



Doctoral Thesis

Titania-supported vanadia catalysts for the selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride

Author(s):

Nobbenhuis, Marc Gerard

Publication Date:

1993

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000935432> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

16. März 1994

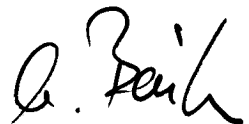
Diss. ETH No 10432

TITANIA-SUPPORTED VANADIA CATALYSTS
FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF *o*-XYLENE
TO PHTHALIC ANHYDRIDE

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of Doctor of Technical Sciences

presented by
Marc Gerard Nobbenhuis
ingenieur scheikundige technologie
Universiteit Twente
born August 29, 1965
citizen of The Netherlands

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner



1993

Summary

Gas-phase oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride has been investigated on vanadia/titania catalysts. Aim of the here presented study was to clarify the role of acidity and redox properties of the catalyst on activity and selectivity.

Catalysts were prepared by impregnation of a titania support (anatase) with vanadyl-oxalate or ammonium vanadate. Characterisation of the catalysts was performed by means of Raman and FT-IR spectroscopy, TPR, XRD, XPS and electron microscopy.

In order to change acidic and redox properties, a vanadia/titania catalyst was promoted with K, Ba, Bi, Sn and W oxides or carbonates. The influence of the acidity (measured using NH_3 -adsorption) and redox properties (measured by means of TPR and XPS analysis) on the catalytic properties for the *o*-xylene oxidation were investigated.

Catalytic tests were performed in a reactor with external product recirculation. In this reactor, the highly exothermic oxidation reaction can be studied under gradientless conditions, which is essential for proper catalyst testing and measurement of reaction kinetics.

The catalyst morphology was investigated using high resolution transmission electron microscopy, scanning transmission electron microscopy combined with energy dispersive X-ray analysis, and electron spectroscopic imaging / electron energy loss spectroscopy. The catalysts were found to consist of titania partly covered by vanadia, though a considerable amount of separate titania and vanadia crystallites were detected as well.

In-situ diffuse reflectance FT-IR spectroscopy showed *o*-xylene, aldehyde, (methyl-)benzoate and phthalic anhydride adsorbed on the catalyst surface during *o*-xylene oxidation. Vanadia/titania catalysts containing more than 10 wt% V_2O_5 showed a decrease in activity and an increase in residual surface coverage of unreacted *o*-xylene with increasing vanadia content. This was accompanied by an increased temperature of maximum phthalic anhydride formation.

In the recycle reactor, the main oxidation products were phthalic

anhydride, CO and CO₂. As byproducts, *o*-tolualdehyde, phthalide, maleic anhydride and traces of benzoic acid were identified.

The *o*-xylene oxidation follows a sequential reaction mechanism, with *o*-tolualdehyde as intermediate, and phthalide, phthalic anhydride and maleic anhydride as sequential oxidation products. No evidence for direct oxidation of *o*-xylene to these products was found. Total oxidation products (CO + CO₂) are formed directly out of *o*-xylene and out of the reaction products.

Pretreatment conditions of the catalyst (temperature and nature of atmosphere) strongly influenced conversion and selectivity to the different oxidation products. During reaction, a restructuring of the catalyst was observed, which resulted in a higher vanadia/titania ratio without changing the crystal size.

SnO₂ and Bi₂O₃ improved the reducibility of the catalysts, but no correlation between reducibility and catalytic features of the investigated catalysts could be observed. The oxidation state of the vanadia was +5, and did not change after reaction.

A good correlation between acidity and activity and selectivity of the catalysts was observed. At temperatures above 370 °C, phthalic anhydride production increased with increasing strength of acid sites, whereas at lower temperatures a reverse correlation was observed.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gasphasenoxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid über Vanadiumoxid/Titandioxid Katalysatoren untersucht. Im Zentrum des Interesses lag der Einfluss der Azidität und der Redoxeigenschaften der Katalysatoren auf die Aktivität und Selektivität für die *o*-Xylol- Oxidation.

