

Katalytische Gasphasenoxidation von 1-Buten zu Essigsäure an hierarchisch aufgebauten Vanadiumoxid-Trägerkatalysatoren

M. Fait¹, B. Kubias², C. Rüdinger³, H.-J. Eberle³, J. B. Stelzer⁴

¹ Institut für Angewandte Chemie e.V., R.-Willstätter-Str. 12, D-12489 Berlin

² Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

³ Consortium für elektrochemische Industrie GmbH (CfE), Zielstattstr. 20, D-81439 München

⁴ Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Callinstr. 3 - 3A, D-30167 Hannover

Hintergrund

- ✓ Herstellung von Essigsäure durch oxyhydratisierende Spaltung (OHS) von Buten am VO_x/TiO_2 -Katalysator [1] als Alternative zum etablierten Verfahren der Methanol-Carbonylierung (Details → Poster 116)
- ✓ Aktivitätssteigerung bei der oxidativen Dehydrierung von Propan [2, 3] durch Einsatz hierarchisch aufgebauter, auf V_2O_5 bzw. MoO_3 basierender TiO_2 -Träger-Katalysatoren (→ Poster 96)
- ✓ Ursache: Homogene partikuläre Verteilung der Aktivkomponenten, Wechselwirkung der VO_x -Oberflächenspezies mit dem redoxaktiven TiO_2 -„Träger“

Zielstellung

- ✓ Erkundung des Potentials hierarchisch aufgebauter VO_x - TiO_2 -Träger-Katalysatoren für eine Verbesserung der Katalysator-Leistungsparameter bei der Buten-OHS

Methodik

- ✓ Präparation nanostrukturierter Katalysatoren mit hierarchischem Aufbau durch konsekutives Auftragen der Komponenten (TiO_2 , SbO_y , VO_x)
- ✓ Charakterisierung dieser Katalysatoren mittels BET, ICP-OES, REM, Zeta-Potentialmessungen (nicht dargestellt)
- ✓ Katalytische Ausprüfung der Katalysatoren bei der Buten-OHS

Charakterisierung

„Träger“-System: BET

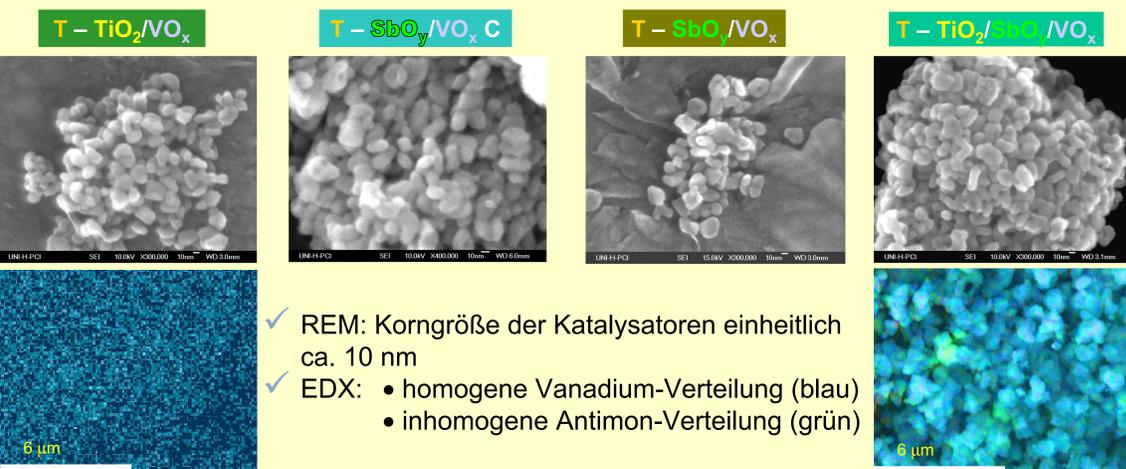
Probe	T	T-TiO ₂	T	T-SbO _y	T-TiO ₂ /SbO _y
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	79,9	90,0	79,9	65,0	73,0

Ziel: Vanadium-Beladung des Katalysators: $0,06\% \text{ m}^{-2}$ (= 0,5 ML [4])

