

FORKAT TEILPROJEKT C6

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

E. Panzer, G. Emig, J. Sauer¹,

Lehrstuhl für Technische Chemie I, Egerland Straße 3, 91058 Erlangen

¹Degussa-Hüls AG, Rodenbacher Chaussee, Postfach 1345, D-63403 Hanau

Zusammenfassung

Untersuchungen zum Zeitverhalten des Silberkatalysators bei der Formaldehydsynthese aus Methanol unter technikenahen Reaktionsbedingungen wurden vorgenommen. Die Experimente wurden in einem Laborreaktor mit verdünnter Schüttung durchgeführt. Am Silberkatalysator können klassische Alterungseffekte wie Sintern und Verkokung festgestellt werden. Die Aktivität des Katalysators nimmt mit steigender Standzeit ab, wobei ein Zusammenhang mit dem Verkokungsgrad nicht hergeleitet werden konnte. Die Bildung der unerwünschten Ameisensäure findet in Temperaturbereichen von ca. 300°C bis 500°C und ab ca. 600°C statt. Dazwischen befindet sich ein Reaktionsbereich, in dem dieses Nebenprodukt nicht vorhanden ist.

1 Einleitung

Die Herstellung von Formaldehyd ist ein wichtiges Verfahren der Grundstoffindustrie. Als sehr reaktive Substanz bildet es den Ausgangspunkt für die Synthese einer Vielzahl von Kunststoffen, wie Aminoplastharzen, Phenolplastharzen und Polyacetalen. Zu ca. 30% dient Formaldehyd als Zwischenprodukt zur Verarbeitung zu anderen Chemikalien [1]. Mit seinem Produktionsvolumen von ca. $6 \cdot 10^6$ t/a ist es ein Massenprodukt der chemischen Industrie, das vorwiegend durch die unvollständige Oxidation von Methanol am Silberkatalysator mit Luftsauerstoff hergestellt wird. Das Verfahren wird - im Grundprinzip unverändert - seit Beginn des Jahrhunderts eingesetzt

In letzter Zeit wurde dieses System vor allem mit spektroskopischen Methoden im Ultrahochvakuum untersucht. Dabei konnte die Ausbildung der aktiven Zentren im Detail ermittelt werden. Kinetische Untersuchungen wurden bisher nur bei Temperaturen durchgeführt, die nicht im Bereich des technischen Verfahrens liegen [2], [3]

Eine Lücke im Wissen um das Reaktionssystem klafft vor allem bei der Untersuchung des Standzeitverhaltens des Katalysators. Die Alterung des Silbers ist bisher noch nicht detailliert aufgeklärt. Es gibt nur wenig Literatur, die sich am Rande mit seinen Alterungsprozessen beschäftigt. Im wesentlichen wird das Sintern des Katalysators und ein unvermitteltes Auftreten von Spuren von Ameisensäure beschrieben [4], [5]. Es ist allerdings nicht untersucht, wie die Vorgeschichte des Katalysators dieses Verhalten beeinflusst. Gerade die Ameisensäure ist ein besonders unerwünschtes Nebenprodukt, da sie als Initiator für die Polymerisation des gasförmigen monomeren Formaldehyd gilt und damit schon in geringen Spuren die Qualität des Zielproduktes negativ beeinflussen kann.

Das Ziel des vorliegenden Teilprojekts ist es, diesen Bereich der silberkatalysierten Formaldehydsynthese genauer zu beleuchten, wobei die Experimente unter möglichst technikhnen Bedingungen durchgeführt werden sollen.

2 Experimentelles

Die Laboranlage zur Durchführung der Experimente beinhaltet als Kernstück einen Aluminiumoxidrohrreaktor von 1cm Innendurchmesser (*Abb.1*). Der Reaktor ist mit einer Schüttung aus Quarzglaspartikeln gefüllt. Die Katalysatorschüttung selbst ist ebenfalls mit Quarzglas verdünnt, um die Wärmeproduktion im Volumen herabzusetzen.

Die Dosierung der Gase und Flüssigkeiten erfolgt über thermische Massendurchflußregler. Das Methanol wird in einem mit Glaskugeln gefüllten Verdampfer in die Gasphase überführt. Die Anlagensteuerung erfolgt über PC, so daß Langzeitversuche durchgeführt werden können.

