

G. KREMIĆ

R. ARRIAGA ACUÑA

A. CORMA

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

C.S.I.C.

Serrano, 119

Madrid - 6

ESPAÑA

## OXIDACION PARCIAL DE PROPILENO SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS.

### I. $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sobre aluminas

## PARTIAL OXIDATION OF PROPENE ON SUPPORTED CATALYSTS.

### I. $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ on alumina

Se exponen los resultados obtenidos en el estudio de la oxidación de propileno en fase gaseosa para dar acetona a temperaturas de 150 a 400 °C, usando un reactor convencional de flujo. Para la reacción se ha seleccionado el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ , con relación atómica  $\text{Mo/Fe} = 0,58$ , depositado sobre distintos tipos de alúmina (cantidad depositada 10 %). La conversión total de propileno fué prácticamente la misma con todos los catalizadores, mientras que el rendimiento y, en particular, la selectividad a acetona depende del tipo de soporte. De los difractogramas de rayos X resulta que solo en uno se encuentran molibdato de hierro y pequeñas cantidades de molibdato y óxido de hierro; no se han detectado aluminatos.

## 1. INTRODUCCION

De los sistemas catalíticos formados por mezclas binarias de óxidos de metales de transición, el  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  se ha estudiado preferentemente como catalizador de oxidación de metanol a formaldehído (1). Sin embargo este tipo de catalizadores más o menos complejos son activos y selectivos para la oxidación de propileno a acroleína (2) o acetona (3).

En trabajos anteriores se ha encontrado que realizando la reacción en presencia de vapor de agua, y en condiciones suaves, el catalizador de óxidos mixtos de molibdeno y hierro es selectivo a acetona (4). Una vez estudiados varios aspectos de la reacción y catalizador, se consideró interesante ampliar el estudio de este catalizador, pero depositado sobre diferentes soportes, ya que este tipo de catalizadores tienen gran interés en la industria. Como el tipo de soporte puede tener una notable influencia sobre la selectividad de la reacción se han elegido cuatro alúminas de distintas características. Los catalizadores contenían un 10 % en peso de  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  con relación atómica  $\text{Mo/Fe} = 0,58$ . Por otra parte se ha tratado de encontrar o confirmar el posible efecto del óxido férrico sobre la actividad del catalizador de molibdato.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. CATALIZADORES

Para la preparación de catalizadores se utilizaron los siguientes materiales: heptamolibdato de amonio, nitrato de hierro (Merck proanálisis y Panreac, purísimo, respectivamente), una  $\alpha$ -alúmina de Girdler Sudchemie y tres alúminas suministradas por la E. N. Calvo Sotelo.

Tabla 1

Denominación	Catalizador	Area específica $\text{m}^2/\text{g}$	Radio medio de poro en $\text{\AA}$
Mo-Fe	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	14,9	700
Mo-Fe/ $\text{A}_1$	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	12,4	1290
Mo-Fe/ $\text{A}_2$	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	175	92
Mo-Fe/ $\text{A}_3$	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	179	104
Mo-Fe/ $\text{A}_4$	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	208	80

Con fines de comparación se prepararon los catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  sin soportar, siguiendo el método descrito en (5). Los soportados se obtuvieron por impregnación de las alúminas, desmenuzadas previamente a tamaño de 0,84 - 1,19 (luz de mallas). La solución impregnante se preparó disolviendo las sales de hierro y molibdeno en ácido nítrico 2 M; la cantidad de sales fué tal que finalmente resultase un catalizador con 10 % de  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (con relación atómica  $\text{Mo/Fe} = 0,58$ ), y el volumen de disolución necesario fué obtenido previamente midiendo la cantidad de agua por gramo que era capaz de adsorber cada soporte. Efectuada la impregnación se dejó en reposo durante una hora y a continuación se secó primero a 50 °C y a presión reducida durante tres horas y luego en una estufa eléctrica a 100 °C durante 48 horas. Al cabo de este tiempo los catalizadores se sometieron al mismo tratamiento térmico que los no soportados.

