

Selektivoxidation von Propan mittels Katalysatoren geringer spezifischer Oberfläche

R.Brüning¹⁾, B. Ondruschka¹⁾, P.Scholz¹⁾, I. Morgenthal²⁾, O. Andersen²⁾, G. Nocke³⁾, J. Scholz³⁾, F. Hollstein⁴⁾

¹⁾Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der FSU Jena, Lessingstr. 12, D-07743 Jena

²⁾Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung Winterbergstr. 28, D-01277 Dresden

³⁾Hochschule Zittau-Görlitz (FH) Fachbereich Maschinenwesen, Schwenniger Weg 7, D-02763 Zittau

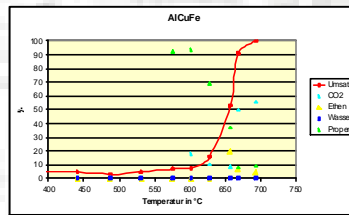
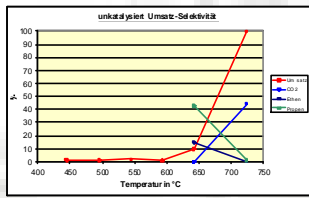
⁴⁾Techno-Coat Oberflächen GmbH Hirschfelder Ring 1, D-02763 Zittau

Einleitung

Für katalytische Selektivoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen werden spezielle Reaktionsbedingungen und Prozessparameter benötigt, um eine Totaloxidation der gewünschten Produkte zu vermeiden. So ist es vorteilhaft mit hohen Verdünnungen bezogen auf die Edukte zu arbeiten. Außerdem ist es nötig, kurze Verweilzeiten am Katalysator, die zum Beispiel durch geringe spezifische Oberfläche der Katalysatoren erreicht werden können, einzuhalten. In den vorgestellten Arbeiten wurden verschiedene neuartige Materialien auf ihre katalytische Aktivität an Hand der Umsetzung von Propan zu Propen getestet. Die Materialien wurden einer umfassenden werkstoffseitigen Charakterisierung unterworfen, um Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung und Struktur der Substanzen und deren katalytischer Aktivität abzuleiten. Dabei kamen unter anderem XRD-, DSC-, Lichtmikroskopie- und REM-Methoden zum Einsatz.

Reaktionsbedingungen

- Strömungsreaktor
- Analytischer Gasströmer mit online-GC-WLD
- 8000-10000 ppmv Propan in Luft
- RG 10000 h⁻¹
- 2,5g Katalysator
- Apparatur zum parallelen Testen von 24 Katalysatoren im Aufbau

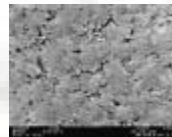


Temperatur-Umsatz-Selektivität der Propanumsetzung mit Hilfe von AlCuFe-Fasern

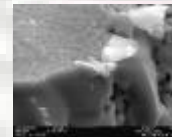
AlCuFe-Fasern

- Zusammensetzung: 62,5 m% Al, 25,5 m% Cu, 12 m% Fe
- Zielsetzung: Faseraus einphasiger quasikristalliner Legierung
- nach Schmelzextraktion zweiphasiges Gefüge
- nach 3 Stunden Glühen bei 720°C einphasiges quasikristallines Gefüge (XRD)
- auf Oberfläche Oxidschicht
- Katalyse:

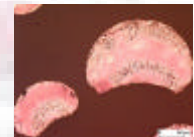
Propan lässt sich mit ausgezeichneter Selektivität zu Propen umsetzen



REM-Aufnahme der Faseroberfläche einer AlCuFe-Faser: strukturierte Oberfläche ist auf Oxidschicht zurückzuführen



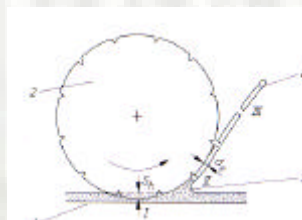
REM-Aufnahme einer Faserbruchstelle einer AlCuFe-Faser: poröse Oberflächenstruktur ist reine dünne Schicht



Lichtmikroskopische Aufnahme der AlCuFe-Fasern mit polarisiertem Licht vor dem Glühen; die dendritisch gewachsenen Kristalle sind der quasikristallinen Phase zuzuordnen.

Faserherstellung durch Schmelzextraktion

- Einrotierende Walze taucht in Metallschmelze ein.
- Die Schmelze haftet an der Walze und kühlt dabei ab, es wird eine Schrumpfung des Materials beobachtet.
- Die Fasern werden durch die Rotationsbewegung von der Walze geschleudert.
- Durch das Schmelzextraktionsverfahren können Fasern mit Materialzusammensetzung gewonnen werden, die mit herkömmlichen Verfahren nicht hergestellbar sind.
- Durch Variation der Verfahrensparameter kann der kristalline Zustand der Fasern beeinflusst werden.
- Es wurden Fasern mit Kristallstruktur, Quasikristallstruktur und amorphem Glasartigen Zustand hergestellt.