Die Katalysatoren wurden durch Imprägnierung des Anatas Trägers mit Vanadyloxalat oder Ammonium(meta)vanadat hergestellt. Zur Charakterisierung der katalytischen Systeme wurden FT-IR Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, TPR, XRD, XPS und Elektronenmikroskopie verwendet.

Mit dem Ziel, die Aziditäts- und Redoxeigenschaften der Katalysatoren zu ändern, wurde ein V_2O_5/TiO_2 Katalysator mit Oxiden oder Karbonaten von K, Ba, Bi, Sn und W promotiert. Der Einfluss der Azidität und der Redoxeigenschaften auf die Aktivität und Selektivität der *o*-Xylol-Oxidation wurde untersucht.

Um die stark exotherme Oxidation bei gradientenlosen Bedingungen zu studieren, wurde ein Schlaufenreaktor verwendet. Dies ist für die Messung der Katalysatoreigenschaften und der Kinetik von grosser Bedeutung.

Die Katalysatormorphologie wurde mit Hilfe Hochauflösender Transmissions Elektronenmikroskopie, Raster Transmissions Elektronenmikroskopie / Energie Dispersiver Röntgen Analyse und Elektronen Spektroskopischer Abbildung / Elektronen Energie Verlustspektroskopie studiert. Die Katalysatoren enthalten sowohl Titandioxidpartikel, welche teilweise mit Vanadiumoxid bedeckt sind, als auch isolierte Titandioxid und Vanadiumoxid Kristalliten.

Diffuse Reflexions FT-IR Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen zeigte oberflächengebundenes *o*-Xylol, *o*-Toluylaldehyd, (*o*-Methyl-) Benzoat und Phthalsäureanhydrid. Vanadiumoxid/Titandioxid Katalysatoren mit über 10 gew.% V_2O_5 zeigten mit zunehmendem Vanadiumgehalt eine abnehmende Aktivität und eine zunehmende Oberflächenbedeckung mit unreaktiertem *o*-Xylol, begleitet von einem Anstieg der Temperatur maximaler Phthalsäureanhydrid Produktion.

Im Schlaufenreaktor wurden Phthalsäureanhydrid, CO und CO₂ als Hauptprodukte, sowie *o*-Toluylaldehyd, Phthalid, Maleinsäureanhydrid und Spuren von Benzoesäure als Nebenprodukte gebildet.

Die *o*-Xylol-Oxidation läuft nach einem sequentiellen Mechanismus mit *o*-Toluylaldehyd als Zwischenprodukt und Phthalid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid als Folge-Produkten ab. Es wurden keine Hinweise für einen direkten Reaktionsweg von *o*-Xylol zu diesen Folge-Produkten gefunden. Die Oxidationsprodukte CO und CO₂ werden sowohl direkt aus *o*-Xylol, als auch aus den Produkten gebildet.

Die Vorbehandlung der Katalysatoren (Temperatur und Reaktionsmedium) hat einen grossen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität. Während der Reaktion findet eine Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche statt, welche zu einer grösseren Bedeckung der Katalysatoren mit Vanadiumoxid führt, ohne dabei die Kristallitgrösse zu ändern.

Promotierung mit SnO₂ and Bi₂O₃ ergab zwar eine Verbesserung der Reduzierbarkeit von V₂O₅, es konnte jedoch keine Korrelation zwischen der Reduzierbarkeit und den katalytischen Eigenschaften der untersuchten V₂O₅/TiO₂ Katalysatoren gefunden werden. Sowohl vor, als auch nach der Reaktion mit *o*-Xylol liegt Vanadium im Katalysator in der Oxidationsstufe +5 vor.

Zwischen der Azidität und den katalytischen Eigenschaften wurde eine gute Korrelation gefunden. Bei Temperaturen über 370 °C nimmt die Phthalsäureanhydrid-Produktion mit zunehmender Stärke der aziden Zentren zu, bei tieferen Temperaturen gibt es eine umgekehrte Korrelation.