Las áreas específicas superficiales, antes y después del uso en la

reacción, se determinaron por el método BET. La estimación de la porosidad se efectuó usando un porosímetro de mercurio Carlo Erba 65 - 65a/70, y el análisis por difracción de rayos X se realizó con un equipo Phillips con radiación CuK y el rango de  $2\theta$ , barrido de 6 a 70 grados. Las características físicas de los catalizadores se dan en la tabla 1.

## 2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las medidas de actividad se hicieron en un aparato convencional de flujo, con un reactor tubular de Pyrex de 10 mm de diámetro interior. Los productos de reacción líquidos y gaseosos, separados por condensación, se analizaron por cromatografía de gases usando columnas de Porapak Q, carbón activo o de poliglicol 1000 sobre Chromosorb W. La composición de la mezcla reaccionante standard fué: propileno 20, oxígeno 30, agua 20 y helio 30% en moles; la pureza de todos los reactantes fué mayor de 99,5%. La velocidad espacial de la alimentación era de unos 750 cm<sup>3</sup>/h.g de catalizador, y la presión total en el reactor igual a la atmosférica. Se ha procurado trabajar siempre en condiciones de isothermicidad del lecho catalítico. En cada caso se comprobó la vida del catalizador, repitiendo la medida inicial después de la serie de experimentos con un determinado catalizador.

En la tabla 2 se resumen los resultados de las medidas, indicando la temperatura de reacción; la conversión total de propileno, expresada como suma de rendimientos a cada producto, y las selectividades en función de átomos de carbono.

Tabla 2

Catalizador	T <sub>reac.</sub> °C	% conv. total	% Selectividad a			
			Acetona	Iso-prop.	Acetal.	CO CO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	201	0,4	-	-	-	28 72
	251	4,3	1,0	-	-	10,3 88,3
	282	11,6	1,8	-	-	5,5 91,8
	314	33,0	0,2	-	-	13,4 85,7
	381	35,0	-	-	-	15,1 81,3
Fe-Mo	152	1,0	57,6	35,9	-	- 6,6
	203	3,1	79,2	2,9	0,4	5,2 12,3
	252	8,7	66,6	-	0,7	11,2 16,6
	280	17,9	52,7	-	1,4	17,5 21,5
	318	36,2	16,8	-	1,7	28,6 28,4
Fe-Mo/A <sub>1</sub>	177	0,3	35,1	52,4	-	- 12,4
	202	0,4	72,7	6,3	-	- 21,0
	252	2,6	47,8	-	1,3	21,3 29,6
	303	8,5	22,1	-	1,5	29,3 47,2
	358	24,0	3,6	-	0,7	38,3 55,5
Fe-Mo/A <sub>2</sub>	224	0,4	-	-	-	36 64
	273	3,1	-	-	1,7	40,2 58,1
	300	10,1	0,8	-	0,8	40,3 58,1
	330	22,3	0,7	-	0,6	39,4 59,1
Fe-Mo/A <sub>3</sub>	206	0,1	28,2	-	-	- 71,8
	251	1,0	16,2	-	1,7	33,1 53,0
	276	2,4	2,2	-	2,4	36,9 58,5
	301	8,4	0,6	-	1,3	39,6 58,4
Fe-Mo/A <sub>4</sub>	328	19,6	-	-	0,7	37,4 61,7
	200	0,1	-	-	-	- 100
	250	1,5	2,5	-	2,7	43,6 51,2
	276	4,1	0,8	-	1,1	39,0 59,1
	301	10,2	0,5	-	1,0	39,2 59,3
	332	24,4	-	-	0,4	39,0 60,2

Como puede verse las  $x_T$  % con los catalizadores soportados son parecidas entre sí, y siempre inferiores a las obtenidas con el

MoO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no soportado. La selectividad a acetona depende notablemente del tipo de soporte; las alúminas A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> y A<sub>4</sub> favorecen la oxidación total del propileno. El catalizador soportado sobre A<sub>1</sub> presenta un máximo de selectividad a acetona alrededor de los 200 °C; el rendimiento a este producto, expresado por gramo de fase MoO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activa, es superior al correspondiente catalizador no soportado.

