

## **Teilprojekt A2**

Promotorwirkung und Depositbildung bei  
Oxidationskatalysatoren zur PSA-Herstellung

Prof. Dr. H. Knözinger

Institut für Physikalische Chemie

Ludwig-Maximilians-Universität München

Projektleiter: Prof. Dr. H. Knözinger (LMU)

Industriepartner: Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München

Projektbearbeiter: Dipl. Chem. F. Anderle (LMU)

Dipl. Chem. P. Grotz (LMU)

Dipl. Chem. S. Kuba (LMU)

Dr. H.-J. Eberle (Consortium)

Dr. J. Spengler (Consortium)

## **Motivation:**

Phthalsäureanhydrid (PSA) ist neben der Essigsäure die wichtigste technische organische Säure, von der pro Jahr etwa 3,3 Millionen Tonnen [1] produziert werden. Die Herstellung erfolgt ausschließlich durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation mit Luftsauerstoff in einem Temperaturbereich von 350 °C bis 400 °C, wobei heute o-Xylol das Edukt der Wahl ist. Als Katalysatoren werden Vanadiumpentoxid unter Zusatz von geeigneten Additiven als Aktivkomponente eingesetzt, als Trägermaterial findet Titandioxid in der Anatasmodifikation Anwendung. Dabei lassen sich Selektivitäten bis 80 mol % PSA bei 100 % Umsatz erreichen. Industriell hergestellte Katalysatoren werden durch Imprägnieren des Trägermaterials aus wässriger Lösung erhalten, wobei die anfallenden Abwässer aufbereitet und entsorgt werden müssen. Ein umweltfreundlicher Herstellungsprozeß besteht in der Spreitung der Aktivkomponenten auf dem Trägeroxid. Dabei werden die Katalysatoren tribochemisch hergestellt, indem das Feststoffgemisch in einer Planetenmühle mit und ohne Zusatz von Solvens gemahlen und anschließend kalziniert wird. Um Aussagen über diese mechanochemisch produzierten Katalysatoren bezüglich der o-Xylol Oxidation machen zu können, wurde das ternäre System ( $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ ) während der FORKAT I Phase untersucht. Im Rahmen der FORKAT II Phase wurde begonnen, die Wirkungsweise von Promotoren zu erkunden. Phosphor als Additiv kann direkt mit der aktiven Komponente wechselwirken. Phosphoroxid soll einen positiven Effekt auf die Oxidationsreaktion einiger Kohlenwasserstoffe haben, was für die o-Xylol-Oxidation schon beobachtet werden konnte [2]. Aus diesem Grunde wird die Wirkung von Phosphor als Katalysatorbeigabe auf die Oberflächenstruktur und die Katalysatoreffizienz untersucht.

## **Charakterisierung des Dreikomponentensystems ( $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ ):**

Zur Präparation von Monoschichtkatalysatoren wurde die Monoschichtkapazität der aktiven Komponenten mit Hilfe der Dichteberechnung von Brunauer und Emmett abgeschätzt. Das Atomverhältnis von V zu Sb betrug 13:5. Die physikalischen Mischungen der Oxide wurden ohne und mit Zusatz von Flüssigkeit (10 Gew.% Wasser) in einer Planetenmühle gemahlen und jeweils nach 1, 2, 3, 5, 10 und 20 Stunden Mahldauer Probe entnommen; anschließend wurden die Proben

kalziniert. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mit Hilfe von BET-, XRD-, DR-UV-VIS-, LRS-, XANES-, DTA/TG-, ESR-, Suszeptibilitäts-,  $^{51}\text{V}$ -NMR-, XPS- und Katalyse-Untersuchungen.

