

Zum promotierenden Einfluß von Molybdaten in Multikomponent-Molybdat-Katalysatoren

P. Kripylo, I. Hohlstamm und J. Koppe

Merseburg, Technische Hochschule, Institut für Technische Chemie

P. Kraak

Leuna, AG

I. Rappthel und A. Hofmann

Buna, AG

Eingegangen am 19. September bzw. 2. Dezember 1992

Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow zum 65. Geburtstag gewidmet

The Mutual Promotion Effect of Molybdates in Multicomponent Molybdate Catalysts

Abstract. Multicomponent molybdate catalysts (e.g. of the composition $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_7\text{Cr}_{10}\text{Mo}_{19}\text{O}_y$) are produced by coprecipitation, drying and calcination. These catalysts exhibit high activity and selectivity in the ammoxidation of propene to acrylonitrile. The individual molybdates (Co-, Fe- and Cr-molybdate) exhibit no selectivity in the ammoxidation of propene. Therefore a mutual pro-

motion effect of these molybdates exists. The cause of the promotion effect is the formation of the active and selective phase from the β -phase of Co-molybdate by exchange of protons with ions of Fe^{3+} and Cr^{3+} from the molybdates of Fe and Cr. The structure of this catalytic active and selective phase is similar to the structure of the β -phase of Co-molybdate.

Einleitung

Multikomponent-Molybdate (z. B. mit der Bruttozusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_7\text{Cr}_{10}\text{Mo}_{19}\text{O}_y$, die nicht der Zusammensetzung einer Phase entspricht), die sich als Katalysatoren für die Ammoxidation des Propens zu Acrylnitril durch eine hohe Aktivität und Selektivität auszeichnen, werden nach dem Stand der Technik durch gemeinsame Fällung, anschließende Trocknung und Calcination hergestellt. Bei der Herstellung von Multikomponent-Molybdat-Katalysatoren entsprechend dieser Vorgehensweise, d. h. durch Fällung von Ammoniumparamolybdat mit einer Lösung von Bi-, Fe-, Co- und Cr-Nitrat bei einem pH-Wert von 3 bis 5 wird, wie bereits 1969 in [1] beschrieben wurde, ein Gemisch der einzelnen Molybdate und Molybdänoxid als weitere Phase erhalten. In [2] wurde bei Katalysatoren, die ebenfalls so hergestellt wurden, neben MoO_3 und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ eine katalytisch aktive Phase charakterisiert, beschrieben durch ihre intensivsten Röntgenbeugungsreflexe bei den d -Werten 0,336; 0,356 und 0,391 nm. Neben diesen Phasen konnte keine Bi-Mo-

lybdatphase nachgewiesen werden. Die Röntgenbeugungsreflexe der in [2] angegebenen katalytisch aktiven Phase können jedoch auch als eine additive Mischung der Röntgenbeugungsreflexe des α - und β -Co-Molybdats sowie des Fe- und Cr-Molybdats beschrieben werden.

Die stark selektivitätsverbessernde Wirkung von Bi^{3+} wurde in [2, 3] so interpretiert, daß bei der Katalysatorherstellung der Multiphasen-Molybdatkatalysatoren die Bi^{3+} -Ionen flächenspezifisch an den Kristallitflächen angelagert werden, an denen ohne die Anlagerung von Bi^{3+} -Ionen bzw. ohne deren Blockierung die Totaloxidation des Propens abläuft.

Auf der Grundlage dieser Resultate bzw. Interpretationen stellt sich die Frage nach den Ursachen des gegenseitigen promotierenden Einflusses der einzelnen Molybdate, da sie selber nur eine geringe Aktivität und Selektivität ($S_{\text{ACN}} < 10\%$) für die Bildung von Acrylnitril aufweisen. Diese Fragestellung ist auch deshalb von Interesse, da von Ruiz und Delmon [4] für andere Katalysatoren mit zwei separaten Festkörperphasen, wie z. B. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ -Katalysatoren oder $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_4$ -

Katalysatoren für die Oxidation von Isobuten zum Methacrolein ein gegenseitiger promotierender Einfluß gefunden wurde. Er wird von Delmon durch den von ihm vorgeschlagenen „remote control“ Mechanismus interpretiert [4, 5]. Entsprechend diesem vorgeschlagenen Mechanismus wird der gegenseitige promotierende Einfluß von zwei Festkörperphasen damit erklärt, daß eine Phase über katalytisch aktive Zentren verfügt, an denen die selektive Oxidation des Isobutens abläuft, und die zweite Phase aktive Zentren für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff zu „spill-over-Sauerstoff“ besitzt, der die katalytisch aktiven Zentren für die selektive Oxidation regeneriert.