Die hochreinen Gase Stickstoff und Sauerstoff werden aus Druckgasflaschen zudosiert. Das reine Methanol (99,85%) stammt von der Firma Hoechst. Das verwendete Silber wurde von der Firma Degussa gestellt. Es handelt sich um Elektrolytsilberpartikel der Korngröße 1mm, die auch in der technischen Formaldehydsynthese benutzt werden. Zur Verdünnung der Silberschüttung werden Quarzglaspartikel (1-2 mm Durchmesser) verwendet, die von der Firma Heraeus bezogen wurden.

Die Analyse des Produktgemisches wird mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard vom Typ HP5890 durchgeführt. Er ist mit einer Poraplot-Q Säule zur Trennung der Organika und mit Molsieben zur Trennung der Permanentgase ausgestattet. Photographische Aufnahmen der Oberfläche des Katalysators wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ Amray 1810 T gemacht.

Für die Untersuchungen bei partiellem Methanolumsatz wurde eine Probe folgender Zusammensetzung benutzt: 0,1g Ag Partikel in 2,54g Quarzglaspartikeln verdünnt. Sie wird

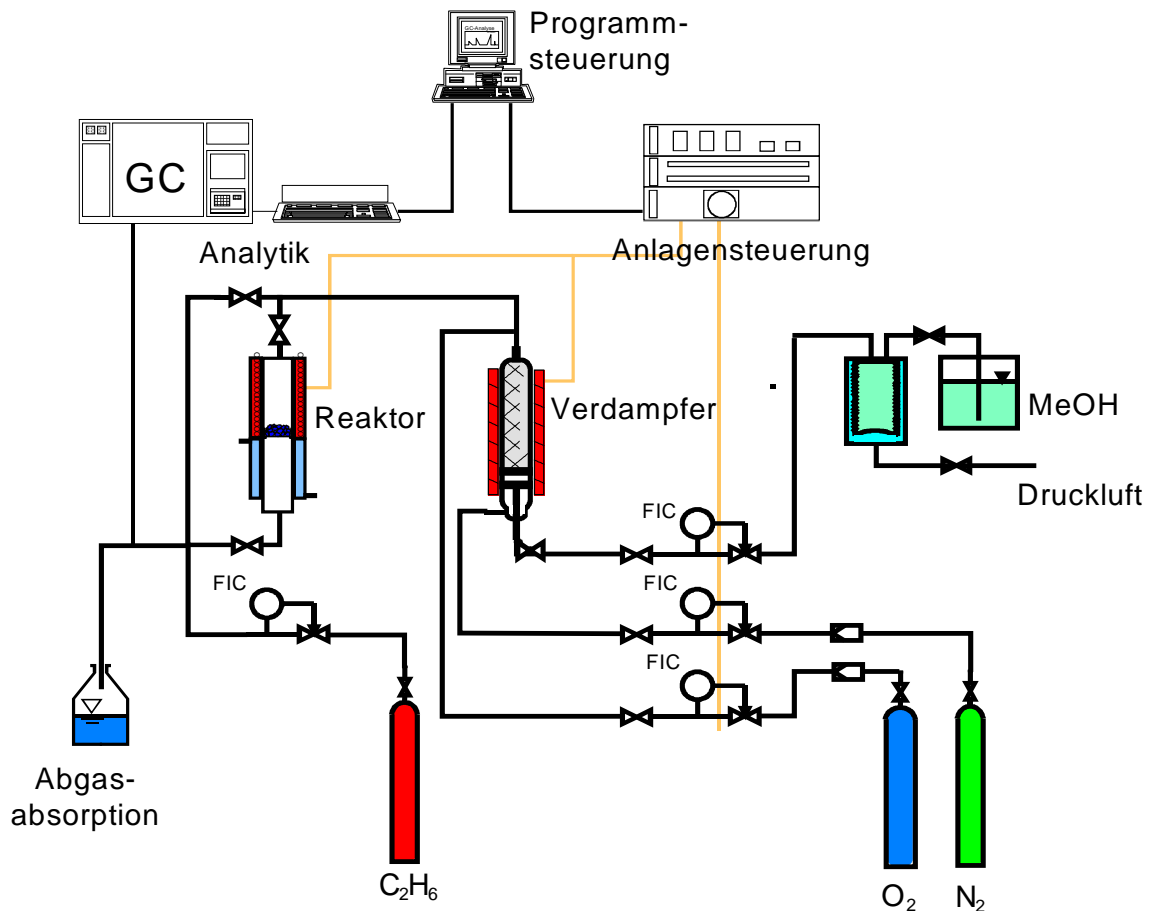


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Fließbildes der Laboranlage

im Folgenden als *Probe 1* bezeichnet. Für die Untersuchungen bei vollständigem Methanolumsatz wurde eine Probe von 6g Ag Partikeln verwendet. Sie wird als *Probe 2* bezeichnet.

3 Die Wechselwirkung von Silber mit Sauerstoff

Voraussetzung für das Verständnis der Formaldehydsynthese ist die Kenntnis der Wechselwirkungen zwischen Silber und Sauerstoff, weil dieser Prozeß die Grundlage der partiellen Methanoloxidation ist.

Bhattacharyya, Nag und Ganguly [2] haben in ihren Untersuchungen festgestellt, daß die Formaldehydsynthese an Silber nach einem zweistufigen Prozeß abläuft. Hierbei findet zuerst eine Voradsorption von Sauerstoff am Silber stattfinden, ehe das Methanol im Eduktgas zu Formaldehyd oxidiert werden kann. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde daher in verschiedenen Arbeiten die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silber und Methanol [6], [7] detailliert untersucht. Besonders die Arbeitsgruppe um Schlögl hat sich in letzter Zeit ausführlich mit diesem Thema beschäftigt [8]. Mit spektroskopischen Untersuchungsmethoden im Ultrahochvakuum wurden mehrere Sauerstoffspezies am Silber identifiziert

