

Zusammenfassung der Promotionschrift

von

M.Sc. Neetika Madaan

Betreuer/in: Prof. Dr. A. Brückner/PD A. Martin

Partialoxidationen sind von großem Interesse, da sie es oft ermöglichen in lediglich einem Oxidationsschritt mit umweltfreundlichen und leicht zugänglichen Oxidationsmitteln wie Sauerstoff das gewünschte Produkt zu erhalten. Eine wichtige Gruppe der Partialoxidationen sind Acetoxylierungen, bei denen aus Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Essigsäure und Sauerstoff Acetate gebildet werden. Lange bekannt und wichtige industrielle Prozesse sind Acetoxylierungen von einfachen Olefinen wie Ethen zu Vinylacetat und Propen zu Allylacetat. Von akademischem und auch industriellem Interesse ist der Übergang von einfachen Olefinen zu Aromaten als Ausgangsstoff. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit die Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat näher untersucht.

Benzylacetat ist ein fruchtig riechender Ester, der u. a. in der Parfüm-, Lebensmittel- und Kosmetikindustrie verwendet wird. Außerdem kann das hergestellte Benzylacetat leicht zu Benzylalkohol hydrolysiert werden, was ein wichtiges Lösungsmittel in der Farben-, Lack- und Tintenindustrie ist. Heutzutage wird Benzylalkohol über die Chlorierung von Toluol hergestellt; ein Prozess, der durch die Freisetzung von großen Mengen von HCl und der Bildung des krebserzeugenden Zwischenproduktes Benzylchlorid die Umwelt sehr stark belastet.

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die selektive Oxidation von Toluol zu Benzylacetat effektiv an PdSb/TiO₂-Katalysatoren abläuft. Daher wurde dieses System exemplarisch in dieser Arbeit für weiter führende verwendet. Ein Nachteil dieser Katalysatoren waren lange Induktionszeiten von 10 h bis 12 h und die schnelle Desaktivierung aufgrund von Kohlenstoffablagerungen. Die katalytische Aktivität und auch die Induktionszeit wurden dabei u. a. durch die Größe der Pd-Partikel beeinflusst. Erst Pd-Partikel mit einer Größe zwischen 50 und 100 nm sind ausreichend aktiv. Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen die lange Induktionszeit zu verkürzen und eine Desaktivierung zu vermeiden. Ein weitere Zielsetzung war es, für die desaktivierten Katalysatoren eine geeignete Regenerationsprozedur zu entwickeln.

Die Katalysatorproben mit 10 Gew.-% Pd und 16 Gew.-% Sb (10Pd16Sb/TiO₂ (Anatas)) wurden über eine zweistufige Imprägnierung hergestellt. Im ersten Schritt wurde der TiO₂-Träger mit Sb₂O₃ und im zweiten Schritt der dabei erhaltene Feststoff mit einem Pd-Precursor imprägniert. Der resultierende Katalysator wurde anschließend einer passenden thermischen Vorbehandlung unterzogen. Die Austestung zur heterogen katalysierten Acetoxylierung in der Gasphase wurde in einem Festbettreaktor (Länge 250 mm, Innendurchmesser 9,4 mm) durchgeführt. Der Produktstrom wurde über on-line Gaschromatographie (Shimadzu GC-2010) mit Hilfe einer WCOT-Quarzglas-Kapillarsäule (60 m, 0,32 mm) und einem FID mit integriertem Methanisator analysiert. Für die thermische Vorbehandlung und die katalytischen Austestungen wurden hochreine Gase (>99,99) verwendet. Die Katalysatoren wurden mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden untersucht wie z. B. ICP-OES, C.H.N.S., TG-DTA, XRD, BET-Oberflächenbestimmung, XPS und TEM.

Bei verschiedenen thermischen Vorbehandlungen, die sich in Temperatur und Atmosphäre unterschieden, konnte ein deutlicher Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften gefunden werden. Der 10Pd16Sb/TiO₂ Katalysator, der im Reaktor unter Luft bei 300 °C für 2 Stunden aktiviert wurde, zeigte eine geringere Anfangsaktivität, die sich mit der Zeit zu einem Toluolumsatz (X-Tol) von 65 % und einer Ausbeute an Benzylacetat (Y-BA) von 54 % erhöhte. Nach Erreichen dieser Maximalwerte desaktivierte der Katalysator schnell. Die Desaktivierung des Katalysators ist auf Kohlenstoffablagerungen und Agglomeration der Partikel während der Reaktion zurückzuführen. Weitere 10Pd16Sb/TiO₂ Katalysatoren wurden extern bei 600 °C unter Luft, He bzw. 10 % H₂/He vorbehandelt. Die in der He Atmosphäre vorbehandelten Proben zeigten im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren eine Langzeitstabilität von bis zu 25 Stunden Laufzeit. Deutliche Unterschiede in der Verteilung von Pd und Sb konnten in Abhängigkeit der Vorbehandlung beobachtet werden. Bei den He vorbehandelten Proben wurden Mischpartikel mit einem Pd : Sb-Verhältnis von 3-5 gefunden, während die Vorbehandlung in Luft zu einer uneinheitlichen Verteilung von Pd und Sb führte. Die Charakterisierung der Oberfläche mittels XPS zeigte, dass auch die Reduktionsgeschwindigkeit der oxidierten Pd-Spezies während der Reaktion von der thermischen Vorbehandlung des Katalysators abhängt. Bei den stabileren, unter He kalzinierten Katalysatoren tritt nur eine langsame Reduktion der PdOx-Spezies an der Oberfläche auf.