Ergebnisse und Diskussion

Wie man aus den Röntgendiffraktogrammen in Abb. 1 entnehmen kann, wurden bei der Herstellung der einzelnen Molybdate durch Fällung, anschließender Ablösung von MoO_3 und nachfolgender Nachlagerung mit Bi^{3+} -Ionen phasenreine Molybdate erhalten. Fe- und Cr-Molybdat weisen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit nur geringe Unterschiede in ihren Röntgendiffraktogrammen auf. Charakteristisch für sie ist der intensivste Reflex bei einem d-Wert im Bereich von 0,384 bis 0,388 nm und ein jeweils schwach ausgeprägter Basalreflex mit dem d-Wert von 0,575 nm. Das Röntgendiffraktogramm des Cobaltmolybdats zeigt, daß bei seiner Herstellung ein Gemisch der α -Phase (CoMoO_4) und der β -Phase ($\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erhalten wurde. Für die α -Phase ist der intensivste Reflex (100%) bei einem d-Wert von 0,313 nm charakteristisch. Die β -Phase hat ihren intensivsten Reflex (100%) beim d-Wert 0,336 nm und ebenfalls einen Reflex (40%) beim d-Wert 0,313 nm des intensivsten Reflexes der α -Phase [6]. Aus den Intensitäten dieser beiden Reflexe kann das Ver-

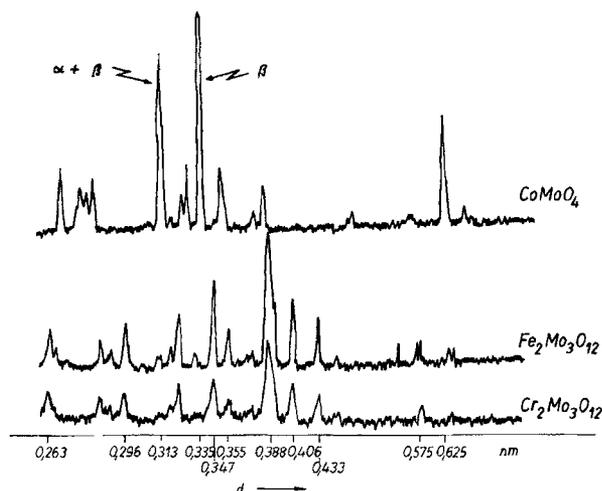


Abb. 1 Röntgendiffraktogramme von Co-, Fe- und Cr-Molybdat (nach dem Ablösen von MoO_3 und anschließender Bi-Nachlagerung)

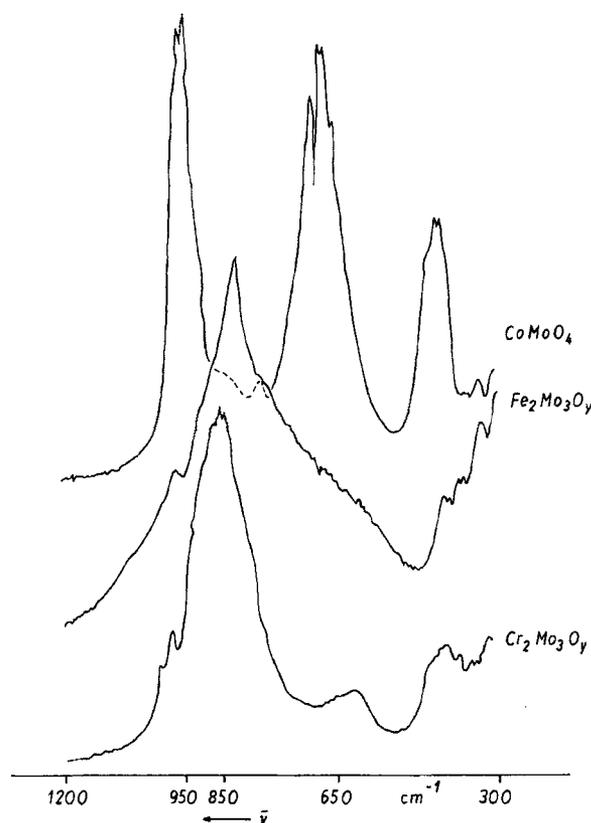


Abb. 2 IR-Spektren von Co-, Fe- und Cr-Molybdat (nach dem Ablösen von MoO_3 und anschließender Bi-Nachlagerung)