und ihre Umwandlung ineinander während des Adsorptionsprozesses untersucht. Es gibt insgesamt 3 verschieden gebundene Spezies. Den atomar adsorbierten Oberflächensauerstoff (O_α), den im Bulk gelösten Sauerstoff (O_β) und den innerhalb der obersten Schicht Silberatome lokalisierten γ -Sauerstoff (O_γ). Der atomar adsorbierte Oberflächensauerstoff ist nur bis Temperaturen von ca. 600K auf der Silberoberfläche nachweisbar. Diese Spezies diffundiert entlang von Fehlstellen ins Silbergefüge ein (Versetzungen, Korngrenzen etc.). Sauerstoff besitzt eine sehr gute Löslichkeit in Silber, so daß die O-Atome als Bulksauerstoff weiter tief ins Kristallgitter eindringen und von dort bis unter die Oberfläche zurückdiffundieren, um sich als γ -Sauerstoff (O_γ) in die oberste Schicht Silberatome einzulagern. Dort bewirken sie eine Änderung der Oberflächenorientierung des Silbers. Es werden verstärkt $\{111\}$ Oberflächen ausgebildet. Auf ihnen finden sich nach allgemeiner Auffassung [9] die Zentren für die selektive Dehydrierung des Methanols. Die partielle Oxidation des Methanols geschieht nach dieser Vorstellung dagegen an den atomar adsorbierten O_α -Spezies. Über die Reaktionspfade, die zur Nebenproduktbildung führen, findet sich in der Literatur nur sehr wenig Information.

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Silberkatalysator ist während seines Einsatzes im Reaktor stark belastenden Einflüssen ausgesetzt. Besonders die thermische Beanspruchung des Silbers ist von großer Bedeutung. Sie kann sich in Sinterungseffekten und Veränderungen der Kristallstruktur des Silbers manifestieren. Auch eine Verunreinigung des Katalysators durch Reaktionsprodukte bzw. Verunreinigungen im Edukt kann seine Qualität des Katalysators verschlechtern.

4.1 Sinterung

In *Abb.2* ist eine unverdünnte Katalysatorschüttung (Probe 2) nach dem Einsatz in der Formaldehydsynthese im Laboreaktor zu sehen. Die Schüttung aus einzelnen Silbergranalien ist zu einem porösen Block zusammengebacken. Eine Verbrückung der Partikel über Sinterhalse und eine Verkleinerung der geometrischen Oberfläche aufgrund des thermischen Massentransports hat stattgefunden. Allerdings wirkt dem die Vergrößerung der Mikrostruktur des Silbers während der Reaktion entgegen (*Abb.3*).

