

# Innovative Katalysatoren zur oxidativen Dehydrierung in der Gasphase – Beschichtete Eisenhohlkugeln

RAINER BRÜNING, PETER SCHOLZ, INGRID MORGENTHAL, ULF WAAG, ALEXANDER WEIBBACH, FRANK HOLLSTEIN UND BERND ONDRUSCHKA\*

## 1 Einleitung

Die oxidative Dehydrierung (ODH) von niederen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen erfordert spezifische Reaktionsbedingungen, um Totaloxidation zu vermeiden. Es erweist sich als vorteilhaft, die Sauerstoffkonzentration im Eduktgasstrom gering zu halten. Außerdem werden kurze Verweilzeiten am Katalysator benötigt. Dies wird durch geringe spezifische Oberflächen der Katalysatoren erreicht, auch müssen diese einen geringen Druckverlust über ihrer Schüttung aufweisen, um eine schnelle und gleichmäßige Durchströmung mit dem Eduktgasstrom zu ermöglichen. Weiterhin ist eine gute Wärmeabfuhr im Katalysatorbett von Vorteil, um überhitzte Zentren zu vermeiden.

In der von uns kürzlich veröffentlichten Arbeit [1] wurde mit metallischen Kurzfasern eine mögliche innovative Bauform für ODH-Katalysatoren vorgestellt. Ein weiteres mögliches innovatives Trägermaterial wird in dieser Arbeit präsentiert: metallische Hohlkugeln. Dabei werden Ergebnisse dargestellt, die bei der ODH von Propan und bei der ODH von Isopropanol erzielt wurden. Die ODH von Propan ist ein wichtiger und zurzeit viel untersuchter Prozess [2 – 11], um aus Propan unter oxidativen Bedingungen Propen herzustellen. Bei den Forschungen ist bisher allerdings noch kein entscheidender Durchbruch gelungen. Die ODH von Isopropanol zu Aceton kann als Modellreaktion für ODH-Reaktionen höherer Alkohole dienen [12, 13].

In der hier vorgestellten Arbeit wurden metallische Hohlkugeln auf Eisenbasis als Trägermaterial für Katalysatoren untersucht. Um katalytische Aktivität zu erreichen, wurden die Hohlkugeln sowohl mit oxidischen als auch mit metallischen Schichten versehen. Zum einen wurden die Kugeln mit Hilfe eines PVD-Prozesses mit metallischem Kupfer und Chrom beschichtet. Zum anderen wurden Sol-Gel- und elektrolytische Beschichtungsverfahren angewendet, um aktive Katalysatoren herzustellen. Mittels PVD und elektrolytischer Abscheidung wurden zunächst

rein metallische Schichten abgeschieden, die im ODH-Prozess ihre oxidische, katalytisch wirksame Zusammensetzung entwickeln. Mit Hilfe der Sol-Gel-Technik wurden die oxidischen Komponenten unmittelbar in eine hochporöse Oberflächenschicht eingebaut, die eine große katalytisch wirksame Oberfläche bietet. Von Interesse war es zu untersuchen, wie sich die Schichten und die als Trägermaterial dienenden Eisenhohlkugeln bezüglich ihrer katalytischen Wirksamkeit und Langzeitstabilität verhalten.

Die Vorteile von Hohlkugeln auf Eisenbasis als Trägermaterial für Katalysatoren liegen in den vielen Möglichkeiten, geometrische Abmessungen wie Kugeldurchmesser und Schalendicke sowie die Oberflächenrauigkeit und das Werkstoffgefüge der Hohlkugeln einstellen zu können. Die enge Korngrößenverteilung in Hohlkugelschüttungen, die das Katalysatorbett bilden, sorgt für gleichmäßige Strömungsverhältnisse im Reaktor. Es sind geringe Druckverluste über dem Katalysatorbett und damit hohe Strömungsgeschwindigkeiten und kurze Verweilzeiten im Reaktor realisierbar. Außerdem sind die Kugeln mit den oben beschriebenen Methoden relativ einfach mit katalytisch aktiven Materialien zu beschichten.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Katalytische Testung der beschichteten Hohlkugeln

Für die ODH von Propan zu Propen wurden 2 g Katalysatormaterial eingewogen. Das Eduktgasgemisch, bestehend aus 1 Vol.-% Propan, 1 Vol.-% Sauerstoff und 98 Vol.-% Stickstoff, wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 000 cm<sup>3</sup>/h über den Katalysator geleitet. Dies entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 10 000 h<sup>-1</sup>. Es wurden Temperatur-Umsatzkurven aufgenommen. Dabei wurden bei jedem Temperaturmesspunkt die Propen-, Ethen- und Kohlendioxid-Selektivität sowie der Umsatz an Propan mit Hilfe eines Online-GC mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt, vgl. auch [1].

