gaseinspeisungsring befestigt war. Für höhere Temperaturen wäre der Einsatz von entweder Silikonölen, die eine Auflösung des Epoxidklebers bewirkt hätten, oder Inertgasen, die eine zu geringe Wärmekapazität hätten, erforderlich gewesen. Die erreichbare maximale Temperatur in der Vermischungszone betrug bis zu 250°C bei Verwendung eines geringen Eduktgasstromes (II).

In Abbildung 4.1.2.2.3 ist zu erkennen, daß es durch Erhöhung der Gasströme möglich war, einen Gradienten von bis zu 200 K/cm zu erzeugen (0 cm: Ende der Katalysatoraufnahme). Die Verwendung geringer Gasströme ergibt ein Temperaturprofil, das von der Reaktorwand vorgegeben ist.

Aufgrund der Verwendung von Heizpatronen in einem massiven Gehäuse, die im Inneren zu einem Wärmestau führte, war es unmöglich eine Temperaturspitze in der Mitte der Katalysatoraufnahme zu vermeiden. Ideal wäre eine zum Ende des Katalysatorbettes steigende Temperatur, um insbesondere am Ende der Katalysatoraufnahme die Desorption von Radikalen von der Oberfläche des Katalysators zu favorisieren. Eine höhere Temperatur, die zur Totaloxidation im vorderen Teil des Katalysatorbettes führt, ist dagegen unerwünscht.

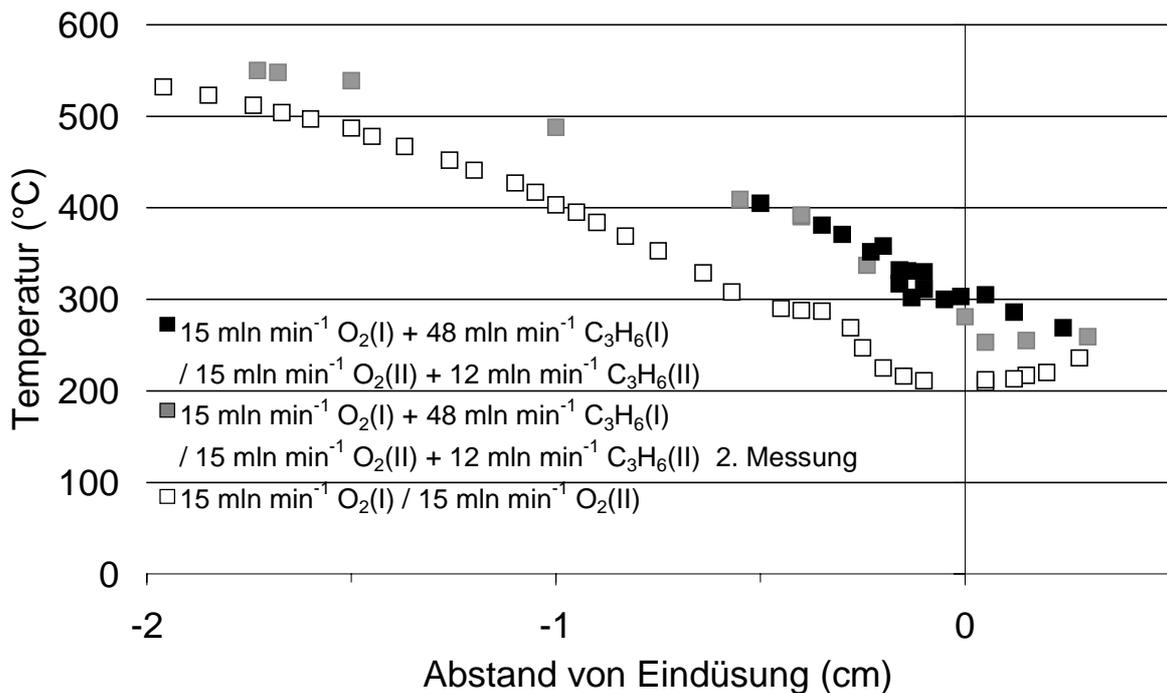


Abbildung 4.1.2.2.3: Temperaturgradient des mikrostrukturierten Reaktors

Ein weiterer Nachteil der Reaktorkonstruktion wurde erst bei einem ursprünglich nicht vorgesehenem Betrieb des Reaktors unter Druck offenbar. Für die Zudosierung von weiterem Eduktgas (III) im postkatalytischen Volumen, die einerseits Wandkontakt des Radikale enthaltenden Gasstroms vermindern und andererseits die Option einer verteilten Reaktandenzufuhr ermöglichen sollte, wurde eine Sintermetallhülse verwendet. Deren Strömungswiderstand war jedoch nicht ausreichend, um eine Gleichverteilung der Gasströme zu gewährleisten. Dadurch kam es zur Gegendiffusion von Propen enthaltendem Reaktionsgas aus dem postkatalytischen Volumen in den Hohlraum zwischen Sintermetallhülse und Gehäuse des postkatalytischen Volumens. Die Zudosierung von synthetischer Luft als Eduktgas (III) hatte die Bildung eines unter Druck explosiven Gemisches zur Folge. Nach einer durch Zündung an der Heizung des postkatalytischen Volumens erfolgten Explosion fanden sich im Hohlraum große Mengen lockeren Rußes, die vermutlich während der Explosion gebildet worden waren. Zusätzlich konnte ein festhaftender Rußüberzug beobachtet werden, der ausschließlich an einer Stelle gegenüber des Einlaßrohres des Eduktgases (III) die Sintermetallhülse überzog. Dieser Befund weist darauf hin, daß es bereits während des regulären Betriebes zu einer Verrußung kam.

Ebenfalls als Nachteil der Reaktorkonstruktion erwies sich die Wand des Kühlmoduls zum postkatalytischen Volumens, die wesentlich kühler als die anderen Wände war. Aus diesem Grund kam es zur Kondensation und eventuell Polymerisation und Verkokung von Partialoxidationsprodukten, die einen gelblichen Belag auf dieser Wand bildeten. Auch auf der unteren Innenseite der Sintermetallhülse war dieser Belag im vorderen Teil des Reaktors zu finden. Vermutlich lief an der Wand des Kühlmoduls gebildetes Kondensat herunter und floß auf die untere Fläche der Sintermetallhülse.

#### *4.1.2.3 Testergebnisse*

Es wurden je 10 Netze der auf Netzen präparierten Katalysatoren in die Metallhülse eingesetzt. Die Kupfernetze wurden zuvor in situ zu Kupferoxid oxidiert. Mit den so präparierten Kupferoxid-, Lanthanoxid- und Bismutoxid-Katalysatoren konnte aufgrund des beschriebenen Temperaturabfalls in der Katalysatoraufnahme erst bei Gehäusetemperaturen von 525°C eine Temperatur am Anfang des Netzstapels von 450°C erzielt werden, bei der geringfügige Mengen an Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Propenoxid (nur bei Verwendung des Cu-Netzes) und 1,5-Hexadien gebildet wurden. In drucklosen Leertests konnte bei ähnlichen Reaktionsbedingungen die Bildung von Formaldehyd, 1,5-Hexadien und Acrolein allerdings ebenfalls beobachtet werden.

Mit dem in 4.1.2.2 beschriebenen Einschub in die Katalysatoraufnahme wurden die im folgenden vorgestellten Ergebnisse mit Pulverkatalysatoren erzielt. Gleichzeitig konnten durch Einsatz eines Reduktionskatalysators in den FID erstmals Kohlenoxide detektiert werden. Durch den Reduktionskatalysator ergab sich auch eine wesentlich höhere Empfindlichkeit der Analytik gegenüber Formaldehyd.

Bei Einsatz der mit SnO<sub>2</sub> dotierten und undotierten Li/MgO-Katalysatoren, sowie bei CaBiO<sub>x</sub>- und NaBiO<sub>x</sub>-Katalysatoren konnte ebenfalls überwiegend die Bildung von Formaldehyd, Acrolein und 1,5-Hexadien beobachtet werden. Die Dotierung von Bismutoxid mit Blei bedingte eine vermehrte Totaloxidation und die

Dotierung mit Kupfer die Bildung von Acrolein. Abweichend dazu führte die Auffällung von Silber zur geringfügigen Bildung eines unbekanntes Produktes.

Der Einsatz eines 9 Gew.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /Siliciumoxid-Katalysators ergab erstmals eine merkliche Propenoxidausbeute von 1,1% bei 10% Propenumsatz und einer Selektivität von 11%. Am Ende des Versuches war die Zuleitung zum Gaschromatographen unwiederbringlich verstopft und nach einer Neuverlegung der Zuleitung konnte die gemessene Aktivität nicht reproduziert werden. Diese Beobachtung legt nahe, daß eine Erhöhung des Druckes im Reaktor, die durch eine Verstopfung in der Zuleitung zur GC-Analytik bedingt worden war, die Autoxidation beschleunigt hatte.

Aufgrund dieser Ergebnisse und der zuvor erschienenen Publikationen von Maier et al. [17], nach der die Propen-Autoxidation sehr selektiv bei höheren Drücken durchgeführt werden kann, wurden Leertests bei verschiedenen Drücken im Reaktor durchgeführt.

Abbildung 4.1.2.3.1 zeigt sehr eindrucksvoll wie stark der Einfluß des Gesamtdruckes, d.h. hier der Partialdrücke der Edukte, auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, welcher anhand der Verfünffachung des Umsatzes erkennbar ist. Die Selektivität zu Propenoxid bei Erhöhung des Druckes von 3 bar a) auf 4,5 bar b) steigt ebenfalls dramatisch. Sind bei 3 bar die Kohlenoxide und Acetaldehyd mit Selektivitäten von 20-30% die dominierenden Produkte, so verdoppelt sich die Selektivität zu Acetaldehyd und Propenoxid bei der geringfügigen Druckerhöhung auf 4,5 bar, während die Selektivität zu den Kohlenoxiden auf unter 10% fällt.

Die Temperatur des postkatalytischen Volumens betrug  $200^\circ\text{C}$ . Trotz Veränderung der Temperatur der Katalysatoraufnahme über einen weiten Bereich konnte keine signifikante Veränderung der Produktzusammensetzung oder des Umsatzes beobachtet werden. Die Volumenflüsse betragen für  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{I}) = 45 \text{ mln min}^{-1}$ ,  $\text{O}_2(\text{I}) = 60 \text{ mln min}^{-1}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{II}) = 115 \text{ mln min}^{-1}$ ,  $\text{O}_2(\text{II}) = 30 \text{ mln min}^{-1}$  und  $\text{O}_2(\text{III}) = 30 \text{ mln min}^{-1}$ .

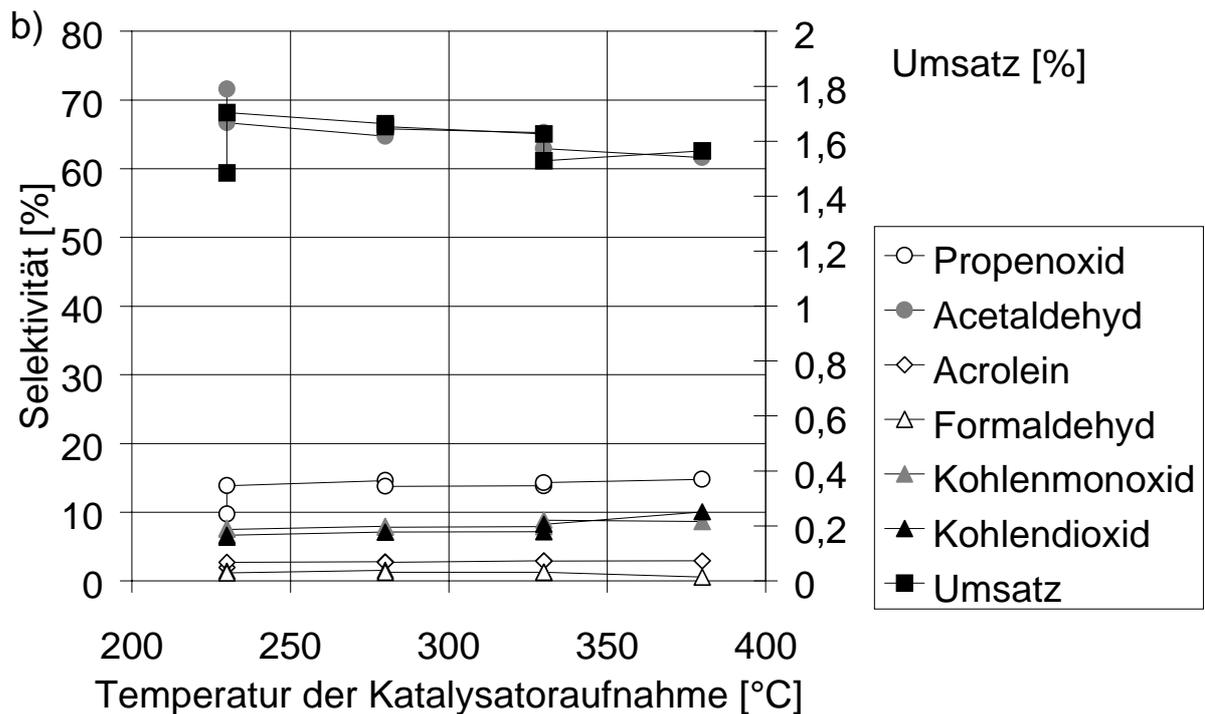
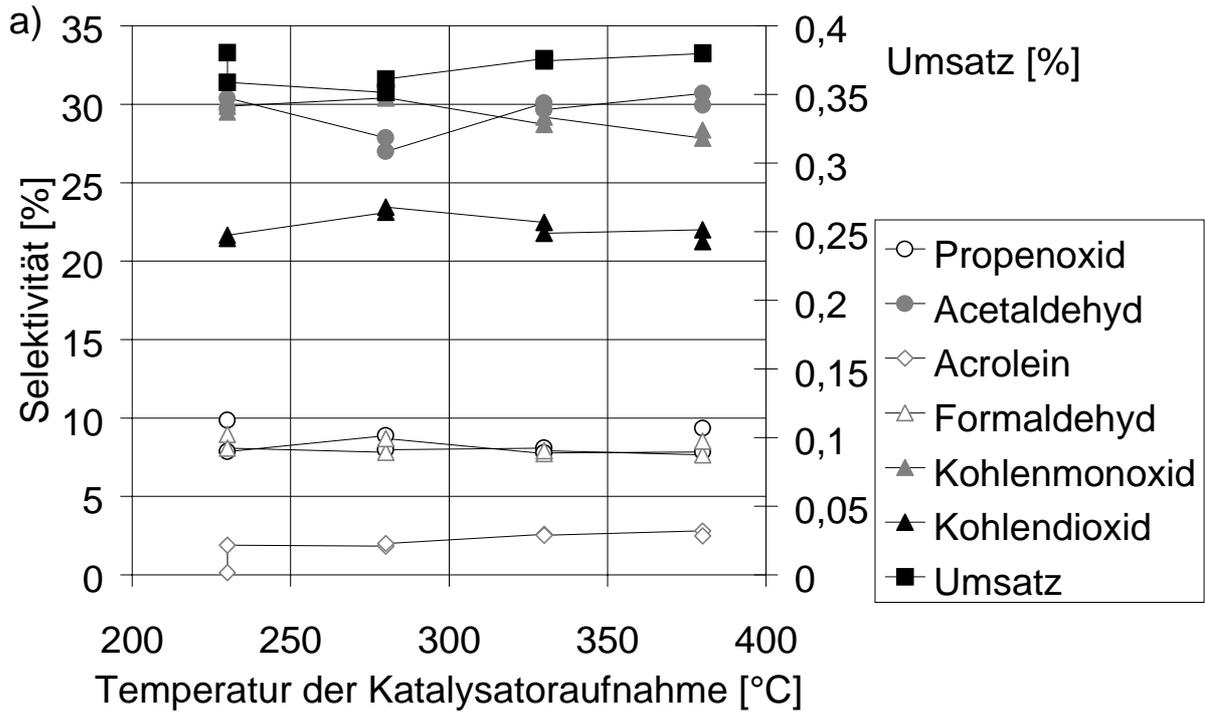


Abbildung 4.1.2.3.1: Produktselektivitäten und Propenumsatz ohne Katalysator bei verschiedenen Temperaturen der Katalysatoraufnahme und erhöhten Drücken [a) 3 bar, b) 4,5 bar]

### 4.1.3 Keramikreaktor

Bei der Konstruktion des Keramikreaktors wurde sehr stark auf die Druckfestigkeit geachtet, weil Versuche unter Druck beabsichtigt waren. Ebenfalls wurde der Druckabfall für die Zudosierung von Eduktgas III gründlich berechnet und hoch gewählt. Die innere Auskleidung wurde in Quarzglas und Keramik ausgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verringern.

#### 4.1.3.1 Katalysatorpräparation

Für die drucklose Propenautoxidation im Keramikreaktor wurden die wie in 4.1.2.1 beschriebenen synthetisierten  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -/ $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren untersucht.

Für die Kopplung der katalysierten Propandehydrierung mit der Propenautoxidation wurde  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  auf Aluminiumoxidkugeln von 1,5-2,5 mm Durchmesser gefällt. Dazu wurden 5 g des Aluminiumoxids mit 150 mg  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in 100 ml dest. Wasser versetzt und eine halbe Stunde gerührt. Durch Zugabe von 2 ml konzentrierter Salpetersäure wurde die Lösung auf pH 1 gestellt, wobei sie sich kurzzeitig gelb verfärbte. Nach weiteren 3 Stunden wurde der Feststoff abfiltriert, bei 90°C getrocknet und 10 Stunden bei 300°C calciniert.