hältnis der β -Phase zu der α -Phase abgeschätzt werden. Für beide Phasen ist weiterhin der Basalreflex bei einem d-Wert von 0,635 nm charakteristisch. Durch die Bi^{3+} -Kurzzeitnachlagerung wurden keine Veränderungen der Röntgendiffraktogramme beobachtet.

Die strukturellen Gemeinsamkeiten des Fe- und Cr-Molybdats bzw. ihr struktureller Unterschied zum Co-Molybdat spiegeln sich auch in ihren IR-Spektren (Abb. 2) wieder. Fe- und Cr-Molybdat weisen nur die IR-Bande bei 850 cm^{-1} aus, die die Mo-O-Schwingungsbande in den Molybdän-Sauerstoff-Oktaedern repräsentiert [7, 8]. Neben dieser Bande weist dagegen Co-Molybdat noch eine starke IR-Bande bei 950 cm^{-1} sowie eine weitere intensive Schwingungsbande bei 650 cm^{-1} auf. Die Bande bei 950 cm^{-1} ist der Molybdänoxo-Schwingungsbande zuzuordnen und die IR-Bande bei 650 cm^{-1} der Gerüstschwingung der Molybdän-Sauerstoff-Oktaeder [9, 10]. Die Molybdänoxo-Schwingungsbande bei 950 cm^{-1} ist bei Fe- und Cr-Molybdat nur als Schulter ausgeprägt.

In [2] wurde gefunden, daß die Kapazität der Sauerstoffabgabe der Reduktion eines durch gemeinsame Fällung hergestellten Multiphasen-Molybdat-Katalysators proportional der Abnahme der Intensität der Molybdänoxo-Schwingungsbande ist. Da nur Co-Molybdat im IR-Spektrum eine intensive IR-Bande des Molybdänoxo-Sauerstoffs aufweist, sollte man erwarten, daß vor allem

binäre Mischung von Cobalt- und Chromium-Molybdat (Co:Cr=4,7:4)
 a: nach tribochemischer Operation
 b: ohne tribochemischer Operation

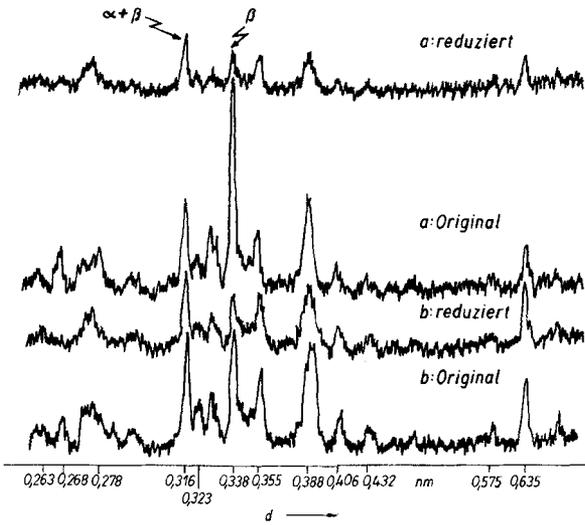


Abb. 3 Röntgendiffraktogramme des mechanischen Gemisches von Co- und Fe-Molybdat vor und nach der Reduktion mit Propen/Ammoniak-Impulsen und ohne bzw. mit tribochemischen Operationen

Tabelle 1 Untersuchungen zum gegenseitigen promotierenden Einfluß der einzelnen Molybdate

