

AUSWAHL DES KATALYSATORS UND REAKTIONSBEDINGUNGEN*

J. TICHÝ, J. KŮSTKA und J. VENCL

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

Eingegangen am 19. April 1973

In einer Durchflußapparatur mit Integralreaktor wurde eine Reihe von oxidischen Vanadin-Molybdän-Katalysatoren für die Oxydation von Acrolein zu Acrylsäure in der Gasphase getestet. Es erwies sich, daß man durch Anwendung von Äthylendiamin bei der Katalysatorherstellung einen aktiven und selektiven Katalysator erhalten kann. Der weitere Teil der Arbeit enthält grundlegende Informationen über die physikalischen Parameter des ausgewählten Katalysators. Gegenstand der Mitteilung ist auch das Studium des Einflusses der Reaktionstemperatur und des Molverhältnisses von Sauerstoff und Wasserdampf zu Acrolein auf die Acrylsäureausbeute.

Es ist das Verdienst der Arbeiten von Kitahar und seiner Mitarbeiter¹⁻³, daß heute ein Katalysator für die Oxydation von Acrolein zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase bekannt ist. Als geeignetsten Katalysator fanden die zitierten Autoren ein auf Aluminiumschwamm aufgetragenes Gemisch von MoO_3 , V_2O_5 und Al_2O_3 im Verhältnis 8 : 1 : 0,1—0,4. Die hochaktiven Eigenschaften dieses Systems sind nach Ansicht der Autoren zuzuschreiben dem Waschverfahren des Trägers und der damit zusammenhängenden Reduktion der Metallsalze, ferner der Erzielung der optimalen Oxydationsstufe der katalytisch wirksamen Komponente, indem man den Katalysator vor der Reaktion der Einwirkung von Sauerstoff bei einer Temperatur bis 300°C aussetzt, und schließlich seiner Stabilisierung in der reduzierenden Atmosphäre des dosierten Reaktionsgases bei 400°C. Die weiteren Untersuchungen, die an diese Arbeit anschließen, sind qualitativer Art, und die erhaltenen Befunde sind durch Patente⁴⁻⁷ geschützt. Zur Beseitigung der langwierigen Aktivierung des Katalysators vor der Reaktion in einer oxydativen und einer reduktiven Atmosphäre wird die Anwendung von schwachen Reduktionsmitteln des Vanadins bei der Bereitung des Katalysators empfohlen. Als weitere Katalysator Komponente, neben Molybdän und Vanadin, wird meist Antimon und Wolfram und als Träger, neben Al_2O_3 , auch Silicagel, SiC und Aktivkohle vorgeschlagen.

Trotz des technologischen Fortschrittes enthält die Literatur bisher keine Vorstellung über den Reaktionsmechanismus, und auch über den Katalysator fehlen einige grundlegende Informationen. Gegenstand unserer Forschung ist das komplexe Studium der Gesetzmäßigkeiten der Acroleinoxydation an einem oxidischen Vanadin-Molybdän-Katalysator. Vorerst erwies sich als unumgänglich das optimale Herstellungsverfahren eines solchen Katalysators zu ermitteln, der bei Anwendung von Silicagel als Träger eine gute Aktivität und hohe Selektivität besitzt und eine relativ kurze Zeit zur Einstellung des stationären Reaktionszustandes erfordert ohne vorhergehende Modifizierung im Reaktor. Der so bereitete Katalysator wurde für die weitere Unter-

* I. Mitteilung in der Reihe Oxydation von Acrolein an einem oxidischen Vanadin-Molybdän-Katalysator.

suchung verwendet, beispielsweise zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen, der kinetischen Gesetzmäßigkeiten und des Oxydationsmechanismus.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangssubstanz. Zur Anwendung gelangte kommerzielles Acrolein von analytischer Reinheit (Fluka) mit einem geringen Gehalt an Acetaldehyd, Propionaldehyd und dimerem Acrolein. Acrolein von geringerer Reinheit als 97% wurde vor der Anwendung durch Destillation gereinigt⁸. Die Reinheitskontrolle erfolgte anhand der chromatographischen Analyse, der Bromid-Bromat-Methode und der Messung des Dampfdruckes mit Hilfe eines Isoteniskops.