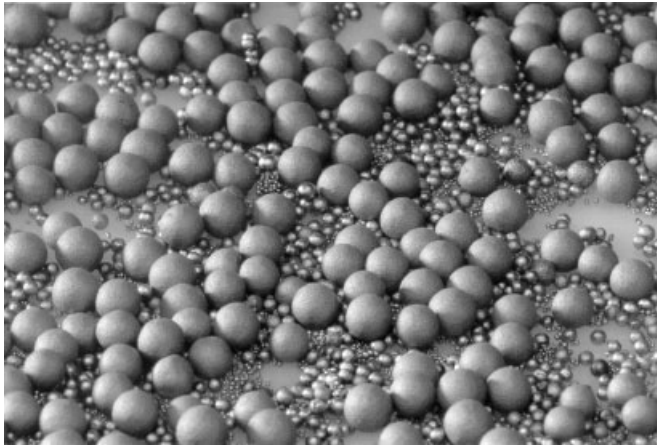
Die ODH von Isopropanol zu Aceton erfolgte in einem 17-fach Reaktorsystem mit Online-FTIR-Detektion der gasförmigen Edukte sowie Produkte am Reaktorausgang [13]. Es wurde 1 g Katalysatormaterial eingewogen. Die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor betrug 5000 cm<sup>3</sup>/h, was einer Raumgeschwindigkeit von 5000 h<sup>-1</sup> entspricht. Die Isopropanol-Konzentration im Eduktgasstrom betrug 2 Vol.-%, die Sauerstoffkonzentration 1 Vol.-%. Als Trägergas diente Stickstoff. Es wurden Temperatur-Umsatzkurven aufgenommen. Dabei wurden bei jeder angefahrenen Temperatur die Aceton-, Propen-, Kohlendioxid- und die Isopropanol-Konzentration am Reaktorausgang bestimmt, um daraus Selektivitäten und den Umsatz zu berechnen.

### 2.2 Herstellungsprozess der Eisenhohlkugeln

Die Herstellung von metallischen Hohlkugeln erfolgt über die Wirbelbettbeschichtung eines geeigneten Trägermaterials. Nach dem am Fraunhofer-Institut IFAM weiterent-

\* R. BRÜNING, Dr. P. SCHOLZ, Prof. Dr. B. ONDRUSCHKA (Korrespondenzautor, bernd.ondruschka@uni-jena.de), Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Lessingstr. 12, D-07743 Jena, Germany; Dr. I. MORGENTHAL, U. WAAG, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM), Institutsteil Pulvermetallurgie und Verbundwerkstoffe Dresden, Winterbergstraße 28, D-01277 Dresden, Germany; A. WEIBBACH, DR. F. HOLLSTEIN, TECHNO-COAT OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Hirschfelder Ring 1, D-02763 Zittau, Germany.

Abbildung 1.  
Eisenhohlkugeln mit verschiedenem Durchmesser.



wickelten Verfahren wird hierbei ein geeignetes kommerziell verfügbares Trägermaterial verwendet, zum Beispiel EPS (expandierbares Polystyrol). Es können durch den Vorschäumprozess spezifische Durchmesser des Trägermaterials eingestellt werden. Diese so gewonnenen EPS-Kugeln werden in einer Wirbelbettbeschichtungsanlage über ein Düsensystem mit einer Metallpulver-Binder-Suspension beschichtet. Durch eine anschließende Wärmebehandlung werden Binder und Trägermaterial entfernt, und das Metallpulver kann zu einer dichten Kugelschale gesintert werden.

Dieses Verfahren erlaubt den Einsatz einer sehr großen Werkstoffvielfalt. Die Durchmesser der so herstellbaren metallischen Hohlkugeln liegen im Bereich von 0,5 bis 10 mm mit einem einstellbaren Wanddickenbereich von 20 bis 1000  $\mu\text{m}$  [14]. Abb. 1 zeigt beispielhaft auf diese Weise hergestellte Eisenhohlkugeln. In Tab. 1 sind charakteristische Daten der verwendeten Eisenhohlkugeln zusammengestellt. Im Folgenden wird der mittlere Kugeldurchmesser  $D_{50}$  als Kennwert für die betreffende Hohlkugelcharge verwendet.

### 2.3 Verfahren zum Beschichten der Eisenhohlkugeln

Als zu beschichtende Katalysatorträger wurden verschiedene Eisenhohlkugelproben eingesetzt, die sich in ihrem mittleren Außendurchmesser, der Dicke der Kugelschale sowie der Schalenporosität unterschieden (s. Tab. 1).

Tabelle 1.  
Daten der verwendeten Eisenhohlkugeln.

Charge/ Sprüh-Nr.	$D_{50}$ [mm]	Schalendicke [ $\mu\text{m}$ ]	$\rho_{\text{schütt}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität [%]
10	2,55	n. b.	0,404	15,4
488	2,7	n. b.	n. b.	n. b.
W3	3,9	n. b.	n. b.	n. b.
1175/1176	3,8	71,76	0,4	28,7
1193/1194	2,65	51,87	0,4	23,9
A	1,8	39,5	0,41	5,8
B	3,5	81,4	0,45	4,9

#### 2.3.1 PVD-Beschichtung

Hohlkugeln auf Eisenbasis mit einem  $D_{50}$  von 2,2 über 2,5 bis zu 3,8 mm wurden mit Al, Cu und Cr im technischen Maßstab beschichtet. Dazu wurden die Kugeln erst 10 min durch Glimmentladungen gereinigt, um dann mit Hilfe eines Al-, eines Cu- und eines Cr-Targets (Cu- zu Cr-Verhältnis in der Schicht: 50:50) bzw. mit Hilfe zweier Cu-Targets und einem Cr-Target (Cu- zu Cr-Verhältnis in der Schicht: 67:33) 90 min beschichtet zu werden. Der Druck in der Beschichtungskammer betrug dabei  $9,7 \cdot 10^{-5}$  mbar. Da bei PVD-Beschichtungen Beschattungseffekte auftreten können, wurden die Kugeln mit Hilfe eines Rührwerkes während der Beschichtung umgewälzt.