Die Sinterung hat eine Verengung des freien Strömungsquerschnittes der Schüttung zur Folge, die sich in einer Erhöhung des Druckverlustes des Katalysatorbettes äußert. Gerade in technischen Anlagen, die ein dünnes Bett (ca. 30mm) mit sehr großem Durchmesser (ca. 1,5m) verwenden kann es zu lokalen Ungleichmäßigkeiten bei der Sinterung der Schüttung kommen, die sich durch unterschiedlichen Druckverlust über die Anströmfläche bemerkbar machen.

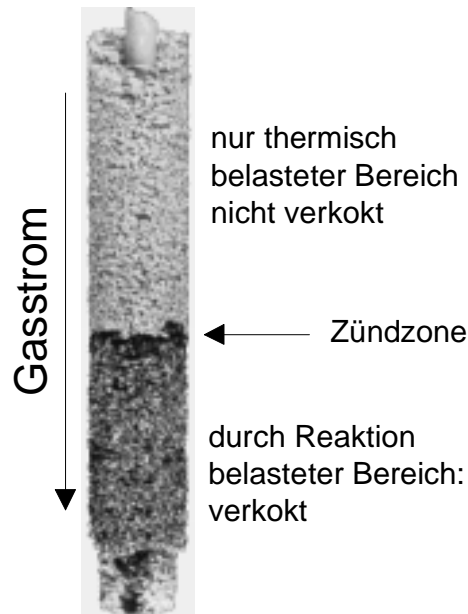


Abbildung 2: Gesinterte Katalysatorprobe nach mehreren Monaten Standzeit im Reaktor (Probe 2)

Das Sintern führt im Laborreaktor bei einer unverdünnten Schüttung nicht zur Veränderung der Aktivität oder Selektivität des Silbers.

In technischen Reaktoren hat die Sinterung wirtschaftliche Bedeutung, da der erhöhte Druckverlust der Schüttung eine stärkere Leistung der Verdichter erfordert und dadurch den Energieverbrauch der Anlage erhöht. Zusätzlich herrschen durch die mit der Sinterung verbundenen Veränderungen von Strömungsbedingungen und Druckverlust leicht veränderte Reaktionsbedingungen, die sich auf die Produktqualität auswirken können.

Die Sinterung des Katalysators ist offensichtlich ein rein thermischer Effekt, der auch bei niedrigeren Temperaturen schon in merklichem Maße auftritt. An *Abb.2* ist gut zu sehen, daß Bereiche des Katalysators oberhalb der Reaktionszone, die offensichtlich nicht in die Reaktion einbezogen waren, dennoch zum Block verbacken sind. Im Laborreaktor konnte nicht beobachtet werden, daß die Sinterung die Katalysatoraktivität unmittelbar beeinflusst.

4.2 Verkockung

Der Silberkatalysator verkockt während seines Einsatzes in der Formaldehydsynthese. *Abb.2* zeigt, daß nach einer reinen metallischen Silberschicht entlang der Strömungsrichtung eine scharf abgegrenzte, verkockte Zone entstanden ist. Ab diesem Bereich hat das Reaktionsgemisch durch das Aufheizen des Reaktionsgases gezündet. Es ist zu sehen, daß die stärkste

Verkokung des Katalysators in der Reaktionszone stattgefunden hat. Im weiteren Verlauf des Katalysatorbettes wird die Verfärbung des Metalls durch den Kohlenstoff wieder geringer. Weil vor der Reaktionszone keine Verkokungsspuren auftreten, kann angenommen werden, daß der Koks aus Produktkomponenten der Reaktion gebildet wird. Es ist allerdings bei der Beurteilung zu berücksichtigen, daß die Standzeiten des Katalysators in der Laboranlage schon mehrere Monate betragen haben. Gemessen an dieser Betriebsdauer kann man nicht von einer starken Verkokung des Materials sprechen.