Proben gemeinsam vermischt, gemörsert und verpreßt (nach tribochemischen Operationen)				Proben einzeln verpreßt und gemörsert, anschließend vermengt (ohne tribochemische Operationen)		
U (%)	S _{Acr} (%)	S _{ACN} (%)	Gemische der einzelnen Molybdate (molare Verhältnisse)	U (%)	S _{Acr} (%)	S _{ACN} (%)
7,20	56,70	29,91	Fe/Co=1:4,7	7,26	0	0
3,46	16,45	50,90	Cr/Co=1:1,2	7,20	0	0
3,68	0,82	0,93	Fe/Cr=1:4	5,65	0	0

Proben gemeinsam vermischt, gemörsert und verpreßt (nach tribochemischen Operationen)				Proben einzeln verpreßt und gemörsert, anschließend vermengt (ohne tribochemische Operationen)		
Fe/Co/Cr = 1:4,7:4						
Zyklus	U (%)	S _{Acr} (%)	S _{ACN} (%)	U (%)	S _{Acr} (%)	S _{ACN} (%)
I.	5,89	0	21,34	5,09	0	0
II.	3,97	0	79,28			
III.	3,23	0	70,05			

Co-Molybdat die katalytisch aktive Basis-Phase von Multikomponent-Molybdat-Katalysatoren ist.

Die Resultate der impuls-katalytischen Messungen im Helium-Trägergasstrom und mit NH₃/Propen-Impulsen (Tabelle 1) weisen aus, daß nur in binären mechanischen Gemischen mit Co-Molybdat und im ternären Gemisch eine Selektivität für Acrylnitril nach der Anwendung tribochemischer Operationen zu beobachten ist.

Die tribochemischen Operationen führen bei den binären Gemischen mit Co-Molybdat (Abb. 3 und 4) im Vergleich zu den binären Mischungen ohne Anwendung dieser Operationen zu einer Zunahme des Intensitätsverhältnisses der Reflexe bei den d-Werten 0,338 und 0,313 nm. Dieses Intensitätsverhältnis ist dem Verhältnis der β -Phase (CoMoO₄ * H₂O) zur α -Phase (CoMoO₄) des Co-Molybdates proportional. Diese Verhältnisse liegen bei den binären Gemischen ohne Anwendung tribochemischer Operationen bei Werten zwischen 0,7 und 0,9. Sie stimmen mit den Anteilen der β - und der α -Phase des eingesetzten Co-Molybdates überein. Dagegen liegt in den binären Gemischen nach Anwendung tribochemischer Operationen das Co-Molybdat anscheinend nahezu vollständig in der β -Phase vor.

Nach der Reduktion mit Propen/NH₃-Impulsen im He-Trägergasstrom bei 350 °C sind in den Proben unab-

binäre Mischung von Cobalt- und Eisen-Molybdat (Co:Fe=4,7:1)
 a: nach tribochemischer Operation
 b: ohne tribochemischer Operation

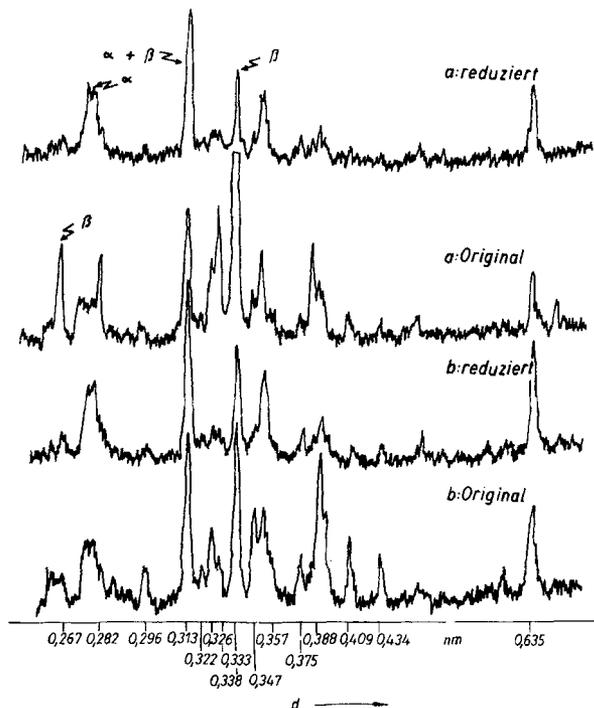


Abb. 4 Röntgendiffraktogramme des mechanischen Gemisches von Co- und Cr-Molybdat vor und nach der Reduktion mit Propen/Ammoniak-Impulsen und ohne bzw. mit tribochemischen Operationen