#### 2.3.2 Sol-Gel-Beschichtung

##### Herstellung der Gele, Beschichtung

In einer vorgelegten  $\text{HNO}_3$ -sauren, wässrigen Ethanol-Lösung wurde das Nitrat der Aktivkomponente gelöst. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und eine ethanolische Lösung von TEOS (Tetraethylorthosilicat ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ )) zugegeben. Anschließend wurde in der Siedehitze 30 min und dann über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Die Konzentration des Aktivkomponentennitrats wurde so eingestellt, dass die Schicht auf den Eisenhohlkugeln im Falle des Gels 1, 3 Ma.-% Cu (vorliegend als  $\text{CuO}_x$ ) bezogen auf das  $\text{SiO}_2$  enthält. Das Gel 2 enthält 3 Ma.-% Ag (vorliegend als  $\text{AgO}_x$ ), das Gel 3, 1 Ma.-% Cu und 2 Ma.-% Ag sowie das Gel 4, 2 Ma.-% Cu und 1 Ma.-% Ag (vorliegend als  $\text{CuO}_x$  und  $\text{AgO}_x$ ) jeweils bezogen auf das  $\text{SiO}_2$ . Den Gelen wurde jeweils 14 Tage Zeit zum Altern gegeben, bevor sie zum Beschichten der Eisenhohlkugeln herangezogen wurden. Der Beschichtungsvorgang erfolgte, indem die Kugeln in einem Drahtkäfig in das Gel getaucht und dann gleichmäßig mit 2 cm/min langsam herausgezogen wurden. Die Kugeln wurden anschließend im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und im Muffelofen bei 600 °C calciniert. Der Beschichtungsvorgang wurde dreimal wiederholt. Der abschließende Calciniervorgang bei 600 °C dauerte 5 h.

#### 2.3.3 Elektrolytische Beschichtung der Eisenhohlkugeln mit metallischem Kupfer und Silber

Die Eisenhohlkugeln wurden in eine wässrige Kupfer(II)- bzw. Silber(I)-nitratlösung gegeben. Aufgrund der Stellung der Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe schieden sich die beiden edleren Metalle auf der Oberfläche der Eisenhohlkugeln ab, während Eisenionen in Lösung gingen. Anschließend wurden die Kugeln im Trockenschrank getrocknet und 2 h im Muffelofen bei 600 °C calciniert.

#### 2.4 Analytik

Die BSE- und EDX-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 A der Firma ZEISS und dem Analysensystem-Link Analytical EXL durchgeführt.

Die Röntgendiffraktogramme der Proben wurden an einem Diffraktometer SIEMENS D5000 mit der Cu  $K\alpha$ -Linie, der Energie  $E = 37$  keV (40 mA), einem Primärmonochromator und der Wellenlänge  $\lambda = 0,1541$  nm aufgenommen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Katalytische Oxidation von Propan

##### 3.1.1 PVD-beschichtete Eisenhohlkugeln

Wie in Abb. 2 zu erkennen ist, sind PVD-beschichtete Eisenhohlkugeln für die ODH von Propan zu Propen geeignet. Bei Umsätzen größer 35 % sind Propenselektivitäten von mehr als 35 % zu erreichen. Negativ sind dabei allerdings die hohen Kohlendioxid- und Ethenselektivitäten.

#### 3.2 Katalytische Oxidation von Isopropanol

##### 3.2.1 PVD-beschichtete Eisenhohlkugeln

Die PVD-beschichteten Kugeln wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben, im 17-fach-Parallelreaktor anhand der ODH von Isopropanol getestet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Es ist zu erkennen, dass Eisenhohlkugeln mit einem höheren Kupferanteil im Vergleich zum Chrom eine höhere Aktivität bei der ODH von Isopropanol bewirken. Außerdem sind kleinere Kugeln für die katalytische Testung besser geeignet als größere, weil sich das Oberflächen- zu Volumenverhältnis mit kleineren Kugeln verbessert. Letztere ermöglichen aufgrund einer homogeneren Schüttung eine gleichmäßige Strömung im Reaktor unter Vermeidung von Durchbrüchen. Dies spielt insbesondere bei den geringen Abmessungen der Testreaktoren (8 mm Innendurchmesser) eine Rolle. Das Verhältnis zwischen Kugeldurchmesser und Reaktorinnendurchmesser war bei den hier betrachteten Untersuchungen noch nicht optimiert.

Abbildung 2.

Umsatz/Selektivität gegen Temperatur bei der ODH von Propan zu Propen mit Hilfe von PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln ( $D_{50} = 2,7$  mm; Al-Schicht).