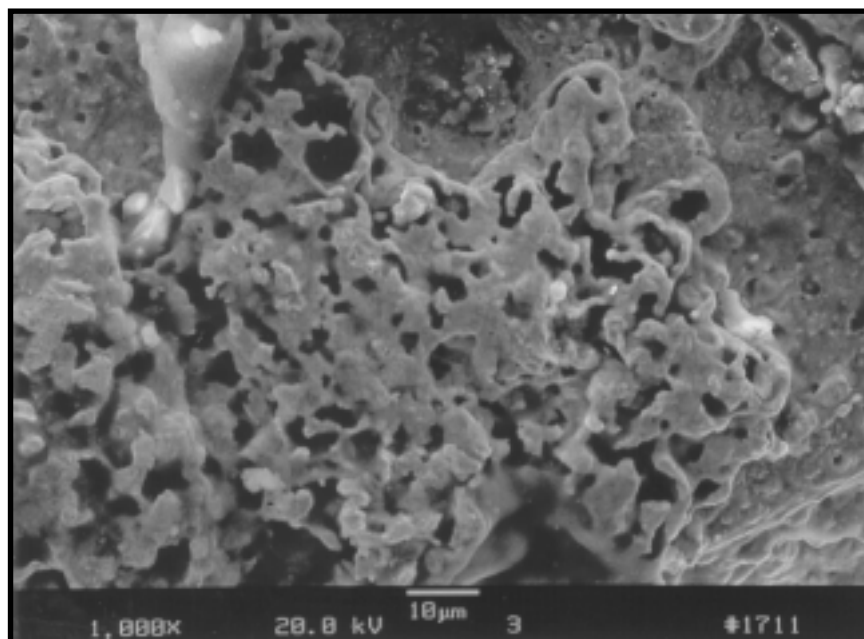


Abbildung 3: REM Aufnahme einer im Reaktor gealterten Silberprobe (Probe 1)

Der auf der Oberfläche vorhandene Koks legt sich offensichtlich in einer dünnen Schicht über die Silberoberfläche. Auf Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Abb. 3) einer verkokten Probe sind keine Hinweise auf eine Agglomeratbildung der Rückstände zu finden.

Die Verkokung des Katalysators hat jedoch keine merkliche Auswirkungen auf die Katalysatoraktivität. Der Katalysator zeigte trotz der Belegung mit Kohlenstoff eine hohe Aktivität und gute Ausbeuten. Dies ist auch für stark verdünnte Katalysatorschüttungen der Fall, bei denen - im Gegensatz zur unverdünnten Schüttung - jedes Katalysatorpartikel stark in die Reaktion eingebunden und daher mit Verunreinigungen belegt war. Auch im technischen Prozeß scheint sich die Koksbildung nicht störend bemerkbar zu machen. In der Literatur finden sich keine Hinweise darauf, daß eine Verkokung des Katalysators seine Leistung negativ beeinflusst.

Weil die Verkokung der Silberoberfläche die Aktivität des Katalysators während der Formaldehydsynthese nicht merklich beeinflusst, ist es wahrscheinlich, daß die aktiven Zentren des Katalysators durch diese Verunreinigungen nicht belegt werden. Der Grund hierfür kann in

den hohen Temperaturen liegen, die während der Reaktion an der katalytisch aktiven Fläche herrschen. Sie sind weit jenseits der Tamann-Temperatur, was bedeutet, daß die Oberfläche Koksschicht immer wieder aufbricht und stets eine ausreichende Menge an katalytisch aktiver Fläche zum Vorschein kommt und für die Reaktion zur zur Verfügung steht.

Daß nur eine vergleichsweise geringe Menge von Koks auf der Katalysatoroberfläche vorhanden ist, kann in einem dynamischen Abbrand der kohlenstoffreichen Spezies vom Katalysator begründet sein. Wenn die Oberfläche in der Reaktionszone durch Verunreinigungen so stark belegt ist, daß keine katalytische Reaktion mehr möglich ist, wird der vorhandene Sauerstoff nicht mehr für die Methanoxidation verwendet und steht zum Koksabbrand zur Verfügung; solange bis die Silberoberfläche wieder zum Vorschein tritt und die Formaldehydsynthese an dieser Stelle weiter stattfinden kann.

4.3 Aktivitätsverlust

Abb.4 zeigt eine typische Analyse des Produktspektrums über einen breiten Temperaturbereich von 150°C bis 750°C. Es sind die Umsatzgrade der Edukte und die Ausbeuten der Produkte aufgetragen.