#### 4.1.3.2 Aufbau und thermische Eigenschaften

Da beabsichtigt war, Versuche zur Kopplung der Propandehydrierung mit der Propenautoxidation durchzuführen, und die Gasphasen-Propandehydrierung unter geeigneten Bedingungen Wasserstoffperoxid als Nebenprodukt erzeugt, wurden im Inneren des Reaktors nur inerte Materialien verwendet, um eine Folgeoxidation partieller Oxidationsprodukte nicht zu katalysieren. So ist beispielsweise die Zersetzung von Wasserstoffperoxid, aber auch das Quenchen von Radikalen an Edelstahl eine unerwünschte Reaktion.

Aus diesem Grund wurde das Innere des postkatalytischen Volumens, sowie das Vermischungsmodul von einem Keramikeinsatz aus Vitronit gebildet und für die Katalysatoraufnahme ein Quarzglasrohr als Innenverkleidung gewählt. Für die Zudosierung in der Vermischungszone und im postkatalytischen Volumen

wurden 60 GC-Quarzglaskapillaren verwendet, die einen inneren Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  und eine Länge von ca. 5 mm hatten. Diese wurden in den Keramikeinsatz mit Keramikkleber (Fa. Roth) eingeklebt.

Eine ungefähre Abschätzung nach folgender Gleichung ergab auch, daß eine Rückdiffusion nur in geringem Maße stattfinden sollte:

$$l \geq \bar{x}$$

$$\bar{x} = \sqrt{2D \cdot t}; t = \frac{l}{v_{\min}}$$

$$\rightarrow l \geq \sqrt{\frac{2D \cdot l}{v_{\min}}} \rightarrow v_{\min} \geq \frac{2D}{l} = 0,4 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\min} = v_{\min} \cdot 60 \cdot \pi \cdot r^2 \geq 4,7 \cdot 10^{-4} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0,03 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

Dabei bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten (angenähert mit  $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), l die Länge der Kapillare (0,5 cm),  $v_{\min}$  die lineare Gasgeschwindigkeit und  $V_{\min}$  den minimalen Volumenstrom, der durch die 60 Kapillaren mit je 25  $\mu\text{m}$  Radius (r) geleitet wird. Grundannahme dieser Berechnung ist, daß Rückdiffusion verhindert wird, wenn ein Molekül während der Verweilzeit in der Kapillare eine geringere Strecke diffundiert, als die Kapillarlänge beträgt.

Einziger Nachteil dieser Reaktorkonstruktion war die Limitierung der maximalen Temperatur des postkatalytischen Volumens auf 250°C, weil der Keramikeinsatz mit Viton-Ringen gegen das metallische Gehäuse abgedichtet war. In der ersten Konstruktion, wie sie in Abbildung 4.1.3.2.1 dargestellt ist, wurde die Katalysatoraufnahme mittels eines Thermoelementes geheizt, das um ein Quarzglasrohr gewickelt war. Dieses Quarzglasrohr umgab das Quarzglasrohr der Katalysatoraufnahme eng und ermöglichte einen Druckausgleich über den 11 cm langen, 0,5 mm breiten ringförmigen Spalt zwischen Reaktions- und Heizraum, um das Glas nicht einseitig Druck auszusetzen und die Diffusion von Reaktionsgas in den Raum der Heizwicklung gering zu halten. Da die Rohre an entgegengesetzten Seiten befestigt waren, konnte die Katalysatoraufnahme zum Katalysatorwechsel aus der Heizung herausgeführt werden.

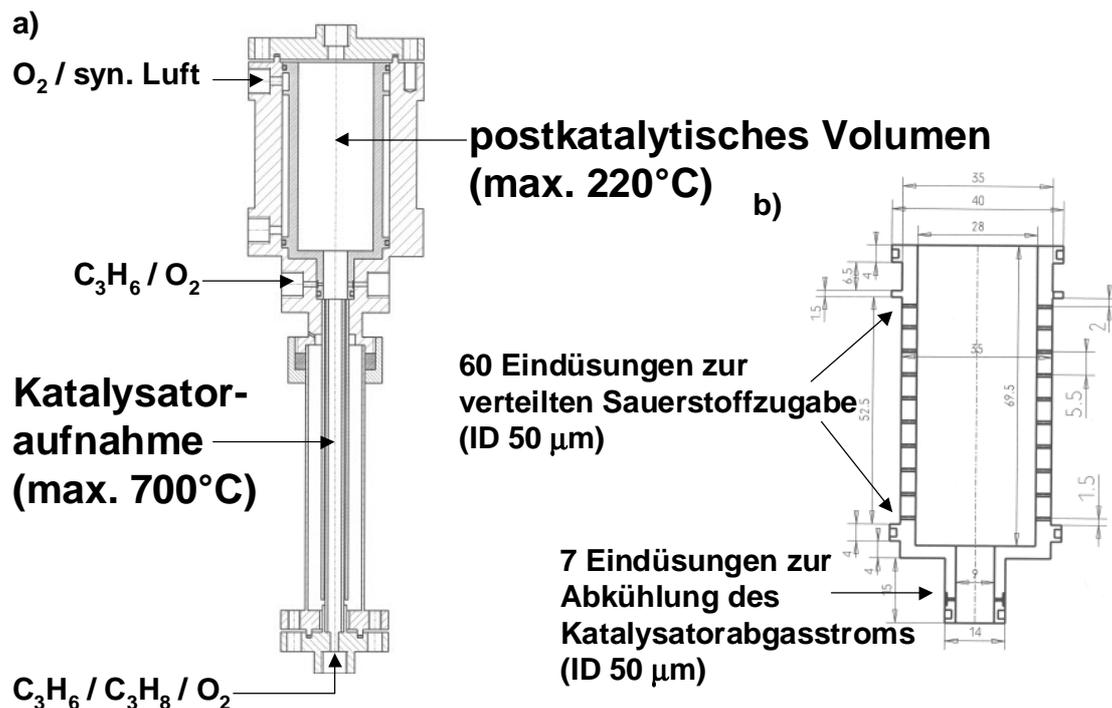


Abbildung 4.1.3.2.1: a) Querschnitt des Keramikreaktors b) Vergrößerung des Keramikeinsatzes für verteilte Reaktandenzufuhr

Leider konnte kein Temperaturgradient bestimmt werden, weil es während der Inbetriebnahme zu einer Verrußung der Heizung und zwischen den beiden Glasrohren kam, die zur Folge hatte, daß beim Auswechseln des Katalysators die Glasrohre und die Heizwicklung zerstört wurden. Vermutlich wäre der bestimmte Temperaturgradient sehr steil gewesen, weil eine direkte Beheizung der Katalysatoraufnahme überwiegend durch Wärmestrahlung erfolgte und wegen des verwendeten Quarzglas nur eine geringe Wärmeleitung gegeben war.

Um diese Verrußung, die vermutlich auf eine endotherme Zersetzung von Propen zurückzuführen ist, zu unterdrücken, wurde das Quarzglasrohr der Katalysatoraufnahme in einen mittels eines Widerstandsheizleiters beheizten Edelstahlzylinder mit Keramikkleber (Fa. Roth) eingeklebt.

Das in der endgültigen Konfiguration vorliegende Temperaturprofil wurde in Hinblick auf die Druckabhängigkeit untersucht. In Abbildung 4.1.3.2.2 ist zu erkennen, daß bei einem Druck von 8 bar aufgrund der langsameren Lineargeschwindigkeit (Volumenströme Propan(I): 160 ml n min<sup>-1</sup>, Propan(II): 40 ml n min<sup>-1</sup>, Sauerstoff(I) 10 ml n min<sup>-1</sup> / Propan(II) 100 ml n min<sup>-1</sup>, Sauerstoff(II) 5 ml n

min<sup>-1</sup>), der Wärmeübergang zur Wand das Temperaturprofil der Abkühlung glättet und sowohl die Aufheizung als auch die Abkühlung durch die Wand bezüglich der Ortsachse beschleunigt verlaufen. Nichtsdestoweniger konnte auch mit diesem Reaktor bei Normaldruck ein Gradient von bis zu 200 K cm<sup>-1</sup> realisiert werden.

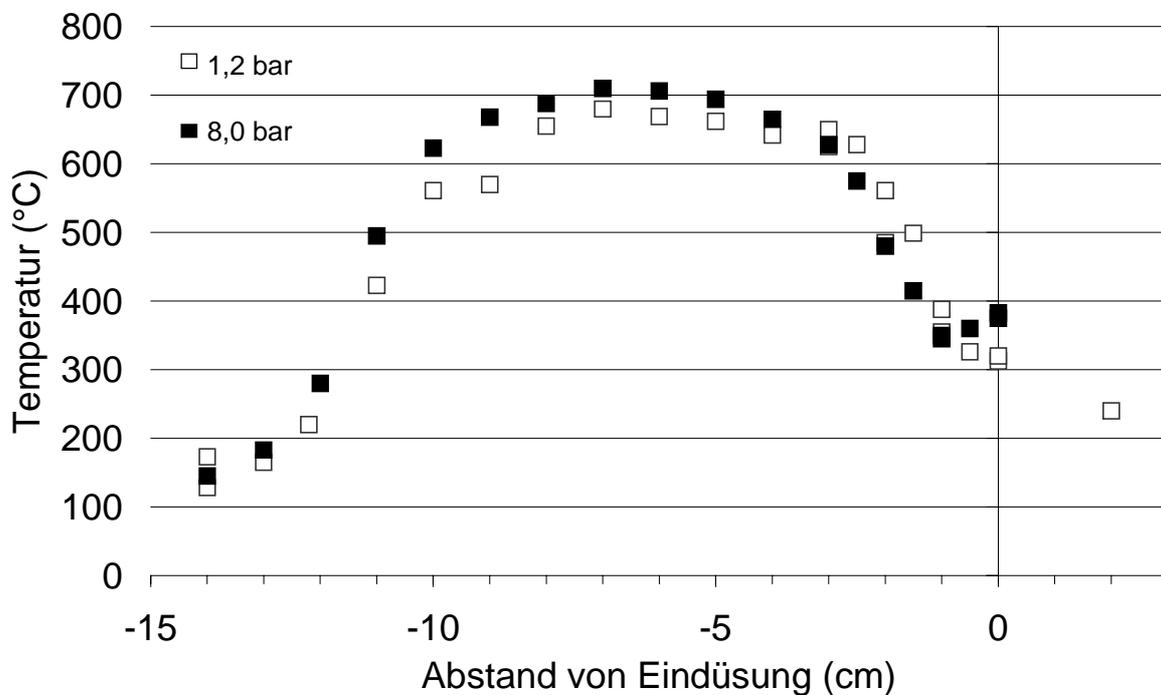


Abbildung 4.1.3.2.2: Temperaturgradient im Keramikreaktor bei zwei verschiedenen Drücken (160 mln min<sup>-1</sup> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(I), 40 mln min<sup>-1</sup> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(I), 10 mln min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>(I), 100 mln min<sup>-1</sup> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(II), 5 mln min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>(II))

Der Keramikreaktor wurde senkrecht mit der Katalysatoraufnahme nach unten montiert, um auf eine Fixierung des Katalysators am Ende der Schüttung verzichten zu können. Um eine Verstopfung der Zuleitung zum Gaschromatographen zu verhindern und die Analytik gebildeter Kondensate zu ermöglichen, wurde hinter das Überströmventil ein Rückflußkühler mit Glaskolben zum Sammeln des Kondensats geschaltet. Des weiteren wurde der Produktgasstrom mit Stickstoff verdünnt, um die Probe für die GC-Analytik zu verdünnen und sowohl einer Kondensation in der GC-Zuleitung als auch einer Explosion vorzubeugen.

#### 4.1.3.3 Testergebnisse

Da die Propenautoxidation unter Druck keiner Katalysatoren bedurfte, wurden die auf Aerosil 200 feindispersierten Bismutoxid-Katalysatoren in der heterogen katalysierten Autoxidation von Propen bei Normaldruck untersucht. Im wesentlichen konnten nur 1,5-Hexadien und Totaloxidationsprodukte nachgewiesen werden.

Es wurde die durch  $V_2O_5/Al_2O_3$  katalysierte Propandehydrierung als radikalerzeugende Reaktion, die die Autoxidation katalysieren sollte, bei Normaldruck untersucht. Jedoch konnte nach kurzzeitiger Propenbildung kein auf den Katalysator zurückzuführender Umsatz festgestellt werden. Nach dem Ausbau erschien der Katalysator schwarz - vermutlich aufgrund einer Verkokung.

Anschließend wurde die Kopplung der unkatalysierten Propandehydrierung (mit und ohne zusätzliche Zugabe von Propen) mit der Autoxidation von Propen untersucht.

Bei einer konstanten Verweilzeit von 46 s im gesamten Reaktor wurde der Einfluß des Druckes sowohl auf den Umsatz von Propan bzw. Propen als auch auf die Selektivität zu Propenoxid untersucht. In der Katalysatoraufnahme wurde dazu eine Temperatur von 400°C und im postkatalytischen Volumen von 220°C eingestellt und ein Gasgemisch aus 76% Propan, 19% Propen und 5% Sauerstoff in die Katalysatoraufnahme (Verhältnis von Propan zu Propen von 4:1, analog [19]) eingespeist. Durch zusätzliche Einspeisung von 95% Propen, sowie weiteren 5% Sauerstoff in die Vermischungszone nach der Katalysatoraufnahme ergab sich eine Edukt-Gesamtzusammensetzung von 50,7% Propan, 44,3% Propen und 5% Sauerstoff, bei doppeltem Volumenstrom von Eduktgas (I) im Verhältnis zu Eduktgas (II).

Abbildung 4.1.3.3.1 zeigt eine geringe Druckabhängigkeit des Umsatzes oberhalb 2 bar. Dieser beträgt zwischen 2 und 3%. Unterhalb 2 bar wird ein Einbruch des Umsatzes auf 1% und weniger beobachtet. Der Einfluß des Druckes auf die Selektivität zu Propenoxid ist wesentlich stärker. Hierbei zeigt sich ein Optimum bei 4 bar mit einer Propenoxidselektivität von 6-7%. Oberhalb und unterhalb dieses Druckes fällt die Selektivität zu Propenoxid merklich auf 4-5% ab.

Bei Normaldruck findet schließlich zusätzlich zum beschriebenen Umsatzeinbruch keine Propenoxidbildung mehr statt.

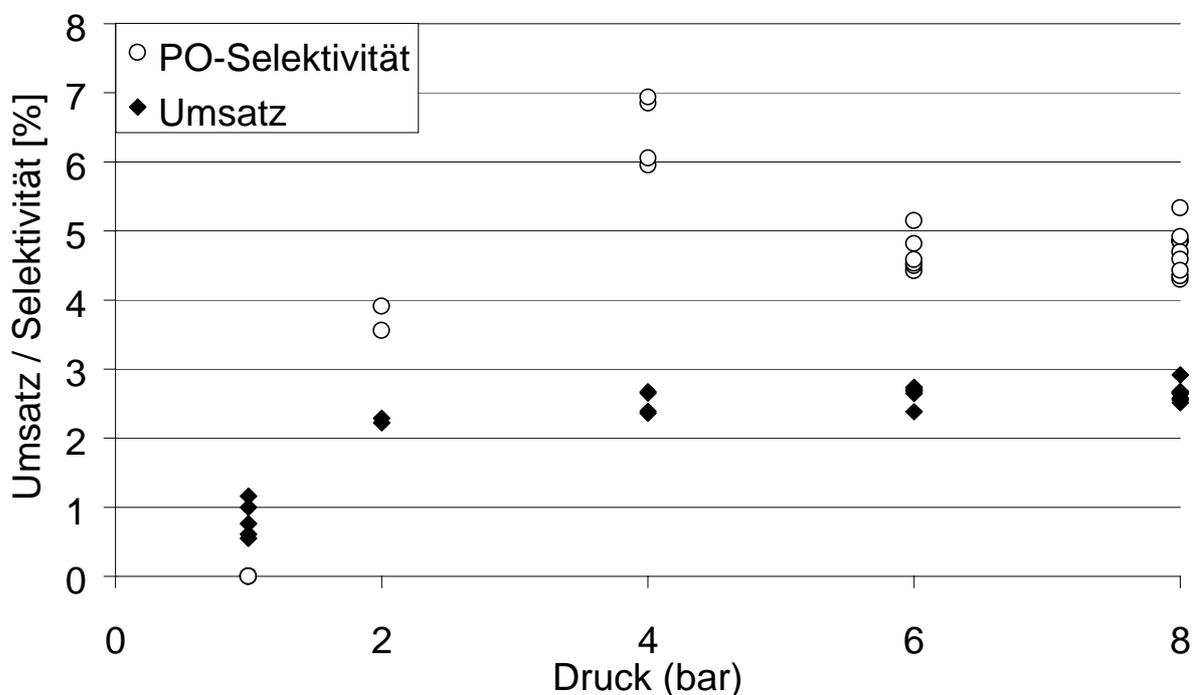


Abbildung 4.1.3.3.1: Druckabhängigkeit der Autoxidation von Propen und Propan

Der Einfluß der Temperatur in der katalytischen Zone wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden bei einem konstantem Druck von 4 bar und einer konstanten Temperatur von 210°C im postkatalytischen Volumen zwei verschiedene Gaszusammensetzungen in die Katalysatoraufnahme eingespeist und die Temperatur der Katalysatoraufnahme variiert. Bei beiden Zusammensetzungen wurde ein Gemisch aus 95% Propen und 5% Sauerstoff in die Vermischungszone eingespeist. Jeweils der doppelte Volumenstrom bestehend aus 5% Sauerstoff und 95% Propan (a) bzw. 76% Propan und 19% Propen (b;  $C_3H_8:C_3H_6 = 4:1$ ) wurde in die Katalysatoraufnahme eingespeist. Die Volumenströme betragen  $V_{ges(I)} = 105 \text{ mln min}^{-1}$  und  $V_{ges(II)} = 52,5 \text{ mln min}^{-1}$ .