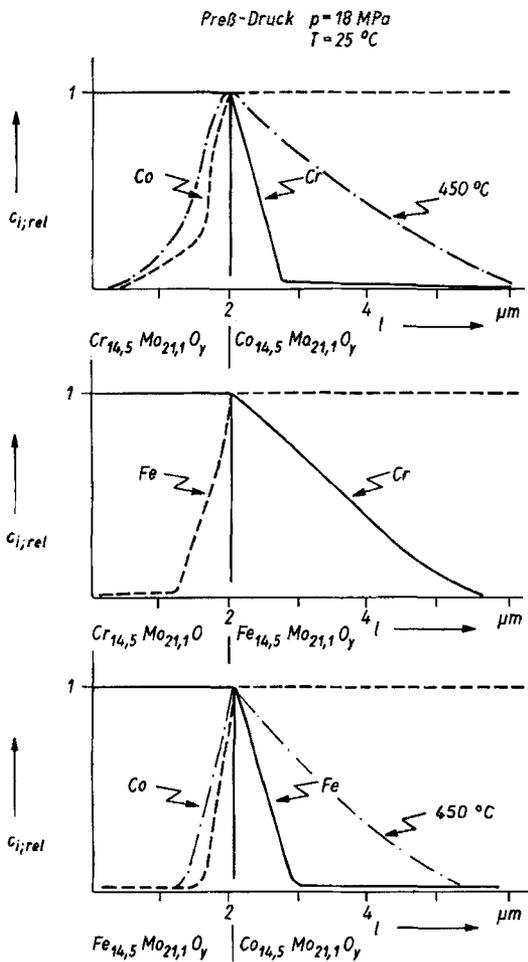


Abb. 5 Mit der ESMA-Methode gemessene Konzentrationsprofile der Kationen von in Sandwich-Form miteinander verpreßten einzelnen Molybdaten

hängig von tribochemischen Operationen die Reflexe der α -Co-Molybdatphase gut ausgeprägt. Die Reflexe des β -Co-Molybdats sowie des Fe- und Cr-Molybdats sind durch die Reduktion in ihren Intensitäten im Vergleich zu denen des α -Co-Molybdats stark zurückgegangen. Diese Resultate führen zu dem Schluß, daß durch die tribochemischen Operationen in den binären Gemischen eine neue katalytisch aktive und selektive Co-Molybdatphase gebildet wurde, die der Struktur des β -Co-Molybdats ähnlich ist. Diese Annahme erscheint auch deshalb folgerichtig, da durch tribochemische Operationen die Umwandlung der α -Phase in die β -Phase wenig plausibel ist.

Ursache dafür ist, wie man aus den Konzentrationsprofilen der Kationen von in Sandwich-Form verpreßten einzelnen Molybdaten (Abb. 5) entnehmen kann, daß Cr- und Fe-Ionen in die Co-Molybdatphase eingetauscht werden, jedoch nicht umgekehrt. Der gegenseitige Austausch von Cr- bzw. Fe-Ionen in Cr- und Fe-Molybdat (Abb. 5) erscheint wegen der strukturellen Ähnlichkeit beider Phasen nicht überraschend.

Die strukturelle Ähnlichkeit der β -Co-Molybdatphase mit der katalytisch aktiven und selektiven Fe- und Cr-Ionen enthaltenden Co-Molybdatphase erscheint zunächst plausibel, wenn man davon ausgeht, daß Fe- und Cr-Ionen gegen die Protonen der OH-Gruppen im β -Co-Molybdat ausgetauscht werden. Die tribochemischen Operationen (gemeinsames Mörsern und anschließendes Verpressen) bewirken also nur einen verbesserten Kontakt der einzelnen Molybdatphasen, der für diesen Ionenaustausch notwendig ist.

