

Tribochemisch aktivierte Katalysatoren zur PSA-Darstellung

J.Spengler¹, F.Anderle¹, U.A. Schubert¹, R.K.Grasselli¹, J.Zühlke², H.-J.Eberle² und H.Knözinger¹

¹: Institut für Physikalische Chemie, Universität München ²: Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München

Einleitung

Phthalsäureanhydrid (PSA) gehört mit einer weltweiten Produktion von 3,3 Millionen Jahrestonnen [1] zu einer der wichtigsten, durch heterogene Katalyse hergestellten, organischen Grundchemikalien.

Katalysatoren auf Basis V_2O_5/TiO_2 werden zur selektiven Gasphasenoxidation von o-Xylol zur PSA-Darstellung eingesetzt [2]. In neueren Katalysatorsystemen wird ein V/Sb-Mischoxid als Aktivkomponente auf Anatasträgern verwendet [3]. Die Herstellung der Trägerkatalysatoren erfolgt im allgemeinen aus wässriger Suspension von TiO_2 , Sb_2O_3 und V_2O_5 oder Vanadiumverbindungen die beim Tempern V_2O_5 ergeben, vielfach unter Zusatz geeigneter Promotoren, und anschließender Kalzinierung. Es ist bekannt, daß tribochemische Belastung zur Aktivierung eines Katalysators führen kann [4,5]. In der vorliegenden Arbeit sollte nun ein alternativer lösungsmittelfreier und damit umweltfreundlicher Weg zur Darstellung der Katalysatoren besprochen werden und der Einfluß der mechanischen Belastung auf die Aktivität und Selektivität von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ -Systemen untersucht werden.

Experimentelles

- Probenpräparation:

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren wurden TiO_2 , Sb_2O_3 und V_2O_5 gemeinsam in einer Planetenmühle verschieden lang gemahlen. Die Mahlung erfolgte unter trockenen Bedingungen bzw. unter Zugabe von Wasser oder Methanol. Die eingesetzten Mengen an Sb_2O_3 und V_2O_5 entsprachen der Beladung, die für eine theoretische Monolage nötig ist. Anschließend wurden die Proben 5h bei 400°C kalzinieren.

- DR-UV-VIS

Die UV-VIS-Spektren wurden in diffuser Reflexion an einem Zweistrahlphotometer (Lambda 15) der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

- Raman

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einem Omars-89 Spektrometer der Firma Dilor. Zur Anregung wurde ein Ar^+ -Ionenlaser (514 nm) verwendet.

- Katalytische Testreaktion

Die katalytischen Messungen der Katalysatoren erfolgten in einem Mikrofestbettreaktor. Als Produkte der o-Xylol Gasphasenoxidation wurden o-Tolualdehyd, Phthalsäureanhydrid und Phthalid detektiert.

Ergebnis

Durch Mahlung und anschließende thermische Spreitung lassen sich aktive und selektive Katalysatoren zur PSA-Synthese herstellen.

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie konnten die $V^{5+}O_6$ -Oberflächenspezies detektiert werden. Neben kristallinem V_2O_5 konnte eine Monovanadyl- und eine polymere Spezies (1034 cm^{-1} und 935 cm^{-1}) nachgewiesen werden, die ebenfalls in herkömmlich präparierten Systemen auftreten.

Mit den DR-UV-VIS-Messungen konnte gezeigt werden, daß mit zunehmender Mahldauer eine oktaedrisch koordinierte V^{5+} -Spezies (ca. 680nm) auftritt, die in aus Suspension präparierten Systemen nicht vorhanden ist.

Durch Variation der Mahlbedingungen (Mahldauer, MeOH oder H_2O -Zugabe) lassen sich Aktivität und Selektivität steuern und bei deren Optimierung erhält man einen Katalysator, der einem industriell eingesetzten System vergleichbar ist.

