

**Kontinuierliche Cofällung von Katalysatoren in einem Mikromischer: nanostrukturierte Cu/ZnO-Komposite für die Methanolsynthese**

Michael Schur, Bettina Bems, Alina Dassenoy,  
Igor Kassatkine, Joachim Urban, Hagen Wilmes,  
Olaf Hinrichsen, Martin Muhler und Robert Schlögl\*

Vollkatalysatoren ohne Träger sind unverzichtbare Materialien in der Produktion von Basischemikalien. Zur Niederdruck-Synthese von Methanol wird ein System Cu/ZnO genutzt,<sup>[1–3]</sup> das durch Promotoren wie Al wesentlich verbessert wird. Die Materialien werden durch Cofällung einer Hydroxy-Carbonat(HK)-Vorstufe und deren Calcinierung zu CuO/ZnO hergestellt.<sup>[4,5]</sup> Die Eigenschaften der aktivierten Katalysatoren werden von den kinetischen Details der Festkörperbildung, d. h. von den Eigenschaften der Vorstufe HK, bestimmt;<sup>[3,5–7]</sup> sie haben ein „chemisches Gedächtnis“.

Die Fällung von großen Stoffmengen ist ein schlecht definierter Prozess. Selbst bei konstanten Fällungsbedingungen sind die chemischen Potentiale der beteiligten Reagentien weder örtlich noch zeitlich konstant, wenn ein Tropfen Fällungsreagens in einen Reaktor gelangt, in dem ausgefälltes Material und gelöste Ionen gemeinsam vorliegen. Beim Altern, Waschen und Trocknen finden komplexe Austauschreaktionen vor allem zwischen den Anionen (Carbonat/Hydroxid und Hydroxid/Nitrat) statt, die nicht kontrolliert werden und daher zu variablen Eigenschaften gleichartig hergestellter Substanzen führen.<sup>[8]</sup>

Abhilfe kann ein kontinuierliches Fällungsverfahren schaffen, bei dem der Feststoff in möglichst kurzer Zeit in einem kleinen Volumen gebildet und nach Sammeln unter inerten Bedingungen (Raumtemperatur, Wasser) konventionell aufgearbeitet wird. Dadurch wird die kinetisch kontrollierte Phase von Keimbildung und Wachstum unter besser steuerbaren Randbedingungen ausgeführt. Außerdem besteht die Möglichkeit, nachgeschaltete Prozesse wie Wiederauflösung, Nachfällung und Ionenaustausch auf ein Minimum zu begrenzen.

Im vorliegenden Beispiel wurde ein kommerzieller Mikroreaktor<sup>[9]</sup> eingesetzt, der für Lösungsreaktionen konzipiert ist. In einer Platte mit parallelen, ca. 100 µm langen und 200 µm feinen Kanälen, die zwischen Platten mit Temperiermedium liegt, werden die Reagentien (0.15 M Metallnitrat- und 0.18 M Natriumcarbonatlösung) bei pH 7.0 unter

exakter und schneller Temperaturkontrolle und wohldefinierten Flussbedingungen (sehr kurze Verweilzeit und intensive schnelle Vermischung in der reaktiven Zone) mit konstantem Durchsatz (5 mL min<sup>−1</sup>) bei 328 K umgesetzt. In einem kalten Klärbecken wird das Produkt gesammelt und konventionell durch Waschen und Trocknen sowie anschließendes Calcinieren aufgearbeitet. In einem verbesserten Ansatz könnten das Sammeln, Waschen und Trocknen kontinuierlich betrieben werden, um damit die Einheitlichkeit des Materials weiter zu verbessern.

Das hier beschriebene Basisexperiment soll belegen, dass ein solcher Herstellungsprozess, der sich vor allem durch die schnelle Isolierung des Produktes aus seiner reaktiven Mutterlauge stark von diskontinuierlichen Fällungsverfahren in großen Rührreaktoren unterscheidet, zumindest keine schlechteren Katalysatoren hervorbringt. Ein kontinuierliches, paralleles Fällungsverfahren ist somit möglich.

Um Verstopfungen des Mikroreaktors durch das feste Produkt zu vermeiden, wurden nur 0.15 M Stammlösungen eingesetzt. Es wurden daher zwei Vergleichsproben hergestellt, eine mit den üblichen 1.0 M und eine zweite mit 0.15 M Stammlösung.