Die Aktivität der ternären mechanischen Mischung der Molybdate (nach Anwendung tribochemischer Operationen) nimmt mit zunehmender Zahl der Redoxzyklen ab (Abb. 6). Gleichzeitig wird die Selektivität für die Bil-

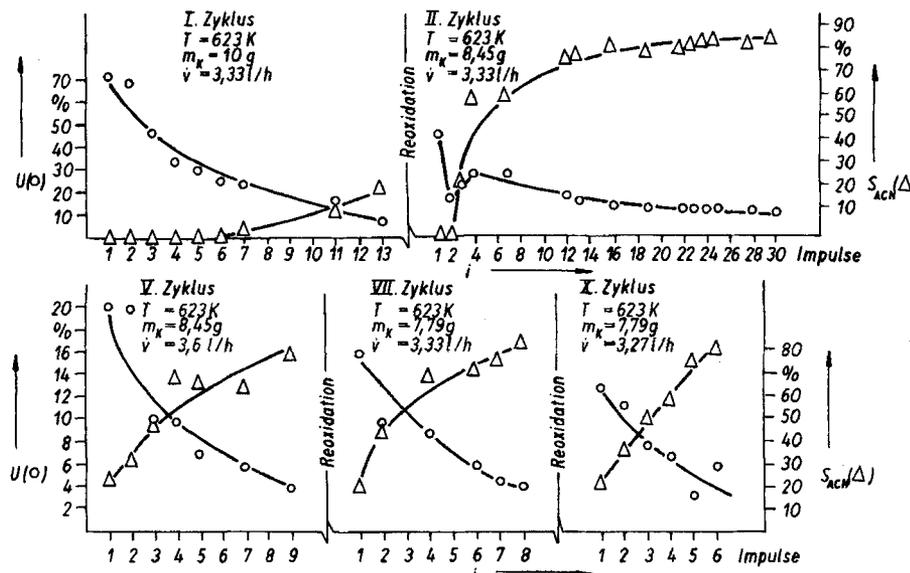


Abb. 6 Umsatz-Selektivitätsverläufe des ternären Gemisches der Molybdate (mit tribochemischen Operationen) in Abhängigkeit von der Anzahl der Propen/Ammoniak-Impulse bzw. von der Anzahl der Redoxzyklen

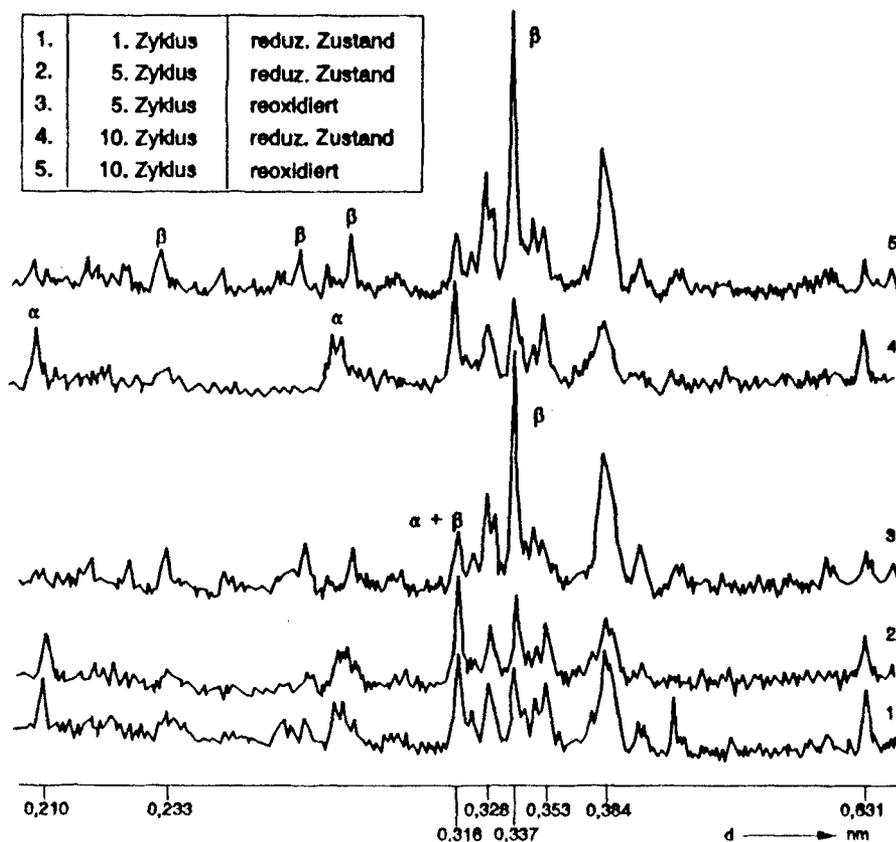


Abb. 7 Röntgendiffraktogramme des ternären Gemisches der Molybdate (mit tribochemischen Operationen) nach unterschiedlicher Zahl der Redoxyklen im reduzierten bzw. reoxidierten Zustand