Bei beiden Gaszusammensetzungen ist nach Abbildung 4.1.3.3.2 oberhalb von 550°C ein starker Umsatzanstieg und eine ansteigende Propenbildung resultierend aus der unkatalysierten oxidativen Dehydrierung zu verzeichnen. Sowohl der Umsatz, als auch die Propenbildung zeigen dabei eine

überproportionale Zunahme mit der Temperatur, die exponentiellen Charakter zu haben scheint. Das Ausmaß der oxidativen Dehydrierung scheint in beiden Fällen gleich zu sein.

Ohne Zugabe von Propen zum Eduktgasstrom I (a) läßt sich ab 450°C eine Propenoxid-Selektivität von > 4% erzielen. Oberhalb 550°C sinkt auch diese und fällt auf unter 1% oberhalb 600°C. Bei Temperaturen oberhalb 600°C sind lediglich die Produkte der Totaloxidation und der oxidativen Dehydrierung nachweisbar. Bei Zugabe von Propen in der Katalysatoraufnahme ist eine wesentlich höhere Selektivität zu Propenoxid (> 13%) beobachtbar, die ihr Maximum bereits bei 400°C hat, oberhalb von 550°C deutlich abfällt und bei 650°C 0% erreicht.

Sowohl das in beiden Fällen vollständige Ausbleiben der Propenoxidbildung oberhalb einer Temperatur von 650°C in der Katalysatoraufnahme als auch die geringere Propenoxidselektivität (weniger als ein Drittel) bei reiner Propaneinspeisung in die Katalysatoraufnahme (bei gleichem Ausmaß der Dehydrierung, d.h. auch Radikalbildung) deuten darauf hin, daß Propenoxid lediglich in der Katalysatoraufnahme gebildet wird

Indirekt läßt sich so zeigen, daß eine Kopplung beider Reaktionen nur in der katalytischen Zone stattfindet und eine Übertragung der Reaktion bzw. eine Katalyse der Autoxidation in der postkatalytischen Zone so nicht möglich war.

Bei den Autoxidationen unter Druck kam es aufgrund der hohen Umsätze zur Kondensation von Partialoxidationsprodukten die gelbliche Ablagerungen im Überströmventil bildeten. Durch Aufnahmen dieser wachsartigen Ablagerungen in  $\text{CDCl}_3$  konnte NMR-spektroskopisch erstaunlicherweise ausschließlich Acetaldehyd (Siedepunkt 20°C) nachgewiesen werden. Acetaldehyd bildet höhersiedende Oligomere (z. B. das erst bei ca. 120°C siedende Trimer Paraldehyd) und Polymere, die beim Aufnehmen in  $\text{CDCl}_3$  depolymerisierten.

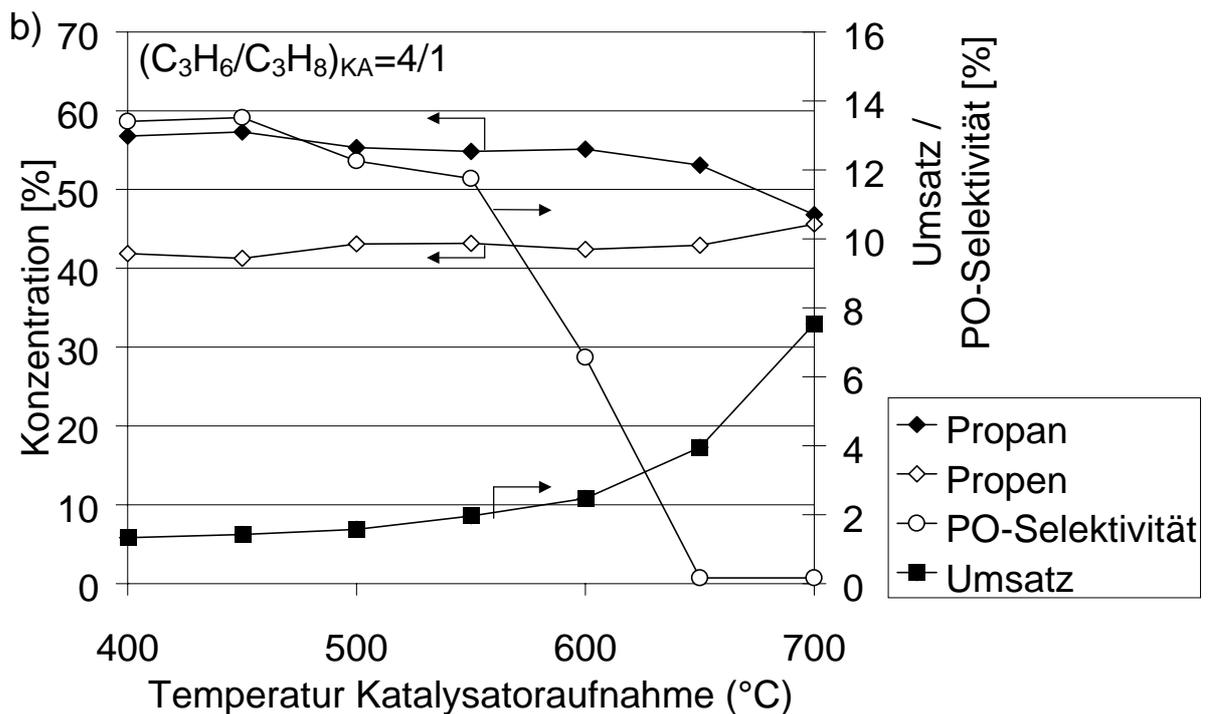
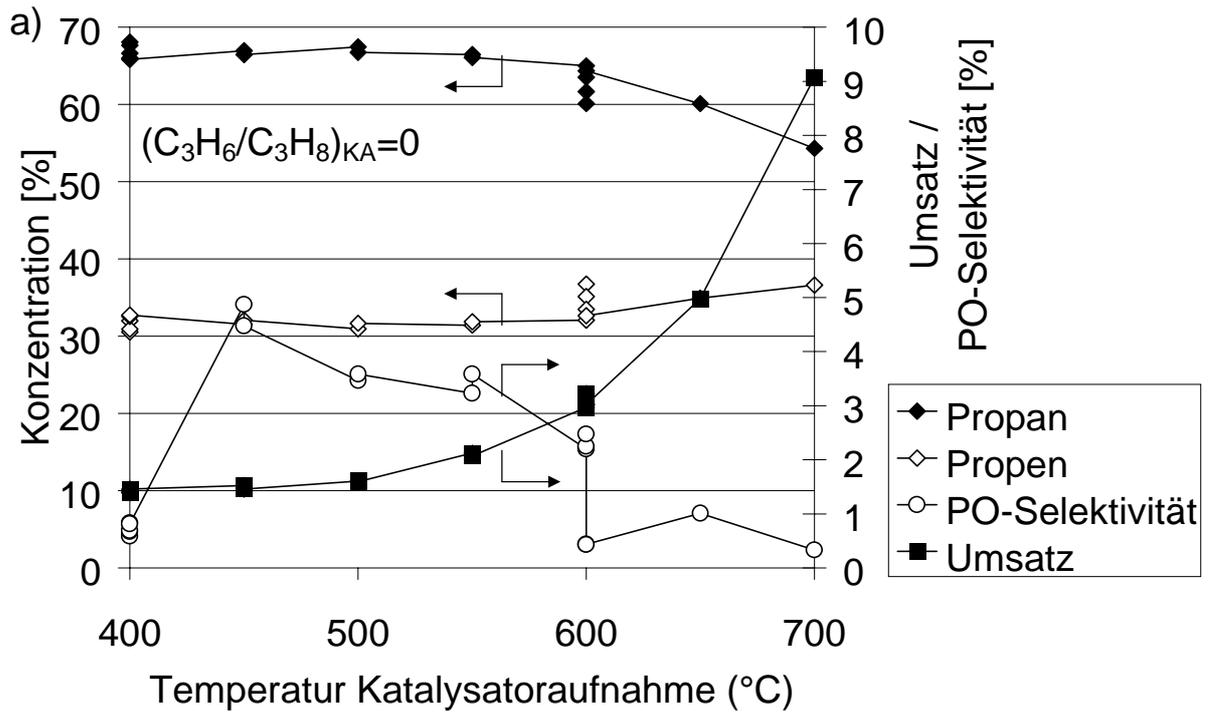


Abbildung 4.1.3.3.2: Temperaturabhängigkeit der Autoxidation von Propen und Propan bei 4 bar

#### 4.1.4 Vergleichende Diskussion der verschiedenen Reaktoren

Insgesamt ist es schwierig, die Reaktoren zu vergleichen, weil der einzige objektive Maßstab die heterogen katalysierte Autoxidation gewesen wäre. Da diese Zielsetzung jedoch in keinem Fall erzielt wurde, ist nur das Aufführen von Vor- und Nachteilen der einzelnen Reaktoren möglich.

Der entscheidende Nachteil des Testreaktors war vor allen Dingen das im Verhältnis zur Wandfläche geringe postkatalytische Volumen, das aufgrund der Verwendung von Edelstahl als Wandmaterial sehr kritisch für die Autoxidation ist. Dies zeigte sich im Falle der Bildung von Propenoxid über Strontiumnitrat, die von einer sehr starken Bildung von Acetaldehyd und Acrolein begleitet war. Jedoch unterlag der Reaktor aufgrund der prinzipiellen Konstruktion keinen Temperaturbegrenzungen, lediglich aufgrund der verwendeten Heizwicklungen konnte im postkatalytischen Volumen keine Temperatur oberhalb 280°C realisiert werden. Propenoxidbildung konnte in diesen Versuchen nur mit Strontiumnitrat erzielt werden, wobei unklar ist, ob es sich nicht um eine homogen durch Stickoxide katalysierte Reaktion handelte. Druckversuche wurden nicht unternommen, sollten jedoch in diesem Reaktor durchführbar sein.

Edelstahl als Reaktormaterial war ebenfalls problematisch im Falle des mikrostrukturierten Reaktors. Gravierender jedoch war bei diesem Reaktor die zu starke Abkühlung des Reaktionsgemisches in der Vermischungszone, die die Übertragung der Radikalreaktionen auf das postkatalytische Volumen nicht ermöglichte bzw. die Autoxidation derart hemmte, daß ihre Produkte nur in geringem Umfang gebildet wurden. Die mangelnde Dichtigkeit unter Druck erwies sich erst im Nachhinein als Schwierigkeit, weil Druckversuche in der ursprünglichen Konzeption nicht vorgesehen waren. Die starke Bildung von Acetaldehyd bei Durchführung der Leerversuche bei Überdruck wurde nur von einer geringen Propenoxidbildung begleitet, was vermutlich auf die geringen Temperaturen sowohl in der Vermischungszone als auch im postkatalytischen Volumen zurückzuführen ist. Das Konzept der verteilten Reaktandenzufuhr über Sintermetallhülsen ist im Fall explosiver Gemische und der Zuführung nur eines Reaktanden nur im Fall hoher Strömungsgeschwindigkeiten zu verwirklichen.

Einzigster Nachteil des Keramikreaktors war die Limitierung der Temperatur des postkatalytischen Volumens. Schon in den Versuchen mit dem Testreaktor hatte sich gezeigt, daß eine Temperatur oberhalb 250°C aufgrund des Induktionsverhaltens der Autoxidation wünschenswert ist. Die Experimente von Maier et. al. [17] erwiesen zwar, daß die erforderliche Temperatur mit zunehmendem Druck sinkt, wurden jedoch bei Drücken oberhalb 15 bar durchgeführt. Mit dem vorhandenen Aufbau war jedoch nur ein Betrieb bis 9 bar möglich, weil sonst eine zusätzliche Heizung der Propenflasche, des Massendurchflußreglers und der gesamten Propenzuleitung erforderlich gewesen wäre. Die homogene Partialoxidation von Propan-/Propengemischen konnte zwar erfolgreich durchgeführt werden, jedoch war keine Übertragung der Reaktion auf das postkatalytische Volumen festzustellen.

Ebenfalls problematisch war im Falle des mikrostrukturierten und des Keramikreaktors die Kondensation von Partialoxidationsprodukten, wobei diese im Falle der gelblichen Ablagerungen im Überströmventil als Oligomere oder Polymere des Acetaldehyds identifiziert wurden. Diese Probleme waren auch schon in der Publikation von Maier et al. andeutungsweise erwähnt worden [17].

## 4.2 Oxidation von Propen mit H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen

Die Versuche zur Oxidation von Propen zu Propenoxid mit Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen wurden in einem Edelstahl-Rohrreaktor mit 4 mm innerem Durchmesser durchgeführt. Die reduzierenden Gase (Propen und Wasserstoff) werden von Sauerstoff und Stickstoff (Trägergas) getrennt zugeführt. Vor dem Kreuzstück, in dem die Gase erstmals Kontakt haben, sind Rückschlagventile eingebaut. Über das Kreuzstück ist ein verschiebbares Thermoelement in den Reaktor eingeführt, das bis in die Katalysatorschüttung reicht, die von einer Edelstahlfritte gehalten wird. Die Gasdosierung über Massendurchflußregler (6400 ml/h maximal bei 10% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 10 H<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub>) wurde so ausgelegt, daß ein 16fach-Parallelreaktor mit je 100mg Katalysator bei 4000 ml/h g(Kat.)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> betrieben werden kann. Der verwendete 16fach-Parallelreaktor ist in [54] beschrieben.

Die Analytik erfolgte über einen Gaschromatographen mit reduzierendem FID. Aufgrund der geringen Umsätze konnte die Kohlenstoffbilanz nicht geschlossen werden und der Propenumsatz wurde anhand der gebildeten Produktmengen bestimmt. Die Bestimmung des gebildeten Kohlendioxids und –monoxids gestaltete sich aufgrund der geringen Umsätze und der Verwendung von technischem Sauerstoff (99,5%, mit Verunreinigungen an CO<sub>2</sub> und CO von je ca. 100 ppm) schwierig. Ebenfalls war die Bestimmung gebildeten Propans nur bei größeren Mengen durchführbar, weil die Peaks von Propen und Propan im Chromatogramm sehr dicht beieinander lagen und nicht Basislinien getrennt waren.

#### 4.2.1 Titanoxid geträgerte Goldkatalysatoren

Mit auf Titandioxid geträgerten Goldkatalysatoren wurden einige explorative Versuche durchgeführt, um das Potential der von Frau A. Wolf optimierten CO-Oxidationskatalysatoren in der Propenepoxidierung zu überprüfen (Ergebnisse dazu finden sich in [55]). Des weiteren wurden einige Versuche zu alternativen Synthesewegen insbesondere des Trägers durchgeführt. Die Ergebnisse zu den alternativen Synthesen der Goldkatalysatoren sind in Tabelle 4.1.3.3.1 zu sehen.

TiO <sub>2</sub> -Quelle	Au-Fixierung	Calcinierung	Farbeindruck, Ausbeute PO
TiCl <sub>4</sub> bei pH 5 frisch gefällt	mit HAuCl <sub>4</sub> über Nacht gerührt	300°C	Uncalciniert: rosa, inaktiv, Calciniert: hellgrau, Spuren PO
Ti(iso-PrO) <sub>4</sub> bei pH 5 gefällt, gewaschen, filtriert	HAuCl <sub>4</sub> mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aufgefällt (pH 9)	300°C	Beige, 0,005% PO
Ti(iso-PrO) <sub>4</sub> in n-PrOH mit 2ml H <sub>2</sub> O hydrolysiert	mit HAuCl <sub>4</sub> und 100ml dest. Wasser über Nacht gerührt	300°C	hellbeige, inaktiv
Ti(iso-PrO) <sub>4</sub> in n-PrOH + 2ml H <sub>2</sub> O hydrolysiert, filtriert	HAuCl <sub>4</sub> mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aufgefällt (pH 9-10)	300°C	Grau, 0,045% PO Nach Desaktivierung <i>in situ</i> Abbrand bei 300°C: 0,007% PO
Rutil (Aldrich < 5 µm)	HAuCl <sub>4</sub> mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aufgefällt (pH11)	300°C	Hellgrau, inaktiv

Tabelle 4.1.3.3.1: Verschiedene Synthesewege und PO-Ausbeuten für Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren (WHSV = 4000 mln min<sup>-1</sup> g(Kat.)<sup>-1</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/10/10/70, 50°C)

## 4.2.2 Titanoxid geträgerte Silberkatalysatoren

Mit der Absicht auf Titanoxid geträgerte Gold-Silber-Mischkatalysatoren herzustellen, wurde zuerst die Aktivität von auf Titanoxid geträgerten reinen Silberkatalysatoren überprüft. Dabei zeigte sich überraschend, daß auch nur auf Silber basierte Katalysatoren aktiv sein können.

Einleitend wird in Kapitel 4.2.2.1 auf den zeitliche Verlauf der Aktivität der Silberkatalysatoren und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen, wie Eduktgaskonzentrationen, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur, auf die Aktivität und Selektivität der Silberkatalysatoren eingegangen.

Kapitel 4.2.2.2 beinhaltet die Ergebnisse verschiedener Synthesemethoden von Silberkatalysatoren. Es wurden verschiedene Träger, alternative Syntheserouten und stichprobenartig verschiedene Fällungsbedingungen untersucht. Auch die Verwendung von CsCl als Dotierungsmittel und Citronensäure als Silber-Kolloid-Stabilisator sowie die Lichtbehandlung des Katalysators während und nach der Synthese wurden untersucht. Anschließend werden Ergebnisse zur Optimierung des Silberkatalysators im Parallelreaktor vorgestellt und in Hinblick auf die Katalysatorpräparation und die Schwierigkeiten des parallelen Screenings diskutiert.