Katalysator: ICP-OES, BET, REM/EDX

Probe	T-VO _x	T-TiO ₂ /VO _x	T-SbO _y /VO _x C	T-SbO _y /VO _x	T-TiO ₂ /SbO _y /VO _x
Gehalt/ %					
V	3,65	4,22	4,19	2,98	3,23
Sb	—	—	9,53	9,90	10,17
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$					
vor Kat.	69	67	74	68	63
nach Kat.	57	56	49	49	54

Verringerung der spezifischen Oberfläche im Verlauf der Katalyse



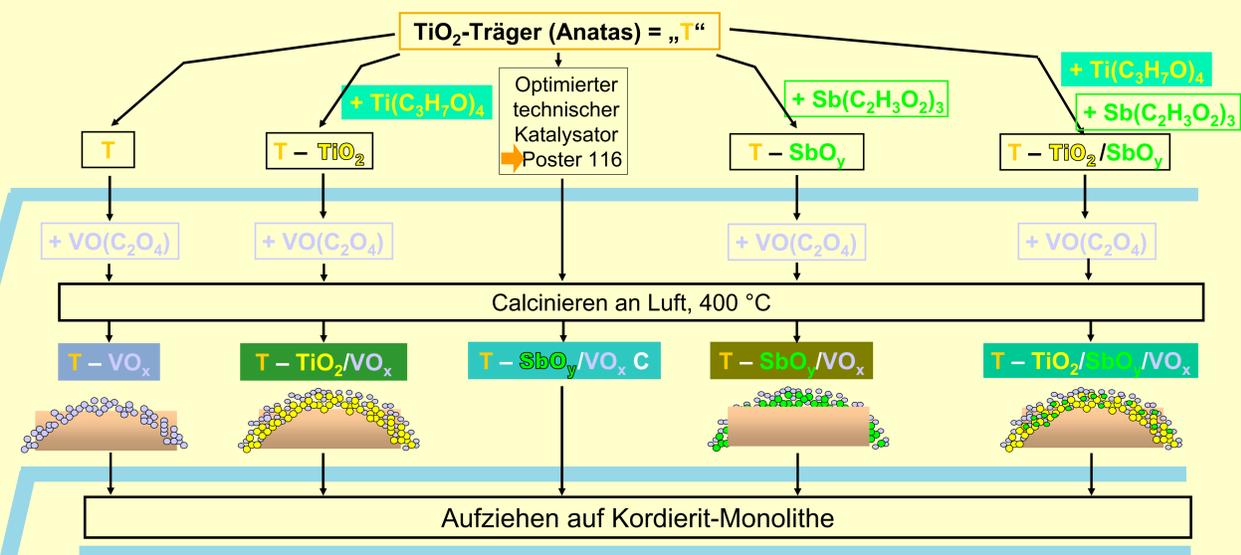
- ✓ REM: Korngröße der Katalysatoren einheitlich ca. 10 nm
- ✓ EDX: • homogene Vanadium-Verteilung (blau)
• inhomogene Antimon-Verteilung (grün)

Schlussfolgerungen

- ✓ Wenige Versuche zur Herstellung nanoskaliger hierarchisch aufgebauter Katalysatoren ohne Synthese-Optimierung führen zu deutlicher Leistungssteigerung der Katalysatoren
- ✓ Leistungsparameter dieser Katalysatoren entsprechen in etwa denen eines industriell hergestellten, optimierten Modellkatalysators

Diese Arbeit wurde vom BMBF (FKZ C03C0323) gefördert. Herrn Dr. M. Päch wird für das Aufziehen auf die Kordierit-Monolithe und Herrn A. Feldhoff für die REM-Aufnahmen gedankt.

