

ÜBER DIE OXYDATION VON PROPYLEN AN KATALYSATOREN AUS MOLYBDÄN-, WISMUT- UND CEROXID

J.KŮSTKA und J.TICHÝ

*Institut für physikalische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Eingegangen am 28. Januar 1971

Unter Anwendung einer Durchflußapparatur mit einem Integralreaktor wurde die Aktivität und Selektivität der Mo—Bi—Ce oxidischen Dreikomponentenkatalysatoren bei der Oxydation von Propylen in der Gasphase gemessen.

Die katalytische Oxydation von Propylen in der Gasphase war in den letzten Jahren Gegenstand eines umfassenden experimentellen Studiums. Dies wurde durch die Zahl der sehr wertvollen organischen Stoffe bedingt, die man theoretisch bei der einstufigen Oxydation erhalten kann. Von den für diesen Zweck vorgeschlagenen Katalysatoren erlangten die auf Basis von Molybdän(VI)-oxid in Kombination mit einigen anderen Metalloxiden beruhenden Zwei- und Dreikomponentenkatalysatoren große Bedeutung. So erwies sich z.B. für die Oxydation von Propylen zu Acrolein der Wismutoxid-Molybdänoxid-Katalysator als ein hoch aktiver und selektiver Katalysator¹⁻⁵. Durch die Arbeiten von Buiten und Moro-oka⁶⁻⁸ ist es bekannt, daß oxidische Katalysatoren mit dem Atomverhältnis von Sn bzw. Co : Mo = 9 : 1 eine hohe Selektivität bei der Oxydation von Propylen zu Aceton besitzen. Von den Dreikomponentensystemen wurden die aus Molybdän-, Wismut- und Kobaltoxid bestehenden Katalysatoren am besten untersucht. In Arbeiten von Bariševskaja und Mitarbeitern^{9,10} wurden die Optimalbedingungen für die Ausführung dieser Reaktion beschrieben und die kinetischen Gesetzmäßigkeiten abgeleitet.

Den Gegenstand unserer Arbeit bildet das Studium der Eigenschaften der aus Molybdän-, Wismut- und Ceroxid bestehenden Dreikomponentenkatalysatoren. Durch experimentelle Messung wurde der Einfluß der Katalysatorzusammensetzung und der Reaktionstemperatur auf den Oxydationsverlauf von Propylen in der Gasphase bestimmt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Katalysatoren

Zur Testung wurde eine Serie von vier Katalysatoren durch gegenseitige Fällung zweier Lösungen bei 50°C und pH etwa 5 bereitet. Zur ersten Lösung, die jeweils $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in zehnpromzentiger salpetriger Säure enthielt, wurde unter stetigem Rühren eine ammoniakalische Ammoniumheptamolybdatlösung zugefügt. Die gebildete Fällung wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen bei 150°C tablettiert und die Tabletten aufeinanderfolgend 2 Stunden

bei 200°C, 4 Stunden bei 350°C und 8 Stunden bei 500°C calciniert und gegläht. Die spezifische Oberfläche eines jeden Katalysators wurde nach der Methode der thermischen Desorption mit Hilfe eines Helium-Stickstoff-Gemisches mit 20 Vol.-% Stickstoffgehalt bestimmt. Die Meßwerte der spezifischen Oberfläche und die Zusammensetzung der einzelnen Katalysatoren sind in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I

Charakteristik der angewandten Katalysatoren

Katalysator	Atomverhältnis Mo : Bi : Ce	Spezifische Oberfläche m ² /g
A	6 : 5 : 1	2,62
B	6 : 4 : 2	3,90
C	6 : 3 : 3	4,73
D	6 : 2 : 4	7,48

Apparatur

Zur Bestimmung der Aktivität und Selektivität der bereiteten Katalysatoren wurde eine Durchflußapparatur mit einem Integralreaktor benutzt. Die ganz aus Glas gefertigte Apparatur bestand aus drei Teilen: aus den Geräten zur genauen Dosierung der Gase, aus dem Reaktionsraum und aus dem analytischen Teil der Apparatur (Abb. 1).

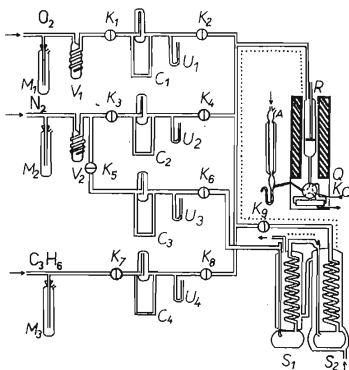


ABB. 1

Schema der Apparatur
Beschreibung siehe im Text.