Apparatur. Zur Untersuchung der Acroleinoxydation wurde eine Durchflußapparatur mit einem Integralreaktor angewendet. Die Stickstoff- und Sauerstoff-Dosierungsgenauigkeit mittels kapillaren Durchflußmengenmessern bis zu 3% wurde nach dem Verfahren von Ergun⁹ bestimmt. Die gewählte Acrolein- und Wasserdampfkonzentration wurde durch Sättigung von Stickstoff mit den Dämpfen dieser beiden Komponenten in Sättigern erzielt. Der elektrische Heizofen besaß drei selbständige Widerstandswicklungen, von denen eine an einen halbautomatischen Tempereturregler geschaltet war, der die Einhaltung der Temperatur im Katalysatorbett mit einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ ermöglichte. Der Glasreaktor hatte einen Innendurchmesser von 18 mm, der Katalysator war auf einer Fritte gelagert, und durch die Reaktormitte ging ein unten zugeschmolzenes Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 8 mm, das zur Temperaturmessung mittels eines eingeschobenen Chromel-Alumel-Thermoelements diente. An den unteren Teil des Reaktors war ein Sechsweg-Dosierungshahn angeschlossen, der zur Entnahme gasförmiger Proben nach der Reaktion für die chromatographische Analyse diente. Der letzte Teil der Apparatur bestand aus einem Gegenstrom-Wasserabsorber und einem Gaschromatographen.

Analyse der Reaktionskomponenten. Zur Analyse der Oxydationsprodukte konnte man zwei verschiedene Proben heranziehen, einmal die Lösung aus dem Absorber, zum anderen die gasförmige Probe für die Chromatographie. In der Absorptionslösung wurde das unreaktierte Acrolein polarographisch nach dem Verfahren von Moshier¹⁰ bestimmt, das für die Reaktionsbedingungen modifiziert wurde, und ferner der Gesamtgehalt der organischen Säuren durch Titration mit Natriummethanolat auf Phenolphthalein. Die Gaschromatographie diente zur Bestimmung von Kohlendioxid, Acrylsäure, Essigsäure, Propionsäure, Acetaldehyd und Propionaldehyd. Der Laboratoriumschromatograph nach dem Baukastenprinzip bestand aus zwei parallel geschalteten Kupfersäulen und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Als Trägergas diente Wasserstoff.

Zur Analyse der organischen Säuren wurden folgende Bedingungen gewählt: Säulenlänge 3 m, Innendurchmesser 4 mm, Säulenfüllung Chromosorb N, sauer gewaschen, 60/80 mesh, +10% Reoplex 400 + 1% H_3PO_4 ; Säulen- und Detektortemperatur 125°C ; Durchfluß des Trägergases 40 ml/min. In dieser Säule war bei 40°C auch die Trennung von Acetaldehyd, Propionaldehyd und Acrolein möglich. Arbeitsbedingungen in der zweiten Säule zur Identifizierung von Kohlendioxid: Säulenlänge 2 m, Innendurchmesser 4 mm, Säulenfüllung Porapak N, 60/80 mesh; Säulen- und Detektortemperatur 40°C ; Durchfluß des Trägergases 40 ml/min.

Bereitung der Katalysatoren: Bei der Bereitung der Katalysatoren gingen wir von folgenden Stammlösungen aus: Lösung A. 41 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 140 ml destilliertem Wasser gelöst. Lösung B. 5,8 g NH_4VO_3 wurden in 190 ml destilliertem Wasser in der Wärme gelöst, und nach dem Erkalten wurde die organische Substanz zugesetzt. Lösung C. In 1 l destilliertem Wasser wurden 132 g Aerosil (pyrogene Kieselsäure, Elektroschmelzwerk Kempton, BRD) aufgeschlämmt. Die Lösungen A und B wurden nach ihrem Zusammengießen langsam zur

wäßrigen Aerosil-Aufschlammung unter energischem Rühren zugefügt. Das erhaltene Gemisch wurde bei 70°C zur pastösen Konsistenz eingeeignet und dann sukzessiv getrocknet und calciniert, u. zw. 2 Stunden bei 80°C, 2 Stunden bei 100°C, 4 Stunden bei 125°C, 24 Stunden bei 150 und 180°C und schließlich 4 Stunden bei 300°C. In dieser Katalysatorserie wurde die aktive Komponente am Träger in einer Menge von 20 Gew.-%, berechnet als $8\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, gewählt. Im Hinblick auf die vorausgesetzte Bildung von Komplexen in der Vanadinlösung wurden die organischen Substanzen in der dreifachen molaren Menge gegenüber dem Vanadinegehalt angewendet und ihre Wahl erfolgte anhand der Sichtung der Patentliteratur. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden drei Katalysatoren mit einem Gehalt von 10, 30 und 40 Gew.-% der aktiven Komponente $8\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ am Träger bereit. Bei ihrer Herstellung wurde Äthylendiamin angewendet unter Einhaltung des eben beschriebenen Verfahrens.