Die Proben bestehen nach Pulver-Röntgenbeugung einheitlich aus einem Gemisch von hauptsächlich Rosasit und einem geringen Anteil an Aurichalcit. Die konventionell bei konstantem pH-Wert (7.0) gefällten Proben enthalten erhebliche Anteile röntgenamorpher Bestandteile. Sämtliche Proben sind hinsichtlich der inneren Struktur der kristallinen Anteile vergleichbar.

Tabelle 1 enthält einige charakteristische Größen. Das neue Fällungsverfahren bringt offenbar sehr gute Katalysatoren hervor, wenngleich die Verbesserungen zu einem erheblichen Anteil auf die geänderten Konzentrationen der Stammlösungen zurückgehen, was die Bedeutung der kinetischen Reaktionskontrolle unterstreicht. Die hohe Aktivität<sup>[10]</sup> pro Masseneinheit ist auf eine Verbesserung der Dispersion der Cu-Zentren zurückzuführen. Ursächlich bringen wir diese mit der Bildung einer Hochtemperatur-Carbo-

**Tabelle 1:** Charakteristika der HK-Produkte aus der Mikroreaktorfällung (C-MR) und zweier Vergleichsverbindungen gleicher Zusammensetzung (Cu/Zn 70:30).

Eigenschaft	Einheit	C-1m	C-MR	C-0.15m
Methanolproduktion pro Flächeneinheit Cu-Metall	µmol m <sup>−2</sup> h <sup>−1</sup>	0.29	1.72	1.58
Methanolproduktion pro Masseneinheit Katalysator	µmol g <sup>−1</sup> h <sup>−1</sup>	22.8	334.5	265.2
spezifische Oberfläche von metallischem Kupfer	m <sup>2</sup> g <sup>−1</sup>	8.0	21.4	15.0
Volumengehalt an Kupfer als CuO	Gew.-%	74.3	67.2	74.4
Anteil der HT-CO <sub>3</sub> -Spezies an der Gesamtemission von CO <sub>2</sub>	%	0	15	13
Temperatur der maximalen Emission von CO <sub>2</sub> aus HT-CO <sub>3</sub>	K	–	783	755

[\*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy,

Dr. I. Kassatkine, Prof. Dr. J. Urban

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Abteilung Anorganische Chemie

Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 30-8413-4401

E-mail: acsek@fhi-berlin.mpg.de

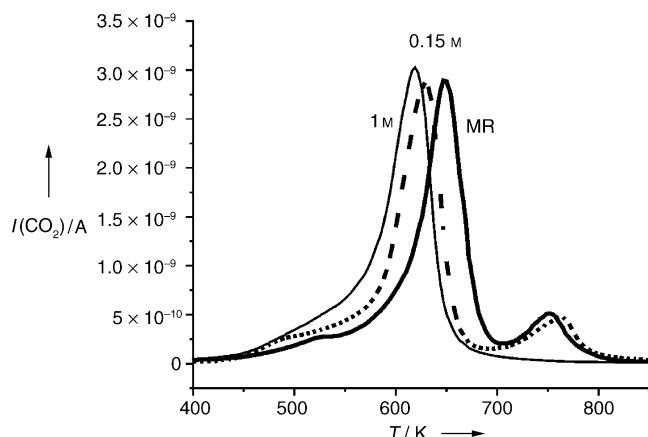
H. Wilmes, Priv.-Doz. Dr. O. Hinrichsen, Prof. Dr. M. Muhler

Lehrstuhl für Technische Chemie

Ruhr-Universität Bochum

44780 Bochum (Deutschland)

natphase (HT-CO<sub>3</sub>) in Zusammenhang, deren Existenz mithilfe temperaturprogrammierter Zersetzung und simultaner Gasanalyse<sup>[8]</sup> nachgewiesen wurde. Die in Abbildung 1 gezeigten Daten belegen, dass die konventionelle Probe C-1m kein HT-CO<sub>3</sub> enthält. Die beiden hochaktiven Proben weisen dagegen eine entsprechende Signatur mit leicht unterschiedlichen Desorptionsdaten auf.