dung von Acrylnitril verbessert. Damit verbunden ist, wie die Röntgendiffraktogramme der ternären Mischung im reoxidierten Zustand (Abb. 7) ausweisen, eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses des Reflexes beim d-Wert 0,337 nm zu dem mit dem d-Wert 0,316 nm auf einen Wert von 4–5. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Reflexe hat für die β -Co-Molybdatphase [11] jedoch nur einen Wert von 2,5.

Bei der Reduktion mit NH_3 /Propen-Impulsen im He-Trägergasstrom gehen die Röntgenbeugungsreflexe der katalytisch aktiven und selektiven Phase stark zurück. Durch Reoxidation werden sie jedoch in ihren Intensitäten reversibel zurückgebildet (Abb. 7). In [3] wurde gefunden, daß die Abnahme der Intensität des Röntgenbeugungsreflexes mit dem d-Wert 0,336 nm bei der Reduktion eines Multikomponent-Molybdat-Katalysators mit NH_3 /Propen-Impulsen verbunden ist mit einer Abnahme der Intensität der IR-Bande des Oxo-Sauerstoffs des Molybdäns. Im reduzierten Zustand der ternären Mischung der Molybdate (Abb. 7) treten Röntgenbeugungsreflexe einer neuen Phase nicht auf. Jedoch haben sich die Intensitäten der Reflexe der α -Phase des Co-Molybdats erhöht.

Dieses Ergebnis führt zu dem Schluß, daß die katalytisch aktive und selektive Phase bei ihrer Reduktion reversibel in eine Phasenstruktur übergeht, die der des α -Co-Molybdats ähnlich ist.

Die Röntgendiffraktogramme der ternären Mischung (Abb. 7) nach dem 5. und 10. Redoxyklus im oxidierten Zustand sind nahezu identisch. In Übereinstimmung damit unterscheiden sich die Umsatz-Selektivitätsverläufe dieser Reduktionszyklen (Abb. 6) auch nur wenig voneinander.

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie im VCI e. V. für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Molybdate und Vorbereitung der Proben

Co-, Cr- und Fe-Molybdat wurden durch Fällung von Ammoniumparamolybdat mit den jeweiligen Metallnitrat bei einem pH-Wert von 2 bis 2,5 hergestellt. Die Fällprodukte wurden bei 180 °C getrocknet und anschließend 4 Stunden bei 450 °C calciniert. Daran schloß sich das Ablösen von dem in den Molybdaten als separate Phase vorliegendem MoO_3 (< 10 Ma %) mit einer 2,6% -igen ammoniakalischen Lösung an. Danach wurde der Festkörper wieder bei 180 °C getrocknet und bei 450 °C calciniert.

Die Nachlagerung der Bi^{3+} -Ionen wurde mit einer 0,25 molaren salpetersauren Lösung einer 0,01 molaren $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ Konzentration durchgeführt und anschließend wieder bei 180 °C getrocknet und dann calciniert. Die so vorbereiteten Molybdate wurden für die weiteren Untersuchungen eingesetzt.

Für die Herstellung von in Sandwich-Form verpreßten einzelnen Molybdaten wurde das Preßwerkzeug sowie eine hydraulische Presse, mit denen in bekannter Weise Festkörperproben für IR-Untersuchungen nach der KBr-Preßtechnik vorbereitet werden, verwendet. Die nach dem Verpressen der einzelnen Molybdate bei einem Preßdruck von 18 MPa erhaltenen runden Preßlinge mit einer Schichtdicke von 1 bis 2 mm wurden anschließend beim gleichen Preßdruck miteinander verpreßt. Von diesen Preßlingen wurden ohne bzw. nach einem Tempern bei 450 °C mit Hilfe der ESMA-Methode über die Schichtdicke einer planaren Bruchstelle die Konzentrationsprofile der Co-, Cr- und Fe-Ionen gemessen. Die Messungen mittels der ESMA-Methode erfolgten unter nachfolgenden Bedingungen:

Gerät	: JEOL JMS 840/17
Beschleunigungsspannung	: 25 kV
Vergrößerung	: 500
Zählzeit	: 120 s
Nachweisgrenze	: 0,1 Gew. %
Strahlstrom	: 10 nA

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Röntgendiffraktogramme der untersuchten Proben wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Gerät	: Horizontalzählrohrgoniometer HZG 4 mit nachgeschalteter Elektronik von der Freiburger Präzisionsmechanik GmbH
Strahlung	: CuK_α
Filter	: Ni
Winkelbereich	: $3^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$

Die Informationsaufzeichnung erfolgte analog.