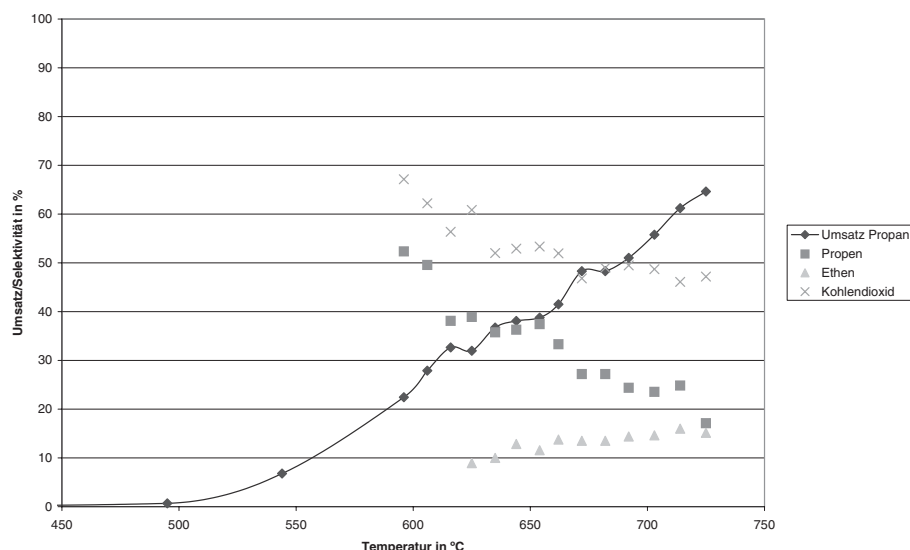


Tabelle 2.

Ergebnisse der ODH von Isopropanol (PVD beschichtete Eisenhohlkugeln: 50 Ma.-% Cu/50 Ma.-% Cr ( $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$ ) bzw. 67 Ma.-% Cu/33 Ma.-% Cr ( $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{33}$ )).

Katalysator $D_{50}$ , Beschichtung	höchster Umsatz [°C]	Selektivität in %		
		Aceton	Propen	$\text{CO}_2$
2,55 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	98 (370)	88	0	17
2,55 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{33}$	100 (360)	82	0	15
2,65 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	96 (376)	93	0	17
2,65 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{30}$	97 (365)	90	0	15
2,7 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	99 (384)	87	0	17
2,7 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{33}$	97 (350)	93	0	18
3,81 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	97 (372)	86	0	17
3,81 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{33}$	97 (371)	91	0	16

Tabelle 3.

Ergebnisse der ODH von Isopropanol (Sol-Gel-beschichtete Eisenhohlkugeln).

Kugelgröße / Vorbehand- lung	Aktivkomponente in $\text{SiO}_2$ -Schicht	höchster Umsatz [°C]	Selektivität in %		
			Aceton	Propen	$\text{CO}_2$
A1	3 Ma.-% Cu	93(367)	83	0	19
A2	3 Ma.-% Cu	97 (402)	84	0	18
A1	3 Ma.-% Ag	98 (322)	85	11	5
A2	3 Ma.-% Ag	99 (393)	85	17	7
A1 A	1 Ma.-% Cu, 2 Ma.-% Ag	95 (266)	85	13	3
B1	1 Ma.-% Cu, 2 Ma.-% Ag	98 (290)	84	16	4
A2	1 Ma.-% Cu, 2 Ma.-% Ag	99 (385)	82	8	11
B2	1 Ma.-% Cu, 2 Ma.-% Ag	96 (411)	83	3	14
A1	2 Ma.-% Cu, 1 Ma.-% Ag	98 (314)	85	11	5
A2	2 Ma.-% Cu, 1 Ma.-% Ag	94 (412)	85	0	16

##### 3.2.2 Sol-Gel-beschichtete Eisenhohlkugeln

Zur Beschichtung wurden die beiden Eisenhohlkugelchargen A und B (s. Tab. 1) verwendet. Ein Teil der Kugeln wurde vor der eigentlichen Sol-Gel-Beschichtung bei 600 °C calciniert, um eine bessere Schichthftung durch Ausbildung einer Oxidschicht an der äußeren Oberfläche der Eisenhohlkugel zu erreichen. Kugeln, die nicht auf diese Art vorbehandelt wurden, sind mit 1 gekennzeichnet, vorcalcinierte Kugeln dagegen mit 2, s. Tab. 3. Wie in der Tabelle zu erkennen ist, sind alle Eisenhohlkugeln, auf die mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens  $\text{SiO}_2$ , durchsetzt mit  $\text{CuO}_x$  bzw.  $\text{AgO}_x$  als Aktivkomponenten, aufgebracht ist, sehr gut als Katalysatoren für die Umsetzung von Isopropanol zu Aceton geeignet.

Als besonders geeignet erscheinen die Katalysatoren, die sowohl AgO als auch CuO als Aktivkomponenten enthalten. Es ist ebenfalls

Tabelle 4.  
Ergebnisse der ODH von Isopropanol (elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugeln).