## 3. DISCUSION

Los óxidos de hierro y molibdeno individualmente son inactivos para la reacción de oxidación de propileno a acetona; por tanto las fases encontradas en el primero (magnetita (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) y en el segundo (molibdita y óxidos no estequiométricos como Mo<sub>17</sub>O<sub>47</sub> y Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) no son las activas. De modo que debe admitirse que el molibdato de hierro (MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>, existente en los catalizadores compuestos por ambos óxidos, es el responsable de la actividad catalítica. Comparando las cantidades relativas de molibdato de hierro, que aparece en los difractogramas de los catalizadores de distinta composición, con las correspondientes actividades, se encuentra que el máximo de molibdato aparece en el catalizador cuyo contenido en óxidos es próximo a la composición estequiométrica para formar molibdato, mientras que el de actividad se desplaza hacia catalizadores más ricos en óxido de hierro. De allí podría deducirse que, aunque es necesaria la presencia del molibdato, un segundo componente — el óxido de hierro — colabora, en cierto modo, cumpliendo funciones complementarias en la secuencia de etapas elementales de la reacción de oxidación.

El examen de los catalizadores soportados revela la existencia de las mismas fases que en los no soportados, aunque la intensidad de las líneas es inferior. En cuanto a la cantidad relativa de los distintos componentes, la relación molibdato/molibdato de hierro es mayor en los soportados que en los correspondientes sin soportar. Esto se debe a que el soporte introduce una mayor dispersión inicial de los óxidos de hierro y molibdeno y, por tanto, menor posibilidad de formación de molibdato. Así, el catalizador Mo-Fe/A<sub>1</sub> es menos activo que el Mo-Fe, y aún menos los que se componen de alúminas de gran área.

La suposición se confirma examinando la morfología de superficie de los catalizadores por microscopía electrónica (Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-50A). El catalizador no soportado presenta una estructura formada principalmente por partículas, esferoidales de contorno limpio, de molibdato de hierro; cuando hay cierto exceso de óxido de hierro, este aparece rodeando las partículas de molibdato. En los catalizadores soportados de área pequeña, como el Mo-Fe/A<sub>1</sub>, se encuentra una situación semejante, aunque el tamaño de los cristales es menor y aparecen zonas de soporte sin recubrir. Si el soporte tiene gran área, las zonas libres del mismo son notablemente mayores. Con ello, una mayor proporción de reactante entre en contacto con la superficie del soporte dando lugar a que la selectividad del catalizador se desplace hacia productos de combustión total.

Respecto a la relación entre la área específica y volumen de poros, se ha comprobado que los catalizadores se ajustan a las previsiones de Wheeler (6), según los cuales el rendimiento a acetona — producto intermedio en la secuencia de reacciones — será mayor cuando el catalizador tiene un área específica pequeña.

## BIBLIOGRAFIA

- ADKINS, H., PETERSON, W. R., J. Am. Chem. Soc. 3, 1572 (1931).
- JIRU, P., WICHTERLOVA, B., TICKY, J., Proc. Third Inter. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1, 199 (1964).
- BORESKOV, G. K., KOLOVERTNOV, G. D., KEFELI, G. L. M., PLYASOVA, L. M., KARAKCHIEV, L. G., MASTIKIN, V. N., POPOV, B. I., DRISKO, Y. A., TARASOVA, D. V., Kinetika i Kataliz, 7, 144 (1966).
- TRIFIRO, F., NOTARBARTOLO, S., PASQUON, J., J. of Catalysis, 22, 324 (1971).
- ARUANO, J., SIEGHARD, W., Canad. J. of Chem. Eng. 53, 301 (1975).
- PRALUS, C., FIGUEIRAS, F., de MORGUES, L., J. Chem. Phys. 68, 871 (1971).
- DE MORGUES, L., PRALUS, C., FIGUEIRAS, F., Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C., 271, 20 (1970).
- MORO-OKA, Y., TAKITA, Y., OZAKI, A., J. of Catalysis 23, 183 (1971).
- KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P., Acta Cient. Venezolana, 24, 204 (1973).
- KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P., III Simposio Iberoamericano de Catálisis y Reacciones Térmicas, Caracas, Venezuela (1971).
- WHEELER, A., Advances in Catalysis, 3, 249 (1951).