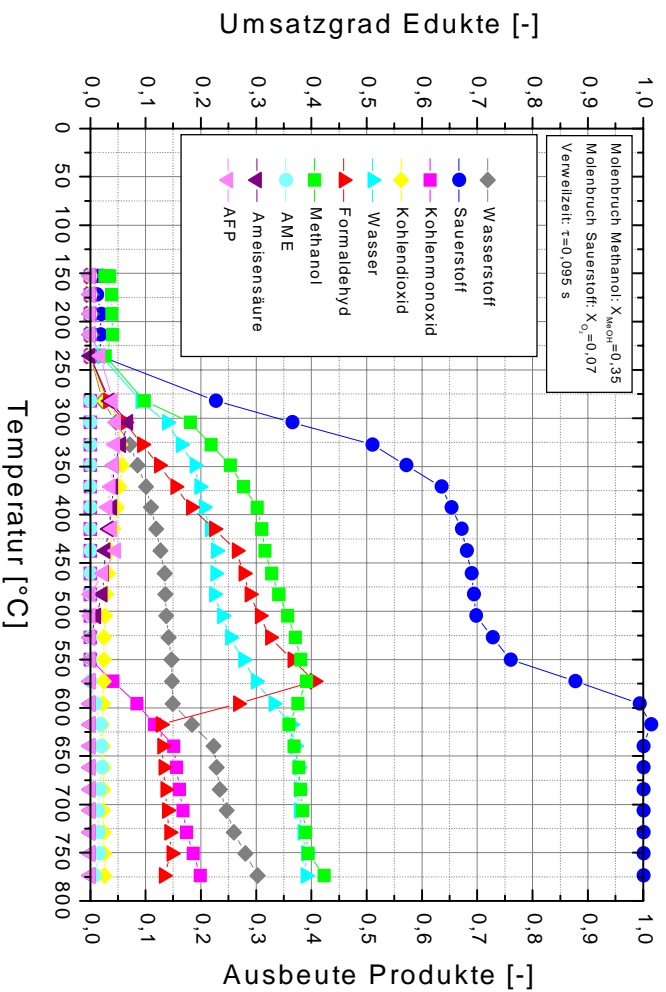


Abbildung 4: Umsatzgrad- und Ausbeuteverläufe bei einer Temperaturvariation an einer gealterten Probe (Probe1)

Im wesentlichen zeigen sich drei Temperaturbereiche, die durch eine drastische Änderung

der Ausbeuten abgegrenzt sind. (Als Grenztemperatur für den Eigenschaftswechsel wird der Wendepunkt der Umsatzkurven beim Übergang herangezogen.) Bis ca. 270 °C findet kein merklicher Umsatz statt. Ab dieser Temperatur bildet sich eine Zone, die durch eine stetig steigende Ausbeute des Wertproduktes Formaldehyd gekennzeichnet ist (bis zu 40%). Dieses Reaktionsregime ist durch einen unvollständigen Sauerstoffumsatz gekennzeichnet. Die Ausbeute an den weiteroxidierten Substanzen Kohlendioxid und Ameisensäure mit ihren Folgeprodukten (AME,AFP) verringert sich mit zunehmender Temperatur.

Bei ca. 600°C klappt das Reaktionsverhalten wieder um. Hier fällt die Ausbeute an Formaldehyd rapide auf ca. 15%. Dieses Umklappen geht mit dem Erreichen des vollständigen Sauerstoffumsatzes einher. Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden in großen Mengen gebildet, was auf eine Zersetzung des Formaldehyds in einer Folgereaktion hinweist. Eine geringe Abnahme des Methanolumsatzes, bei vollständigem Sauerstoffumsatz deutet an, daß der Sauerstoff jetzt für eine der Methanoloxiddehydrierung bevorzugte Oxidation benutzt wird. In diesem Bereich tritt auch der Ameisensäuremethylester wieder in geringem Maße auf.