Untersuchungen zur Klärung der Ursachen für die Desaktivierung der Silberkatalysatoren werden in Kapitel 4.2.2.3 vorgestellt.

### 4.2.2.1 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

Der zeitliche Verlauf der Katalysatorleistung eines 2,3 Gew.% Ag/Hombifine N-Katalysators (300°C calc./Anatas) ist in Abbildung 4.2.2.1.1 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß es eine Formierungs- und eine Desaktivierungsphase gibt. Während der Formierungsphase wird zunächst wenig Propenoxid und viel Kohlendioxid gebildet und der Umsatz steigt an. Dabei sinkt die Kohlendioxidausbeute und die Propenoxidausbeute steigt, was zu einer Selektivitätsverbesserung auf über 90% führt. Dieses Phänomen geht nicht

unbedingt mit einer echten Veränderung des Katalysators einher. Unter Umständen könnte auch gebildetes Propenoxid an besonders aktiven Zentren des Trägers adsorbiert werden, das nach deren Belegung dann durch die Katalysatorschüttung durchbricht.

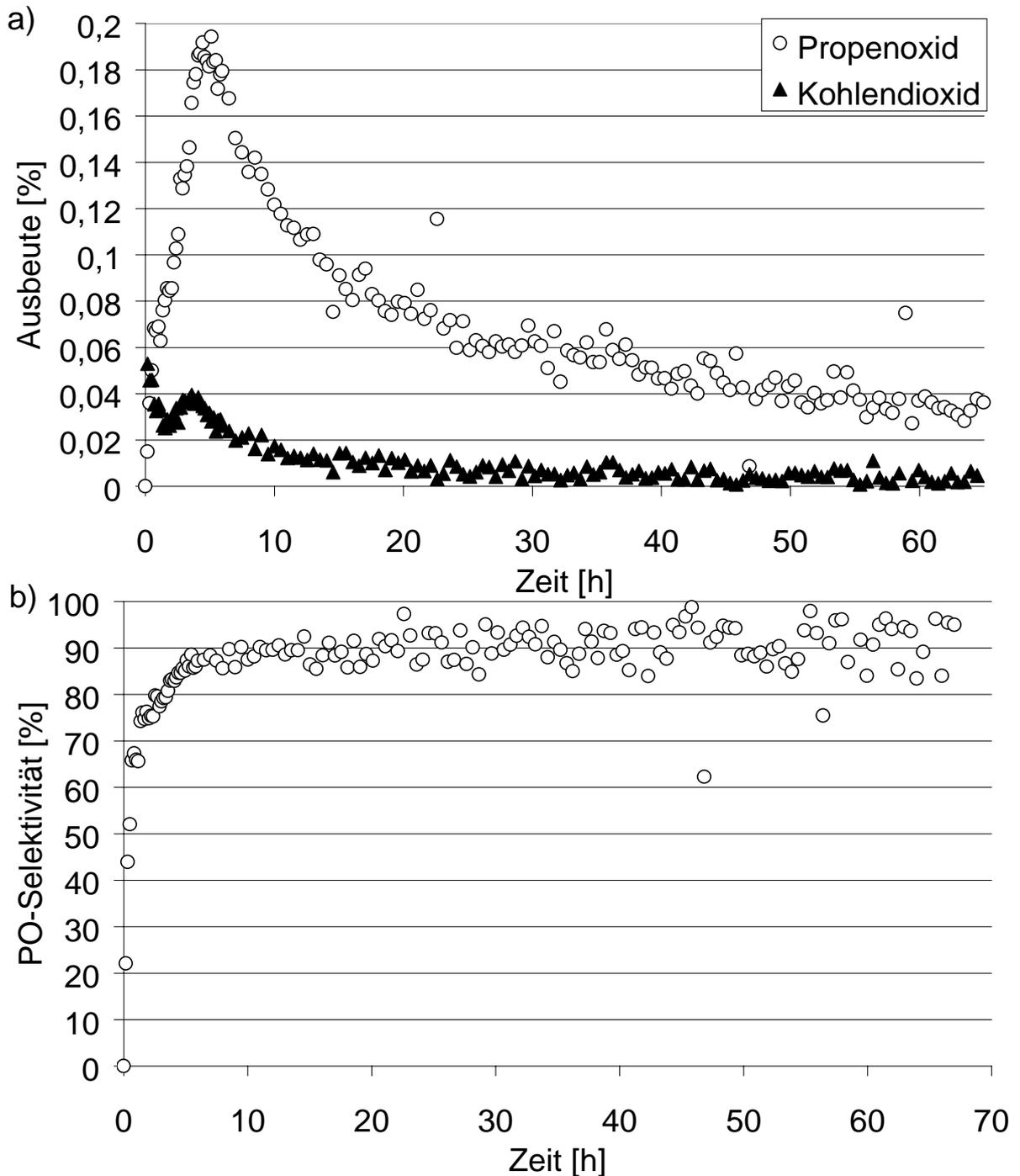


Abbildung 4.2.2.1.1: Zeitliches Verhalten der PO- und CO<sub>2</sub>-Ausbeute a) und der PO-Selektivität b) 2,3% Ag/TiO<sub>2</sub> 300°C calc.

Nach der maximalen Propenoxidausbeute bleibt die Selektivität konstant, während die Propenoxidausbeute in der Desaktivierungsphase zunächst stark sinkt. Obwohl die Desaktivierung zunehmend langsamer wird, sinkt die Aktivität nach 3 Tagen auf 10% des maximalen Wertes. Die Werte der Selektivität streuen aufgrund der abnehmenden Umsätze und der damit größer werdenden Meßfehler zunehmend. Die Reaktionsbedingungen waren  $WSHV = 2000 \text{ mIn g(Kat)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$  und  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 10/10/10/70$ .

Die integrale Propenoxidbildung dieses Katalysators während 67 Stunden betrug  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol(PO) g(Kat.)}^{-1}$ , die Silbermenge des Katalysators  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol(Ag) g(Kat.)}^{-1}$ . Daraus ergibt sich ein Verhältnis von 1,93 Propenoxid/Ag. Bei optimierten Katalysatoren betrug die integrale Propenoxidbildung während 51 Stunden  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol(PO) g(Kat.)}^{-1}$  bei  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol(Ag) g(Kat.)}^{-1}$ , daraus ergibt sich ein Verhältnis von 6,02. Nach dem stöchiometrischen Bedarf zur Propenoxidbildung durch Oxidation von Propen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ , welches die stabilste Silberoxidphase ist, ergibt sich somit ein katalytisches Verhältnis (Anzahl Reaktionen pro stöchiometrischer Reaktion) von bis zu 12,04 gebildeten Propenoxid-Molekülen pro  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Formeleinheit. Für  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , das in stark alkalischer Lösung durch anodische Oxidation erhalten wird [56], beträgt das Verhältnis immer noch 3,01. Diese Betrachtung zeigt, daß sogar ohne Berücksichtigung der Totaloxidationsprodukte und der Adsorption gebildeten Propenoxids am Katalysator eine stöchiometrische Reaktion anhand der Menge des gebildeten und desorbierten Propenoxids ausgeschlossen werden kann.

Das beschriebene Desaktivierungsverhalten wird in ähnlicher Weise auch an Goldkatalysatoren beobachtet und wird auf Oligomerisation des Propenoxids am Titanoxid zurückgeführt [47].

Ebenfalls übereinstimmend mit den Beobachtungen an Goldkatalysatoren ist der Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit, der sehr ungewöhnlich ist. So steigt die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmenden, aber bereits hohen Raumgeschwindigkeiten und niedrigen Umsätzen. Üblicherweise sinkt die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit erst bei sehr geringen Raumgeschwindigkeiten und hohen Umsätzen aufgrund einer wachsenden

Massentransportlimitierung und Eduktverknappung. Dieses ungewöhnliche Verhalten wurde für die Goldkatalysatoren mit einer Readsorption des gebildeten Propenoxids erklärt. Abbildung 4.2.2.1.2 zeigt eine Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten. Diese Messung wurde von der Desaktivierung des Katalysators (2,3 Gew.% Ag/Hombifine) überlagert. Die Reihenfolge der Messungen wird durch die eingezeichneten Zahlen wiedergegeben.

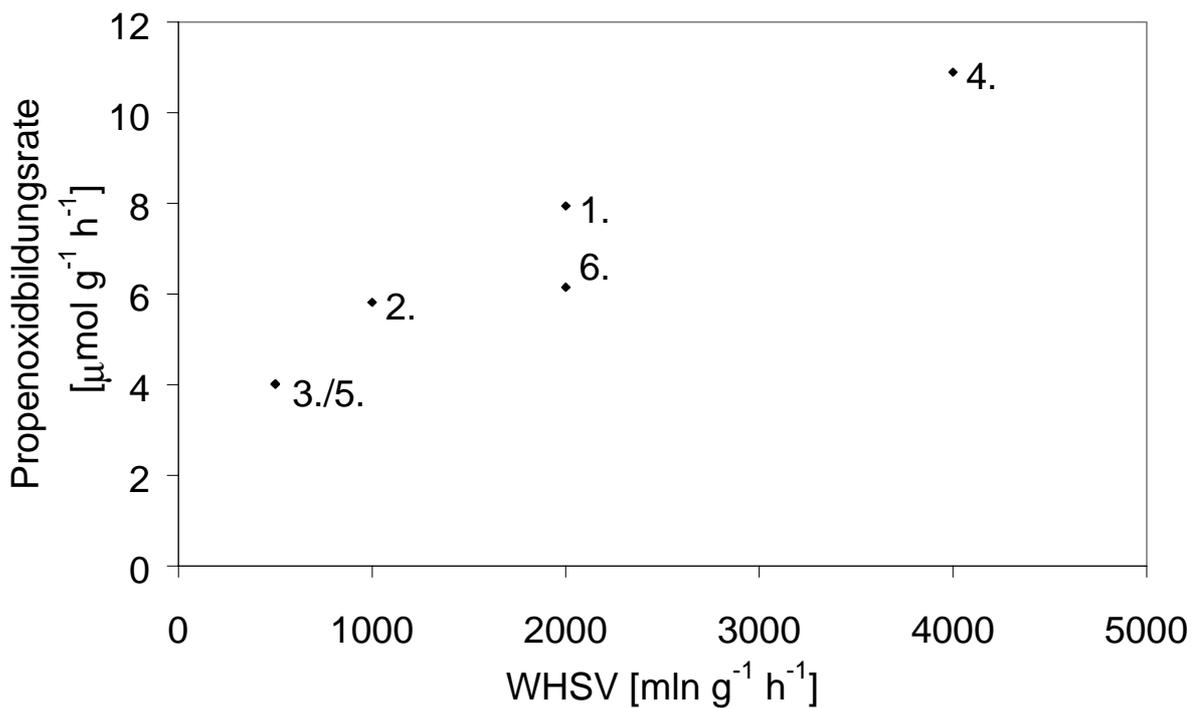


Abbildung 4.2.2.1.2: PO-Bildungsrate eines Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysators bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten (50°C, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/10/10/70)

Der Einfluß der Eduktgaskonzentrationen wurde an einem 2,3 Gew.% Ag/P25-Katalysator untersucht. Jedoch war während der Variation der Gasflüsse eine starke Desaktivierung zu beobachten, die die Quantifizierung der Ergebnisse unzulässig macht. Unter Berücksichtigung der Desaktivierung ist ein Trend dennoch zu beobachten und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Eduktgaskonzentrationen entspricht der an Gold-Katalysatoren beobachteten. Mit abnehmendem Wasserstoff-Partialdruck sinkt die Reaktionsrate, ein

abnehmender Sauerstoff-Partialdruck beeinflusst die Reaktionsrate dagegen nicht. Mit abnehmendem Propenpartialdrucks sinkt die Reaktionsrate geringfügig.

Abbildung 4.2.2.1.3 zeigt die Propenoxidausbeute bei verschiedenen Gaszusammensetzungen. Die Reihenfolge der Messungen erfolgte in festen Zeitintervallen von links nach rechts. Auf der rechten Seite ist die Propenoxidausbeute bei Wiederherstellung der Ausgangskonzentrationen aufgrund der Desaktivierung mehr als halbiert.

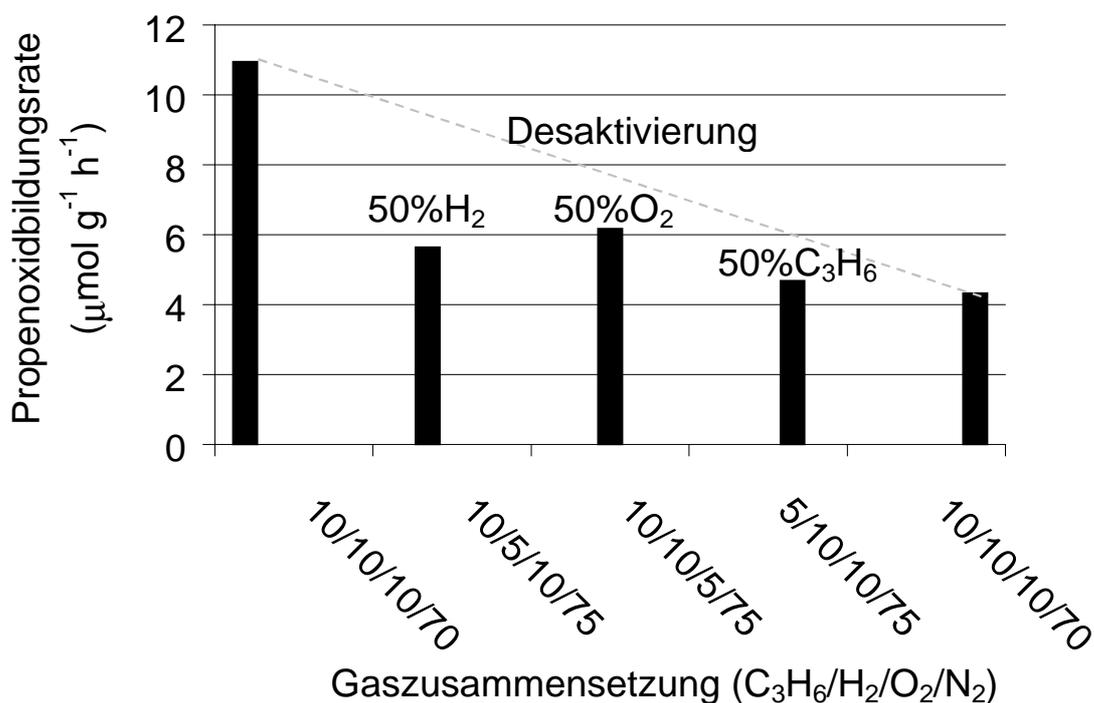


Abbildung 4.2.2.1.3: PO-Bildungsraten bei verschiedenen Gaszusammensetzungen (WSHV = 2000 ml n g(Kat)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, 50°C)

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnte aufgrund der mit zunehmender Temperatur schneller voranschreitenden Desaktivierung nicht genau bestimmt werden. Es zeigte sich jedoch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ab 50°C und eine Abnahme der Selektivität oberhalb 80°C. Um diesen Effekt auszuschließen und die Silberkatalysatoren mit den Goldkatalysatoren, die in der Literatur üblicherweise bei 50°C untersucht wurden, vergleichen zu können, wurden Messungen sonst

immer bei 50°C durchgeführt. In Abbildung 4.2.2.1.4 sind die bei verschiedenen Temperaturen über einem 2,3 Gew.% Ag/Hombifine-Katalysator (250°C calc.) erhaltenen Ausbeuten von Kohlendioxid, Acrolein und Propenoxid und die Selektivität zu Propenoxid aufgetragen. Die bei 50°C beginnenden Messungen sind leider durch die Formierungsphase des Katalysators überlagert, so daß über das Selektivitätsverhalten zwischen 50 und 80°C keine Aussage getroffen werden kann. Im allgemeinen kann eine Verbesserung der Selektivität und eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Anfangsphase der Messungen beobachtet werden, wie es auch zwischen der ersten und der zweiten Messung bei 50°C zu sehen ist. Die beobachtete maximale Propenoxidausbeute von 0,3% bei 69°C ist jedoch wesentlich höher als die an 2 Gew.% Ag/Hombifine-Katalysatoren (0,2% Propenoxidausbeute), die bei 250°C calciniert wurden.

