

Projekt C6: Mechanismus und Kinetik der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd nach dem Silberkontaktverfahren

Prof. Dr. G. Emig, Dipl.-Ing. E. Panzer
Lehrstuhl für Technische Chemie I
Universität Erlangen-Nürnberg

Prof. Dr. G. Wedler, Dr. D. Borgmann, Dipl.-Chem. M. Voß
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
Universität Erlangen-Nürnberg

Industriepartner: Bayer AG, Leverkusen
 Degussa AG, Hanau

1. Einleitung und Zielsetzung

Heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen sind von besonderer Bedeutung für die chemische Industrie, da sie zur großtechnischen selektiven Herstellung von Wertprodukten aus billigen und in großen Mengen verfügbaren Grundstoffen (z.B. Alkoholen) dienen.

Ein Vertreter dieser Reaktionsklasse ist die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd am Silberkatalysator ^{[1], [2]}. Dieses Verfahren ist vor dem Formox-Verfahren der wirtschaftlich weitaus bedeutendste Syntheseweg zur Herstellung von Formaldehyd. Es wird in zwei Varianten betrieben; dem Wasserballastverfahren mit vollständigem Methanolumsatz und dem Methanolballastverfahren, welches höhere Selektivitäten zum Zielprodukt ermöglicht, wobei allerdings eine Rückdestillation des nicht umgesetzten Methanols erforderlich ist.

Beim industriellen Betrieb des silberkatalysierten Verfahrens treten bisweilen nach längerer Anlagenlaufzeit durch Störungen verstärkt unerwünschte Nebenprodukte auf, welche die Qualität des Endproduktes verringern. Nicht nur vom wissenschaftlichen Standpunkt aus gesehen ist die Aufklärung der

Ursachen für diesen Alterungsvorgang von Interesse; gerade für die Industriepartner Degussa AG und Bayer AG, welche Formaldehydanlagen nach diesem Verfahren betreiben, hat sie durchaus praktische Bedeutung.

2. Arbeitsprogramm

In diesem Gemeinschaftsprojekt soll durch eine Zusammenarbeit zwischen Physikalischer Chemie (Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Wedler) und Technischer Chemie (Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Emig) versucht werden, die Kinetik und darauf aufbauend die Desaktivierung dieses Reaktionssystems in ein kinetisches Modell zu fassen, welches auf der Aufklärung der Primärschritte an der Katalysatoroberfläche basiert und dessen Parameter aus Meßdaten geschätzt werden, die von einer detaillierten reaktionstechnischen Untersuchung des Systems in einer Laboranlage stammen.

3. Reaktionstechnische Untersuchungen

(Lehrstuhl für Technische Chemie I)

3.1 Experimentelles

Die reaktionstechnischen Untersuchungen werden in einer eigens dafür errichteten Laboranlage durchgeführt (Fließbild siehe Abb. 3.1). Sie besteht im wesentlichen aus einer Dosiereinheit, dem Reaktorteil, einem Gaschromatographen als Analysegerät und der Anlagensteuerung, die über einen Personalcomputer programmiert wird (aus Übersichtlichkeitsgründen hier nicht eingezeichnet).

Der Reaktorteil ist aus zwei in Reihe geschalteten Festbett-Rohrreaktoren aufgebaut. Im ersten Reaktor wird der größte Teil des Umsatzes der stark exothermen Reaktion verwirklicht. Im zweiten Reaktor werden sehr kleine Umsätze realisiert. Die gemessenen Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von den eingestellten Betriebsbedingungen dienen zur Modellbildung und Parameterschätzung für die Kinetik.

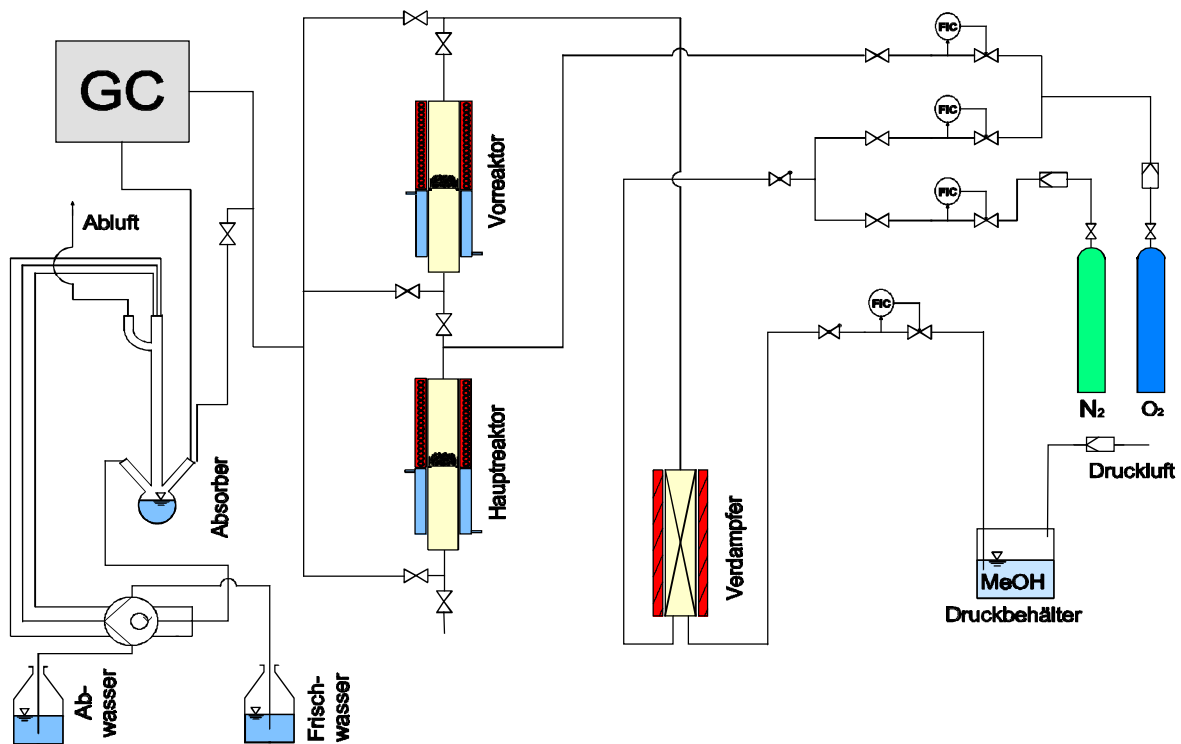


Abb. 3.1: Fließbild der Laboranlage für kinetische Messungen

3.2 Kinetisches Modell

Aus den Ergebnissen verschiedener Messungen wurde eine Modellvorstellung zum Mechanismus der partiellen Methanoxidation am Silberkatalysator entwickelt [3]. Sie basiert auf der Annahme, daß zwei verschieden stark gebundene Sauerstoffspezies existieren, wobei die eine in der Nähe von Oberflächendefekten des Metalls gebunden ist (O_{def}) und für die Bildung von Formaldehyd verantwortlich ist. Die andere Spezies ist schwach gebunden und reagiert zusammen mit adsorbiertem Formaldehyd zu Kohlendioxid weiter. Das Reaktionsschema zu diesem Modell zeigt Abb 3.2.1.

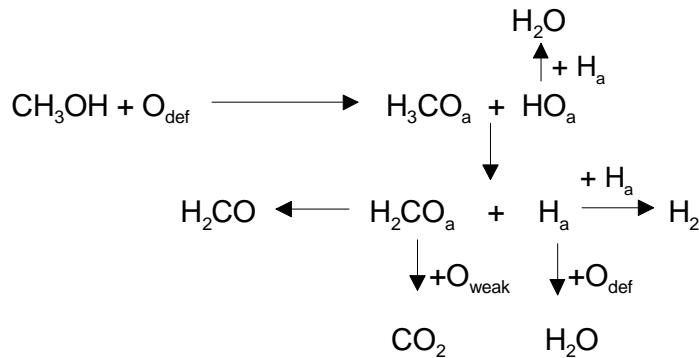


Abb 3.2.1: Reaktionsschema der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd am Silberkatalysator

3.3 Charakterisierung des im Laborreaktor gealterten Katalysators

Im Reaktor der Laboranlage wurde ein mehrwöchiger Probetrieb der Reaktion mit einer Katalysatorschüttung bei wechselnden Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Oberfläche des so vorbehandelten Katalysators wurde anschließend am Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Erwartungsgemäß sinterten die Metallpartikel zu einem Klumpen zusammen. Die einzelnen Silberpartikel waren an den Kontaktstellen durch Verbrückungen fest miteinander verbunden.

Die Oberfläche des Katalysators ist nach dem Einsatz in der Reaktion im Gegensatz zur unbenutzten Probe unregelmäßiger und vergrößert (vgl. Abb. 3.2 mit Abb. 3.3). Es hat sich eine Schuppenstruktur ausgebildet. Die Ausdehnungen der unregelmäßigen Erhebungen liegt in der Größenordnung von 20 - 30 μm . Diese Struktur wird von punktförmigen Löchern von bis zu 2 μm überlagert, die gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt sind.

Diese Beobachtungen decken sich mit anderen Untersuchungen im Labormaßstab ^[1]. Die Autoren haben solche Strukturen nur in Oberflächenbereichen entdeckt, die an der Reaktion beteiligt waren. REM-Aufnahmen, die an gebrauchten Katalysatoren aufgenommen wurden, die aus Produktionsanlagen stammen, zeigen ebenfalls diese typische Oberflächenveränderung (vgl. Kap. 4, Abb. 4.1 b).

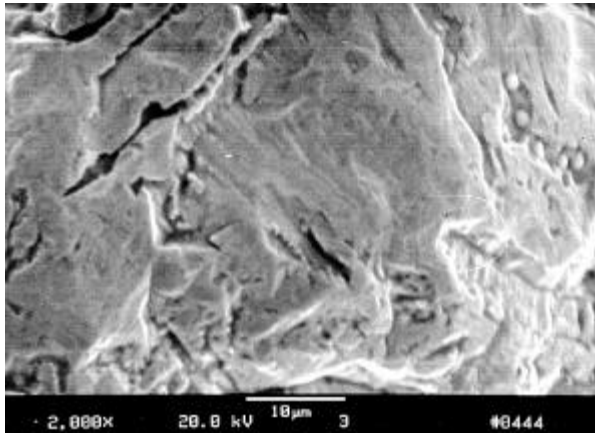


Abb. 3.2: unbehandelte Katalysator-
oberfläche

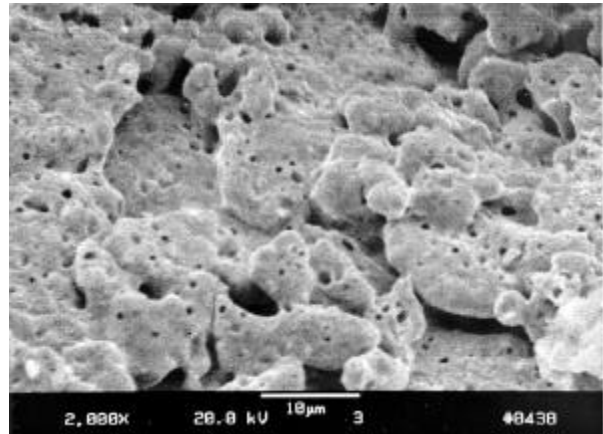


Abb. 3.3: Im Laborreaktor gealterter
Katalysator

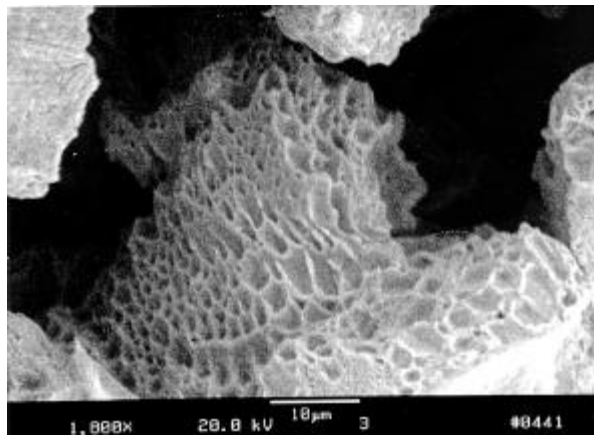


Abb. 3.4: Im Laborreaktor gealterter Katalysator

Zusätzlich zu der schon bekannten Veränderung der Oberfläche wurde an den Laborproben eine Porenstruktur von etwas anderer Charakteristik entdeckt. Sie bildete sich nur im Bereich eines Spaltes an der Probe aus (Abb. 3.4).

Der Einzelporendurchmesser ist mit ca. $3\ \mu\text{m}$ etwas größer. Die Löcher sind so dicht aneinandergepackt, daß ein schwammartiges Gefüge entsteht. Weitere Untersuchungen an durch die Reaktion gealterten Proben müssen zeigen, ob es sich um eine typische Erscheinung handelt, die immer neben den punktförmigen Poren auftritt.

3.4 Ausblick

Nach der Charakterisierung des Katalysators, werden im nächsten Arbeitsschritt Messungen an der Laboranlage durchgeführt, um Daten für die Erstellung eines kinetischen Modells zu sammeln. Dieser Teil des Projektes mußte zeitlich deutlich nach hinten verschoben werden, da der Aufbau des Versuchsreaktors und die Feinabstimmung der Analytik bei diesem Reaktionssystem unerwartet lange dauerte. Dennoch war es wichtig, viel Mühe und Zeit auf eine vollständig automatisierte und gut regelbare Anlage zu verwenden, da sie später auch für Langzeitversuche bei der Charakterisierung der Katalysatordeaktivierung eingesetzt wird, wofür ein zuverlässiger Betrieb unabdingbare Voraussetzung ist.

Literatur:

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 11, 5th Ed., VCH, Weinheim, S. 619-652.
- [2] Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, 4th Ed., Wiley & Sons New York, S. 929-949.
- [3] L. Lefferts,
Factors controlling the selectivity of silver catalysts for methanol oxidation, Dissertation, Universität Twente, 1987.

4. Oberflächensensitive Untersuchungen **(Lehrstuhl für Physikalische Chemie II)**

Von entscheidender Bedeutung für das Verständnis von Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse ist die exakte Charakterisierung von Katalysatoroberflächen. Dies bezieht sich nicht nur auf den Nachweis katalytisch aktiver Oberflächenspezies einer betrachteten Reaktion, sondern

kann ebenfalls auf die Analytik von Rückständen bzw. Katalysatorgiften bei der Katalysatoralterung-/desaktivierung ausgedehnt werden. Der physikalischen Chemie kommt in diesem Rahmen die Rolle der Oberflächenanalytik mit Hilfe oberflächensensitiver spektroskopischer und mikroskopischer Analysemethoden zu.

Hierzu wurden von den Industriepartnern (Bayer, Degussa) Elektrolytsilberproben zur Verfügung gestellt, welche an einer Ganzmetall-UHV-Apparatur (VG ESCALAB 200) mit Hilfe elektronenspektroskopischer Analysemethoden (AES, UPS, XPS) charakterisiert wurden.

Morphologische Aspekte der Katalysatoralterung konnten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie aufgeklärt werden.

Ergänzend wurden gezielte Experimente zum Adsorptions- bzw. Reaktionsverhalten von O₂ und Methanol an in-situ gereinigten Industriekatalysatorproben durchgeführt.

Die Ergebnisse der genannten Untersuchungen sollen im folgenden dargestellt werden.

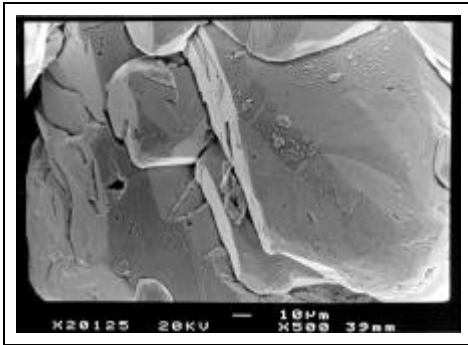
4.1 Charakterisierung industrieller Katalysatorproben

4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um morphologische Veränderungen der Katalysatoroberfläche im Rahmen der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd aufzuzeigen, wurden verschiedene industrielle Proben mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes (JEOL JSM-6400) untersucht.

Es zeigte sich, daß neue Katalysatoren eine sehr glatte Oberflächenstruktur aufweisen (Abb. 4.1 a). Das Auftreten ausgeprägter Porenstrukturen an gebrauchten Proben (vgl. Abb. 3.2 - 3.4) konnte an den industriellen Katalysatorproben ebenfalls festgestellt werden.

a)



b)

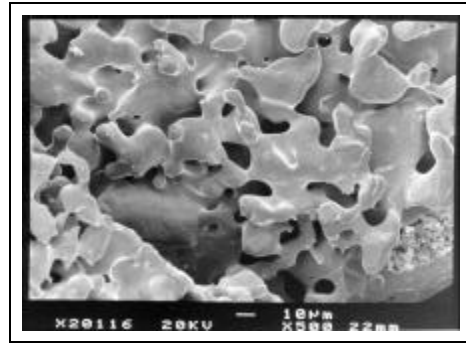


Abb. 4.1: REM - Aufnahmen von Elektrolytsilberkatalysatoren:

a) neuer Katalysator (Degussa AG)

b) nach 6-monatiger Standzeit (Bayer AG)

Weiterhin führen längere Standzeiten im industriellen Reaktor aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperaturen $> 600\text{ °C}$) zum Auftreten von ausgeprägten Sinterungsphänomenen, welche in Abb. 4.1 b deutlich an den Verbrückungen zwischen den Partikeln zu erkennen sind. Bei den Abbildungen ist zu beachten, dass die gezeigten Katalysatoren eine stark unterschiedliche Kornradienverteilung aufweisen, wobei die Probe der Bayer AG kleinere Partikelgrößen enthält.

4.1.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Elektrolytsilberkatalysatoren, welche bei der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd verwendet werden, weisen allgemein einen hohen Reinheitsgrad auf. Alle bisher spektroskopisch untersuchten Katalysatorproben enthalten, unabhängig von ihrer Standzeit im katalytischen Reaktor, keine typischen Katalysatorgifte (z.B. Cl, S, P) an ihrer Oberfläche. Eine Vergiftung der Katalysatoren durch diese Substanzen kann demnach ausgeschlossen werden. Als einzige Verunreinigungen konnten Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden. Abb. 4.2 zeigt exemplarisch XP-Spektren des C1s- bzw. O1s-Rumpfniveaus einer Probe der Bayer AG nach 6-monatiger Standzeit.

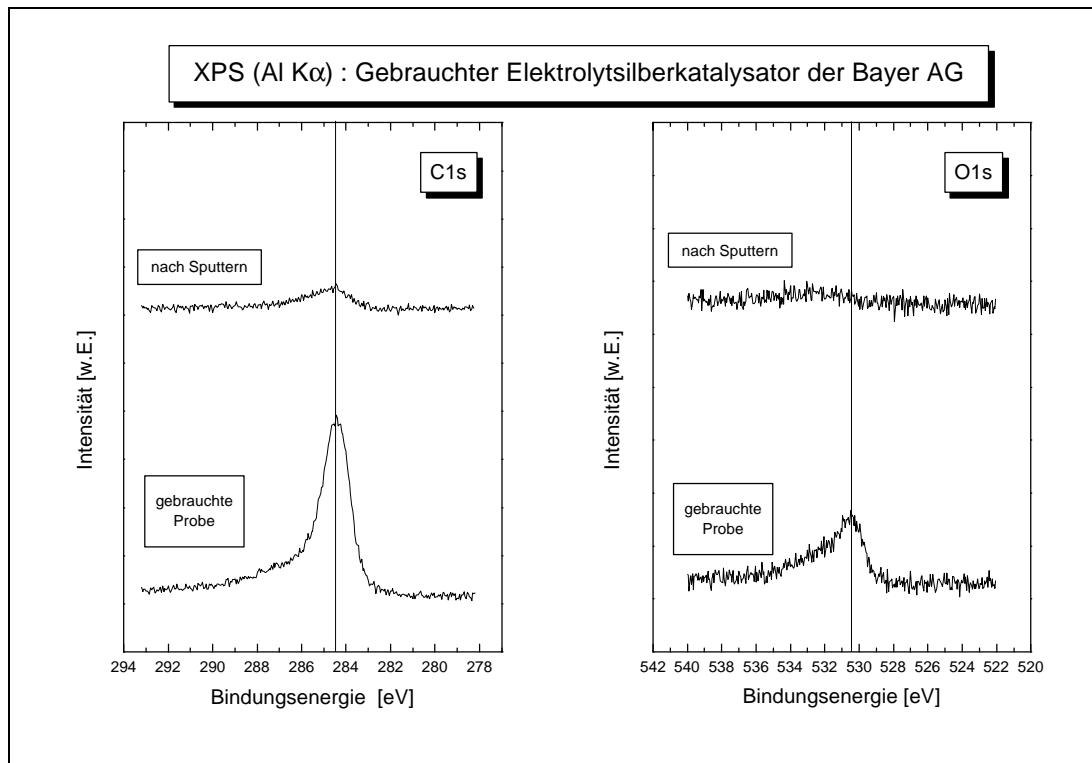


Abb. 4.2: XP-Spektren eines Altkatalysators der Bayer AG

Typisch für gebrauchte Katalysatorproben ist ein stark erhöhter Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche. Die experimentell bestimmte C1s-Bindungsenergie von 284.5 eV weist zusammen mit einer ausgeprägten Asymmetrie des Signals auf eine geordnete Kohlenstoffspezies „graphitischen“ Typs hin.

Dieser Befund zeigt die Verkokung des Katalysators mit zunehmender Standzeit an. Die Verkokung des Silberkontaktes und die fortschreitende Sinterung führen zu einer starken Verringerung der aktiven Silberoberfläche. Weiterhin wird durch den auftretenden Druckverlust längs der durch Sinterung verdichteten Katalysatorschüttung die Kontaktzeit am Katalysator erhöht, die thermodynamisch kontrollierte Totaloxidation zu CO₂ und H₂O bevorzugt. Eine in-situ Reinigung der Katalysatorproben durch Ar⁺-Ionenbeschuss (Sputtern) führt zu einer drastischen Verringerung des Kohlen- und Sauerstoffgehaltes an der Silberoberfläche. Die chemische Natur

der Sauerstoffverunreinigungen konnte noch nicht zweifelsfrei geklärt werden.

4.2 Adsorptionsverhalten von Methanol und Sauerstoff auf Silber

4.2.1 Experimentelles

Die Reinigung einer neuen Katalysatorprobe der Bayer AG für Adsorptionsexperimente erfolgte durch Präparationszyklen, bestehend aus wiederholtem Ar^+ -Ionenbeschuss und einer Temperung zur Oberflächenausheilung bei 800-900 K. Oberflächlich gebundener Sauerstoff ließ sich hierbei quantitativ, Kohlenstoff nahezu quantitativ entfernen (XPS-Kontrolle).

Der Reinheitsgrad der verwendeten Reaktanden (O_2 , MeOH) konnte durch massenspektrometrische Kontrolle sichergestellt werden.

4.2.2 Adsorption von Methanol auf polykristallinem Silber

Die Adsorption von reinem Methanol bei 90 K führt, in Abhängigkeit von der angebotenen Dosis ($1 \text{ Langmuir [L]} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ torr} \cdot 1 \text{ s}$), zur Ausbildung adsorbierter Monoschichten bzw. kondensierter Multilag. Alle auftretenden Signale, welche bei einer zunehmenden Belegung der Oberfläche mit Methanol detektiert werden (Abb. 4.3a), können eindeutig den Molekülorbitalen eines intakten Methanolmoleküls zugeordnet werden. Ein Vergleich der erhaltenen Spektren mit dem Gasphasenspektrum ^[1] belegt die schwache Wechselwirkung des Methanolmoleküls mit der Silberoberfläche.

Abb. 4.3b zeigt ein UP-Spektrum, welches mit HeII-Strahlung ($h\nu = 40.82 \text{ eV}$) aufgenommen wurde. Nach der Adsorption von 5 L MeOH bei 90 K erkennt man eine Veränderung der Intensität und der energetischen Lage der $7a'$ - und $2a''$ - Molekülorbitale („lone-pairs“ am Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe) im Vergleich zum Gasphasenspektrum, was die Bindung des Methanols an die Oberfläche über das Sauerstoffatom zeigt.

Die dargestellten UPS-Messungen stehen in Einklang zu XPS-Messungen, bei denen jeweils nur ein Signal im C1s- bzw. O1s-Spektrum erhalten wurde. Langsames Aufheizen einer mit 10 L Methanol bei 90 K belegten Silberoberfläche führt zur Desorption kondensierter Multilagen im Bereich von 90 - 120 K. Im Temperaturbereich von 120 - 220 K desorbiert die Monoschicht ebenfalls. Eine Zersetzung des Methanols kann hierbei spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Spektren, welche bei einer Proben temperatur > 220 K aufgenommen werden, entsprechen denen einer reinen Silberoberfläche.

Weitere Adsorptionsexperimente bei erhöhten Temperaturen zeigen in Einklang zu Literaturuntersuchungen an Ag(111)-Einkristallen [2] keine nennenswerte Adsorption von MeOH auf reinen Silberoberflächen bei Temperaturen > 220 K im angewandten Druckbereich.

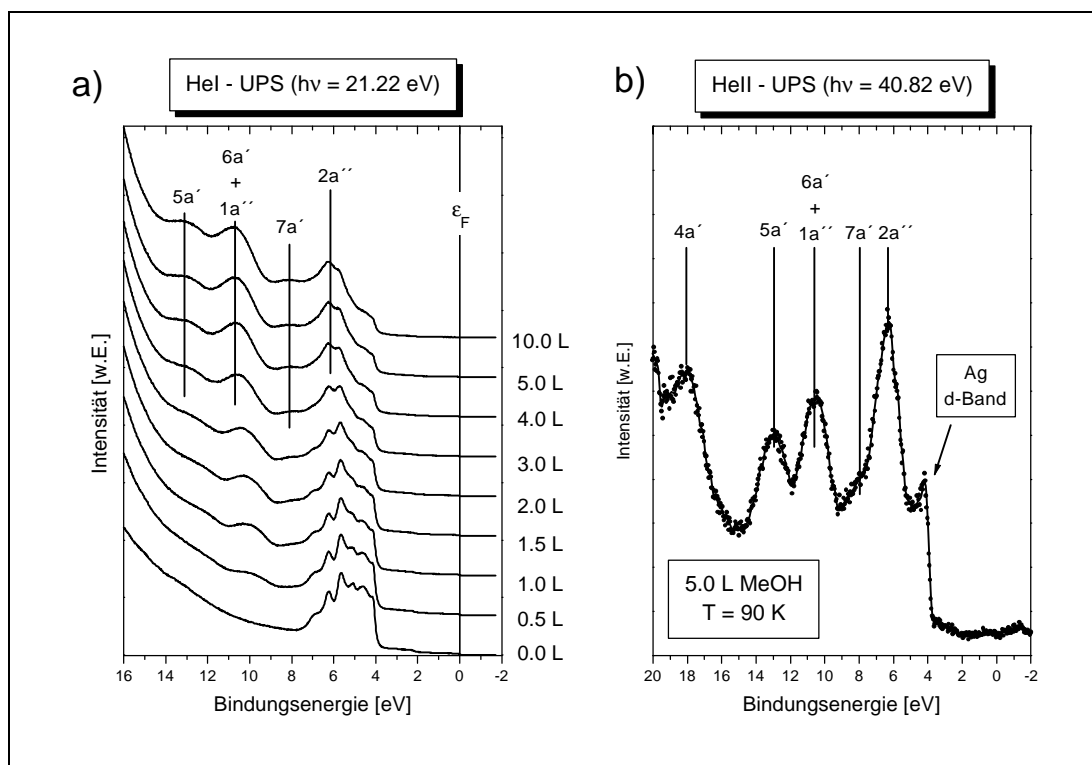


Abb. 4.3: Methanoladsorption auf polykristallinem Silber bei $T = 90$ K

4.2.3 Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinem Silber

Die Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinem Silber wurde ebenfalls mit Hilfe von UPS und XPS untersucht. Die Korrosionsbeständigkeit reinen Silbers gegen Sauerstoff konnte durch die Messungen eindrucksvoll unter Beweis gestellt werden. Für die durchgeführten Experimente wurde eine Probentemperatur von 523 K gewählt, um eine Kontamination mit Ag_2CO_3 zu vermeiden. (Zersetzung/Desorption bei ca. 480 K). Die Adsorption von O_2 auf polykristallinem Silber führt hierbei ausschließlich zu einer Bildung einer atomaren Chemisorptionsschicht an der Katalysatoroberfläche^[3]. Selbst bei hohen Sauerstoffdosen (10^4 - 10^5 Langmuir) können nur Bruchteile einer Monoschicht mit Hilfe von XPS und UPS detektiert werden. Höhere Sauerstoffdosen wurden vermieden, da sie zu einer Schädigung der UHV-Anlage führen könnten. Die Adsorption des Sauerstoffs kann durch eine Erhöhung des Elektronenaustrittspotentials um ca. 0.2 eV bei einer O_2 -Dosis von 10^4 L belegt werden. Zur Bestimmung des Elektronenaustrittspotentials wurde die energetische Breite der HeI-UP-Spektren herangezogen. Eine Erhöhung der Probentemperatur auf 700 K führt zur vollständigen Desorption des gebundenen Sauerstoffs.

Ausblick

Die dargestellten Untersuchungen zur Charakterisierung der Adsorptionssysteme MeOH/Ag bzw. O_2/Ag zeigen deutlich die geringe Reaktivität hochreiner Silberoberflächen gegenüber diesen Verbindungen. Wie bereits diskutiert, kann eine ausreichende Beladung des Katalysators mit Sauerstoff nur unter ausreichend hohen Drücken/Temperaturen erfolgen. Hierzu sollen insbesondere Katalysatorproben verwendet werden, welche vom Lehrstuhl für Technische Chemie I unter industrienahe Bedingungen präpariert wurden. Diese können innerhalb kurzer Zeit zu weiterführenden Untersuchungen unter UHV-Bedingungen vorbereitet werden.

Da ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen im Rahmen des FORKAT-Projektes in Absprache mit den Industriepartnern auf der Katalysatoralterung bzw. -desaktivierung liegen soll, wurde mit gezielten Untersuchungen zur Wechselwirkung bekannter Katalysatorgifte ^[4] (z.B. Fe) mit der Katalysatoroberfläche begonnen.

Hierzu steht an der vorhandenen UHV-Anlage eine Metalldepositionsquelle zur Verfügung, mit deren Hilfe dünne Metallfilme im Submonolagenbereich aufgedampft werden können. Das Reaktionsverhalten solch modifizierter Proben gegenüber den Reaktionsgasen O₂/MeOH soll mit Hilfe der vorhandenen spektroskopischen Methoden (AES, UPS, XPS) gezielt untersucht werden.

Literatur

- [1] H. Lüth, G.W. Rubloff und W.D.Grobman, Surf. Sci. 63 (1977) 325.
- [2] T.E. Felter, W.H. Weinberg, G.Ya. Lastushkina, P.A. Zhadan, G.K. Boreskov und J . Hrbek, Appl. Surf. Sci. 16 (1983) 351.
- [3] C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl und G. Ertl, Z. Physik. Chem. 174 (1991) 11.
- [4] J. Deng, X. Bao und S. Dong, J. Catal. 129 (1991) 414.