## ABSTRACT

*We present in this communication experimental data concerning the partial oxidation of propene to acetone in the gas phase; the reaction was carried out in a conventional flow reactor, at temperatures between 150 and 400°C. For the reaction the catalyst  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ , with atomic ratio  $\text{Mo}/\text{Fe} = 0.58$  supported on different types of alumina (amount supported 10 %), was used. Reaction data shows that the total conversion of propene is practically the same for all catalysts, while the yield and particularly the selectivity to acetone change with the type of support. From the X ray diffraction analysis results that only iron molybdate, and small amount of iron molybdenum oxides are in one of the prepared catalysts present; aluminates were not detected.*

## DISCUSSION

H. T. SPATH: In your flow-type reactor you have used very low flow rates (750 cc/hr). Did you consider possible mass-transfer problems (essentially longitudinal diffusion) that might affect the conversion measured at the reactor outlet? The same question applies to possible temperature gradients.

R. ARRIAGADA ACUÑA: Cuando se eligieron las condiciones experimentales para las medidas comparativas de actividad y

selectividad de los catalizadores óxidos mixtos, puros o soportados, se examinó la posible influencia de la difusión y asimismo los perfiles longitudinales de temperatura del lecho catalítico.

En los ensayos con distintas cantidades de catalizador (2 a 10 g.) y con diferentes flujos de mezcla reaccionante (de 500 a 1500 cm/h) se ha comprobado que, por término medio, hasta 5 g de catalizador y desde GHSV = 750 cm/h el efecto de la difusión era muy pequeño.

Por otra parte, como se ha indicado en la comunicación, en cada experiencia se ha determinado el perfil longitudinal de temperatura durante la reacción, y no se han tenido en cuenta aquellos ensayos donde la isotermicidad del lecho excedía de límites razonables: en el intervalo de temperaturas donde se forma acetona fue un 2 %, y en el de temperaturas más altas 10-12 %. El perfil radial del lecho catalítico no tenía importancia dado el diseño del reactor.

P. FORZATTI: During the analysis of catalyst micrographs you identify the  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  phase with a spheroids like structure, according to what has been reported in the literature on Can. J. of Chem. Eng. In our laboratory we prepared pure  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  and we also carried out a scanning electron microscope investigation on it. We could therefore realize that  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  phase does not have a spheroids like structure but a plate like structure. These results will be presented at the Congress on the Chemistry and Uses of Molybdenum which will be held next month in Oxford (August 1976).

G. KREMENIC: La finalidad del trabajo no era el estudio morfológico de las especies químicas del catalizador, y para una identificación tentativa de las mismas se ha considerado el trabajo publicado por J. Armanuo y S. Wanke (Canad. J. Chem. Eng. 53, 301 (1975)).

Encontramos muy interesante su comentario y quedamos en la espera de su próxima publicación que, creemos será de gran ayuda en nuestra investigación.

F. FIGUERAS: Nous avons observé dans le cas de supports non poreux contenant du molybdène des résultats analogues à ceux qui sont présentés ici: la selectivité des catalyseurs  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  décroît, lorsque la surface de l'alumine croît comme dans ce cas les supports n'avaient pas de porosité interne (alumine préparée par hydrolyse au chalumeau) nous pensons que l'on peut expliquer les résultats par l'importance relative des réactions successives  $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{acroleïne} \rightarrow \text{CO}_2$  et non par l'intervention de phénomènes de diffusion comme le suppose la théorie de Wheeler.

G. KREMENIC: Análogamente el caso de la reacción de oxidación de propileno a acroleína, creemos que los resultados se pueden explicar, en parte, por la importancia relativa de las reacciones: propileno  $\rightarrow$  acetona  $\rightarrow \text{CO}_2$ . La pérdida de selectividad hacia el producto intermedio al aumentar el área del soporte (alúmina), parece se debe fundamentalmente al correspondiente aumento de zonas del soporte sin depósito de especie activa, ya que el soporte solo favorece la oxidación total del propileno. Por otra parte la teoría de Wheeler se menciona dado que los catalizadores más selectivos para la formación de acetona resultaron ser aquellos con áreas específicas pequeñas y poros de diámetro grande, lo cual, en general, concuerda con la teoría.