Festkörper-IR-Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen mit dem IR-Spektralphotometer Specord M 80 (Carl Zeiss Jena) aufgenommen. Folgende Parameter wurden dafür gewählt:

Wellenzahlenbereich	: 350–1200 cm^{-1}
Integrationszeit	: 3 s
Spalt (Split)	: 12
Verstärkung	: EXP.X=2; EXP.Y=0,5
Verhältnis Probe zu KBr	: 1:600

Impulskatalytische Messungen

Die Bestimmung der Aktivität und der Selektivität der mechanischen Gemische der Molybdate wurde mit Hilfe eines Impulsströmungsrohrreaktors, gekoppelt mit einem Gaschromatographen und einem definierten Volumenstrom des Trägergases Helium im Bereich von 3,5 bis 4,0 l/h und einer Temperatur von 350 °C durchgeführt. Die impulskatalytische Reduktion erfolgte durch Zudosierung von 1 ml Impulsen eines Propen/Ammoniak (1:1)-Gemisches in den He-Trägergasstrom. Bei der Reoxidation der Proben wurden 1 ml O_2 -Impulse in das Trägergas dosiert.

Die Messungen wurden mit definierten Einwaagen der Katalysatorproben im Bereich von 4 bis $7 \cdot 10^{-3}$ kg durchgeführt. Zum Vergleich der Selektivitäten der untersuchten Proben wurden die gemessenen Werte am Ende des jeweils ersten Reduktionszyklus mit Propen/Ammoniak-Impulsen herangezogen.

Nomenklatur

Symbol	Erklärung	Meßeinheit
ACN	Acrylnitril	
$c_{i,rel}$	relative Konzentration der Komponente (i)	
d	nach der Bragg'schen Gleichung für CuK_α Strahlung berechneter Netzebenenabstand für Röntgenbeugungsreflexe	nm
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
m_K	Masse der Katalysatorprobe	g
p	Preßdruck	MPa
S_P	Selektivität, bezogen auf das Produkt P	%
T	Temperatur	°C, K
U	Umsatz von Propen	%
\dot{v}	Trägergasstrom	l/h
Θ	BRAGG'scher Glanzwinkel	Grad

Literatur

- [1] I. B. Annenkova, T. G. Alkhazov, M. S. Belenkii, *Kinet. Katal.* **10** (1969) 1305
- [2] P. Kripylo, S. Adjalian, I. Hohlstamm, U. Rauhut, *Chem. Techn.* **43** (1991) 120
- [3] P. Kripylo, J. Koppe, *J. Prakt. Chem.* **333** (1991) 527
- [4] P. Ruiz, B. Delmon, Proceedings of DGMK-Conference "Selektive Oxidationen in Petrochemistry" on September 16–18, 1992 in Goslar/Germany, DGMK-Tagungsbericht 9204
- [5] L. T. Weng, P. Ruiz, B. Delmon, in: New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis, studies in surface science and catalysis series, no. **72**, Elsevier, p. 399
- [6] L. Plyasova, W. Karakchiew, *Inorg. Materials* **8** (1972) 160
- [7] W. Linn, A. W. Sleight, *J. Catal.* **41** (1976) 134
- [8] P. Mitchell, F. Trifiro, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3183
- [9] F. Trifiro, J. Pasquon, *J. Catal.* **12** (1968) 412
- [10] P. Forzatti, F. Trifiro, P. L. Villa, *J. Catal.* **55** (1978) 52
- [11] L. Plyasova, W. Karakchiew, *Inorg. Materials* **8** (1972) 100

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. P. Kripylo
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Fachbereich Chemie
Geusaer Straße
D-06217 Merseburg