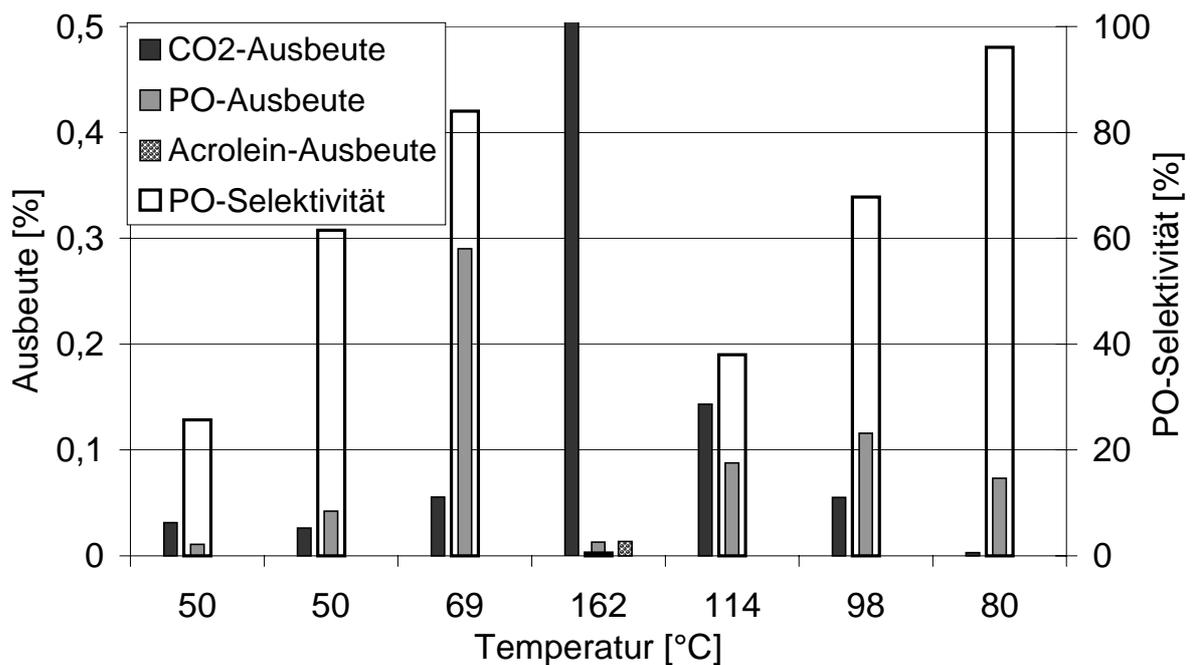


Abbildung 4.2.2.1.4: Temperaturverhalten der Propenoxidation an einem Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysator (2,3 Gew.%, 250°C calc., WSHV = 4000 mln g(Kat)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/10/10/70)

Oberhalb von 90°C ist eine rapide Zunahme der Totaloxidation zu Kohlendioxid zu verzeichnen, die im Diagramm nicht ablesbare Kohlendioxidausbeute bei 162°C betrug 2,4 %. Damit ist auch eine geringfügige

Bildung von Acrolein (0,013%) verbunden, die in anderen Experimenten an Silberkatalysatoren nie beobachtet wurde. Gemeinsam mit dieser Erhöhung des Umsatzes ist eine rapide Abnahme der Propenoxidausbeute zu verzeichnen, was zu einer starken Selektivitätsabnahme auf 0,5% führt. Beim anschließenden Senken der Temperatur auf zunächst 114°C, 98°C und 80°C konnte ein Wiederansteigen der Propenoxidausbeute, eine Abnahme der Totaloxidation und eine Steigerung der Selektivität zu Propenoxid auf 95% beobachtet werden. Allerdings lag nach der Temperaturvariation die Propenoxidausbeute bei 80°C bei einem Viertel der maximalen, zuvor bei 69°C detektierten Ausbeute. Die schnellere Desaktivierung bei hohen Temperaturen ist für diesen Aktivitätsverlust verantwortlich, hat aber wie die zeitliche Desaktivierung einen positiven Einfluß auf die Selektivität, da überproportional weniger Kohlendioxid gebildet wurde.

#### *4.2.2.2 Synthese und Charakterisierung verschiedener Silberkatalysatoren*

Bei Ersatz des Titanoxids Hombifine N durch P25 wurden weniger aktive (ca. 50% der Aktivität) Katalysatoren erhalten (s. Abbildung 4.2.2.2.1). Zudem zeichneten sich diese durch eine Inaktivität in der Propenoxidbildung bei Calciniertemperaturen oberhalb 250°C aus. Wahrscheinlich kann dieser Effekt mit der geringeren Oberfläche des Trägers P25, dem Rutilanteil von 35% und der daraus resultierenden unterschiedlichen Mobilität der Silberpartikel erklärt werden.

Als alternative Synthesemethoden wurden die incipient-wetness-Imprägnierung und die Cofällung untersucht. Abbildung 4.2.2.2.1 zeigt die PO-Bildungsraten der so hergestellten Katalysatoren.

Beide Methoden resultierten in inaktiven Katalysatoren. Bei der Cofällung wurde ein graues Material erhalten, was auf die Bildung makroskopischer Silberpartikel hinweist. Im Gegensatz dazu ergab die incipient-wetness-Imprägnierung ein weißes Material, welches nach EDX-Analyse in einem Meßbereich von 10 nm eine homogene Silberverteilung aufweist und auch in TEM-Aufnahmen, wie in Abbildung 4.2.2.2.2 zu sehen ist, keine größeren

Silberpartikel zeigt. Die Inaktivität dieses Katalysators lässt sich durch einen möglicherweise unterschiedlichen Kontakt des Silbers mit dem Träger erklären.

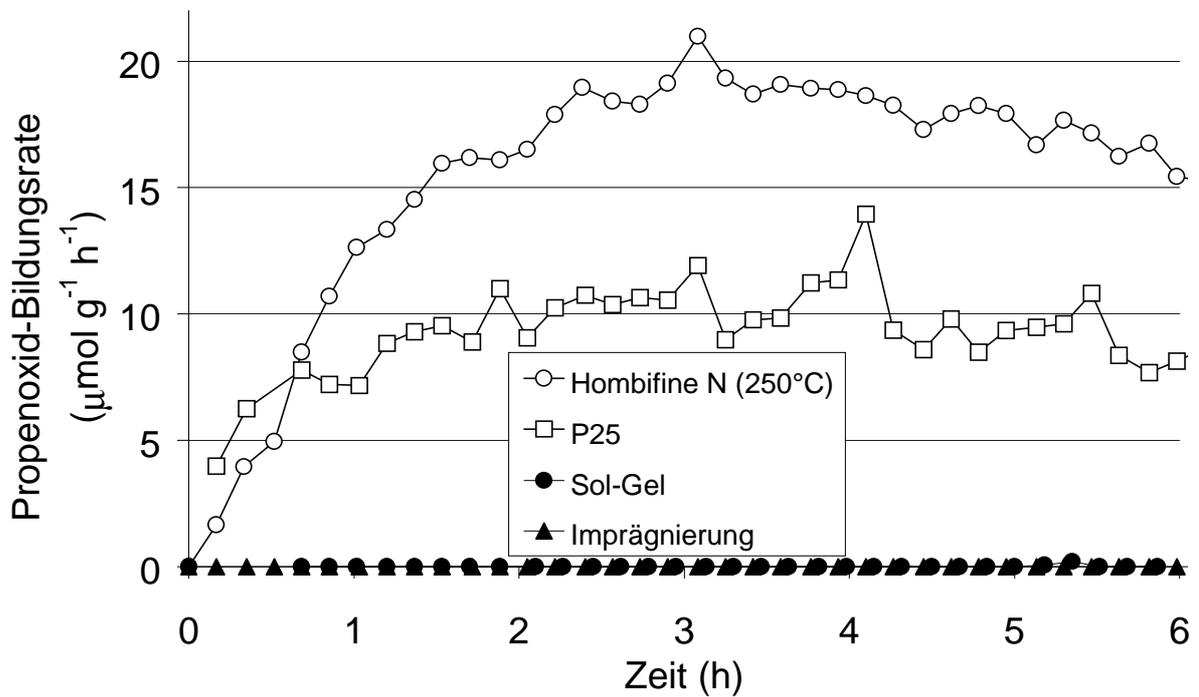


Abbildung 4.2.2.2.1: PO-Bildungsrate verschiedener Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren (WSHV = 2000 ml n g(Kat)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, 50°C, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/10/10/70)

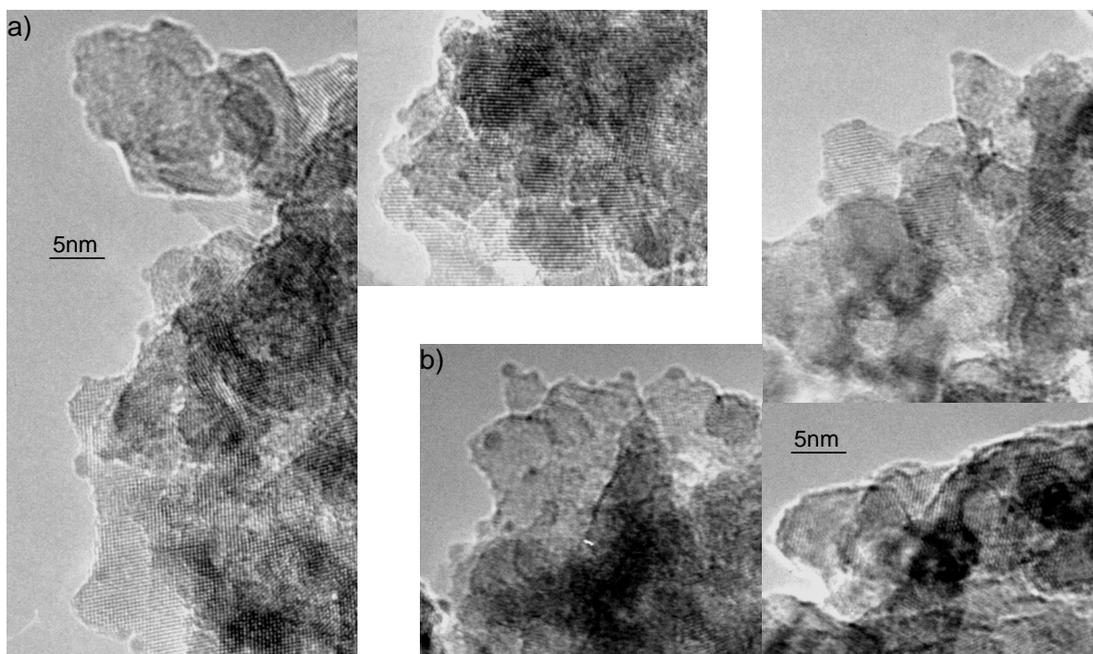


Abbildung 4.2.2.2.2: TEM-Aufnahmen eines über Imprägnierung a) und eines durch Auffällung b) erhaltenen Ag/Hombifine-Katalysators

Für Goldkatalysatoren wurde bei Einsatz von Imprägnierungsmethoden zur Synthese ebenfalls keine Aktivität gefunden. Die Inaktivität konnte jedoch in diesem Falle auf eine starke Agglomeration der Goldpartikel zurückgeführt werden [46].

Fällungen mit Natriumhydroxid führten ebenfalls zur Bildung aktiver Katalysatoren. Allerdings ergaben sich keine Vorteile. Die Katalysatoren waren bestenfalls genauso aktiv wie die mit Natriumcarbonat gefällten, jedoch war die Durchführung schwieriger, weil keine Pufferung des pH-Wertes vorlag und Titanoxid als Lewis-Base den pH-Wert senkte, so daß nach Gleichgewichtseinstellung jeweils Natriumhydroxid zugegeben werden mußte, bis der gewünschte pH-Wert konstant blieb. Die Fällung mit Natriumoxalat ergab inaktive Katalysatoren.

Die Dotierung mit CsCl, die nach Literaturangaben im Falle von Gold zu einer Halbierung der Aktivität und einer massiven Steigerung der Wasserstoffeffizienz führen soll, ergab nahezu inaktive Katalysatoren. Und da Experimente zur Wasserstoffeffizienz eines Katalysators mit der zwanzigfachen Aktivität aufgrund der Meßungenauigkeiten für Wasserstoff keine Aussagen zuließen, wurden entsprechende Versuche mit diesem Katalysator unterlassen. Die Zugabe von Citronensäure während der Fällung ergab völlig inaktive Katalysatoren.

Die Beobachtung, daß sich die Silberkatalysatoren während und nach der Synthese bei Sonneneinstrahlung gräulich verfärben, gab Anlaß, die Katalysatoren bei der Fällung und nach der Calcinierung gezielt zu bestrahlen. Rein optisch wurde in beiden Fällen eine starke Graufärbung der Katalysatoren erzielt, jedoch verschwand diese bei den während der Synthese bestrahlten Katalysatoren mit der Calcinierung, und es wurde eine zu unbestrahlten Katalysatoren vergleichbare Aktivität gefunden. Da die Bestrahlung in einer Zersetzung zu elementarem Silber resultieren sollte, die sonst während der Calcinierung erfolgt, wurden uncalcinierte bestrahlte Katalysatoren getestet, jedoch waren diese inaktiv. Die intensive Bestrahlung nach der Calcinierung ergab inaktive Katalysatoren, weshalb die Silberkatalysatoren nach der Synthese im Dunklen verwahrt wurden. Die Aufhebung der grauen Verfärbung durch die

Calcinierung, die das Vorhandensein von größeren Silberpartikeln nahelegt, ist schwer zu erklären, könnte aber durch eine Redispersion des Silbers während der Calcinierung bewirkt werden.

Aus der Variation der Synthesemethoden, die in Tabelle 4.2.2.2.1 zusammengefaßt sind, ließen sich keine Ansatzpunkte für Verbesserungen ableiten. Die Meßbedingungen für die PO-Ausbeuten waren: WHSV = 2000 ml n g(Kat.)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/10/10/70 und 50°C.

Trägermaterial	Calcinierung	Syntheseabwandlung	PO-Ausbeute [%]
P25	250°C		0,13
P25	300°C(4h)	Calcinierungstemperatur	0,02
P25	250°C	CaO, pH 7	inaktiv
P25	250°C	CaO, pH 13	inaktiv
Hombifine	250°C		0,20
Hombifine	250°C	Intensive Bestrahlung nach Calcinierung	0,04
Hombifine	250°C	Intensive Bestrahlung bei Fällung	0,18
Hombifine	250°C	NaOH, pH 11	0,12
Hombifine	250°C	NaOH, pH 14	0,21
Hombifine	250°C	CsCl	0,01
Hombifine	250°C	Träger vorcalcinert	0,11
Hombifine	250°C	NaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Fällung	inaktiv
Hombifine	250°C	i.A. von Citronensäure gefällt	0,02

Tabelle 4.2.2.2.1: Variation der Synthesemethoden und zugehörige PO-Ausbeuten

Zur Erhöhung des Probandurchsatzes wurden die Silberkatalysator auch in einem Parallelreaktor untersucht. Es wurde insbesondere der Einfluß der Silberbeladung, aber auch der Calcinierungstemperatur untersucht. Diese wurden

faktoriell variiert, weil bekanntermaßen beide Faktoren stark auf die mittlere Partikelgröße einwirken. Bei ermitteltem optimalen Wert der Silberbeladung wurden verschiedene Fällungsbasen getestet.

Zu Beginn wurde jedoch die Verwendbarkeit des Parallelreaktors mit 15 Chargen (2,3% Ag, 300°C calciniert) eines Silberkatalysators getestet. Eine Katalysatorhülse (Nr. 3) wurde nicht gefüllt, um die erforderlichen Schaltzeiten zwischen den einzelnen Schüttungen bzw. die Strömungsgeschwindigkeiten zu optimieren.

Durch Schaltfehler beim Starten der Messungen wurden zwei Schüttungen (Nr. 4 und 5) von unten aufgewirbelt, so daß der Katalysator zum Teil an den Wänden der Hülse haftete und in der Mitte der Hülse ein freier Kanal verblieb. Da diese Katalysatoren teils nur angeströmt und nicht durchströmt wurde, wurden geringere Aktivitäten als bei den anderen Katalysatoren bestimmt. Die Absolutwerte der Propenoxidausbeute sind aber auch verfälscht, weil durch die freie Katalysatorhülse und die freigewirbelten Katalysatorhülsen der Hauptteil des Gasstroms strömt. Wenn diese nicht auf die Analysenleitung geschaltet sind, ist der Druckabfall über die richtig ausgebildeten Schüttungen größer, so daß diese geringer durchströmt werden. Das hat zur Folge, daß die Katalysatoren nur während der Messung oder wenn die freie Katalysatorhülse analysiert wird, mit der gewünschten WHSV durchströmt werden. Zwischenzeitlich kann so Propenoxid am Katalysator und in der Hülse akkumuliert werden, was dann während der Messung desorbiert bzw. ausgespült wird und eine höhere Aktivität vortäuscht. Neben der besseren Durchströmung kann auch dieser Effekt die niedrigere Aktivität in den Schüttungen 4 und 5 aufgrund einer Überhöhung der Aktivität der anderen Proben (1,2,6 ff.) erklären.

Es zeigte sich, daß bei  $4000 \text{ mln g(Kat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und 7,5 Minuten Schaltzeit eine getrennte Erfassung der jeweiligen Katalysatorleistung möglich ist. Auch das Formierungs- und das Desaktivierungsverhalten ließen sich im Parallelreaktor gut beobachten, wie in Abbildung 4.2.2.2.3 anhand des beginnenden Desaktivierungsverhaltens der Charge von 15 identischen Katalysatoren eindeutig zu sehen ist. Jedoch kann für einzelne Katalysatoren nur bezüglich des Desaktivierungsverhaltens eine genaue Messung erfolgen, weil der Verlauf des

Formierungsverhaltens im Verhältnis zu den Zeitintervallen der Messung zu schnell ist.