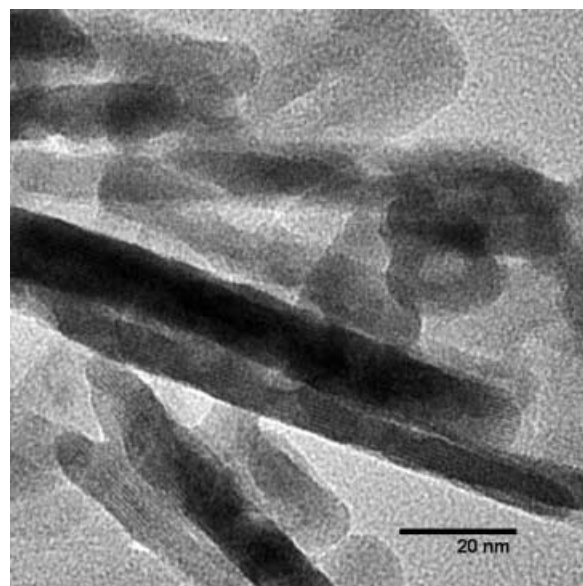


**Abbildung 1.** CO<sub>2</sub>-Entwicklung während der TG-EGA der Katalysatorproben (1 M, 0.15 M: konventionelle Proben, MR: Mikroreaktorprobe). Auf der Ordinate ist der Ionenstrom für  $m/z$  44 aufgetragen.

Durch Altern, Waschen und Trocknen können auch in konventionellen Proben HT-CO<sub>3</sub>-Spezies erzeugt werden. Diese Vorgänge sind mit einem deutlichen Anstieg des pH-Werts der Alterungslösung durch Freisetzung von Hydroxidionen verbunden, was bei der Mikroreaktorpräparation nicht beobachtet wurde. Weiterhin fehlten bei diesen Proben auch Anzeichen eines Austauschs von Nitrat gegen Hydroxid, der dem Carbonateinbau überlagert ist.<sup>[8]</sup> Offenbar bewirkt die konstante Reaktionsführung im Mikroreaktor die Bildung eines Feststoffs mit der Endzusammensetzung, ohne dass es nachgeschalteter Reaktionen<sup>[8,11]</sup> bedarf.

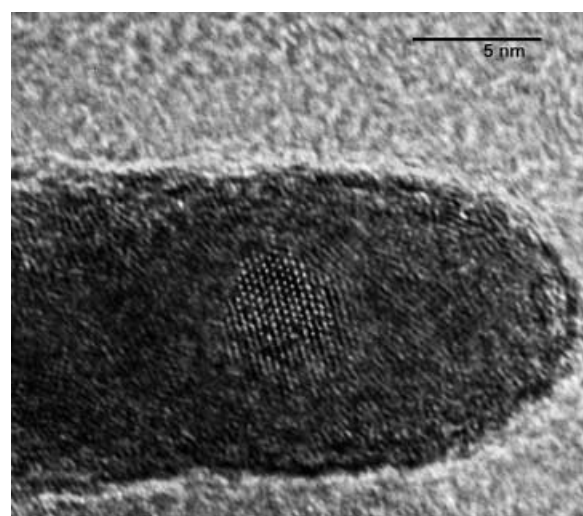
Die deutliche Änderung der katalytischen Aktivität pro Flächeneinheit metallisches Kupfer weist darauf hin, dass entweder die Dichte oder die Wirksamkeit der aktiven Zentren durch das neue Fällungsverfahren verbessert werden. Die erforderliche Erzeugung von „katalytischem“ Kupfer ist bei konventionellen Katalysatoren gut untersucht.<sup>[5,12–15]</sup> Ein wichtiger Faktor neben der Bildung der geeigneten Oberflächenterminierung<sup>[2,16]</sup> ist die Gitterverspannung der Kupferteilchen.<sup>[17,18]</sup> Die Erzeugung von Strukturdefekten im Kupfer<sup>[19]</sup> – durch Einbau von Fremdatomen<sup>[12]</sup> mit nachweislichen Effekten auf die Bindungsenergie von relevanten Adsorbaten<sup>[20,21]</sup> durch entsprechende Nanostrukturierung oder den zumindest anfänglichen Einbau von Fremdphasen<sup>[5,22,23]</sup> wie ZnO in CuO – wird als Ursache des „chemischen Gedächtnisses“ angesehen.