Im ersten Teil der Apparatur, der aus den Kapillar-Durchflußmengenmessern C_1 bis C_4 , den Sättigern S_1 und S_2 und den Manostaten M_1 bis M_3 bestand, wurde aus Sauerstoff, Stickstoff, Propylen und Wasserstoff ein Gemisch der gewünschten Zusammensetzung bereitet. Sauerstoff und Stickstoff wurden vor den Durchflußmessern in den mit Kohlendäureschnee gekühlten Ausfrieretaschen V_1 und V_2 von Feuchtigkeit befreit. Zur Einstellung der genauen Durchflußmengen diente für Sauerstoff der Manostat M_1 und der Durchflußmesser C_1 , für Propylen der Manostat M_3 und der Durchflußmesser C_4 und für Stickstoff der Manostat M_2 und die Durchflußmesser C_2 und C_3 . Die gewünschte Wasserdampfkonzentration wurde durch Sättigen des mit dem Durchflußmesser C_3 dosierten Stickstoffes mit Wasserdampf in den Sättigern S_1 und S_2 erzielt. Die Differentialmanometer bei den Durchflußmessern und die Manostaten waren mit evakuiertem Silikonöl gefüllt. Hinter jeder Blende des Durchflußmessers war zur Messung des Gasüberdrucks in der Apparatur ein U-Rohr-Manometer mit Quecksilberfüllung angeschlossen. Die nach dem Verfahren von Ergun¹¹ geeichten Kapillaren der Durchflußmesser gewährleisteten eine Dosierungsgenauigkeit der Gase mit einem maximalen Fehler von 3%. Die Sättiger S_1 und S_2 bestanden aus einem Wassergefaß, einem Tropfenfänger und einer 3 m langen Kühlschlange. Die Kühlschlange des Sättigers S_1 und der ganze zweite Sättiger S_2 waren mit einem Mantel versehen, in dem die Sättigungstemperatur mit einem Thermostaten konstantgehalten wurde. Das Wassergefaß des ersten Sättigers wurde 5°C über die Sättigungstemperatur erhitzt.

Das Gasmisch der gewünschten Zusammensetzung trat dann in den Reaktionsraum des Reaktors R . Der Reaktor bestand aus einem Glasrohr vom Innendurchmesser 18 mm und war mit einer Glasfritte-Scheidewand versehen, auf der der Katalysator ruhte. Durch die Mitte des Reaktors ging ein Glasrohr von 8 mm Durchmesser zur Temperaturmessung mittels eines eingeschobenen Eisen-Konstantan-Thermoelements. Die Abmessung der Rohre war derart gewählt, daß während der exothermen Oxydation kein großer Temperaturgradient im Katalysatorbett auftrat. Der Reaktor befand sich in einem elektrischen Widerstandsofen Q , der zur guten Temperaturregulierung mit drei selbständigen Widerstandswicklungen versehen war. Hinter dem Reaktor war mittels Kovarov-Verbindungen ein Sechsweghahn K_c aus Teflon in einem Metallgehäuse angeschlossen. Mittels dieses Hahns ließ sich periodisch das Gasmisch für die Gaschromatographische Analyse entnehmen.

Der letzte Teil der Apparatur bestand aus dem Absorber A und einem Gaschromatographen. Der Gegenstrom-Wasserabsorber, der aus dem Absorptionskolben und einem vertikalen Kühler bestand, war ebenfalls mittels einer Kovarov-Verbindung an den Sechsweghahn angeschlossen. Das Flüssigkeitsniveau im Absorber wurde durch einen Siphonverschluß auf konstanter Höhe gehalten. Um vollständige Absorption zu gewährleisten, wurde der Kolben durch den vertikalen Wasserkühler verlängert. Zur Unterbindung der Acrolein-Polymerisation wurde für die Absorption 10^{-3} molare Hydrochinonlösung benutzt, deren gleichmäßiger Durchfluß durch den Absorber mittels einer Mariottischen Flasche reguliert wurde. Der mit zwei Säulen ausgestattete Laboratoriums-Gaschromatograph arbeitete mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion.