Die XRD-Ergebnisse wiesen darauf hin, daß die Naßmahlung unter Zusatz von 10 Gew.% Wasser effektiver war als die unter trockenen Bedingungen gemahlene Proben, da bei ersterer schon nach kurzer Mahldauer lediglich Röntgensignale für Anatas zu erkennen waren. Bei der Trockenmahlung ließ sich eine stete Abnahme der kristallinen Phasen der aktiven Komponenten beobachten. Bei thermischer Behandlung konnte Spreitung beobachtet werden, was durch XP-Spektroskopie verifiziert werden konnte. XPS als oberflächensensitive Methode konnte weiterhin zeigen, daß sowohl thermischer als auch mechanochemischer Einfluß die Signalverhältnisse von Vanadium zugunsten von Antimon verringerte. Somit reichte sich die Sb-Oxidkomponente an der äußeren Oberfläche des Katalysators an. LRS-Ergebnisse deuteten daraufhin, daß Wasserzusatz während der Mahlung die Bildung einer neuen  $\text{VO}_x$ -Spezies fördern konnte. Mit anwachsender Mahldauer und steigender Kalzinierstemperatur und -dauer wurde die neue  $\text{VO}_x$ -Spezies vermehrt gebildet. LR-Spektren hydratisierter Proben bewiesen, daß  $\text{V}_2\text{O}_5$  bevorzugt durch den Einfluß von Wasser und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  gespreitet wird. Im Bereich von  $800\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  lagen Banden für meta- und dekananadatähnliche Spezies. LR-Spektren dehydratisierter Proben zeigten Linien bei  $1035\text{ cm}^{-1}$  für eine isolierte tetraedrische Vanadium-Spezies und Linien unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  für polymere Spezies. Mit der DR-UV-VIS-Spektroskopie wurde aufgeklärt, daß die tribochemische Belastung der Katalysatorproben zu einer Zerkleinerung der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallite und zu einer Erniedrigung der Koordinationssphäre von  $\text{V}^{5+}$  führte ( $^{51}\text{V}$ -NMR). Des Weiteren wurde reduziertes  $\text{V}^{4+}$  detektiert. Eine Reduktion von  $\text{V}^{5+}$  zu  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  während der Mahlung konnte mit Hilfe von ESR- und Suszeptibilitätsmessungen bestätigt werden. Die Kalzinierung der Proben resultierte aber nicht in einer vollständigen Reoxidation der reduzierten V-Spezies.  $\text{Sb}^{3+}$  wurde durch das Mahlen zu  $\text{Sb}^{5+}$  oxidiert; eine Reduktion konnte auch durch die partielle Reoxidation von Vanadium durch Kalzinierung nicht beobachtet werden (XANES). Aus den DR-UV-VIS-Spektren resultierte weiterhin, daß durch die thermische Behandlung dekananadatähnliche Spezies und 2-dimensionales  $\text{VO}_x$  gebildet werden.

Die katalytische Testreaktion der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA sollte Unterschiede der verschieden vorbehandelten Proben aufzeigen. Es zeigte sich, daß die lange unter Zusatz von 10 Gew.% Wasser gemahlene Katalysatoren aktiver waren als die, die ohne Zusatz von Flüssigkeit

und kürzer gemahlen wurden. Bis zu Umsätzen von etwa 25 % waren die aktiveren Katalysatoren auch die selektiveren. Im Vergleich zu einem Industriekatalysator war die Formierungsphase des tribochemisch hergestellten Katalysators kurz, so daß eine hohe Reinheit des gewünschten Zielproduktes PSA schon zu einem wesentlich früheren Zeitpunkt gewährleistet war. Um Aussagen über den Nutzen von Antimon als Additiv machen zu können, wurden das binäre System  $V_2O_5/TiO_2$  und das ternäre System  $Sb_2O_3/V_2O_5/TiO_2$  (beide Systeme wiesen den selben Vanadiumgehalt auf) verglichen. Die unter Zusatz von Antimon getesteten Katalysatoren zeigten den „hot spot“ bei höheren Temperaturen als die antimonfreien Katalysatoren, und sie produzierten bei 100 % Umsatz im Gegensatz zu den V/Ti-Proben noch eine akzeptable Menge an PSA.

### **Die Drei- ( $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ) und Vierkomponentensysteme ( $P_2O_5/Sb_2O_3/V_2O_5/TiO_2$ ):**

$P_2O_5$  als Additiv kann sich direkt an die Vanadiumoxidspezies, die sich auf der Oberfläche befinden, koordinieren, was sich auf die Aktivität und Selektivität der partiellen Oxidation von o-Xylol auswirken kann. Es soll ein Modell für die Wechselwirkung von Phosphor mit der  $VO_x$ -Phase entwickelt werden, indem Struktur und Reaktivität in An- und Abwesenheit von Promotorzugabe korreliert werden.