Kugelspezifikation/ Vorbehandlung	Aktiv- komponente	höchster Umsatz [°C]	Selektivität in %		
			Aceton	Propen	CO <sub>2</sub>
A1	Cu	97(332)	84	0	19
A2	Cu	95(322)	85	8	9
A1	Ag	99(380)	85	7	11
B1	Ag	97(418)	84	7	12
A2	Ag	98(390)	83	6	11
B2	Ag	96(441)	81	0	15

der Tabelle zu entnehmen, dass vorcalcinierte Kugeln (A2, B2) schlechter als Katalysator geeignet sind als nicht vorbehandelte (A1, B1). Eine mögliche Erklärung könnte in der schlechten Haftung des Eisenoxids an der Eisenoberfläche zu finden sein. Diese schlechte Oberflächenhaftung behindert ein festes Aufwachsen der SiO<sub>2</sub>-Schicht im Beschichtungsprozess. Damit fehlen katalytisch aktive Zentren an der Oberfläche, was eine verminderte Reaktivität zur Folge hat. Auch der Trend, dass mit kleineren Kugeln eine höhere Reaktivität erzielt wird als mit größeren, ist aus den Ergebnissen in Tab. 3 ablesbar.

### 3.2.3 Elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugeln

Zur elektrolytischen Beschichtung wurden die gleichen Hohlkugeln auf Eisenbasis eingesetzt wie bei den Sol-Gel-Beschichtungen. Auch wurden die Kugeln in der gleichen Art und Weise vorbehandelt, wie unter den Ausführungen zur Sol-Gel-Beschichtung beschrieben.

Aus Tab. 4 ist zu entnehmen, dass alle Eisenhohlkugeln, die elektrolytisch mit Kupfer oder Silber beschichtet wurden, gut als Katalysator für die ODH von Isopropanol geeignet sind. Besonders positiv fällt die mit Kupfer beschichtete vorcalcinierte Eisenhohlkugel auf. Dort wird ein Umsatz von 95 % bereits bei ca. 320 °C festgestellt. Vorcalcinierte Eisenhohlkugeln sind mit elektrolytischer Beschichtung katalytisch aktiver als die nicht vorbehandelten, demzufolge ist anders als bei den Sol-Gel-beschichteten Kugeln ein positiver Effekt der thermischen Vorbehandlung auf die Katalyse zu ver-

zeichnen. Dies könnte daran liegen, dass es vorteilhaft für den Ablauf der Katalyse ist, wenn sich oxidisch gebundener Sauerstoff in der Nähe des metallischen, katalytisch aktiven Zentrums befindet.

### 3.3 Dauerversuche

Es sollte untersucht werden, ob die analysierten Katalysatoren auch nach längerer Zeit unter Reaktionsbedingungen stabil sind und ob die katalytischen Eigenschaften über diesen Zeitraum erhalten bleiben. Die in den ersten Tests als besonders geeignet eingestuften Katalysatoren wurden dazu eine Woche lang durchgehend unter Reaktionsbedingungen gehalten und regelmäßig die Umsätze und Selektivitäten der ODH von Isopropanol überprüft.

Abb. 3 stellt den Umsatz und die Selektivität gegen die Zeit dar. Dabei dienten Sol-Gel-beschichtete, mit

Abbildung 3.  
Umsatz-Selektivität gegen Zeit im Langzeitversuch (SiO<sub>2</sub>-beschichtete Eisenhohlkugel (D<sub>50</sub> = 1,82 mm), Aktivkomponenten CuO und Ag<sub>2</sub>O (A1 A, s. Tab. 3)).

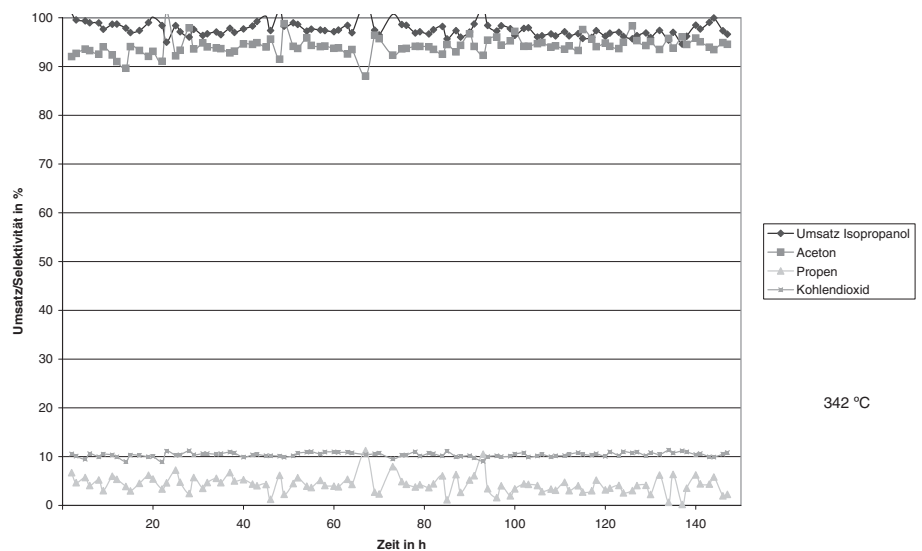
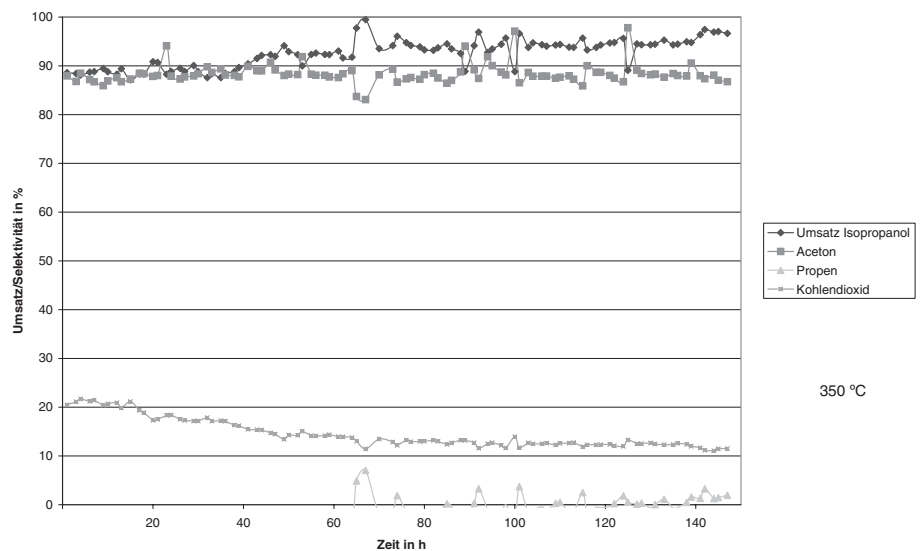