Analyse der Reaktionsprodukte

Die Propylenoxydation wurde durch die Analyse der Absorptionslösung und durch die chromatographische Analyse des gasförmigen Reaktionsgemisches verfolgt. In der Absorptionslösung wurde der Gesamtgehalt der Carbonylverbindungen nach Mitchell¹² durch Addition von Hydroxylaminhydrochlorid und anschließende Titration der freigesetzten Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxid bestimmt. Die Methode wurde derart modifiziert, daß die anwesenden organischen Säuren das Resultat nicht verzerrten. Zur Bestimmung der organischen Säuren wurde die übliche Titration mit Lauge auf Phenolphthalein angewendet. In der Absorptionslösung wurde auch Acrolein nach der von Moshier¹³ ausgearbeiteten polarographischen Methode bestimmt.

Acrolein ergab in Lösung von pH 7,5 eine polarographische Welle, deren Halbstenpotential $-1,34$ V betrug. Unter diesen Bedingungen störte die Bestimmung weder Acetaldehyd noch Formaldehyd.

Neben dieser Analyse der Absorptionlösung wurde in jedem Versuch auch die chromatographische Analyse des gasförmigen Reaktionsgemisches ausgeführt. Die Analysenbedingungen und die Trennfähigkeit der beiden Säulen sind in Tabelle II aufgeführt.

TABELLE II

Chromatographische Analyse der Propylen-Oxydationsprodukte

Analysebedingungen	Säule 1	Säule 2
Säulenfüllung	Porapak T	Porapak N
Säulenlänge	2 m	2 m
Innendurchmesser der Säule	4 mm	4 mm
Arbeitstemperatur	130°C	25°C
Trägergas	Helium	Stickstoff
Durchfluß des Trägergases	40 cm ³ /min	40 cm ³ /min
Analyse	C ₃ H ₆ , H ₂ O, CH ₃ CHO C ₃ H ₄ O, CH ₃ COOH	CO, O ₂ , CO ₂

ERGEBNISSE

Das experimentelle Studium wurde mit der Zielsetzung ausgeführt, grundlegende Informationen über den Einfluß der Temperatur und der Katalysatorzusammensetzung auf den Oxydationsverlauf des Propylens zu gewinnen. Alle Messungen wurden beim konstanten Zeitfaktor 1,8 g s/cm³ an einem Gasgemisch folgender Zusammensetzung vorgenommen: 7,5 Vol.-% C₃H₆, 7,5 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% Wasserdampf und die restliche Menge auf 100 Vol.-% Stickstoff. Durch die Wahl der Durchflußgeschwindigkeit des Gasgemisches auf 10 l/h und der Korngröße des Katalysators auf 0,3–0,5 mm wurde der unerwünschte Einfluß der äußeren und inneren Diffusion ausgeschaltet. Die Katalysatoraktivität wurde nach dem Umsatzgrad des Propylens und Sauerstoffes und die Selektivität nach der Menge des gebildeten Acroleins, Acetaldehyds und CO₂ gewertet. Zur Ausdrückung dieser Größen wurden die von Sachtler¹⁴ vorgeschlagenen Beziehungen herangezogen. Der Umsatz wird durch das Verhältnis der reagierten Propylen- bzw. Sauerstoffmenge zur Ausgangsmenge dieser Substanzen und die Selektivität durch das Verhältnis des gebildeten Produktes und des reagierten Propylens definiert. Für Acetaldehyd wurde diese Größe mit dem

numerischen Faktor $2/3$ und für CO_2 mit dem numerischen Faktor $1/3$ multipliziert. Die Meßergebnisse für die einzelnen Katalysatoren sind in Abb. 2a–d verzeichnet.

Die experimentellen Daten zeigen, daß der Umsatz des Propylens und Sauerstoffes sowohl mit der Temperatur als auch mit dem Cergehalt in den Katalysatoren zunimmt. Das Propylen-Hauptoxydationsprodukt ist Acrolein. Am selektivsten in dieser Hinsicht ist der Katalysator mit dem kleinsten Cergehalt, der die besten Eigenschaften bei Temperaturen unter 400°C aufweist. An Nebenprodukten entstehen in größter Menge Acetaldehyd und Kohlendioxid. Die maximale Acetaldehydmenge wurde beim