Charakteristik des gewählten Katalysators. Zur Gewinnung der grundlegenden Informationen über die physikalischen Parameter der Katalysatoren dieses Typs wurde der Katalysator mit einem Gehalt von 30 Gew.-% aktiver Komponente gewählt. Die spezifische Oberfläche des Katalysators wurde mittels der BET-Methode aus der Stickstoffadsorption bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff bestimmt. Bei der effektiven Fläche eines Stickstoffmoleküls $16,2 \text{ \AA}^2$ beträgt die spezifische Oberfläche $57 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Katalysator wurde der Röntgenstrukturanalyse unter Anwendung des Diffraktographen URS-60 IM (UdSSR) unterzogen. Für die Messung wurde eine Röntgenlampe mit einer Kupferantikathode benutzt. Die Wellenlänge der angewandten Strahlung betrug $1,54178 \text{ \AA}$, und die β -Strahlung wurde mit einem Nickelfilter abfiltriert. Das Analysenergebnis erwies, daß der Katalysator amorph ist. Zur Gewinnung weiterer Informationen wurde der Katalysator elektronenmikroskopisch unter Anwendung des Elektronenmikroskops Tesla BS 242/E mit einem Auflösungsvermögen von 25 \AA untersucht. Die Aufnahme in Abb. 1* wurde mittels der Transmissionsmethode aus der wäßrigen Suspension des Präparats bei ca. 15600 facher Vergrößerung erhalten. Die Elektronenbeugung dieses Präparats am gleichen Gerät bestätigte den amorphen Charakter des Katalysators.

Die Differentialthermoanalyse und thermogravimetrische Analyse des Katalysators wurden unter Anwendung des Geräts Derivatograph unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Standard Al_2O_3 , Temperaturbereich 25 bis 570°C. Abnahme des Katalysatorgewichts tritt bereits bei 50°C ein und erreicht ein Maximum von 4,5%, bezogen auf die Einwaage der Katalysatorprobe. Die DTA-Kurve weist drei Peaks auf, die exothermen Veränderungen mit Maxima bei ca. 370, 420 und 480°C entsprechen.

Die magnetische Suszeptibilität des Katalysators wurde mit dem Gerät der Fa. Newport Instruments Ltd. (Großbritannien) unter Anwendung der Methode von Gouy bei der Feldstärke 1000–7000 Oe und der Temperatur 20,3°C gemessen. Die magnetische Feldstärke und Intensität des Maßgeräts wurden an den Standards $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ gewertet. Der Katalysator stellt seiner Zusammensetzung nach ein auf einem inerten SiO_2 -Träger aufgetragenes V_2O_5 - MoO_3 -System dar. Seine magnetischen Eigenschaften lassen sich orientierend abschätzen durch einfache Summierung jener des V_2O_5 - MoO_3 -Systems der gegebenen Zusammensetzung und der diamagnetischen SiO_2 -Trägerkomponente. Das bloße System V_2O_5 - MoO_3 wurde in dieser Hinsicht unter verschiedenen physikalischen Bedingungen bereits untersucht¹¹. Aus den Meßergebnissen der molaren magnetischen Suszeptibilität von Proben des V_2O_5 - MoO_3 -Systems von unterschiedlicher Zusammensetzung ging hervor, daß in diesem System in einem breiten Konzentrationsbereich eine Elektronenübertragung zwischen den Mo^{VI} und V^{V} -Atomen stattfindet. Die Elektronenübertragung richtet sich auf das Atom V^{V} und hat dessen formale Reduktion zu V^{IV} sowie die Bildung eines d^1 paramagnetischen Elektronenzentrums an diesem Atom zur

* Siehe Beilage nach Seite 1798.