Verschiedene Reaktionsparameter wie Druck, Feed-Zusammensetzung und Temperatur wurden für die Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat mit dem Ziel optimiert den Toluol-Umsatz und die Benzylacetat-Selektivität (S-BA) zu erhöhen und die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigte, dass eine Reaktionstemperatur von 210 °C und ein Stoffmengenverhältnis von Toluol : Essigsäure : Sauerstoff : Inertgas mit 1 : 4 : 3 : 16 bei einer Raumgeschwindigkeit von 2688 h⁻¹ am besten geeignet waren.

Der unter Helium kalzinierte 10Pd16Sb/TiO₂-Feststoff war bis zu 25 h Laufzeit stabil. Anschließend desaktivierte der Katalysator und Umsätze bzw. Ausbeuten gingen auf 18 und 12 % zurück. Analytische Untersuchungen an den desaktivierten Proben ergaben, dass der Verlust der Aktivität einhergeht mit einer deutlichen Abnahme des Anteils von oxidiertem Pd und der Ablagerung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche. Die desaktivierten Proben wurden daher für 2 h bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 250 °C und 400 °C in Luft behandelt, um Kohlenstoff zu entfernen.

Die Behandlung von desaktivierten Katalysatoren bei 250 °C und 300 °C war erfolgreich, um die Aktivität wieder herzustellen, wohingegen eine Vorbehandlung bei höheren Temperaturen bei 350 und 400 °C nicht erfolgreich war. Die regenerierten Katalysatoren wurden detailliert untersucht, um diese Unterschiede zu verstehen. Bei Katalysatoren, die bei 300 °C behandelt wurden, wurde Pd auf der Oberfläche reoxidiert und der Kohlenstoff entfernt, wodurch der Katalysator seine verlorene Aktivität wieder erlangte. Bei Katalysatoren, die bei höheren Temperaturen als 300 °C behandelt wurden, gelang die Oxidation des Palladiums nicht. Zusätzlich wurde ein Verlust von Oberflächen-Sb und -Pd bei Temperaturen von 350 °C und darüber beobachtet. Mögliche Ursache ist die Migration von Sb und Pd in tiefere Schichten und/oder die Bildung von Carbiden, welche auch die Aktivität der Katalysatoren beeinflussen.

Ebenfalls wurde der Einfluss des Reaktionsdruckes auf den in He vorbehandelten 10Pd16Sb/TiO₂ getestet. Der Reaktionsdruck im Bereich von 1 bis 10 bar zeigte einen deutlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators. Der Umsatz von Toluol erhöhte sich von 34 auf 75 % und die Selektivität zum gewünschten Produkt Benzylacetat von 74 auf sogar 100 % bei einer Drucksteigerung von 1 auf 6 bar. Ein Reaktionsdruck oberhalb von 6 bar zeigte dagegen einen nachteiligen Effekt auf die Selektivität des Katalysators. Weiterhin wurde gefunden, dass der Reaktionsdruck einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der katalytischen Leistungsfähigkeit mit der Laufzeit hat. Die bei niedrigeren Drücken genutzten Proben zeigten eine bessere Stabilität als solche, die bei höheren Drücken eingesetzt wurden. Grund ist die schnellere Ablagerung von Kohlenstoffspezies bei höheren Drücken. Die TEM Analyse ergab, dass sich reine Pd Partikel in der Größe von ca. 100 nm und kleinere Partikel (2 nm), die hauptsächlich Sb enthalten, bei höheren Drücken bilden. Dagegen war bei niedrigeren Drücken Pd und Sb immer gemeinsam in Partikeln zwischen 2 und 100 nm zu finden. Zusätzlich war in der Oberflächenanalyse eine schnellere Reduktion des oxidierten Pd bei höheren Drücken (≥4 bar) zu beobachten, welche zur Bildung sogenannter Pd^δ Spezies führte. Diese sind bekanntermaßen schädlich für die Katalysatorstabilität in der Acetoxylierung. Der am besten geeignete Reaktionsdruck lag bei 6 bar; bei diesem Reaktionsdruck wurde ein Toluol-Umsatz von 75 % bei einer 100 %igen Selektivität zu BA erreicht.