Abbildung 4.  
Umsatz-Selektivität gegen Zeit im Langzeitversuch (PVD beschichtete Eisenhohlkugel (D<sub>50</sub> = 2,55 mm, Cu<sub>67</sub>Cr<sub>33</sub>)).



CuO/Ag<sub>2</sub>O aktivierte Eisenhohlkugeln als Katalysator. Es ist zu erkennen, dass der erzielte Umsatz und die Selektivität über die gesamte Zeit konstant hohe Werte aufweisen, d. h. das der Sol-Gel-beschichtete Katalysator auf Eisenhohlkugelbasis unter den Reaktionsbedingungen stabil bleibt.

Wie Abb. 4 zeigt, sind auch Eisenhohlkugeln, die mit Hilfe des PVD-Verfahrens beschichtet wurden, über lange Zeit unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil. Es ist sogar eine Aktivierung im Verlauf der ersten Woche zu erkennen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Eisenhohlkugel/Schicht-Katalysatoren unter den getesteten Reaktionsbedingungen stabil sind und ihre katalytische Aktivität auf hohem Niveau erhalten bleibt.

### 3.4 Auswertung der Strukturuntersuchungen an beschichteten Eisenhohlkugeln

Von ausgewählten Eisenhohlkugeln wurden rasterelektronenmikroskopische Analysen (BSE-Abbildung und EDX) sowie XRD-Messungen durchgeführt. Für die Röntgenphasenanalyse (XRD) wurden die beschichteten Kugeln im Mörser zu Pulver zerkleinert.

Abb. 5 stellt einen Querschliff durch eine Kugelschale einer mit Hilfe der Sol-Gel-Methode beschichteten Eisenhohlkugel dar. Es ist im Bild rechts oben zu erkennen, dass sich die SiO<sub>2</sub>-Schicht an der äußeren Oberfläche der Kugel angelagert hat. Die innere Oberfläche ist dagegen nicht beschichtet, weil die gewählte Kugel eine dichte Kugelschale besitzt.

Abb. 6 zeigt den Querschliff einer mit SiO<sub>2</sub>/CuO<sub>x</sub> beschichteten Eisenhohlkugel nach dem Einsatz als Katalysator bei der ODH von Isopropanol in einer BSE-Aufnahme (oben links). Die folgenden Teilabbildungen stellen die Elementverteilung im gezeigten Bildabschnitt dar. Dabei sind die Flächen, die eine hohe Elementkonzentration aufweisen, hell gekennzeichnet. Man kann der Abbildung entnehmen, dass der Sauerstoff hauptsächlich in der SiO<sub>2</sub>-Schicht vorliegt und teilweise in den Poren der Kugelschale. In den Porenrändern fanden offensichtlich auch Oxidationsprozesse statt. Wie die Siliciumverteilung zeigt, konzentriert sich die Beschichtung auf die äußere Oberfläche der Hohlkugel.

Auch Poren werden vom Beschichtungsmaterial gefüllt. Man erkennt, dass sich das Eisen nach dem Beschichtungsprozess und dem Calcinieren teilweise in der SiO<sub>2</sub>-Schicht wiederfindet. Demzufolge ist ein direkter Einfluss des Eisens trotz möglicher vollständiger Schichtbedeckung auf die Katalyse möglich. Das Kupfer, das als Aktivkomponente eingesetzt wurde, wird nur in der äußeren Schicht detektiert.