Folge. Als Ergebnis resultiert ein paramagnetisches Verhalten des Systems sowie der Erweis eines effektiven magnetischen Moments, μ_{eff} , das bei einem reinen Spin-Beitrag einem ungeraden ungepaarten Elektron entspricht. Die magnetischen Eigenschaften von zwei Katalysatorproben wurden vor und nach der Reaktion bestimmt. Der Katalysator besitzt in beiden Fällen magnetische Eigenschaften, die der Anwesenheit paramagnetischer Zentren entsprechen. Er weist allerdings auch eine markante Abhängigkeit von der angelegten magnetischen Feldstärke auf, was auf eine ferromagnetische Wechselwirkung hindeutet. Dabei kann es sich nicht um die Anwesenheit von ferromagnetischen Verunreinigungen handeln, da die Probe des Katalysators, der ohne Anwendung einer organischen Substanz bereitet wurde, diamagnetisch ist. Für beide Proben wurde das effektive magnetische Moment eines Vanadinatoms, μ_{eff} , aus der gefundenen Suszeptibilität nach Extrapolation auf die unendliche Feldstärke H des angelegten äußeren Feldes berechnet. Nach der Korrektur auf den Diamagnetismus mittels der Pascalschen Konstanten wurde für die Katalysatorprobe vor der Reaktion $\mu_{\text{eff}} = 4,11$ BM und nach der Reaktion $\mu_{\text{eff}} = 3,73$ BM erhalten. Dieses Resultat läßt sich aber nicht quantitativ werten. Einmal deshalb, weil es sich um Daten handelt, die nach Extrapolation auf die unendliche Feldstärke H erhalten wurden, zum anderen, weil man nicht abschätzen kann, ob zum resultierenden μ_{eff} bloß die reduzierten Vanadinatome oder auch andere paramagnetische Zentren, namentlich Molybdänatome, beitragen. Qualitativ kann man aber in erster Näherung für erwiesen halten, daß im Katalysator schon bei seiner Herstellung Reduktion eintrat, die die Besetzung der vakanten d -Orbitale der V^{VI} oder Mo^{VI} -Atome oder gleichzeitig der V^{V} und Mo^{VI} -Atome mit Elektronen und die Bildung paramagnetischer Zentren zur Folge hatte. Die gebildeten Zentren sind wahrscheinlich ferromagnetisch gekoppelt, und die Suszeptibilität des Materials hängt von der Stärke des angelegten Magnetfeldes ab.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Beim experimentellen Studium wurden zuerst die Eigenschaften des Silicagels als Trägermaterial überprüft. Weiters wurde der Einfluß einiger angewandter organischer Substanzen bei der Herstellung des Katalysators, die mit der Zielsetzung der Gewinnung eines geeigneten Katalysators für das weitere Studium der Gesetzmäßigkeiten der Reaktion vorgenommen wurde, qualitativ gewertet. Das Ergebnis der Oxydation wurde nach dem Acrolein-Umsatz (x) und der Acrylsäure-Ausbeute (y) bewertet.

$$x = 100 \text{ (Mole reagiertes Acrolein)} / \text{(Mole Acrolein im Einsatz)}$$

$$y = 100 \text{ (Mole gebildete Acrylsäure)} / \text{(Mole Acrolein im Einsatz)}$$

Alle Messungen wurden unter solchen Bedingungen ausgeführt, bei denen sich der Einfluß der inneren und äußeren Diffusion auf das Ergebnis der Oxydation nicht geltend macht. Die Testung der bereiteten Katalysatoren wurde unter den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt: Reaktionstemperatur 300°C , Katalysatoreinwaage 0,75 g, Durchfluß des in die Reaktion eingesetzten gasförmigen Gemisches 5 l NTP/h der Zusammensetzung 4 Vol. - % Acrolein, 6,6 Vol. - % Sauerstoff, 25 Vol. - % Wasserdampf und der Rest auf 100% Stickstoff. Aus dem Vergleich der in Tabelle I und II aufgeführten Meßdaten folgt, daß geeignetster Katalysator unter Anwendung von Äthylendiamin bei seiner Herstellung erhalten wurde. Dieser

TABELLE I

Testung der Katalysatoren

Organische Substanz	x, %	y, %	Zeit ^a , h
—	56,5	56,4	10
Triäthanolamin	46,2	45,1	4—5
Pyridin	34,0	32,9	5—6
Brenzcatechin	16,9	16,6	4—5
Äthylendiamin	70,7	70,5	5
Weinsäure	53,0	51,7	4—5
Salicylsäure	6,3	5,9	5—6
Hydrazinhydrat	13,2	13,2	5—6
Cyclohexylamin	8,3	8,1	5—6

^a Erforderliche Zeit zur Einstellung des stationären Zustandes.