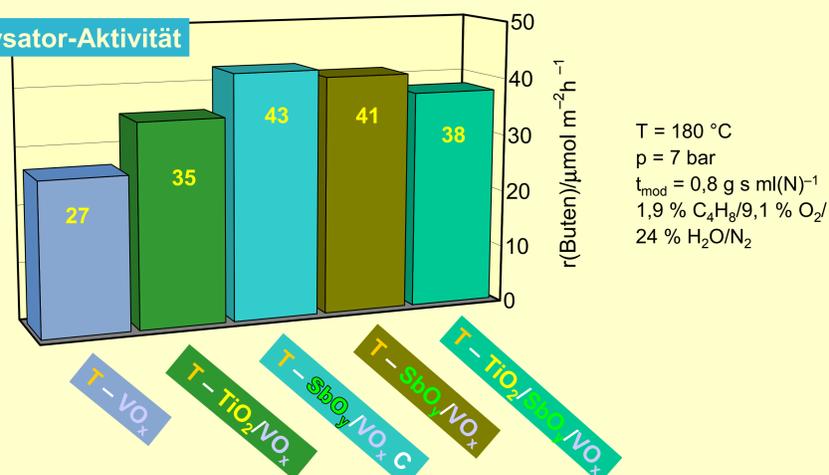
Katalysator-Präparation



Katalyse-Untersuchungen

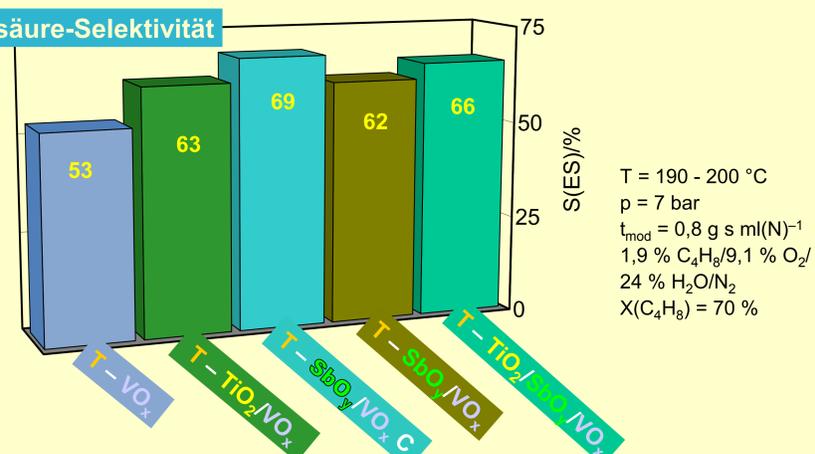
Festbett-Strömungsreaktor, ca. 0,7 g Katalysatormasse, $\dot{v} = 50 - 65 \text{ ml(N)min}^{-1}$

Katalysator-Aktivität



- ✓ Erhöhung der Katalysatoraktivität um ca. 25 % durch hierarchischen Katalysator-Aufbau ($\text{T-VO}_x \rightarrow \text{T-TiO}_2/\text{VO}_x$)
- ✓ Hierarchisch aufgebauter Katalysator ($\text{T-SbO}_y/\text{VO}_x$) mit vergleichbarer Aktivität eines optimierten technischen Katalysators ($\text{T-SbO}_y/\text{VO}_x\text{C}$)

Essigsäure-Selektivität



- ✓ Zunahme der Essigsäure-Selektivität um etwa 20 % durch hierarchischen Katalysator-Aufbau ($\text{T-VO}_x \rightarrow \text{T-TiO}_2/\text{VO}_x + \text{T-SbO}_y/\text{VO}_x$)
- ✓ Hierarchischer Katalysator mit mehreren Komponenten ($\text{T-TiO}_2/\text{SbO}_y/\text{VO}_x$) führt zu vergleichbarer $S(\text{ES})$ wie bei optimiertem Katalysator

Literatur

- [1] DE 19649426, 4.6.1998, Consortium für elektrochemische Industrie.
- [2] J.B. Stelzer, H. Kosslick, J. Caro, D. Habel, E. Feike, H. Schubert, Chem. Ing. Tech. 75 (11/2003) 872.
- [3] J.B. Stelzer, M.-M. Pohl, H. Kosslick, J. Caro, D. Habel, E. Feike, H. Schubert, Chem. Ing. Tech. 75 (11/2003) 1656.
- [4] G.C. Bond, K. Brückman, Faraday Discuss. Chem. Soc. 72 (1981), 235.