Des Weiteren wurden die Pulverdiffraktogramme (XRD-Aufnahmen) der im Mörser zerkleinerten Katalysatorproben ausgewertet. Im Falle der mit SiO<sub>2</sub> und 2 Ma.-% Cu (als CuO<sub>x</sub>) und 1 Ma.-% Ag (vorliegend als AgO<sub>x</sub> bzw. AgNO<sub>3</sub>) bezogen auf die SiO<sub>2</sub> beschichteten Eisenhohlkugeln wurden folgende Verbindungen registriert: SiO<sub>2</sub>, Fe, AgNO<sub>3</sub>, CuO sowie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Andere Oxide und Nitrate sind zu vermuten, aber nicht sicher nachzuweisen. Diese Ergeb-

nisse bestätigen die rasterelektronenmikroskopischen Befunde und zeigen, dass es gelungen ist, die Oxide, wie gewünscht, auf die Basisstruktur aufzubringen.

Abbildung 5. Eisenhohlkugel (SiO<sub>2</sub> beschichtet; D<sub>50</sub> = 1,87 mm).

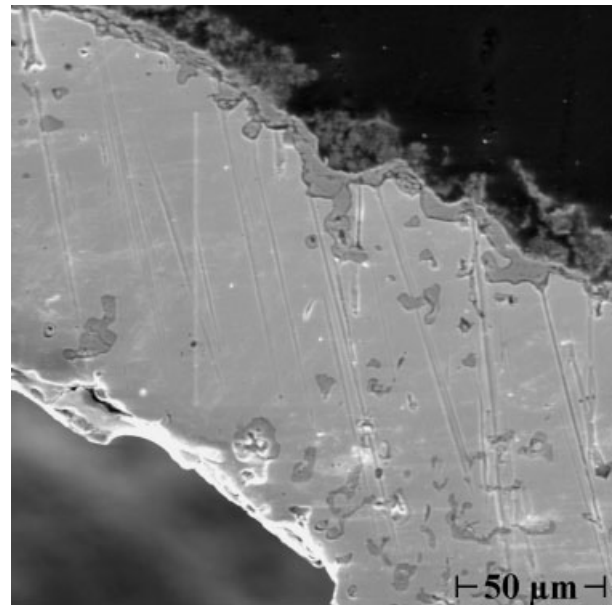
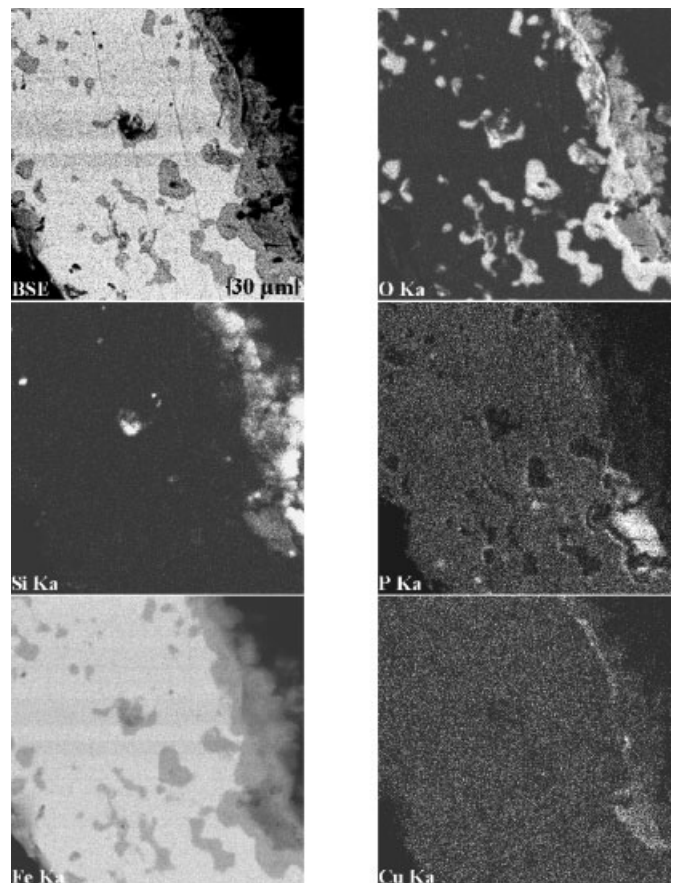


Abbildung 6. Verteilung der Elemente in der Eisenhohlkugelschale und der SiO<sub>2</sub>-Schicht mit CuO<sub>x</sub> (von links oben nach rechts unten: BSE-Aufnahme eines Schliffes der Eisenhohlkugel mit SiO<sub>2</sub>/CuO<sub>x</sub>-Schicht, EDX-Elementverteilung: Sauerstoff, Silicium, Phosphor, Eisen und Kupfer).



#### 4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Eisenhohlkugeln als Trägermaterial sowohl für metallische als auch für oxidische Katalysatoren, hergestellt durch verschiedene Beschichtungstechnologien, geeignet sind. Es wurden sehr gute Ergebnisse bei der katalytischen ODH von Isopropanol mit Hilfe der beschichteten Kugeln erzielt. Auch die katalytischen Aktivitäten bei der OHD von Propan waren befriedigend.