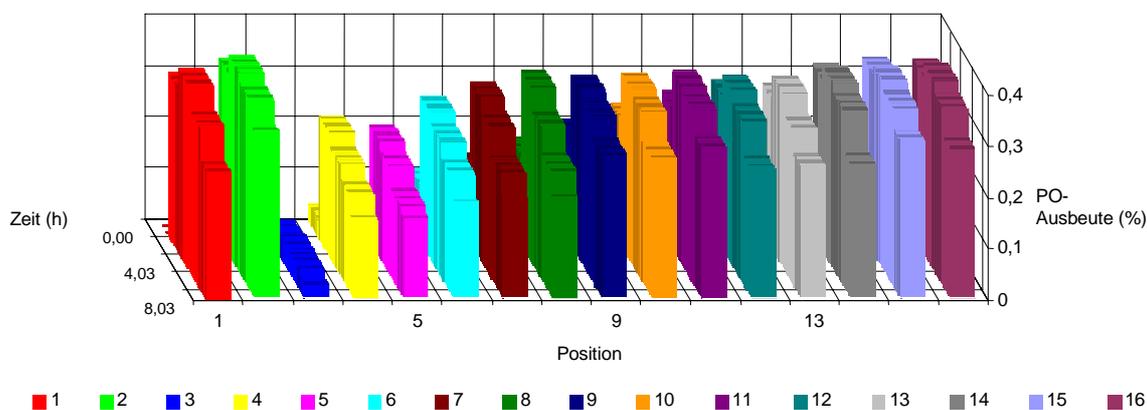


Abbildung 4.2.2.2.3: Zeitliches Verhalten der PO-Ausbeuten 15 identischer Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatorproben bei 7,5 Minuten Schaltzeit

Nach Ermittlung der erforderlichen Parameter wurde mit einer Schaltzeit von 10 Minuten gearbeitet, um eine sichere Erfassung der einzelnen Katalysatorleistungen zu gewährleisten. Lediglich die zwischen den Messungen gleiche Belastung der Katalysatoraufnahmen mit Reaktionsgas konnte nicht gewährleistet werden, weil zum Screening Pulverschüttungen verwendet wurden, die einen Druckabfall bis ca. 0,05 bar bewirkten. Zu den bereits vorgestellten Messungen im Rohrreaktor besteht keine direkte Vergleichbarkeit, weil die verwendete Strömungsgeschwindigkeit mit  $4000 \text{ mln g(Kat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  im Parallelreaktor doppelt so hoch wie die im Rohrreaktor verwendete war. Im Rohrreaktor war überwiegend eine WHSV von  $2000 \text{ mln g(Kat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  verwendet worden, um die Analytik zu verbessern. Messungen an einem 2,3 Gew.%igen Silberkatalysator (bei 250°C calciniert) im Rohrreaktor bei WHSV= $2000 \text{ mln g(Kat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ergaben eine Propenoxidausbeute von maximal 0,2%, die sehr gut mit den Werten aus dem Parallelreaktor von maximal 0,15% Propenoxidausbeute (2 Gew.% Ag bei 250°C calciniert) übereinstimmt, wenn man einen Korrekturfaktor für die unterschiedlichen Belastungen aus den Messungen zur Abhängigkeit der Aktivität von der Belastung von 11/7 (s. Abbildung 4.2.2.1.2) berücksichtigt:

$$Y_{\text{WHSV}=4000}(\text{PO}) = \frac{Y_{\text{WHSV}=2000}(\text{PO})}{2} \cdot \frac{\frac{dn_{\text{WHSV}=4000}(\text{PO})}{dt}}{\frac{dn_{\text{WHSV}=2000}(\text{PO})}{dt}} = \frac{11}{14} \cdot Y_{\text{WHSV}=2000}(\text{PO})$$

$$Y_{\text{WHSV}=4000}(\text{PO}) = \frac{11}{14} \cdot 0,2\% = 0,157\%$$

$Y_{\text{WHSV}}$ : Ausbeute;  $dn/dt$ : Bildungsrate

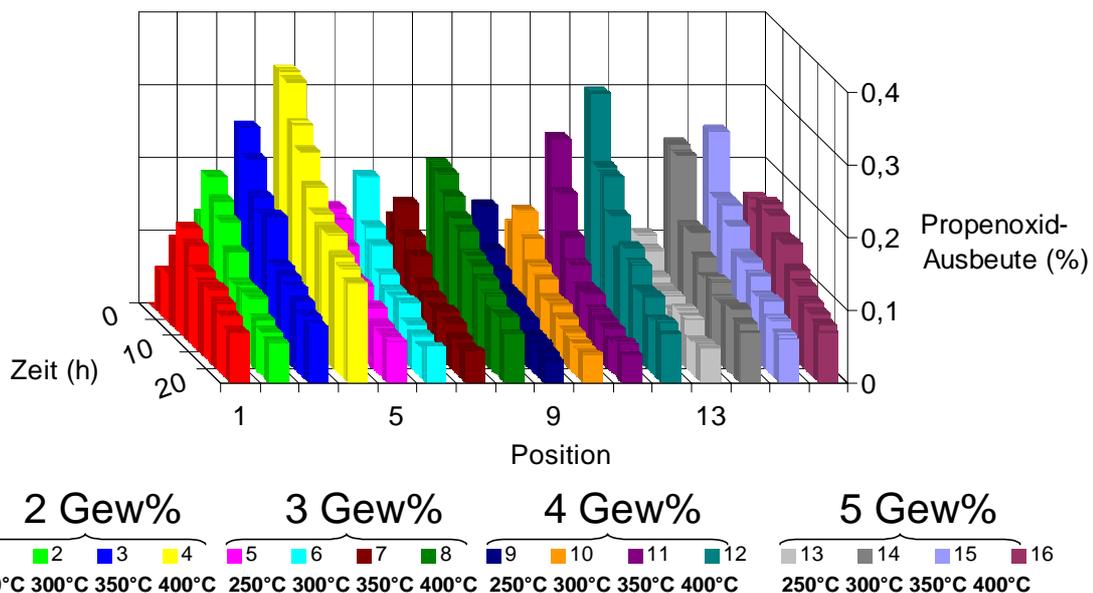


Abbildung 4.2.2.2.4: Zeitliches Verhalten der PO-Ausbeuten 16 verschiedener Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatorproben bei 10 Minuten Schaltzeit

Ein Screening vier verschiedener Silberbeladungen mit vier verschiedenen Calciniertemperaturen ergab eine maximale Ausbeute von Propenoxid von 0,4% für einen bei 400°C calcinierten 2 Gew.%igen Silberkatalysator. Dieser Katalysator weist ungefähr die Hälfte (0.07 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) der Aktivität der besten Au/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren auf, wie sie von Haruta bei einer identischen Gaszusammensetzung (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/10/10/70) und WHSV (4000 mln g(Kat.)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) erhalten wurde. Abbildung 4.2.2.2.4 zeigt die zeitlich abhängige PO-Ausbeute der verschiedenen Katalysatoren.

Durch weitere Paralleltestungen wurde das Optimum der PO-Bildung bestätigt. Mit ansteigendem Silbergehalt bis 2 Gew.% steigt die

Reaktionsgeschwindigkeit und verbleibt auf einem Plateau bis 4 Gew.%, wie in Abbildung 4.2.2.2.5a) zu erkennen ist. Die Selektivität erscheint dabei im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert.

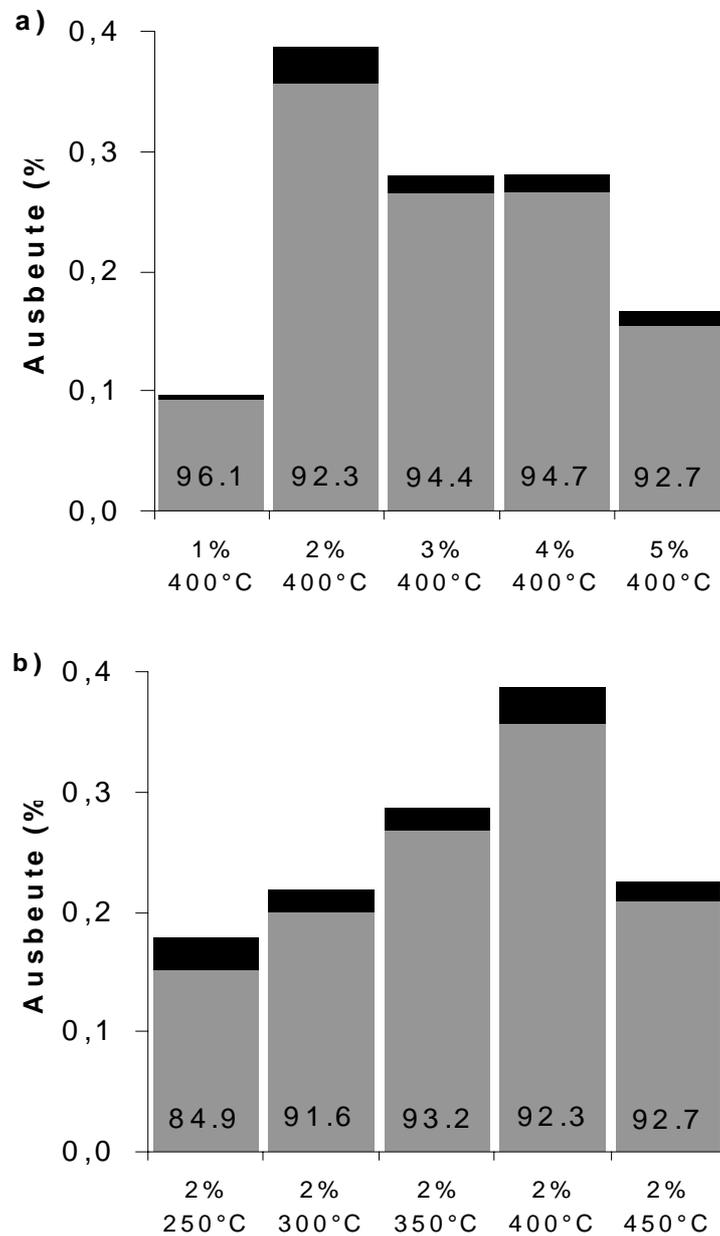


Abbildung 4.2.2.2.5: PO(■)- und CO<sub>2</sub>(■)-Ausbeuten, sowie PO-Selektivität (Zahlenangabe in den Balken) von Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit verschiedenen Silbergehalten a) und bei verschiedenen Temperaturen calciniert b)

Der Einfluß der Calciniertemperatur auf die Aktivität ist ebenfalls sehr stark, wie in Abbildung 4.2.2.2.5b) zu erkennen ist. In diesem Falle wird jedoch auch die Selektivität berührt.

Ein Maximum hinsichtlich der Calciniertemperaturen wurde für die Silberkatalysatoren mit niedrigerem Silbergehalt bei 400°C gefunden, für die 5 Gew.%igen Silberkatalysatoren lag das Maximum hingegen bei 350°C. Bei Calciniertemperaturen unter 250°C konnte kein Umsatz zu Propenoxid festgestellt werden. Ab 250°C wurden zunehmend aktivere Katalysatoren erhalten, auch waren die bei 250°C calcinierten Katalysatoren weniger selektiv bezüglich Propenoxid und bildeten vergleichsweise große Mengen an Kohlendioxid. Bei Calciniertemperaturen oberhalb 400°C konnte wiederum eine Abnahme der Propenoxidausbeute beobachtet werden.

Zur Aufklärung der Ursachen der im Parallelreaktor gewonnenen Ergebnisse bzw. erkannten Trends zur Aktivität wurden parallel Diffraktogramme der verschiedenen Proben aufgenommen. An ausgewählten Proben wurden außerdem TEM-Untersuchungen durchgeführt.

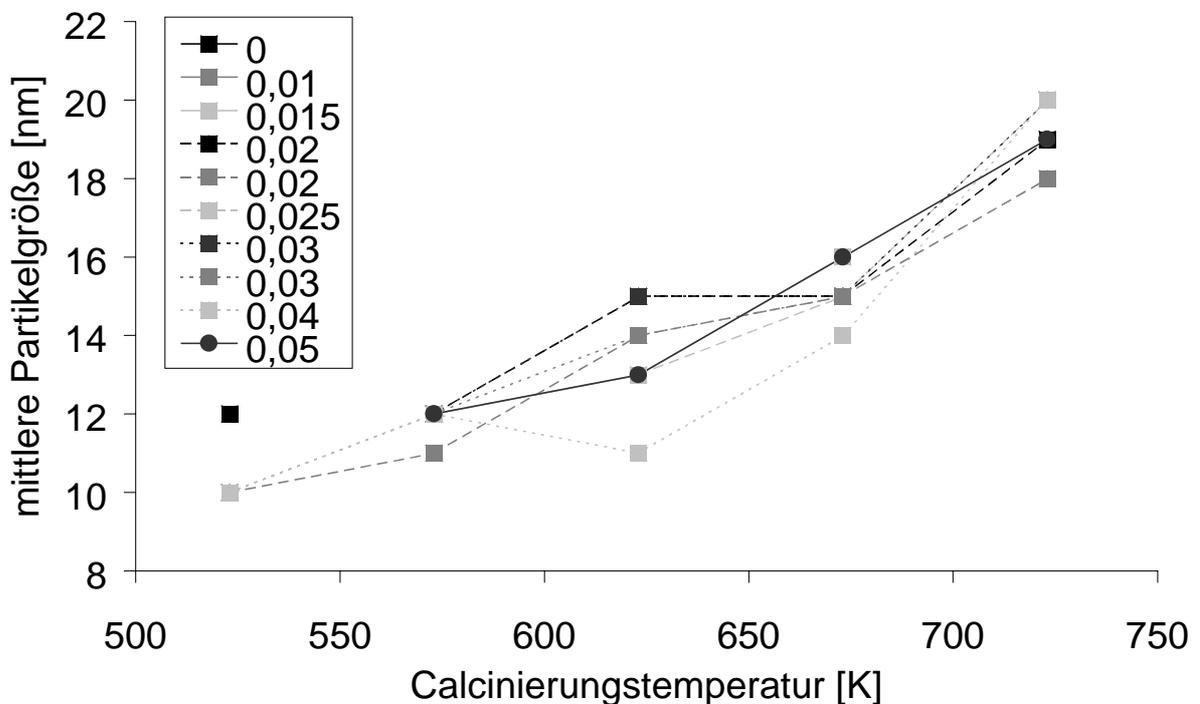


Abbildung 4.2.2.2.6: Anatas-Partikelgrößen bei verschiedenen Calciniertemperaturen und verschiedenen Silberbeladungen

Aus Abbildung 4.2.2.2.6 wird die Abhängigkeit der Anataspartikelgröße von der Calciniertemperatur ersichtlich. Diese wurde von Dr. Weidenthaler aus den Halbwertsbreiten des Anatasreflexes bei  $47^\circ$  bestimmt. Diffraktogramme der verschiedenen Proben wurden dazu auf einem Silicium-Wafer mit dem GADDS-Gerät untersucht.

TEM-Untersuchungen wurden an den aktivsten Proben (2 Gew.% Ag, bei  $400^\circ\text{C}$  calciniert) und zwei Proben mit 5 Gew.% Ag durchgeführt. Von letzteren wurden bei  $400^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  calcinierte Proben ausgewählt, weil der Übergang von  $400^\circ\text{C}$  Calciniertemperatur auf  $450^\circ\text{C}$  zu einem starken Aktivitätseinbruch führt. In Abbildung 4.2.2.2.7 sind die TEM-Aufnahmen der verschiedenen Proben abgebildet. In Abbildung 4.2.2.2.7 a) und b) liegt die Partikelgröße bei ca. 2-4 nm, in c) sind Partikelgrößen um 5 nm erkennbar. Haruta et al. [48] haben für Goldkatalysatoren eine Aktivität in der Propenoxidbildung nur bei Partikelgrößen zwischen 2 und 4 nm gefunden. Im Falle der Silberkatalysatoren könnte ein ähnliches Phänomen vorliegen. Aufgrund des irregulären Hintergrundes und des schwachen Kontrastes zwischen Silber und Titandioxid konnten keine quantitativen Partikelgrößenverteilungen bestimmt werden (bei Gold/P25 ist erstens der Streukontrast, der proportional der Anzahl der Elektronen ist, größer und zweitens sind die Partikel des Trägers größer und regulärer geformt). Eine weitere Ungewißheit ergibt sich aus der Tatsache, daß Partikel für die Aktivität verantwortlich sein könnten, die aufgrund ihrer geringen Größe nicht mit TEM detektiert werden können.

Beim Katalysatorscreening für 2 Gew.%ige Silberkatalysatoren wurden Lithiumcarbonat und Cäsiumhydroxid ebenfalls als Fällungsmittel verwendet. Diese zeigten bei der Variation der Calciniertemperatur im Falle des Cäsiumhydroxids den gleichen Trend wie die mit Natriumcarbonat gefällten Katalysatoren, wobei die maximale Ausbeute mit 0,2 % Propenoxid geringer war. Im Falle des Lithiumcarbonats konnte aber eine Umkehrung des Trends beobachtet werden, d.h. bei  $300^\circ\text{C}$  calcinierte Katalysatoren ergaben eine Propenoxidausbeute von 0,23 %, die mit steigender Calciniertemperatur auf 0,09% bei  $400^\circ\text{C}$  abfiel. Diese Befunde weisen auf einen starken Einfluß des

Kations des Fällungsmittels hin. Dieser wurde auch schon von Haruta et al. [49] für Goldkatalysatoren gefunden, wobei sich Natrium als bestes Alkalimetall erwies.