Aufgrund eines irreparablen Defektes der unter der ersten FORKAT-Phase verwendeten Mühle mußten nach Anschaffung einer Planetenmühle verschiedene Parameter der Mühle neu überprüft werden. Da sowohl die Geometrie und die Laufbewegung der Mühle als auch die Abmessung der Achatbehälter nicht mehr übereinstimmten, wurde das Hauptaugenmerk primär auf die Beeinflussung des mechanochemischen Prozesses auf die Ausgangssubstanzen gelegt. Es zeigte sich, daß sich die unter FORKAT I gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Tribochemie nicht mehr reproduzieren ließen und somit die Mahlparameter neu eingestellt werden mußten. Der Mahleffekt ist nun größer, was sich durch die hohe Wärmeentwicklung des Mahlgutes verfolgen ließ. Die spezifische Oberfläche von  $V_2O_5$  erhöhte sich von  $4 \text{ m}^2$  auf  $38 \text{ m}^2$ , was einer Zerkleinerung des Teilchendurchmessers von  $447 \text{ nm}$  auf  $47 \text{ nm}$  entspricht. Auch die spezifische Oberfläche von  $TiO_2$  erhöhte sich von  $55 \text{ m}^2$  auf  $70 \text{ m}^2$ . Eine tribochemisch induzierte Modifikationsänderung konnte in LR-Spektren nicht beobachtet werden.

Um die Aussagekraft und Zuverlässigkeit der Messung der partiellen katalytischen Oxidation von o-

Xylol zu PSA noch weiter zu optimieren, wurde der Katalysemeßstand komplett überarbeitet. Um die Exothermie der Oxidationsreaktion besser in den Griff zu bekommen, wurde sowohl das Reaktionsgas als auch das inerte Verdünnungsmaterial verändert. Die Gaszufuhr des Gaschromatographen wurde variiert. Damit die Umsätze und Ausbeuten quantitativ bestimmt werden können, war es nötig, die Korrektur- bzw. Eichfaktoren für den FID-Detektor neu zu bestimmen. Des weiteren wurden zahlreiche katalytische Testläufe durchgeführt, um die Verlässlichkeit des Katalysemeßstandes noch weiter zu optimieren.

Um den Einfluß von Phosphor als Additiv zu bestimmen, mußten zuerst alle unter FORKAT I hergestellten relevanten Proben neu synthetisiert werden. Anschließend wurde mit der Darstellung von Katalysatoren unter Zusatz von Phosphor begonnen. Die Katalysatoren wurden sowohl tribochemisch als auch aus Suspension und aus Imprägnierung hergestellt. Als Vorstufe für Phosphor wurde in allen Präparationsverfahren Phosphorsäure verwendet. Die mechanochemisch hergestellten Katalysatoren wurden synthetisiert, indem die physikalischen Mischungen der Oxide unter Zugabe von 15 Gew.% Wasser und Phosphorsäure in der Planetenmühle gemahlen und jeweils nach 0,5; 1; 3; 5; 10 und 20 Stunden eine entsprechende Probenmenge entnommen wurde. Die Menge an Promotor wurde so gewählt, daß folgende Systeme resultierten: 0,5; 1 und 5 Gew.%  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  und 0,5; 1 und 5 Gew.%  $P_2O_5/Sb_2O_3/V_2O_5/TiO_2$ . Dabei handelte es sich jeweils um Monolagenkatalysatoren; die Monoschichtkapazität wurde im ersten Fall bezüglich  $V_2O_5$  berechnet, im zweiten Fall für  $Sb_2O_3$  und  $V_2O_5$  respektive. Die Menge an Phosphor wurde so eingestellt, daß das Atomverhältnis von Phosphor zu Vanadium bei einem Zusatz von 5 Gew.%  $P_2O_5$  in etwa 1 zu 1 betrug. Physikalische Bestimmungsmethoden und katalytische Testreaktionen sind in Bearbeitung.

- [1] B. Delmon in „3rd World Congress on Oxidation Catalysis“, Hrsg. R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney und J.E. Lyons, Stud. Surf. Sci. Catal., Bd. 110, (1997) Elsevier Science B.V., S. 43.
- [2] A.J. van Hengstum, J. Pranger, J.G. van Ommen und P.J. Gellings, Appl. Catal., 11 (1984) 317.