Solche Strukturierungen lassen sich im Elektronenmikroskop nachweisen. Das HK-Material besteht nach Abbildung 2 aus Nadeln von einigen 100 nm Länge und etwa 10 nm Durchmesser. Im Inneren sind die HK-Nadeln nanostrukturiert und bestehen aus Clustern von etwa 2 nm Durchmesser,



**Abbildung 2.** TEM-Aufnahmen des Mikroreaktor-HK-Produktes.

die in eine amorphe Matrix eingebettet sind (Abbildung 3). Die erkennbaren Netzebenen gehören zu ZnO. Dies passt gut zu Beobachtungen bei der Synthese von Nano-ZnO, dessen Ausgangs-Sol etwa den hier gefundenen Clustern entspricht.<sup>[24]</sup> Die komplexe Anionenchemie von Cu in diesem System<sup>[8]</sup> dürfte die Bildung kristalliner Primärprodukte verhindern.



**Abbildung 3.** Hochauflösungs-TEM eines Nadelkopfes der in Abbildung 2 gezeigten Probe. Die nanokristallinen ZnO-Partikel werden aus der [100]-Richtung betrachtet.

Die Objekte entwässern im Elektronenmikroskop und weisen dann sehr strahlempfindliche Netzebenenscharen mit einem mittleren Abstand von 0.7 nm auf. Die Variabilität der lokal gemessenen Gitterabstände spiegelt die variable Zusammensetzung der Probe wider, die innerhalb jeder Nadel ein Gemisch der in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen enthält.<sup>[25]</sup> Bei der Simulation des Calciniervorgangs

**Tabelle 2:** Mit Hochauflösungs-TEM beobachtete Gitterabstände [ $D_m$ ] und ihre Zuordnung im HK-Produkt der Mikroreaktorfällung.

$D_m$ [nm]	Anteil [%]	$D_{ref}$ [nm]	(hkl)	Verbindung
0.779	17	0.759	(110)	Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$
		0.784	(202)	Claraite, $(Cu,Zn)_3(CO_3)(OH)_4 \cdot 4H_2O$
0.723	69	0.741	(110)	Rosasit, $CuZn(CO_3)(OH)_2$
		0.739	(110)	Malachit, $Cu_2(CO_3)(OH)_2$
0.689	14	0.678	(200)	Aurichalcit, $(Cu, Zn)_5(OH)_6(CO_3)_2$
		0.677	(200)	Hydrozinkit, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$

durch Heizen im Elektronenmikroskop entstehen plättchenförmige Komposite aus ca. 5 nm großen Kristalliten von Cu-Oxiden<sup>[22,23]</sup> und ZnO. Durch vorsichtige Reduktion bleibt diese nanostrukturierte Morphologie zumindest teilweise erhalten, wodurch die erforderliche Defektstruktur<sup>[2,8,15,26,27]</sup> des aktiven Kupfers zugänglich ist.

Zusammenfassend resultierte die Änderung der kinetischen Randbedingungen einer Fällungsreaktion hin zu kurzen Reaktionszeiten in kleinen Volumina und unter effizienter Temperaturkontrolle in sehr brauchbaren Katalysatoren. Die kurze Reaktionszeit führt trotz unterschiedlicher thermodynamischer Eigenschaften der Reaktanten nahe an den Idealfall einer homogenen Cofällung heran, was für andere Elementkombinationen mit größeren Unterschieden in ihrer wässrigen Chemie von Bedeutung sein dürfte. Der Wegfall nichtkontrollierbarer Reaktionsschritte nach der Erstfällung verbessert technisch die Qualität des Katalysators und ermöglicht es, die Ursachen des „chemischen Gedächtnisses“ der Systeme aufzuklären. Es zeigt sich damit, dass in der aktuellen Forschung zu verbesserten Cu/ZnO-Systemen<sup>[26–28]</sup> auch die konventionelle Chemie mit neuartigen Reaktionsführungen durchaus nicht am Ende ihrer Möglichkeiten ist. Die mikroreaktorgestützte Feststoffsynthese ist nicht nur eine analytische Technik zur Entwicklung von Fällungsverfahren,<sup>[29]</sup> sondern darüber hinaus eine attraktive Synthesemethode für Feststoffe mit kinetisch kontrollierten Eigenschaften der Realstruktur.