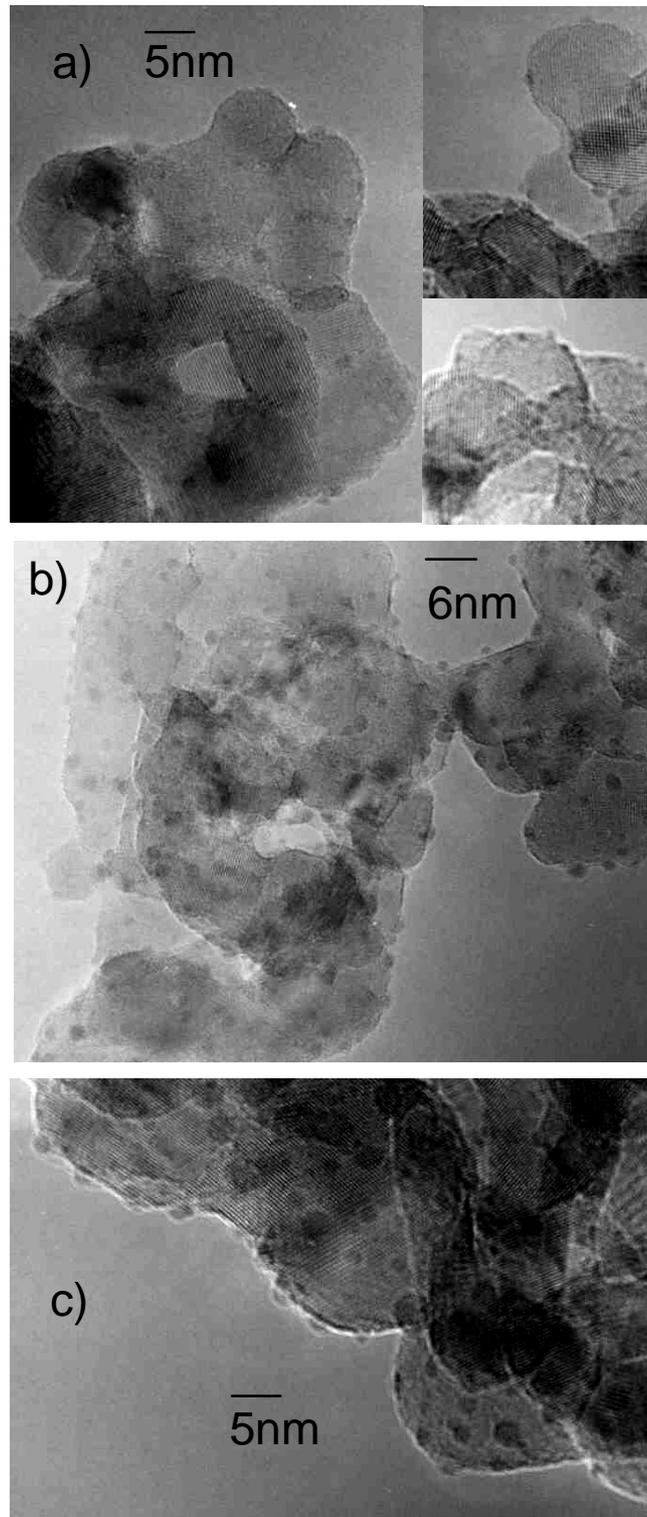


Abbildung 4.2.2.2.7: TEM-Aufnahmen von verschiedenen Ag/Hombifine-Katalysatoren a) 2 Gew.%Ag/400°C, b) 5 Gew.%Ag/400°C, c) 5 Gew.%Ag/450°C

Aufgrund der beschriebenen Ähnlichkeit zu den Goldkatalysatoren wurden die Silberkatalysatoren auch in anderen Reaktionen getestet, die für Goldkatalysatoren beschrieben sind.

Die Aktivität in der CO-Oxidation wurde von Frau A. Wolf bei einer WHSV von 10000 mln g(Kat.)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> und verschiedenen Katalysatortemperaturen getestet [55]. Hierbei ergab sich eine für Silberkatalysatoren ebenfalls bemerkenswerte Aktivität von 10% CO-Umsatz bereits bei Raumtemperatur, wobei allerdings das Optimum der Aktivität zu höheren Silberbeladungen von 4 bis 5 Gew.% und niedrigeren Calciniertemperaturen von 300 bis 350°C verschoben scheint, wie aus Tabelle 4.2.2.2.2 hervorgeht.

T <sub>Kat.</sub> (°C)	1% Ag / 350°C	2% Ag / 300°C	3% Ag / 300°C	4% Ag / 350°C	5% Ag / 300°C
27,0	0,0	2,5	6,6	12,0	11,0
70,0	9,0	28,4	52,7	62,9	70,1
130,0	53,5	96,7	100,0	100,0	100,0

*Tabelle 4.2.2.2.2: CO-Umsatz verschiedener Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen*

Beispielhaft wurde auch die Aktivität eines 2 Gew.%igen Silberkatalysators, der bei 400°C calciniert worden war, in der Oxidation von Propan mit H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen getestet. Bei 50°C und einer WHSV von 4000 mln g(Kat.)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> konnte so die Bildung von 0,01% Aceton beobachtet werden. Auch für Goldkatalysatoren wird in diesem Fall die geringfügige Bildung von Aceton berichtet.

#### 4.2.2.3 Untersuchungen zur Desaktivierung

Zur Aufklärung der Ursache der Desaktivierung wurde ein desaktivierter Silberkatalysator mittels TEM, Extraktion und MS-gekoppelter TG-Messung untersucht. In den TEM-Aufnahmen war kein Unterschied in der Silberpartikelgröße zwischen dem ungetesteten und dem desaktivierten Silberkatalysator zu erkennen. Daraus läßt sich schließen, daß ein Sintern der Silberpartikel als Ursache der Desaktivierung nicht in Frage kommt, was bei der niedrigen Reaktionstemperatur von 50°C auch ungewöhnlich wäre.

Aufgrund der Vermutung, daß adsorbierte Propenoxid-Oligomere für die Desaktivierung von Goldkatalysatoren verantwortlich sind, wurde ein Extraktionsversuch dieser Spezies durchgeführt. Dazu wurde THF als ein den Propenoxid-Oligomeren chemisch ähnliches, inertes Lösungsmittel gewählt. Weder konnte nach der Extraktion in siedendem THF und anschließender Calcinierung bei 250°C ein reaktivierter Silberkatalysator erhalten werden, noch konnte nach Abdestillation des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in CDCl<sub>3</sub> eine Substanz außer den hochsiedenden Verunreinigungen des THF in <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-Messungen, sowie zweidimensionalen NMR-Messungen (COSY, HETCOR) nachgewiesen werden. Ebenfalls durchgeführte IR-Messungen gaben keinen Hinweis außer auf Verunreinigungen des THF.

Anhand der durchgeführten MS-gekoppelten TG-Messungen konnte eine Belegung des Katalysators während der Desaktivierung mit organischen Substanzen nachgewiesen werden. In Abbildung 4.2.2.3.1 sind die normierten Ionenströme der Masseäquivalente von Propenoxid, Acrolein und Fragmenten derselben in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Deutlich zu erkennen sind zwei Desorptionsmaxima. Im ersten Maximum bei 250°C werden hauptsächlich die Massen des Propenoxids bzw. seiner Isomeren detektiert. Im zweiten Maximum wird auch die Masse von Acrolein detektiert, gleichzeitig wurde auch ein sehr hoher Ionenstrom von Wasserstoff beobachtet.

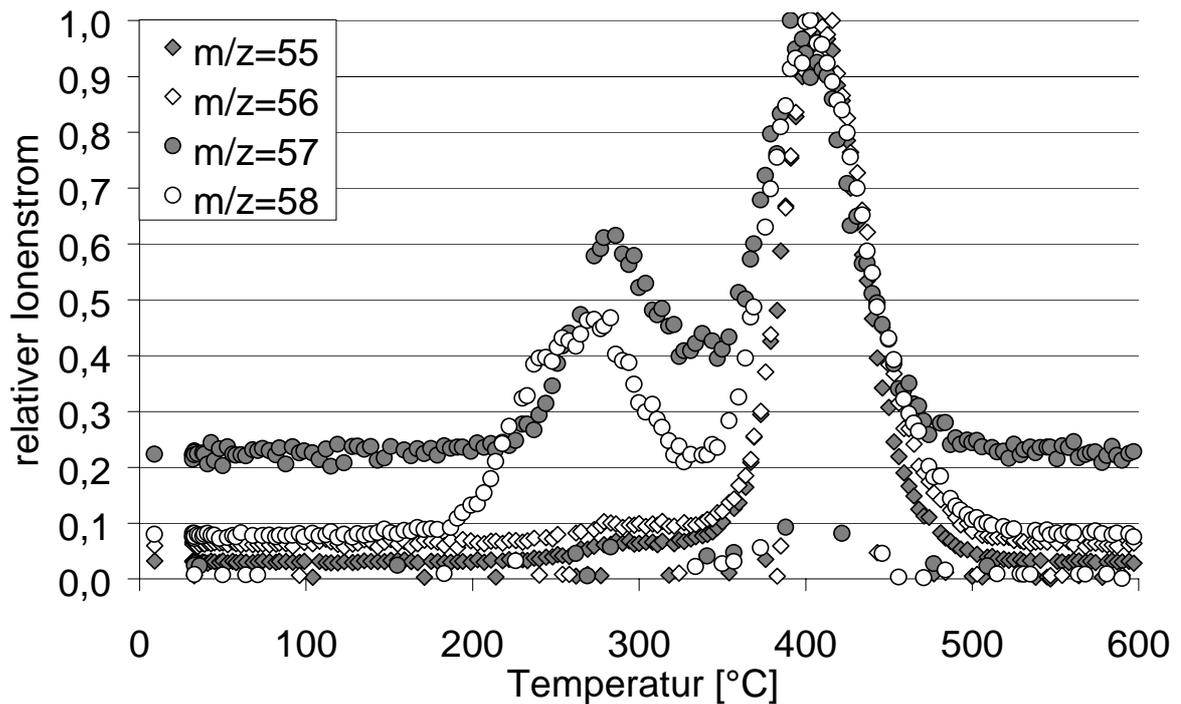


Abbildung 4.2.2.3.1: Ionenströme verschiedener  $m/z$ -Äquivalente bei zunehmender Temperatur

Es läßt sich vermuten, daß zwei verschiedene Spezies die Oberfläche des Katalysators belegen. Die eine, bei 250°C desorbierende, scheint aufgrund der niedrigeren Desorptionstemperatur weniger stark gebunden zu sein und ist vermutlich niedermolekular, eventuell ein Dimer wie Dimethyldioxan. Die andere Spezies, eventuell ein höheres Oligomer, zersetzt sich und wird größtenteils unter Freisetzung von Wasserstoff zu Acrolein oxidiert. Der Massenverlust des Katalysators kann hauptsächlich auf die Desorption von Wasser zurückgeführt werden und geschieht bei niedrigeren Temperaturen unterhalb der besprochenen Maxima. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der desaktivierte Silberkatalysator bei 400°C calciniert. Hierdurch wurden mehr als 50% der ursprünglichen Aktivität wieder erreicht. Eine Calcinierung bei 300°C hatte keinen reaktivierenden Effekt. Die Notwendigkeit der Calcinierung eines desaktivierten Silberkatalysators bei 400°C zur Reaktivierung zeigt an, daß mindestens die bei 400°C desorbierende Spezies für die Desaktivierung verantwortlich ist.

### 4.2.3 Vergleichende Diskussion der Gold- und Silberkatalysatoren

Die untersuchten Silberkatalysatoren wiesen in allen betrachteten Aspekten die qualitativ gleichen Eigenschaften auf, wie sie in der Literatur für die auf Titanoxid geträgerten Goldkatalysatoren beschrieben sind. Übereinstimmend sind die hohen Selektivitäten zu Propenoxid (>90%) unter ausschließlicher Bildung des Nebenprodukts Kohlendioxid bei niedrigen Temperaturen (50°C) und niedrigen Propenumsätzen (<1%) und die mehrtägige Desaktivierung, die bei höheren Temperaturen schneller verläuft. Auch die Einflüsse der Eduktpartialdrücke und der Raumgeschwindigkeit auf die Propenoxidbildungsrate von Silberkatalysatoren stimmen mit denen an Goldkatalysatoren beobachteten überein.

Der Einfluß steigender Calciniertemperatur auf die Aktivität der Silberkatalysatoren erwies sich als besonders positiv, aber auch die Selektivität zu Propenoxid wird mit steigender Calciniertemperatur verbessert. Dieses ist möglicherweise mit der zunehmenden Kristallinität des Trägers, der Vergrößerung der Silberpartikel auf eine kritische Größe oder der Zersetzung durch den Träger stabilisierter Silberoxidphasen zu elementarem Silber bei zunehmender Calciniertemperatur zu erklären.

Mit zunehmender Silberbeladung oberhalb 2 Gew.% nimmt die katalytische Aktivität ab, aber die Selektivität bleibt unverändert. Die zunehmende Silberbeladung bewirkt neben der Erhöhung der Partikelbelegung der Trägeroberfläche eine Zunahme der Größe der Silberpartikel. Ersteres wirkt dahin, daß Silberkatalysatoren mit hoher Silberbeladung eine niedrigere optimale Calciniertemperatur aufweisen, weil das Wachstum der Silberpartikel von der Menge an Silberatomen abhängt, die durch Oberflächendiffusion während der Calciniertphase zu den größeren Silberpartikeln gelangen. Für die Größe der Silberpartikel ist aber auch die Fällung verantwortlich. Da mit zunehmender Konzentration der Silberlösungen, die zur basisch gestellten Trägersuspension gegeben wurden, zunehmende Übersättigungen des Silberhydroxid-Gleichgewichts vorlagen, sollte auch die Keimbildung und Aggregation derart verändert sein, daß sich größere Silberhydroxid-Partikel bilden. Wenn auch in TEM-Aufnahmen nur eine geringe Zunahme der Größe der Silberpartikel mit

zunehmender Temperatur gefunden wurde, so zeigen die katalytischen Ergebnisse eindeutig, daß hier trotz zunehmender Silberbeladung und damit erhöhter Partikelbelegung, also erhöhter Konzentration latenter katalytischer Zentren, eine abnehmende Aktivität des Katalysators zu verzeichnen ist. Dieses kann nur mit Zentren erklärt werden, die in TEM-Aufnahmen nicht detektiert werden oder deren Aktivität außerordentlich von der Größe der Silberpartikel abhängig ist.

Die optimal synthetisierten Silberkatalysatoren (2 Gew.% Silber, 400°C calciniert) weisen ähnliche Edelmetall-Partikelgrößen im Bereich von 2 bis 4 nm wie die aktiven Goldkatalysatoren auf und sind nur bei Auffällung in der Propenoxidbildung aktiv. Zwar bilden auch nicht durch Auffällung synthetisierte Goldkatalysatoren Propenoxid, jedoch in weit geringerem Ausmaß.

In der Propanoxidation mittels Wasserstoff und Sauerstoff und der CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen sind Silberkatalysatoren wie Goldkatalysatoren aktiv. Insgesamt liegen die Aktivitäten von Silberkatalysatoren in allen untersuchten Reaktionen unter denen von Goldkatalysatoren.

Die Ursachen der Desaktivierung liegen nicht in einer Sinterung der Silberpartikel begründet, sondern konnten auf die Belegung der aktiven Zentren mit Oligomeren des Propenoxids zurückgeführt werden. Für Goldkatalysatoren wurde die gleiche Desaktivierungsursache gefunden. Durch Calcinierung bei 400°C konnten die desaktivierten Silberkatalysatoren reaktiviert werden. Eine vollständige Reaktivierung wird für Goldkatalysatoren in Patenten schon bei Temperaturen von 200°C jedoch unter Zugabe von Wasserstoff und Sauerstoff in einer Konzentration von 2-100 Prozent beschrieben [57].

Anhand dieser Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, daß die Aktivität von Goldkatalysatoren in der Propenoxidbildung und anderen katalytischen Reaktionen eine Eigenschaft ist, die exklusiv auf Goldpartikel der Größe weniger Nanometer zurückgeführt werden kann, wie es von Haruta et al. [46] behauptet wurde. Vielmehr ist ein gemeinsames Wirken von Metallpartikelgröße und Metall-Trägerwechselwirkung als Ursache der Aktivität dieser Katalysatoren gegeben, wobei sicherlich die Chemie des Metalls auch einen Einfluß hat.

In hier nicht näher dargestellten Experimenten, wurden auf Titanoxid geträgerte Cu-, Ni-, Pd/Pt- und Pd-Katalysatoren analog den aktiven Silberkatalysatoren hergestellt, die lediglich die Hydrierung des Propens oder die Oxidation des Wasserstoffs katalysierten. Von Haruta et al. wurde ähnliches für Pd- und Cu-Katalysatoren gefunden.

In der Literatur sind für die Propenoxidation nur aktive Goldkatalysatoren beschrieben, die auf einem Ti-haltigen Träger präpariert sind. Durch Imprägnierung hergestellte Goldkatalysatoren sind in der Synthese von Propenoxid inaktiv [46]. Die vorgestellten Experimente zur Präparation von Silberkatalysatoren mittels incipient wetness ergaben inaktive Silberkatalysatoren bei ähnlicher mittlerer Partikelgröße und auch auf P25 geträgerte Silberkatalysatoren wiesen geringere Aktivitäten auf. Diese Befunde weisen alle auf die Bedeutung des Trägers und des Kontaktes zwischen Edelmetall und Träger für die Ausbildung und Aktivität der katalytischen Zentren der Gold- und Silberkatalysatoren hin.

Das Desaktivierungsverhalten und die geringen Reaktionsraten konnten durch keine der angewendeten Veränderungen der Silberkatalysatoren wesentlich verbessert werden. Zu einer Verbesserung der Silberkatalysatoren würden sich zwei weitere Ansatzpunkte bieten:

Bei Goldkatalysatoren wird eine Unterdrückung der Desaktivierung bei Ersatz von Titanoxid durch TS-1 als Trägermaterial beschrieben. Da in der Literatur die Oligomerisierung des Propenoxids im Falle von Goldkatalysatoren auf eine zunehmende Titanzentrendichte zurückgeführt wird [47,49], sollte diese Unterdrückung der Desaktivierung auch an Silberkatalysatoren beobachtet werden können, die auf TS-1 geträgert sind.