TABELLE II

Änderung der Konzentration der aktiven Komponente am Träger

8 MoO ₃ V ₂ O ₅ Gew.-%	x, %	y, %
10	34,7	33,6
20	70,7	70,5
30	92,3	91,2
40	65,2	64,8

TABELLE III

Einfluß der Temperatur auf die Reaktion

Reaktions- temperatur, °C	x, %	y, %
245	9,2	9
272	24,5	24
300	44,3	43
330	61,0	59

Katalysator ergibt die beste Acrylsäure-Ausbeute, weist eine fast hundertprozentige Selektivität auf und erfordert zur Einstellung des stationären Zustandes keine allzulange Zeit. Die optimale Konzentration der aktiven Komponente am Träger beträgt 30 Gew. - %. In allen getesteten Fällen wurde in den Reaktionsprodukten eine kleine Menge Kohlendioxid gefunden. Gleichfalls wurde anhand der chromatographischen Analyse ein Gehalt an Essig- und Propionsäure festgestellt, der, berechnet auf das eingesetzte Acrolein, 3% nicht überstieg. Im Hinblick auf die Anwesenheit von Acetaldehyd und Propionaldehyd im eingesetzten Acrolein konnte man mittels der angewandten experimentellen Technik nicht entscheiden, in welchem Ausmaß die aldehydischen Verunreinigungen bzw. die Oxydation des Acroleins an den als Nebenprodukten gebildeten Säuren beteiligt sind.

Der beste Katalysator, d.i. der Katalysator mit einem Gehalt von 30 Gew. - % aktiver Komponente am Träger, wurde zur Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen gewählt. Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Acroleinoxydation wurde eine Serie von Versuchen im Temperaturbereich von 240 bis 330°C unter den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt: Katalysatoreinwaage 0,2 g, Durchfluß des in die Reaktion eingesetzten Gasmischtes 51 NTP/h der Zusammensetzung 7 Vol. - % Acrolein, 7 Vol. - % Sauerstoff, 17 Vol. - % Wasserdampf und Rest auf 100% Stickstoff. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle

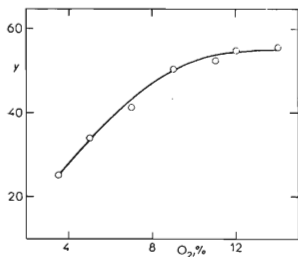


ABB. 2

Einfluß der Sauerstoffkonzentration (in Vol.-%) auf die Ausbeute der Acrylsäure

Reaktionsbedingungen: Reaktionstemperatur 300°C, Durchflußgeschwindigkeit des Gasmischtes 71 NTP/h, Einwaage des Katalysators 0,28 g, Zusammensetzung des Gasmischtes 7 Vol. - % Acrolein, 17 Vol.-% Wasserdampf, alternativ 3, 5, 5, 7, 9, 11, 12 und 14 Vol.-% Sauerstoff, Rest auf 100% Stickstoff.

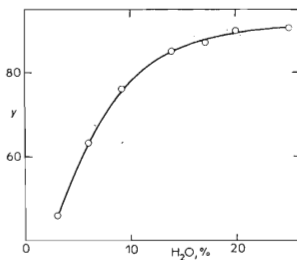


ABB. 3

Einfluß der Wasserdampfkonzentration (in Vol.-%) auf die Ausbeute der Acrylsäure

Reaktionsbedingungen: Reaktionstemperatur 300°C, Durchflußgeschwindigkeit des Gasmischtes 51 NTP/h, Einwaage des Katalysators 0,5 g, Zusammensetzung des Gasmischtes 4 Vol.-% Acrolein, 6,6 Vol. - % Sauerstoff und aufeinanderfolgend 3, 6, 9, 14, 17, 20 und 25% Wasserdampf, Rest auf 100% Stickstoff.

Auswahl des Katalysators und Reaktionsbedingungen

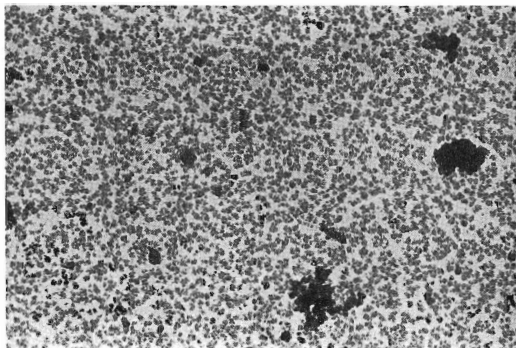


Abb. 1

Elektronenmikroskopische Aufnahme des Katalysators
15600 fache Vergrößerung.