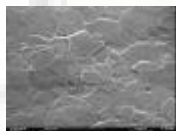


Prinzipskizze Tiegelschmelzextraktion von Fasern:
1) Metallschmelze; 2) Walze; 3) dynamischer Meniskus; 4) Metallfaser; 5) Ein tauchtiefe; 6) Erstarrungsdicke

Katalysator	Reaktion	S m ² /g	Faserquerschnitt (µm)	Propan total	Propan sel.	Reforming
V 288	FeCrAl20,5 + 0,5 Pt	0,009	89	-	+	+
V 328	FeAl30 + 0,5 Pt	0,016	59	-	+	+
V 417	Mn60Cu20Ni10Cr10	0,009	71	+	-	-
V 438	X5Al20Ce3PrRh 0,5	0,008	95,6	-	+	-
V 439	Cu3Sn (127 µm)	0,008	127	+ instat.	+	++
V 440	Cu40Ti30Ni15Zr10Sn5	0,028	102	+	+	++
V 441	Cu3Sn (79 µm)	0,010	79	+	-	++
V 442	Al62,5 Cu25,5 Fe12	0,042	99	+	++	+
V 447	Cu64Mn7Fe1Ni28	0,077	81	+	+	-
V 449	Cu88Mn1Fe1Ni10	0,055	98	+	-	++
Cu 95Ti5				+	-	-

CuSn-Fasern

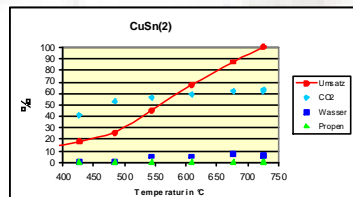
- Zusammensetzung: 60 m% Cu, 40 m% Sn
- Zielsetzung: Faseraus einphasigem, homogenem, kristallinen Gefüge
- Korngröße abhängig von Faserdicke
- Mikrodiffraktometrische Untersuchungen ergeben erhöhte Kristallbaufehlerdichte
- Katalyse: zur Herstellung von Propan aus Propan und Totaloxidation mäßig geeignet
- erfolgreich aber noch näher zu untersuchen sind Reformingprozesse



Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Faseroberfläche der CuSn-Fasern; Kristallkorngrößen sind deutlich zu erkennen



Lichtmikroskopische Aufnahme der CuSn-Fasern mit polarisiertem Licht; Kristallites sind aufgrund ihrer Orientierung unterschiedlich eingefärbt



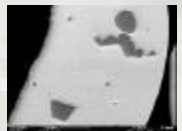
Temperatur-Umsatz-Selektivität der Umsetzung von Propan auf CuSn-Fasern

CuTiNiZrSn-Fasern

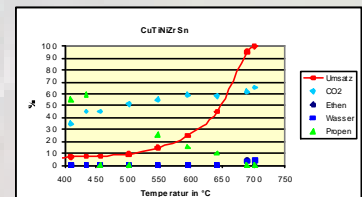
- Zusammensetzung: 40 m% Cu, 30 m% Ti, 15 m% Ni, 10 m% Zr, 5 m% Sn
- Zielsetzung: Faseraus Material mit glasartigem, amorphem Zustand
- XRD zeigt Ausbildung amorpher Bereiche
- Lichtmikroskop und REM weisen zweiphasiges Gefüge nach
- Katalyse: Propan mit guter Selektivität zu Propen umsetzbar
- mäßige Totaloxidations- und Reformingtendenz



Lichtmikroskopische Aufnahme der CuTiNiZrSn-Fasern mit polarisiertem Licht; amorphe Bereiche mit Einschlüssen



REM-Aufnahme der CuTiNiZrSn-Fasern; Zweiphasigkeit der Faser ersichtlich



Temperatur-Umsatz-Selektivität der Umsetzung von Propan mit Hilfe der CuTiNiZrSn-Fasern

Literatur

- [1] DE 10212583.3
- [2] DE 10212586.4
- [3] D.K.Zerhke, M.D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann J.Catal. 196(2000)18-39

Arrheniusdiagramme

- reaktionskontrolliertem Bereich folgt filmdiffusionskontrollierter Bereich
- Einfluss der Porendiffusion stark zurückgedrängt

Kontakt

R. Brüning
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
Lessingstr. 12
07743 Jena
E-mail: rainer.bruening@uni-jena.de