Weiterhin wurde im Laufe der Arbeiten versucht, die Acetoxylierung an Toluolderivaten durchzuführen. Hierzu wurden katalytische Versuche mit unterschiedlichen Substituenten in ortho-, meta- und para-Position durchgeführt. Dabei wurden sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Substituenten (-Cl, -F, -OMe, -Me) eingesetzt. Überraschenderweise wurde für alle Toluolderivate keine Aktivität festgestellt. Zum Verständnis dieses Verhaltens wurden Berechnungen mit Hilfe der Differential-Funktional-Theorie (DFT) durchgeführt. Abschätzungen ergaben, dass substituierte Toluole unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht auf einer Pd(111) Oberfläche adsorbieren können. Dadurch sind eine weitere Reaktion der Toluolderivate und die Bildung der gewünschten Acetate nicht möglich.

Partial oxidation reactions using oxygen as oxidant are of great scientific and economic interest. There are several challenges involved in controlling the oxidation path towards the desired product and the sustainable availability of a large number of oxygenates resp. One such example is the selective oxidation of toluene (Tol) to benzyl acetate (BA) belonging to the reaction type of acetoxylation that takes place in the presence of acetic acid and oxygen. Acetoxylation of simple olefins like ethylene to vinyl acetate and propylene to allyl acetate are very well known and important commercial processes. The extension of this work from simple olefins to aromatics is an interesting reaction from both the academic and industrial points of view. BA is a fruity smell ester, which is commonly used in perfumery, food, cosmetic industries etc. Even more, BA can be easily hydrolysed to the highly demanded benzyl alcohol. Benzyl alcohol is widely used in various chemical industries but unfortunately at the moment it is manufactured through the environmental unfriendly route of chlorination of toluene via benzyl chloride and subsequent hydrolysis.

The selective gas phase oxidation of toluene to benzyl acetate has been found to proceed effectively over supported PdSb/TiO₂ catalysts. Thus, PdSb/TiO₂ is taken as a model catalyst for all the studies in this thesis. From the research reported on the PdSb system used in the present acetoxylation reaction, it was found that these catalysts need a long induction period (10-12 h) to reach maximum and stable performance but however suffers with fast deactivation due to the accumulation of carbon. One of the factors found to influence the catalytic activity of PdSb and to reach the induction period was the Pd particle size. Pd particles size of about 50-100 nm was found to be necessary to show better activity in this reaction. However, long induction period, low initial activity and easy deactivation were some of the common problems related to this system.

In view of this, the thesis aimed at the preparation, characterization, and catalytic testing with varying reaction parameters to overcome the above mentioned problems. Catalysts are subjected to various thermal pre-treatment atmospheres to check their influence on the stability of the catalyst. Reaction conditions were optimized with the main goal to obtain highly active and selective catalysts. Furthermore a detail study on the deactivation and regeneration of the catalysts is presented to improve the economic worth of the system. Extension of this reaction with various substituted toluene to produce corresponding esters was also studied.

Catalyst samples with 10 wt% Pd and 16 wt% Sb (10Pd16Sb/TiO₂ (anatase)) were prepared using a two step impregnation technique. In the first step Sb₂O₃ is impregnated over the titania (anatase) support, and in the second step the solid obtained from the first step was impregnated over PdCl₂. The catalyst thus obtained was subjected to suitable thermal treatment before catalyst testing. Heterogeneously catalyzed acetoxylation runs in the gas phase were performed in a micro catalytic fixed-bed, vertical and tubular Hastelloy[®] C reactor (length 250 mm; i.d. 9.4 mm). The product stream was analyzed on-line by gas chromatography (Shimadzu GC-2010) using a WCOT-fused silica capillary column (60 m, 0.32 mm) and a FID detector equipped with a methaniser. Highly purified (> 99.99) gases were used for thermal treatment and for catalytic tests. The nature of the catalysts was investigated by using different characterization methods such as ICP-OES, C.H.N.S, TG-DTA, XRD, BET surface area, XPS, TEM, etc.