III aufgeführt. Im gewählten Temperaturbereich verläuft die Reaktion mit der hohen Selektivität von 96 bis 98% zu Acrylsäure. Beim Molverhältnis des Sauerstoffes zu Acrolein im Bereich von 0,5 bis 2 in dem in die Reaktion eingesetzten Gasgemisch wurde eine Meßreihe ausgeführt, deren Ergebnisse Abb. 2 veranschaulicht. Bis zum Molverhältnis 1,6 bzw. 1,7 wurde ein wesentlicher Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Ausbeute der Acrylsäure beobachtet. Die Reaktion verläuft selbst bei einem vierfachen Sauerstoffüberschuß gegenüber dem stöchiometrischen Wert mit der hohen Selektivität von über 96%.

Mit dem Ziel, grundlegende Informationen über den Einfluß des Wasserdampfes auf den Verlauf der untersuchten Oxydation zu erhalten, wurden Messungen beim Wasserdampf-Acrolein-Molverhältnis 0,75 bis 6,25 im Ausgangsgemisch durchgeführt. Aus den in Abb. 3 verzeichneten Meßdaten über die Ausbeute der Acrylsäure ist zu ersehen, daß Wasserdampf bis zu einer Konzentration von 17 Vol. - % einen positiven Einfluß auf den Umsatz des Acroleins ausübt. Die weitere Erhöhung des Wasserdampfgehaltes im eingesetzten Gasgemisch führt zu keiner wesentlichen Änderung mehr. Die Selektivität der Reaktion erfährt im gewählten Meßbereich keine wesentliche Änderung. Der positive Einfluß des Wasserdampfes auf die Aktivität des Katalysators deutet auf seine Beteiligung an einem der Reaktionsschritte des wahrscheinlich sehr komplizierten Reaktionsmechanismus hin.

Abschließend läßt sich aussagen, daß durch Anwendung von Äthylendiamin bei der Katalysatorherstellung ein sehr aktiver und selektiver oxidischer Vanadin-Molybdän-Katalysator für die Oxydation von Acrolein zu Acrylsäure in der Gasphase erhalten wurde. Der Katalysator liefert hohe Acrylsäureausbeuten bereits bei einem niedrigen Zeitfaktor und erfordert eine relativ geringe Zeit zur Einstellung des stationären Standes. Die Bedeutung der Anwendung von Äthylendiamin schreiben wir der Bildung eines Chelatkomplexes des Vanadins zu, dessen Zersetzung bei höherer Temperatur sowohl zur feinen Dispersion der aktiven Komponente am Träger führt, dadurch der amorphe Charakter, als auch zur teilweisen Reduktion. Der ohne Anwendung einer organischen Substanz bereitete Katalysator ist gelb, der mit Äthylendiamin bereitete Katalysator blaugrün, und nach der Reaktion sind beide Katalysatoren sattblau. Man kann somit auf die Teilnahme des Gittersauerstoffes bei der Reaktion schließen und gleichzeitig voraussetzen, daß in der aktiven Katalysatorkomponente die beiden Oxide nicht im maximalen Oxydationszustand enthalten sind.

Die obigen Vermutungen werden auch durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität unterstützt. Die Acroleinoxydation an diesem Katalysator wird vorteilhaft bei einer Temperatur um 300°C bewerkstelligt, wobei das Molverhältnis des Sauerstoffes zum Acrolein 1 bis 1,6 und das des Wasserdampfes zum Acrolein höher als 3 sein soll. Nähere Informationen über den Mechanismus und die Kinetik der Reaktion sowie über die aktive Wirkung des Katalysators sollen den Gegenstand von weiteren Mitteilungen bilden.

LITERATUR

1. Kitahara M., Tsuboyama K.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 70, 895 (1967).
2. Kitahara M., Tsuboyama K.: *Ind. Chim. Belge* 32 (Spec. No) (Pt 2), 698 (1967).
3. Inoue H., Ito H., Kitahara M.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 71, 849 (1968).
4. Japan Pat. 7 023 615 (1970).
5. Japan Pat. 7 200 044 (1972).
6. Japan Pat. 7 206 604 (1972).
7. Inoue H., Mizutani K., Ito H.: *Bull. Japan Petrol. Inst.* 14, 1, 94 (1972).
8. Smith C. W.: *Acrolein*. Wiley, New York 1962.
9. Ergun S.: *Anal. Chem.* 25, 790 (1953).
10. Moshier R. W.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 15, 107 (1943).
11. Bielanski A., Dyrek K., Pozniczek J., Wenda E.: *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* 19, 513 (1971).

Übersetzt von M. Wichsová.