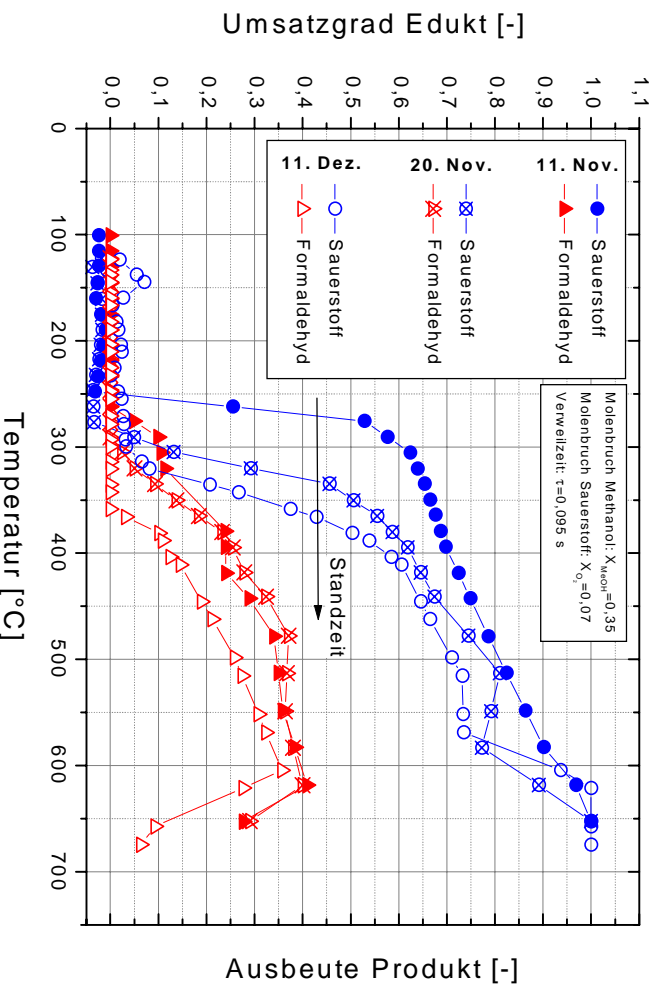


Abbildung 5: Einfluß der Katalysatorstandzeit auf das Zündverhalten in der Reaktion (Probe 1)

Bei langer Betriebszeit des Katalysators in der Formaldehydsynthese läßt sich ein deutlicher Aktivitätsverlust beobachten. Dies zeigt sich am Verlauf der Zündkurven. In Abb.5 ist der Umsatzgrad von Sauerstoff und die Ausbeute an Formaldehyd in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur aufgetragen. Man sieht, daß mit zunehmendem Alter der Probe die Zündtemperatur der Reaktion zu höheren Temperaturen wandert. Das heißt, die Reaktion erzeugt bei der selben Temperatur weniger Wärmeenergie an der Partikeloberfläche, die

abgeführt werden muß. Daher ist es auch bei höheren Bulktemperaturen noch möglich, die entstandene Wärme über die Gasphase ohne Zünden abzuführen. Dagegen zeichnet sich die Tendenz ab, daß die Grenztemperatur für das zweite Zünden im Bereich um 600°C langsam kleiner wird; möglicherweise weil durch die geringere Aktivität des Katalysators die folgenden Zersetzungsreaktionen eher an Einfluß gewinnen, als dies bei aktivem Katalysator der Fall ist.

Dieser Aktivitätsverlust geht nur sehr schleichend vor sich. Der Beobachtungszeitraum erstreckte sich über ca. 1 Monat, wobei die Probe bei der ersten Messung bereits drei Monate im Reaktor in Betrieb war.

Zwischen den in *Abb.5* dargestellten Messungen wurde der Katalysator in der Reaktion unter verschiedensten Betriebsbedingungen betrieben. Die Tendenz des Alterungsvorgangs kann daher nicht durch die kurzfristige Katalysatorvorgeschichte bestimmt sein. Es sind längerfristig tragende Effekte am Werk. Zur Erklärung können zwei mögliche Modelle herangezogen werden. Es kann sein, daß eine langsame irreversible Verkokung oder Vergiftung des Katalysators stattfindet, welche nach sehr langer Zeit die Überhand über die regenerativen Tendenzen, wie Oberflächenumstrukturierung und Koksabbrand gewinnt.