Different thermal pre-treatment procedures with respect to temperature and atmosphere showed a clear influence on the catalytic performance. 10Pd16Sb/TiO₂ catalyst pre-treated in the reactor at 300 °C/2h/air showed low initial activity which increased with time up to a toluene conversion (X-Tol) of 65 % and a yield of BA (Y-BA) of 54 %, but its performance started to deactivate quickly. Deactivation of the catalyst is accounted due to carbon deposits and agglomeration of the particles during the reaction. 10Pd16Sb/TiO₂ catalysts were also treated externally at 600 °C in air, He and in 10%H₂/He. Catalytic results obtained revealed that samples treated under helium showed long-term stability (up to 25 h on-stream) compared to other calcined catalysts. Significant change in the distribution of Pd and Sb was also observed with time depending on thermal pre-treatment given. Homogeneously intermixed particles with Pd : Sb ratio of 3-5 was noticed in helium pre-treated catalyst, whereas inhomogeneous distribution of Pd and Sb was seen in air pre-treated catalyst. Surface characterization by XPS showed that the extent of reduction of oxidised Pd species during the course of the reaction also

found to depend upon the thermal pre-treatment given to the fresh catalyst. The more stable helium calcined catalysts showed slow reduction of the surface PdO_x species.

The reaction parameters including temperature, feed rates of toluene, acetic acid, oxygen content and gas hourly space velocity for the acetoxylation of toluene to benzyl acetate were optimized. The aim was to improve the conversion of toluene and selectivity of benzyl acetate (S-BA) with minimum formation of by products. The optimization of the testing results revealed that a reaction temperature of 210 °C and molar ratio of toluene : acetic acid : oxygen : inert gas was set to 1 : 4 : 3 : 16 with a gas hourly space velocity of 2688 h⁻¹ were most suitable.

The 10Pd16Sb/TiO₂ solid calcined in He showed a stable performance up to 25 h on-stream. However, afterwards the catalyst underwent rapid deactivation afterwards down to X-Tol = 18 % and Y-BA = 12 %. A significant loss of oxidised Pd from the surface and coke deposition was believed to be the main reason for the loss of catalytic activity. The deactivated catalysts were then treated in air for 2 h to burn-off carbon at four different temperatures in the range from 250 to 400 °C. Treatment of the deactivated catalysts at 250 °C and 300 °C in air was effective in restoring the lost activity of the catalysts, whereas higher temperatures of 350 °C and 400 °C treated catalysts could not restore the lost activity. The nature of the regenerated catalysts was studied in detail to understand the difference in the performance of catalysts treated below 300 °C and above that. Catalysts treated at 300 °C in air was effective mainly in two ways such as i) restoration of enough oxidised Pd species on the surface and ii) removal of carbon deposits. As a result, the catalyst could easily regain its activity. In contrast, the catalysts treated at 350 °C and above failed to restore oxidised Pd. Additionally, a surface loss of Sb and total Pd was also observed at 350 °C and above due to the possible migration of Sb and Pd to deeper layers and the formation of carbides which in turn also affected the activity.

The effect of the reaction pressure on the performance of 10Pd16Sb/TiO₂ calcined in helium was also tested. Reaction pressure ranging from 1-10 bar showed marked improvement on the performance of the catalyst. The conversion of toluene increased from 34 to 75 % and the selectivity of the product increased from 74 to 100 % when the reaction pressure rose from 1 bar to 6 bar. However, reaction pressure beyond 6 bar showed some detrimental effect on the selectivity of the catalyst. Furthermore, it was found that the pressure has a pronounced effect on the long-term stability of the sample. The catalyst treated at lower pressure showed comparable long-term stability to the one treated at higher pressure. TEM analysis gave evidence for the formation of pure big Pd particles of size ~100 nm, and smaller particles (2 nm) containing mainly Sb for the higher pressure treated samples. A distinct separation of Pd and Sb distribution was observed at 6 and 8 bar, whereas at lower pressure Pd and Sb was spread together throughout, in the particle sizes ranging from 2 to 100 nm. Even more, surface analysis showed the faster reduction of oxidised Pd at higher reaction pressure (4 bar and above), which leads to the generation of Pd^{δ+} species. These Pd^{δ+} species are known to be detrimental for the stability of the catalyst in the acetoxylation reaction. The best reaction pressure to obtain the highest performance (X-Tol = 75 % and S-BA = 100 %) of the catalysts was found to be 6 bar.

One of the thesis goals was an extension of the acetoxylation of toluene to other derivatives of toluene. Thus, catalytic runs were carried out using various substituents in ortho, meta and para positions with varying electron withdrawing and/or donating groups (-Cl, -F, -OMe, -Me) using 10Pd16Sb/TiO₂ catalyst. Surprisingly, the derivatives of toluene were found to be not active in this catalytic system. DFT calculations indicated that the substituted toluenes are not easily adsorbed on the Pd(111) catalyst surface under the reaction conditions applied compared to toluene and therefore no further reaction was possible.