Wie mit Hilfe von Dauerversuchen gezeigt werden konnte, sind Hohlkugel-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen stabil, so dass auch nach längerem Einsatz keine verringerten Aktivitäten festgestellt werden konnten. Metallische Hohlkugeln auf Basis von Eisenwerkstoffen empfehlen sich somit aufgrund der guten Beschichtbarkeit, der ausreichenden Stabilität unter oxidativen Bedingungen, der gleichmäßigen Kugelgrößenverteilung und der damit verbundenen regelmäßigen Strömung mit geringen Druckverlusten über der Katalysatorschüttung, des geringen Gewichts sowie der kostengünstigen Herstellungstechnologie als interessante zukunftssträchtige Katalysatorträger.

Bislang wurden ausschließlich aus Carbonyl-Eisen hergestellte Eisenhohlkugeln für die durchgeführten Katalysatoruntersuchungen verwendet. Im Falle wesentlich längerer Belastung unter stärkerer oxidativer Beanspruchung besteht zusätzlich die Möglichkeit, oxidationsstabile Eisenlegierungen zu verwenden.

R. BRÜNING bedankt sich bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Unterstützung der Arbeit mit einem Stipendium. Die Autoren bedanken sich ferner für die finanzielle BMBF-Unterstützung im Rahmen des Wachstumskerns (Projekt Nr. 03WKG03A) und beim NOA-Projektmanagement, insbesondere bei B. SCHOLZ (Zittau), für die kooperative Zusammenarbeit.

Eingegangen am 7. September 2004 [CIT 7045]

#### Literatur

- [1] R. Brüning, P. Scholz, I. Morgenthal, O. Andersen, B. Ondruschka, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 693.
- [2] K. Scheurell, E. Hoppe, K. W. Brzezinka, E. Kemnitz, *J. Mat. Chem.* **2004**, 14, 2560.
- [3] O. R. Evans, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Catal.* **2004**, 226, 292.
- [4] K. Y. G. Chan, S. Senkan, F. Inal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 901.
- [5] W. Zhang, P. G. Smirniotis, *J. Catal.* **1999**, 182, 400.
- [6] R. Lodeng, O. A. Lindvag, S. Kvisle, H. Reiher-Nielsen, A. Holmen, *Appl. Catal. A: General* **1999**, 187, 25.
- [7] D. I. Iordanoglou, A. S. Bodke, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1999**, 187, 400.
- [8] S. Marengo, P. Comotti, G. Galli, *Catal. Today* **2003**, 81, 205.
- [9] M. C. Abello, M. F. Gomez, M. Casella, O. A. Ferretti, M. A. Banares, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: General* **2003**, 251, 435.
- [10] L. Leveles, K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, *J. Catal.* **2003**, 218, 296.
- [11] P. Boizumault-Moriceau, A. Pennequin, B. Grzybowska, Y. Barbaux, *Appl. Catal. A: General* **2003**, 245, 55.
- [12] A. H. Ali, F. Zaera, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 177, 215.
- [13] D. Kulkarni, I. E. Wachs, *Appl. Catal., A: General* **2002**, 237, 121.
- [14] R. Brüning, P. Scholz, B. Ondruschka, *J. Catal.* **2004**, eingereicht.
- [15] U. Waag, P. Löthman, L. Schneider, G. Stephani, *Metal Powder Report* **2000**, 55, 29.

## Einfluss von Natriumsulfat auf die Dehydratisierung von Polyolen in nah- und überkritischem Wasser

LOTHAR OTT, MARKUS BICKER, ANDREA KRUSE UND HERBERT VOGEL \*

### 1 Problemstellung

Die Menschheit verbraucht jährlich etwa so viel Erdöl, wie erdgeschichtlich in 1 Mio. Jahren gebildet wurde. Der Höhepunkt der Erdölförderung soll in den Jahren 2005 bis 2015 eintreten [1]. Werden keine alternativen Rohstoffquellen für die bislang erdölbasierten Grund- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie bereitgestellt, wird der Gipfel der Ölförderkapazität zur Krise. Daher ist es notwendig, eine nach-fossile und nachhaltige Ära der Energie- und Stoffversorgung zu organisieren und die Entwicklung von Verfahren basierend auf nachwachsenden Rohstoffen – insbesondere Kohlenhydrate – für Zwischenprodukte zu entwickeln.

Ein Hemmnis hierbei liegt in ihrer Überfunktionalisierung bedingt durch die hohe Anzahl an Hydroxygruppen, die alle annähernd die gleiche chemische Reaktivität besitzen [2]. Da die Vielfalt der Kohlenhydrate und die hohe Anzahl funktioneller Gruppen die Vorhersage potenzieller Reaktionswege in nah- und überkritischem Wasser erschweren, werden Mono- bzw. Polyole als Modellsubstanzen verwendet.

Die Untersuchung der Dehydratisierung von Alkoholen bzw. Polyolen in nah- und überkritischem Wasser (SCW) ist schon seit längerem Gegenstand der Forschung [3]. Durch die große Eigendissoziation des Wassers unter nahkritischen Bedingungen im Vergleich zu Standardbedin-

\* Dipl.-Ing. L. OTT, Dipl.-Ing. M. BICKER, Prof. Dr.-Ing. H. VOGEL (vogel@ct.chemie.tu-darmstadt.de), Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Petersenstraße 20, D-64287 Darmstadt, Germany; Dr. A. KRUSE, Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany.