

FORKAT Teilprojekt C6; Statusbericht März 2000

## Kinetische Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung bei der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd nach dem Silberkontaktverfahren

E. Panzer, M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, J. Sauer\*

Lehrstuhl für Technische Chemie I, Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen

\*Degussa-Hüls AG, Rodenbacher Chaussee, Postfach 1345, 63403 Hanau

### Zusammenfassung

Bei der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd nach dem Silberkontaktverfahren wurde im Laborversuch nach mehrmonatiger Standzeit ein Selektivitätswechsel zu Ameisensäure und Folgeprodukten gemessen, wie er auch in der technischen Produktion beobachtet wird. Aus dem Verlauf von Umsatz und Selektivitäten mit der Temperatur kann auf unterschiedliche Sauerstoffspezies in den verschiedenen Temperaturbereichen geschlossen werden. Hier ist insbesondere die Diffusion von Sauerstoff in den Silber-*bulk* oberhalb der Tamann-Temperatur zu nennen. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C geht eine vermehrte Bildung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einer Abnahme der Formaldehydselektivität einher.

### 1. Einleitung

Die Herstellung von Formaldehyd ist ein wichtiges Verfahren der Grundstoffindustrie. Mit der Oxidation von Methanol nach dem Silberkontaktverfahren liegt ein industriell etablierter Prozess vor, dessen Wirtschaftlichkeit allerdings stark durch Alterungsphänomene des Kontakts begrenzt wird. So tritt nach längerer Standzeit des Kontakts (4-7 Monate) eine vermehrte Produktion von Ameisensäure auf. Die Ursache für diesen Selektivitätswechsel ist bisher nicht geklärt. Da Ameisensäure jedoch die Anlage korrodiert und die Polymerisation des Produktes startet, wird ein Katalysatorwechsel erforderlich. Dies stellt einen erheblichen Kostenfaktor dar. Nachdem im vorigen Berichtszeitraum die Alterungsphänomene der Sinterung und der Verkokung beschrieben worden sind, steht im folgenden Bericht die experimentelle Untersuchung der Ameisensäurebildung im Vordergrund.

## 2. Experimentelles

Die Dosierung der hochreinen Gase Stickstoff und Sauerstoff sowie des flüssigen Methanols erfolgt über thermische Massendurchflussregler. Das Methanol (Reinheit 99,85 %, Fa. Hoechst) wird in einem mit Glaskugeln gefüllten Verdampfer in die Gasphase überführt.

Der Aluminiumoxidrohrreaktor von 1 cm Innendurchmesser ist mit einer Schüttung aus Quarzglaspartikeln gefüllt. Vom Industriepartner Degussa-Hüls wurden Elektrolytsilberpartikel der Korngröße 1 mm zur Verfügung gestellt, wie sie auch in der technischen Formaldehydsynthese benutzt werden. Die Silberschüttung selbst ist mit Quarzglas (1-2 mm Durchmesser, Fa. Heraeus) verdünnt, um die Wärmeproduktion im Volumen herabzusetzen (0,1 g Ag Partikel mit 2,5 g Quarzglaspartikeln).

Die Analyse des Produktgemisches erfolgt mit einem Gaschromatographen (Hewlett-Packard, HP5890). Er ist mit einer Poraplot-Q Säule zur Trennung der Organika und mit Molsieben zur Trennung der Permanentgase ausgestattet. Die Anlagensteuerung erfolgt über PC.

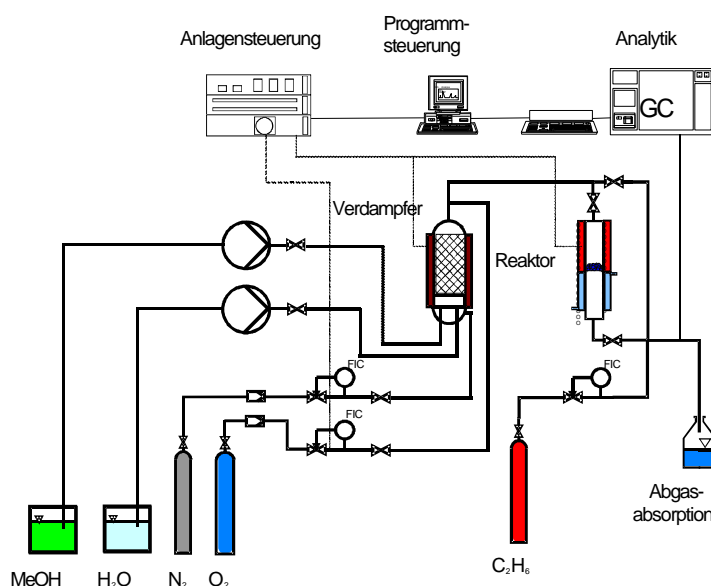


Abb. 1: Anlagenfließbild. Die hier bereits skizzierte Wasserdosierung wird erst im kommenden Berichtszeitraum genutzt werden.

## 3. Ergebnisse

Die Aktivierung eines frischen Silberkontakts lässt sich in Abb. 2 verfolgen. Dargestellt ist die Selektivität zum Indikatorprodukt Kohlendioxid als Funktion der Temperatur. Bei der ersten Messung beginnt die Reaktion erst bei ca. 450°C. Ab der zweiten Messung wird dagegen <sub>2</sub>-Selektivität weist zwei Maxima bei ca. 350°C und 500°C auf.

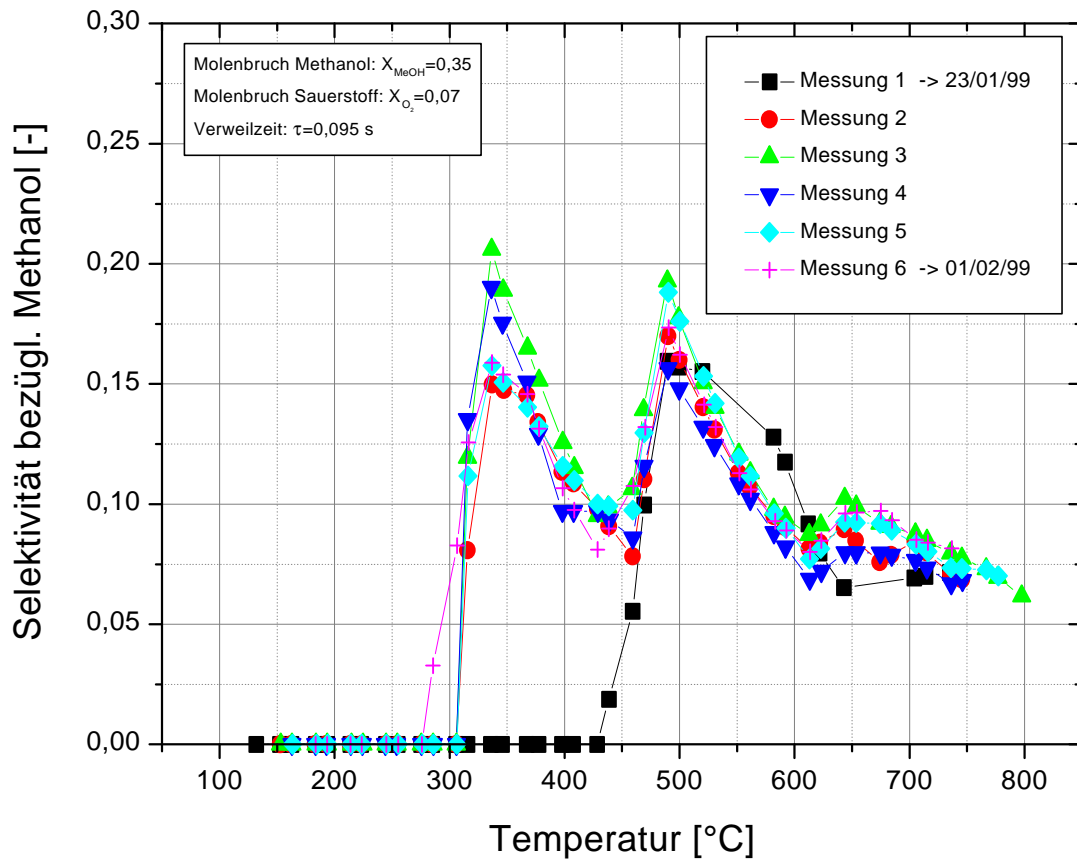


Abb. 2: Selektivität zu Kohlendioxid bezogen auf Methanol. Am frischen Kontakt wird kein CO<sub>2</sub> unterhalb von 430°C gebildet, am aktivierten dagegen schon ab 300°C.

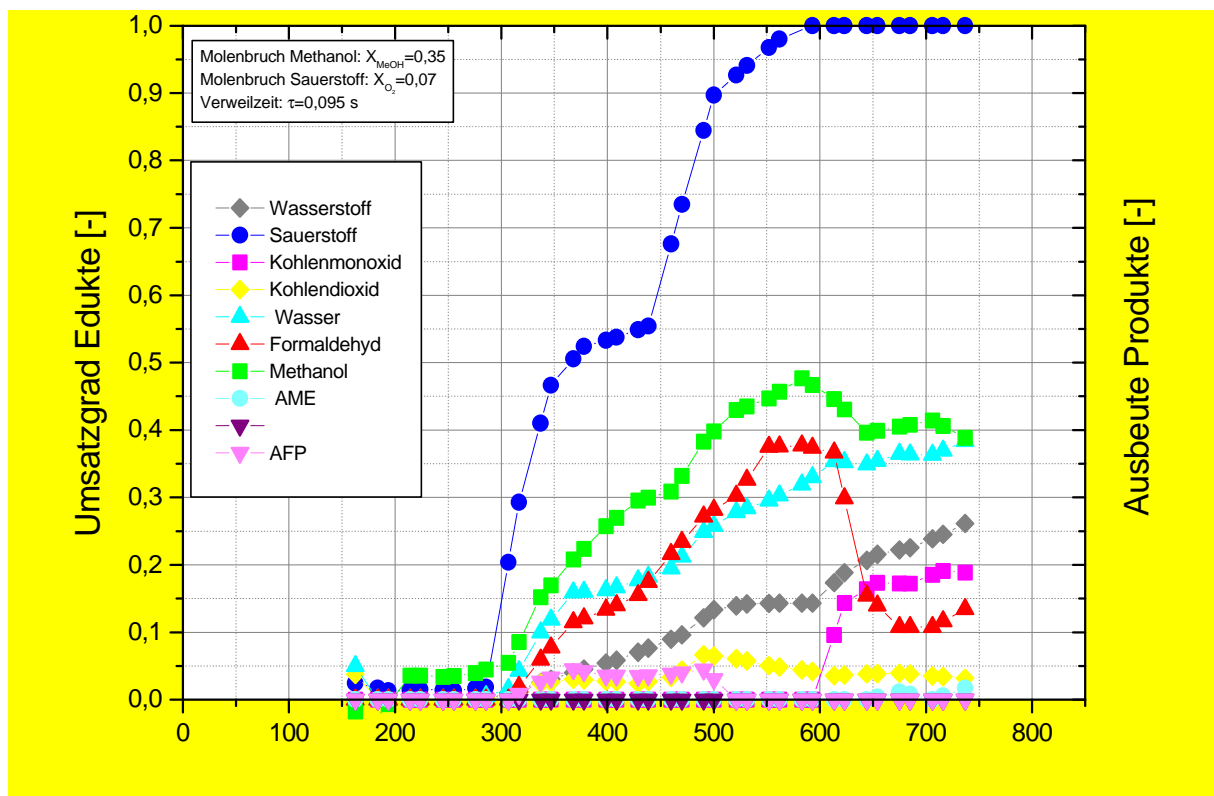


Abb. 3: Methanol- und Sauerstoffumsatz sowie Ausbeute zu den Produkten bei Temperaturerhöhung. Drei ausgezeichnete Temperaturen (300°C, 450°C und 600°C) werden verzeichnet.

Abb. 3 illustriert den Gang der Selektivitäten bei Temperaturvariation am aktivierten Kontakt. Eine erste Zündung erfolgt bei ca. 300°C. Ein zweites Zünden tritt bei ca. 450°C auf. Bei ca.

h nimmt die CO<sub>x</sub>-Bildung auf Kosten der Formaldehyd-Selektivität sprunghaft zu („3. Zünden“). Die Selektivität zu Formaldehyd ist zwischen 450°C und 600°C am höchsten. Oberhalb von 600°C wird eine verstärkte Bildung von Wasserstoff beobachtet.

Zwischen dem Gang der Selektivitäten zu Ameisensäure bzw. ihren Folgeprodukten wie Ameisensäuremethylester (im folgenden zu „Ameisensäure und Folgeprodukte“ zusammengefasst) bei Temperaturvariation am frischen, am aktivierten und am gealterten Silberkontakt bestehen deutliche Unterschiede (Abb. 4). Am frischen Kontakt zündet die Reaktion, wie aus Abb. 2 ersichtlich, erst oberhalb von 450°C. Am aktivierten Kontakt (z. B. nach neun Tagen Betriebsdauer) findet eine Produktion von Ameisensäure und Folgeprodukten in zwei Temperaturbereichen statt: unterhalb ca. 500°C und oberhalb von 650°C. Nach ca. 6 Monaten Reaktionsdauer werden dagegen auch im Temperaturbereich 500–650°C Ameisensäure und Folgeprodukte mit einer Selektivität von 5–15 % gebildet. In Produktionsanlagen zeigt dieser Effekt den nahenden Katalysatorwechsel an. Ähnlich wie dort wurde mit 11 m<sup>2</sup>/g auch im Laborversuch eine hohe Porosität des gealterten Kontakts gemessen.

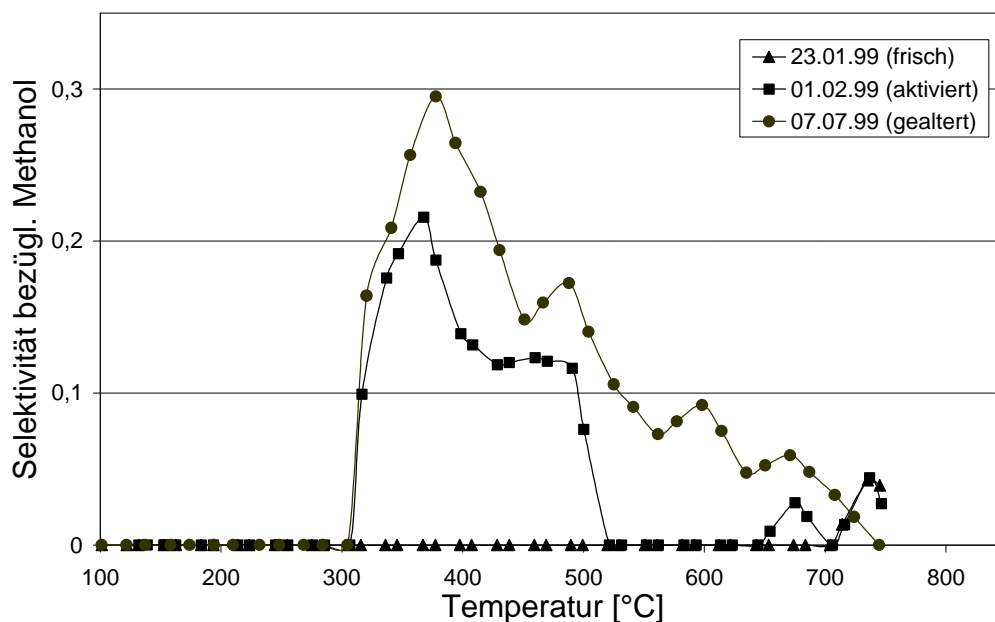


Abb. 4: Selektivität zu Ameisensäure und Folgeprodukten bezogen auf Methanol. Am frischen Kontakt werden sie unterhalb 700°C nicht gebildet, am aktivierten Kontakt entstehen sie bei 300-500°C und oberhalb von 650°C. Am gealterten Kontakt wird auch im Bereich 500-650°C eine Bildung von Ameisensäure und Folgeprodukten beobachtet.

#### 4. Diskussion

Wenngleich die Kinetik der Methanoxidation zu Formaldehyd noch nicht zweifelsfrei bekannt ist, existiert im Bereich der silberkatalysierten Methanoxidation, insbesondere zum System Silber/Sauerstoff, eine umfangreiche Literatur (z. B. Lefferts et al., 1986; Rehren et al., 1991; Schubert et al., 1994; Millar et al., 1997; Nagy und Mestl, 1999). Die Diskussion der Messergebnisse wird durch die Wechselwirkung Silber/Sauerstoff dominiert.

Einen ersten Hinweis auf relevante Vorgänge gibt die Abschätzung der Zeitkonstanten des Systems. Es wird beobachtet, dass es mindestens 15 Stunden dauert, bis nach Parameteränderung wieder ein stationärer Zustand erreicht wird. Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass dies der Zeitskala der Sauerstoffdiffusion in den Silberpartikeln entspricht.

Die in Abb. 2 dargestellte Zündung des frischen Kontakts erfolgt bei etwa 450°C. Dies entspricht der Tamann-Temperatur, ab der erst eine signifikante Diffusion von Sauerstoff in das Silber erwartet werden kann. Dies weist darauf hin, dass die CO<sub>2</sub>-Produktion um 500°C herum auf schnell ausgebildete Sauerstoffspezies zurückzuführen ist, während das Maximum um 330°C das Vorliegen von Sauerstoff im *bulk* zu erfordern scheint, der sich erst langsam einstellt.

Am aktivierten Kontakt weist die Bildung von Ameisensäure und Folgeprodukten (Abb. 4) im Bereich von 500-650°C eine Lücke auf, die am gealterten Kontakt geschlossen wird. Damit geht die Beobachtung einher, dass am gealterten Kontakt das CO<sub>2</sub>-Maximum um 500°C nicht mehr gemessen wird (nicht gezeigt). Es scheint, dass Ameisensäure und Folgeprodukte sowohl am aktivierten als auch am gealterten Kontakt über den ganzen Temperaturbereich produziert werden. Allerdings müssen am aktivierten Kontakt Zentren angenommen werden, die für die Weiteroxidation zum Kohlendioxid verantwortlich sind, während diese am gealterten Kontakt nicht vorliegen.

Oberhalb von ca. 600°C wird ein deutlicher Selektivitätswechsel von Formaldehyd zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff beobachtet (Abb. 3). Die Selektivitäten zu den anderen Produkten zeigen keine starken Änderungen, eine Dehydrierung des Formaldehyds in der Gasphase erscheint plausibel. Dies ist insbesondere in der unmittelbaren Nähe zum Katalysator anzunehmen, in der erhebliche Übertemperaturen von bis zu 100 K auftreten können.

Eine mögliche Erklärung der Alterung besteht in einer inneren Vergiftung durch Verunreinigungen des Silbers, die an die Oberfläche diffundieren. Alternativ dazu kann eine Vergiftung des Kontakts durch Substanzen aus der Gasphase diskutiert werden. Eine Entscheidung, welcher Mechanismus vorliegt, erfordert weitergehende Versuche.

## 5. Ausblick

In künftigen Experimenten muss sowohl versucht werden, den Zeitpunkt der Alterung besser zu erfassen, als auch die Ursache der Alterung einzugrenzen. Insbesondere soll die Frage geklärt werden, ob es sich um eine innere oder eine äußere Vergiftung handelt. Auf der Grundlage der Ergebnisse kann dann versucht werden, Gegenmaßnahmen zu finden. Hier bietet sich z. B. eine Wasserdosierung zum Eduktgemisch an. Mit der finanziellen Unterstützung durch die Bayer AG, die als neuer Industriepartner gewonnen werden konnte, konnte in dieser Phase bereits eine leistungsfähigere Flüssigdosierung beschafft werden. Hierdurch werden sowohl eine Wasserdosierung als auch Langzeitversuche ermöglicht.

## Literatur

- L. Lefferts, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross: The oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde over silver catalysts in relation to the oxygen–silver interaction, *Appl. Catal.* **23**, (1986), S. 385-402.
- G. Millar, M. Nelson, P. Uwins: In-Situ imaging of catalytic etching on silver during methanol oxidation conditions by environmental scanning electron-microscopy, *J. Catal.* **169**, (1997), S. 143-156.
- A. Nagy, G. Mestl: High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts, *Appl. Catal.* **188**, (1999), S. 337-353.
- C. Rehren, G. Isaac, R. Schlögl: Surface and subsurface products of the interaction of O<sub>2</sub> with Ag under catalytic conditions, *Catal. Lett.* **11**, (1991), S. 253-266.
- H. Schubert, U. Tegtmeier, R. Schlögl: On the mechanism of the selective oxidation of methanol over elemental silver, *Catalyst Letters*, **28**, (1994), S. 383-395