Literatur

- [1] B.Delmon, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis (1997), 43
- [2] M.S.Wainwright, T.W.Hoffman, Can.J.Chem.Eng., 55(1977), 557
- [3] Patentschrift, DE 3045624 C2
- [4] H.S.Horowitz, C.M.Blackstone, A.W.Sleigh, G.Teufer, Appl. Catal., 38(1988), 193
- [5] V.A.Zazhigolov, J.Haber, J.Stoch, L.V. Bogutskaya, I.V. Bacherkova, 11th Int. Congress on Catalysis (1996), 1039

Ramanspektroskopie

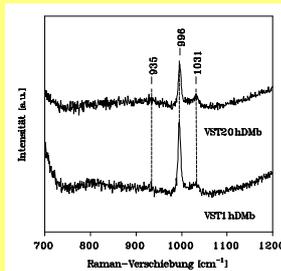


Abb.1: In situ Ramanspektren von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ 1h bzw. 20h trocken gemahlen und 5h bei 400°C kalzinieren

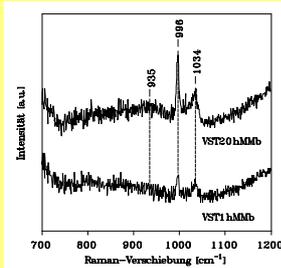


Abb.2: In situ Ramanspektren von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ 1h bzw. 20h mit MeOH gemahlen u. 5h bei 400°C kalzinieren

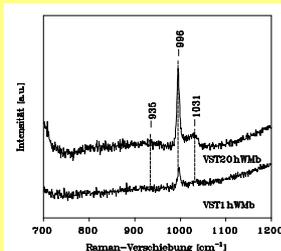


Abb.3: In situ Ramanspektren von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ 1h bzw. 20h mit H_2O gemahlen und 5h bei 400°C kalzinieren

DR-UV-VIS-Spektroskopie

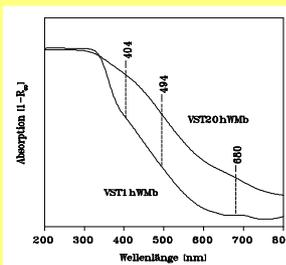
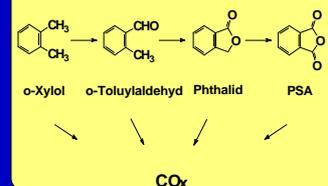


Abb.4: DR-UV-VIS-Spektren von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ 1h bzw. 20h mit H_2O gemahlen und 5h bei 400°C kalzinieren

Reaktionsschema



Katalytische Tests

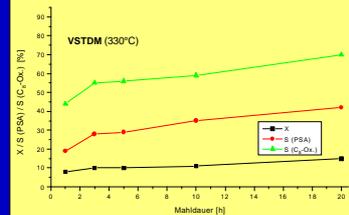


Abb.5: Umsatz X, Selektivität S(PSA) und Selektivität S(C_2 -Oxidationsprodukte) von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ (VST) trocken gemahlen (DM)

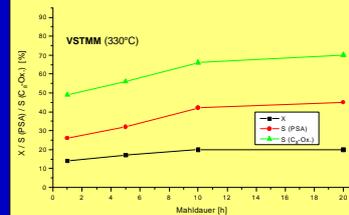


Abb.6: Umsatz X, Selektivität S(PSA) und Selektivität S(C_2 -Oxidationsprodukte) von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ (VST) mit Methanol gemahlen (MM)

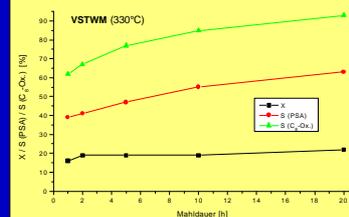


Abb.7: Umsatz X, Selektivität S(PSA) und Selektivität S(C_2 -Oxidationsprodukte) von $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ (VST) mit Wasser gemahlen (WM)