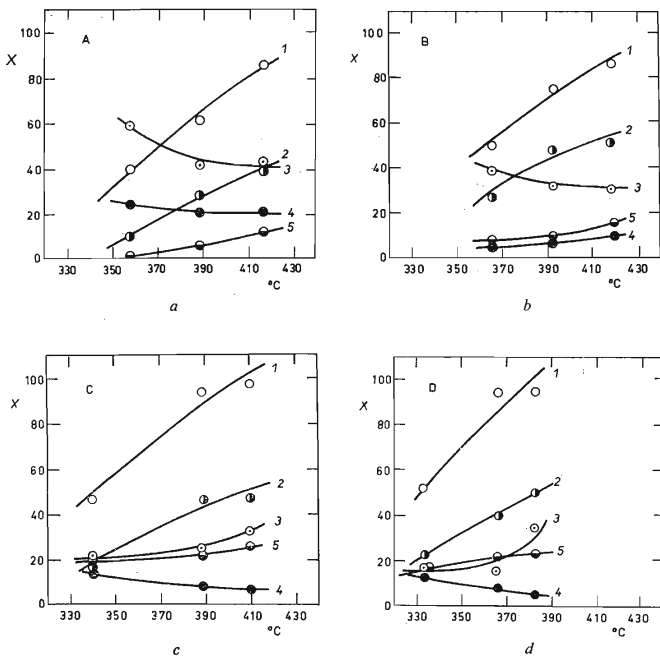


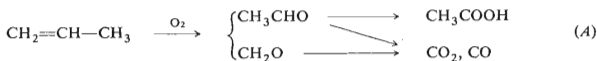
ABB. 2

Eigenschaften der Katalysatoren

A Katalysator A; B Katalysator B; C Katalysator C; D Katalysator D. x Umsatz: 1 Sauerstoff, 2 Propylen; s Selektivität: 3 Acrolein, 4 Acetaldehyd, 5 CO_2 .

Katalysator A erhalten, wobei die Selektivität fast 20% erreichte. Verbrennung des Propylens zu Kohlendioxid erfolgt in größter Menge an Katalysatoren mit einem höheren Cergehalt und bei höherer Temperatur. In den Reaktionsprodukten wurde in kleiner Menge auch Formaldehyd und Essigsäure gefunden. Die Oxydationsselektivität zu diesen Produkten übersteigt nicht 7%.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse ist festzustellen, daß die Anwesenheit von Cer in den Mo-Bi-Oxidkatalysatoren ihre Aktivität erhöht. Die Oxydation des Propylens verläuft bereits bei 350°C mit meßbarer Geschwindigkeit. Der Mo-Bi-Oxidkatalysator mit dem Atomverhältnis Mo/Bi 1 : 1 weist unter gleichen Bedingungen eine vergleichbare Aktivität bei 400 bis 420°C mit einer Selektivität von 70% auf. Die Abnahme der Acroleinausbeute bei unseren Katalysatoren deutet darauf hin, daß der Allylmechanismus durch Spaltung der Doppelbindung des Propylens begleitet wird. Für die Bildung der Nebenprodukte kann man folgendes Reaktionsschema vorschlagen:



LITERATUR

1. Adams C. R., Jennings T. J.: *J. Catal.* 2, 63 (1963).
2. Adams C. R., Jennings T. J.: *J. Catal.* 3, 549 (1964).
3. Sachtler W. M. H.: *Rec. Trav. Chim.* 82, 243 (1963).
4. McCain C. C., Gough G., Godin G. W.: *Nature* 198, 58 (1963).
5. Adams C. R., Voge H. M., Morgan C. Z., Armstrong W. E.: *J. Catal.* 3, 379 (1964).
6. Moro-oka Y., Tan S., Ozaki A.: *J. Catal.* 12, 291 (1968).
7. Buiten J.: *J. Catal.* 13, 373 (1969).
8. Tan S., Moro-oka Y., Ozaki A.: *J. Catal.* 17, 132 (1970).
9. Bariševskaja I. M., Choljavenko K. M., Rubanik M. J.: *Ukrain. Chim. Ž.* 33, 984 (1967).
10. Bariševskaja I. M., Choljavenko K. M., Rubanik M. J.: *Ukrain. Chim. Ž.* 35, 700 (1969).
11. Ergun S.: *Anal. Chem.* 25, 790 (1953).
12. Mitchell J., Smith D. M.: *Anal. Chem.* 22, 746 (1950).
13. Moshier R. W.: *Ind. Eng. Chem.* 15, 107 (1943).
14. Sachtler W. M. H., De Boer N. H.: *Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964*, S. 252. North-Holland, Amsterdam 1965.

Übersetzt von M. Wichsová.