Andererseits ist es auch möglich, daß durch den langen Betrieb bei hohen Temperaturen eine Umstrukturierung des Silbergitters innerhalb der Partikel stattgefunden hat. Bei hohen Temperaturen finden Ausheilvorgänge der Gitterstruktur des Metalls statt. Defekte wie Korngrenzen, Fehlstellen und Verschiebungen werden langsam geheilt. Gerade diese sind jedoch notwendig, um Sauerstoff am Silber zu adsorbieren und in das Metallgefüge zu leiten und ihn so für die Dehydrierung nutzbar zu machen. Ihr Verlust muß langfristig eine Verschlechterung der Leistungsfähigkeit des Katalysators zur Folge haben.

Eine genaue Festlegung auf eine Erklärung ist noch nicht möglich. Untersuchungen des Silbers auf Verunreinigungen werden hier evtl. Genaueres ergeben.

5 Ausblick

Hier nicht aufgeführte Messungen deuten darauf hin, daß die Vorgeschichte des Katalysators einen großen Einfluß auf sein Reaktionsverhalten hat. Dies wird im Allgemeinen mit thermischen Transportprozessen und Gefügewandlungen im Silberkorn begründet. Es empfiehlt sich, den Einfluß dieses Faktors auf die Katalysatoraktivität noch weiter zu untersuchen und zu charakterisieren. Die Ursache für die langfristige Desaktivierung des Silbers ist noch nicht gefunden. Hier sollten in Zukunft Untersuchungen angestellt werden, was der Grund für dieses Verhalten ist und ob der Einfluß quantifizierbar ist. Das spontane Auftreten von Spuren an Ameisensäure im Produktgemisch nach längerer Katalysatorstandzeit ist noch nicht verstanden. Es müssen ebenfalls noch Messungen an Silberschüttungen zur Aufklärung

dieses Effektes durchgeführt werden.

Das Alterungsverhalten des Silberkatalysators ist offensichtlich von mehreren Einflußfaktoren bestimmt, deren Gewichtung untereinander noch nicht beurteilt werden kann. Die Aufklärung und Einordnung dieser Effekte ist auch zukünftig noch eine interessante Aufgabe, da die partielle Oxidation am reinen Silberkatalysator eines der einfachsten technischen Reaktionssysteme ist, das gleichzeitig den Untersuchungsmethoden vieler Fachbereiche (Oberflächenuntersuchungen, Reaktionstechnische Untersuchungen etc.) zugänglich ist, so daß an seiner Charakterisierung gleichzeitig aus vielen verschiedenen Richtungen gearbeitet werden kann.

Literatur

- [1] O. Grundler A. Hilt G. Reuss, W. Disteldorf: *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Fifth completely revised edition, Vol. A 16*, Kapitel Methanol, Seiten 619–651. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Basel, Camebridge, NewYork, 1990.
- [2] N. D. Ganguly S. K. Bhattacharyya, N. K. Nag: *Kinetics of Vapor-Phase Oxidation of Methanol on Reduced Silver Catalyst*. *Journal of Catalysis*, 23:158–167, 1971.
- [3] P. Harriot D. A. Robb: *The Kinetics of Methanol Oxidation on a Supported Silver Catalyst*. *Journal of Catalysis*, 35:176–183, 1973.
- [4] H. Sperber: *Herstellung von Formaldehyd aus Methanol in der BASF*. *Chemie-Ing. Techn.*, 41:962–966, 1969.
- [5] J. F. Walker: *Formaldehyde*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964.
- [6] R. J. Madix I. E. Wachs: *The Oxidation of Methanol on a Silver (110) Catalyst*. *Surface Science*, 76:531–558, 1978.
- [7] J.R.H. Ross L. Lefferts, J.G. Van Ommen: *The Oxidative Dehydrogenation of Methanol to Formaldehyde over Silver Catalysts in Relation to the Oxygen-Silver Interaction*. *Applied Catalysis*, 23:385–402, 1986.
- [8] R. Schlögl C. Rehren, G. Isaac: *Surface and subsurface products of the interaction of O₂ with Ag under catalytic conditions*. *Catalysis letters*, 11:253–266, 1991.
- [9] A. Nagy: *The Role of Subsurface Oxygen in Silver-Catalyzed Partial Oxidation Reactions*. Doktorarbeit, Technische Universiteit Eindhoven, 1999.