Eingegangen am 5. Dezember 2002,  
veränderte Fassung am 18. März 2003 [Z50709]

**Stichwörter:** Elektronenmikroskopie · Heterogene Katalyse · Kupfer · Methanolsynthese · Mikroreaktoren

- [1] T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A* **2000**, *191*, 111–129.
- [2] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, *194*, 452–460.
- [3] J. G. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal. A* **2001**, *218*, 235–240.
- [4] M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **2000**, *66*, 255–257.
- [5] R. Brahmi, C. Kappenstein, J. Cernak, D. Duprez, A. Sadel, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1999**, *96*, 487–497.
- [6] S. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, N. Takezawa, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *70*, 11–16.
- [7] Y. W. Suh, H. K. Rhee, *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, *19*, 17–19.
- [8] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2039–2052. Von besonderer Relevanz ist die Bildung einer HT-CO<sub>3</sub>-Phase, deren Zersetzungstemperatur oberhalb der höchsten bei Herstellung und Betrieb der Katalysatoren auftretenden Temperaturen liegt.
- [9] Fa. CPC-Systems, Typ CYTOS-Lab-System mit einem Mikro-Stahlreaktor mit 1 mL Gesamtfassungsvermögen; siehe auch T. Schwalbe, V. Autze, G. Wille, *Chimia* **2002**, 636–646.
- [10] Die Produktionsleistungen wurden bei Atmosphärendruck bestimmt, sodass Limitierungen durch Stoff- und Wärmetransport ausgeschlossen sind. Siehe auch: H. Bielawa, M. Kurtz, T. Genger, O. Hinrichsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2793–2800.
- [11] I. Melian-Cabrera, M. L. Granados, J. L. G. Fierro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3122–3127.
- [12] N. Y. Topsoe, H. Topsoe, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 267–270.
- [13] Z. M. Hu, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 14–18.
- [14] Y. W. Suh, S. H. Moon, H. K. Rhee, *Catal. Today* **2000**, *63*, 447–452.
- [15] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsoe, *Science* **2002**, *295*, 2053–2055.
- [16] J. Nerlov, S. Sckerl, J. Wambach, I. Chorkendorff, *Appl. Catal. A* **2000**, *191*, 97–109.
- [17] I. Böttger, T. Schedel-Niedrig, O. Timpe, R. Gottschall, M. Hävecker, T. Ressler, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1870–1876.
- [18] M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37–44.
- [19] F. W. Telgheder, J. Urban, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4479–4483.
- [20] H. A. Abdullah, C. H. Rochester, J. A. Anderson, J. E. Bailie, N. V. Richardson, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3925–3932.
- [21] S. Vollmer, G. Witte, C. Wöll, *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 97–101.
- [22] M. M. Günter, T. Ressler, R. E. Jentoft, B. Bems, *J. Catal.* **2001**, *203*, 133–149.
- [23] M. M. Günter, B. Bems, R. Schlögl, T. Ressler, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 619–621.
- [24] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234–1237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188–1191.
- [25] Die Häufigkeitsdaten stammen aus etwa 200 Einzelmessungen und stimmen gut mit den Röntgendaten überein: P. Porta, S. de Rossi, G. Ferraris, L. Jacono, M. Minelli, M. Moretti, *J. Catal.* **1988**, *109*, 367. Ob die übrigen Phasen oder Variationen in der Kationenzusammensetzung bei diesem sehr lokalen Typ der Strukturanalyse eine Rolle spielen, kann aufgrund der leichten Zersetzung der Proben nicht entschieden werden.
- [26] E. K. Poels, D. S. Brands, *Appl. Catal. A* **2000**, *191*, 83–96.
- [27] H. L. Castricum, H. Bakker, E. K. Poels, *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *304*, 418–423.
- [28] Y. Ma, Q. Sun, D. Wu, W. J. Fan, J. F. Deng, *Appl. Catal. A* **1999**, *177*, 177–184.
- [29] H. Wang, H. Nakamura, M. Uehara, M. Miyazaki, H. Maeda, *Chem. Commun.* **2002**, 1462–1463.