Der zweite Ansatzpunkt zur Verbesserung der Aktivität geträgerten Silber- bzw. Goldkatalysatoren wäre die Synthese von Gold-Silber-Mischkatalysatoren. Aus der veränderten elektronischen Bandstruktur im Falle einer Mischkristallitbildung sollten veränderte katalytische Eigenschaften resultieren. Ebenfalls könnten an einer aus Gold- und Silberzentren gebildeten Oberfläche veränderte Adsorptionseigenschaften vorliegen, die durch die ungleiche

Ladungsverteilung zwischen den Gold- und Silberatomen und die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Gold- und Silberatome entstünden.

Der für Gold verwendete Weg zur Herstellung der aktivsten Katalysatoren für Propenoxid ist die Auffällung von Goldoxid/-hydroxid aus einer Goldsäure-Lösung durch Zugabe von Natriumcarbonat. Da Silber(I) in Gegenwart von Goldsäure mit Gold als Silber-tetrachloraurat bzw. auch als Silberchlorid ausfällt [56], ergaben Präparationen durch kurz aufeinanderfolgende Zugabe von Goldsäure und Silbernitrat zu basisch gestelltem Titanoxid (pH 11, Hombifine N) unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe inaktive Katalysatoren.

Deshalb wurden zwei weitere Synthesemethoden zur Herstellung von Gold-Silber-Mischkatalysatoren untersucht. Die Nachbehandlung eines gründlich gewaschenen, alkalisch gestellten Goldkatalysators mit Silbernitrat und die Fällung metallischen Golds und Silbers aus komplexstabilisierten Gold-Silber-Lösungen durch Reduktion. Nur im Falle der Nachbehandlung wurde ein aktiver Katalysator erhalten, jedoch war die Aktivität vergleichbar mit der reiner Silberkatalysatoren.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Aufgabenstellung, Propenoxid durch eine heterogen initiierte homogene Autoxidation herzustellen, wurde ein neuer Reaktortyp konzipiert. Die wesentlichen Anforderungen an die Reaktionsführung war dabei nach dem Katalysator einen steilen Temperaturgradienten im Abgasstrom zu verwirklichen.

Die komplexen Wechselwirkungen der Autoxidation und deren Mechanismus sind nicht zweifelsfrei aufgeklärt. Insbesondere das Ausmaß der Radikalbildung ist nur unter Nicht-Reaktionsbedingungen quantitativ bekannt. Anhand der verfügbaren Daten konnten daher keine quantitativen Rückschlüsse hinsichtlich Reaktorauslegung und erforderlichen Katalysatormengen bzw. Katalysatoraktivitäten gezogen werden.

Basierend auf der postulierten Initiierung der Autoxidation durch Allylradikale wurde das Konzept des Reaktors entwickelt und dieser modular ausgelegt, um eine Nachoptimierung zu ermöglichen. Wegen der Unsicherheiten über das Ausmaß von Radikalbildung und Radikalreaktionsgeschwindigkeiten wurde der Reaktor modular ausgelegt und weite Bereiche an Reaktionsbedingungen (Temperatur und Verweilzeiten am Katalysator und im postkatalytischen Volumen) für verschiedene Katalysatorpräparationen ausgetestet. Aktivität wurde außer im Falle von Strontiumnitrat als Katalysator nur unter Reaktionsbedingungen gefunden, die bereits eine Leeraktivität bedingen.

Die These, daß die von Keulks et al. [21,22] beobachtete Aktivität von Bismutoxid in der heterogen initiierten Autoxidation auf die von verschiedenen Autoren [26,27,29] beobachtete Allylradikalbildung über Bismutoxid zurückzuführen ist, ließ sich im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigen.

Die Erkenntnis aus Arbeiten von Maier et al. [17], daß die Reaktion bei hohen Drücken (größer 10 bar) schneller und selektiver verläuft, stellt das Konzept einer heterogenen Initiierung bzw. Katalyse grundsätzlich in Frage. Durch die Druckerhöhung wurden sehr respektable Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht und die Selektivität zu Propenoxid gesteigert, wobei letzteres auf die Umsetzung bei

niedrigeren Temperaturen zurückzuführen sein dürfte, die durch die erhöhten Reaktionsraten ermöglicht wird.

Im Rahmen von in dieser Arbeit durchgeführten Leertests unter Druck im mikrostrukturierten Reaktor konnte diese Reaktionsbeschleunigung bereits bei Drücken von 3 bar nachgewiesen werden. Beim Übergang auf 4,5 bar verdoppelte sich die Selektivität zu Propenoxid auf 15% bei fünffach erhöhtem (1,6%) Propenumsatz. Dieser Druckbereich war in den Arbeiten von Maier et al. nicht untersucht worden. Eine weitere Drucksteigerung bedingte aufgrund des hohen Sauerstoffpartialdrucks eine Explosion.

Angesichts der Tatsache, daß bereits ohne Katalyse bei höheren Drücken hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreichbar sind, wurde das Vorhaben nicht weiter verfolgt und eine homogene Katalyse der Autoxidation durch das Abgas der Propandehydrierung getestet, die über Propylradikale verläuft. Diese hätte aufgrund der Verwendung von Propan anstelle eines Teils des Propens den Vorteil geringerer Rohstoffkosten. Auch hier konnte keine Übertragung der Reaktion auf die postkatalytische Zone, deren Temperatur auf unter 250°C begrenzt war, belegt werden. Lediglich die bekannte thermische Oxidation von Propen und Propan unter Nettoumsatz von Propan zu Propenoxid konnte in der Katalysatoraufnahme durchgeführt werden, wobei die Katalysatoraufnahme hier die Funktion eines Rohrreaktors erfüllte.

Mit allen drei entwickelten Reaktortypen konnte ein steiler Temperaturgradient im Abgasstrom des Katalysators durch Zumischen kalter Gasströme bedingt verwirklicht werden, wobei die Limitierungen hinsichtlich der Höhe des Gradienten durch Wärmeleitungseffekte des Gehäuses hervorgerufen wurden. Dieses Reaktorschema erwies sich zwar als untauglich in der angestrebten Reaktion könnte aber für andere Reaktionen, die entsprechende Anforderungen an Temperaturgradienten haben, sinnvoll eingesetzt werden. Beispielsweise stellt die selektive Methanoxidation diese Anforderung, findet aber bei wesentlich höheren Temperaturen statt (>1000°C).

Die Propenoxidation mit Wasserstoff-/Sauerstoffgemischen, die zuvor nur über auf Titanoxid geträgerten Goldkatalysatoren beschrieben wurde, konnte

erfolgreich an auf Titanoxid gefällten Silberkatalysatoren durchgeführt werden. Parallel zu dieser Arbeit wurden allerdings Patente der BAYER AG offengelegt, die die Aktivität von mit Silbernitrat-Ammoniaklösungen imprägnierten Titanoxid- und TS-1-Katalysatoren beschreiben.

Erstmalig wurde jedoch ein Titanoxid geträgerter Silberkatalysator in dieser Reaktion hinsichtlich verschiedener Beladungsgraden mit Silber, Calciniertemperaturen und den Reaktionsparametern Temperatur, Verweilzeit und Gaspartialdrücken untersucht. In allen Aspekten war eine erstaunliche Ähnlichkeit des Silber/Titanoxid-Systems mit dem Gold/Titanoxid-System festzustellen, welches in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen gründlich untersucht wurde.

So findet sich eine optimale Aktivität für die Silberkatalysatoren bei 2% Beladung mit Silber und einer Calciniertemperatur von 400°C. Diese betrug mit  $4,14 \text{ g kg(Kat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  nahezu die Hälfte der von Goldkatalysatoren ( $10,4 \text{ g kg(Kat.)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) und die im TEM beobachteten Partikelgrößen des Silbers entsprechen mit 2 bis 4 nm denen der Goldpartikel [46]. Mit XRD konnte eine mit zunehmender Calciniertemperatur zunehmende Primärpartikelgröße bzw. Kristallisation des Titanoxids nachgewiesen werden.

Mit zunehmender Temperatur findet eine schnellere Desaktivierung der Katalysatoren statt. Auch bei der üblichen Reaktionstemperatur von 50°C findet eine Desaktivierung über mehrere Tage statt. Mit zunehmender Verweilzeit am Katalysator sinkt die Reaktionsrate trotz differentieller Umsätze aufgrund der Produktinhibierung der Reaktion. Diese Produktinhibierung bewirkt durch Folgereaktionen die Belegung der Silberkatalysatoren mit verschiedenen Oligomeren des Propenoxids, die in TG-MS-Experimenten erst oberhalb 400°C vollständig desorbieren und auch die Desaktivierung bewirken.

Die Reaktionsrate ist ungefähr proportional sowohl dem Propen-, als auch dem Wasserstoffpartialdruck und unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Auch die von Goldkatalysatoren berichtete Aktivität in der Tieftemperaturoxidation von CO und Propan konnte bei den Silberkatalysatoren gefunden werden.

Eine Verbesserung hinsichtlich Standzeit des Katalysators könnte durch den Einsatz von TS-1 als Trägermaterial erzielt werden, welches im Falle der

Goldkatalysatoren keiner Desaktivierung unterlag. Dieses wurde mit der hohen Verdünnung der Titanzentren erklärt [47]. Auch durch den Zusatz von Gold bzw. anderen Dotierungsmetallen könnte eine weitere Verbesserung der Katalysatoren möglich sein. Ein Ansatz dazu wäre die chloridfreie Coimprägnierung mit Cyano-Komplexen des Silbers und Goldes.

Die bisher erzielten Ergebnisse sind jedoch noch sehr weit von technisch relevanten Umsätzen und Standzeiten entfernt. Die Erkenntnis, daß Silberkatalysatoren ähnliche Eigenschaften wie die von Haruta beschriebenen Goldkatalysatoren haben, eröffnet jedoch neue Perspektiven für die Untersuchung dieser Katalysatorklasse.

## 6 Literaturverzeichnis

- 1 M.T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüth, M. Fichtner, K. Schubert, *J.Catal.* **191** (2000) 282
- 2 D. Kahrlich, U. Wiechern, J. Lindner: „Propylene oxide“ in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH Publishers, 1993, Vol. **A 22**, 239
- 3 C.C. McCain, G. W. Godin, *Nature* **202** (1964) 692
- 4 B. T. Pennington, M. S. Stark, D. J. Waddington, *Combust. Sci and Tech.* **106** (1995) 297
- 5 M. Haruta, *Catal. Today* **36** (1997) 153
- 6 J. D. Mullen, G. Skirrow, *Proc. Roy. Soc.* **244** (1958) 312
- 7 US 2.482.284, V.F. Michael, J.A. Phinney, Stanolind Oil and Gas Company, 1949
- 8 US 2.689.253, N.C. Robertson, R. L. Mitchell, Celanese Corporation of America, 1954
- 9 Y. Kamiya, *Bull. Lab. Petro. Inst.*, **5** (1963) 13
- 10 S. Oba, W. Sakai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** (1967) 681
- 11 M. Masai, E. Echigoya, K. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** (1968) 910
- 12 Y. Kamiya, *Sekiyu Gakkai Shi (J. Japan Petrol. Inst.)* **5** (1962) 18
- 13 J. Imamura, N. Nagato, S. Sato, N. Ohta, *Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.)* **69** (1966) 1863
- 14 S. H. Inami, H. Wise, *J. Catal.* **18** (1970) 343
- 15 E. S. Artsis, E. I. Evzerikhin, S. S. Polyak, V. Ya. Shtern, *Kin. Katal.* **13** (1972) 1006
- 16 M. S. Stark, D. J. Washington, *Int. J. Chem. Kinetics* **27** (1995) 123
- 17 H. Orzesek, R. P. Schulz, U. Dingerdissen, W. Maier, *Chem. Eng. Technol.* **22** (1999) 691
- 18 DE 19754303 A1, R.P. Schulz, U. Dingerdissen, H. Orzesek, W. Maier, Hoechst AG, 1999
- 19 US 3.132.156, R.C. Lemon, S. Depot, P.C. Johnson, S. Albans, J. M. Berty, Union Carbide Corporation, 1964

- 20 T. Hayashi, L.-B. Han, S. Tsubota, M. Haruta, *Ind Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 2298
- 21 C. Daniel, G. W. Keulks, *J. Catal.* **24** (1972) 529
- 22 C. Daniel, J. R. Monnier, G. W. Keulks, *J. Catal.* **31** (1973) 360
- 23 C. A. Morgan, M. J. Pilling, J. T. Tulloch, R. P. Ruiz, K. D. Bayes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **78** (1982) 1323
- 24 T. W. Martin, R. E. Rummel, *Science* **143** (1964) 797
- 25 P. J. Hart, H. R. Friedli, *Chem. Commun.* (1970) 621
- 26 W. Martir, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3728
- 27 J. C. Schultz, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3587
- 28 E. A. Mamedov, *Russ. Chem. Rev.* **50** (1981) 291
- 29 D. J. Driscoll, J. H. Lunsford *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4415
- 30 K. Nagaoka, T. Karasuda, K. Aika, *J. Catal.* **181** (1999) 160
- 31 R. A. van Santen, H. P. C. E. Kuipers, in: *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 1987, Vol. **35**, 265
- 32 J. T. Ranney, S. R. Bare, J. L. Gland, *Catal. Lett.* **48** (1997) 25
- 33 WO 98/45280, A. Gaffney, Arco Chemical Technology, 1998
- 34 WO 98/52931, A.P. Kahn A. Gaffney, Arco Chemical Technology, 1998
- 35 P. V. Geenen, H. J. Boss, G. T. Pott, *J. Catal.* **77** (1982) 499
- 36 N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 2914
- 37 H. Yoshida, C. Murata, T. Hattori, *Chem. Commun.* (1999) 1551
- 38 H. Yoshida, C. Murata, T. Hattori, *J. Catal.* **194** (2000) 364
- 39 H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamamoto, T. Funabiki, S. Yoshida, *Chem. Commun.* (1996), 2125
- 40 T. Tatsumi, *Current opinion in solid state materials science* **2** (1997) 76
- 41 M. Dusi T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev-Sci. Eng.* **42** (2000) 214
- 42 V. Duma, D. Hönicke, *J. Catal.* **191** (2000) 93
- 43 DE 4425672 A1, U. Müller, P. Lingelbach, P. Baßler, W. Harder, K. Eller, V. Kohl, J. Dembowski, N. Rieber, M. Fischer, BASF AG, 1996
- 44 R. Meiers, U. Dingerdissen, W. F. Hölderich, *J. Catal.* **176** (1998) 376
- 45 R. Meiers, W. F. Hölderich, *Catal. Lett.* **59** (1999) 161
- 46 T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **178** (1998) 575

- 47 T. A. Nijhuis, B. J. Huizinga, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 884
- 48 B. S. Uphade, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal. A: Gen.* **190** (2000) 43
- 49 B. S. Uphade, M. Okumura, N. Yamada, S. Tsubota, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci Catal.* **130<sup>A</sup>** (2000) 833
- 50 E. E. Stangland, K. B. Stavens, R. P. Andres, W. N. Delgass, *J. Catal.* **191** (2000) 332
- 51 P. Paredes Olivera, E. M. Patrino, H. Sellers, *Surf. Sci.* **313** (1994) 25
- 52 E. E. Stangland, K. B. Stavens, R. P. Andres, W. N. Delgass, *Stud. Surf. Sci Catal.* **130<sup>A</sup>** (2000) 827
- 53 D. Erntner, „Entwicklung eines Mikroreaktors für eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion am Beispiel der Direktoxidation von Propen zu Propenoxid“, Diplomarbeit des Fachbereiches Verfahrenstechnik der Fachhochschule Bingen Rheinland-Pfalz, eingereicht 2.3.1998
- 54 C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew.Chem.* **111** (1999) 2971 [*Int.Ed.Engl.* **38** (1999) 2800]
- 55 A. Wolf, "Systematische Untersuchungen zur Synthese von Goldkatalysatoren für die Tieftemperatur-CO-Oxidation", Dissertationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 2001
- 56 A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin New York, 1995, 91.-100. Auflage, S. 1018 ( $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ), 1015 ( $\text{AgCl}$ ), 1025 ( $\text{AgAuCl}_4$ )
- 57 US 5965754, H.W. Clark, R.G. Bowman, J.J. Maj, S.R. Bare, G. Ellyn, G.E. Hartwell, The Dow Chemical Company, 1998

## **Lebenslauf**

### **Armin Lange de Oliveira**

geboren am 30. März 1971 in Köln

#### **Schulausbildung**

1977-1979            Grundschule in Frankfurt am Main  
1979-1983           Grundschule und Orientierungsstufe in Hannover  
1983-1990           Besuch des Ratsgymnasiums in Peine, Schulabschluß mit dem Abitur

#### **Zivildienst**

1990-1991           Zivildienst als Rettungshelfer beim Deutschen Roten Kreuz in Peine

#### **Hochschulausbildung**

April 1992           Aufnahme des Chemie-Studiums an der TU Braunschweig  
Mai 1994            Vordiplom-Prüfung  
Oktober 1994        Wechsel an die J. W. Goethe-Universität Frankfurt am Main  
März 1997           Abschluß des Chemie-Studiums, Titel der Diplomarbeit: „Herstellung und IR-spektroskopische Charakterisierung von Wirt-Gast-Systemen auf der Basis von Molekularsieben des AFI-Typs“  
April 1997           Beginn der Promotion an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Institut für Analytische Chemie und Anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. Schüth mit dem Thema „Alternative Synthesewege für Propenoxid“  
November 1998       Wechsel mit Herrn Prof. Dr. F. Schüth an das MPI für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr  
Mai 2002            Abschluß der Promotion

#### **Beruflicher Werdegang**

November 2000      Aufnahme der Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Neue Prozesse im Konzernbereich Verfahrenstechnik der Degussa-Hüls AG (ab Februar 2001 Degussa AG)