

Selektivna katalitička oksidacija propena do akroleina

Gojković, Biljana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:373026>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Biljana Gojković
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Biljana Gojković

**SELEKTIVNA KATALITIČKA OKSIDACIJA PROPENA DO
AKROLEINA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Vesna Tomašić
prof. dr. sc. Aleksandra Sander
izv. prof. dr.sc. Vanja Kosar

Zagreb, srpanj 2015.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Srdačno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na vodstvu, strpljenju te brojnim uputama i savjetima prilikom pisanja rada. Nadalje, zahvaljujem se dr.sc. Tomislavu Penoviću na pripravi i karakterizaciji katalizatora i mag. ing. chem. ing. Sanji Islamović na nesebičnoj pomoći pri eksperimentalnim mjerenjima.

Također, zahvaljujem se svim kolegama i prijateljima koji su mi bili iznimna podrška i oslonac tijekom studija.

Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji, ponajprije roditeljima koji su me usmjerili da postanem osoba kakva sam danas i omogućili mi studiranje u današnjim teškim uvjetima. Tijekom cijeloga moga školovanja uvijek su bili uz mene pružajući mi podršku, ali isto tako bili su usmjeravajući čimbenik koji me kad god je bilo potrebno vraćao na pravi put.

Gojković Biljana

SAŽETAK

Reakcije selektivne oksidacije ugljikovodika imaju važnu ulogu u današnjem društvu s obzirom na činjenicu da se na njima zasniva četvrtina proizvodnje najvažnijih industrijskih organskih kemikalija i njihovih međuprodukata koji se koriste u proizvodnji različitih industrijskih proizvoda i robe široke potrošnje. Zbog toga, one značajno doprinose nacionalnom dohotku industrijskih zemalja u razvoju, a s druge strane još uvijek su temelj istraživanja.

Cilj ovog rada bilo je izučavanje selektivne katalitičke oksidacije propena u akrolein u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Kao katalizatori korišteni su bizmutovi molibdati pripremljeni različitim metodama. Od konvencionalnih metoda korištena je metoda precipitacije, dok je od novijih metoda korištena metoda sušenja s raspršivanjem iz suspenzije i otopine. Reakcije su provedene pri atmosferskom tlaku, konstantnom omjeru propena i kisika, pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese ($40 - 160 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) te pri različitim temperaturama ($350 - 450^\circ \text{C}$). Istraživanja su provedena s ciljem povezivanja fizičko – kemijskih značajki katalizatora koje nastaju kao rezultat primjene odgovarajuće metode pripreme i katalitičkih značajki, primarno aktivnosti i selektivnosti katalizatora.

Predloženi su kinetički modeli reakcije, te odgovarajući matematički model za opisivanje reaktora s nepokretnim slojem katalizatora. Na temelju usporedbe eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu izvedeni su zaključci o prihvatljivosti predloženog modela. Jednadžbe modela reaktora riješene su numerički metodom Runge Kutta IV, uz istovremeni postupak procjene parametara modela. Analiza kinetičkih rezultata provedena je izmijenjenom diferencijalnom metodom (ID), a kao kriterij slaganja korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja (SD).

Također, nađeno je da pri radnim uvjetima primijenjenim u ovom radu, osim akroleina kao željenog produkta reakcije, nastaju i sporedni produkti, vjerojatno uslijed naknadne oksidacije reakcijskih intermedijera. Ustanovljeno je i da s porastom temperature raste ukupna konverzija propena, dok se istovremeno smanjuje selektivnost s obzirom na željeni produkt reakcije. Dobiveno je vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu što ukazuje na prihvatljivost predloženog modela.

Ključne riječi: selektivna katalitička oksidacija, Bi-Mo katalizatori, sušenje s raspršivanjem

ABSTRACT

Selective oxidation reactions of hydrocarbons play an important role in today's society since the production of one quarter of the most important industrial chemicals and intermediates used in the manufacture of industrial products is based on these reactions. They contribute significantly to the gross national products of industrial countries and they also present opportunities for significant fundamental research.

The aim of this work was to study the catalytic oxidation of propene to acrolein in the fixed bed tubular reactor. Bismuth molybdate, which was used as a catalyst, was prepared using two different methods. Method of precipitation was used as a traditional method for catalyst preparation, and the spray-drying method from the appropriate suspension or solution was used as a new method of preparation. The catalytic reaction was conducted at the atmospheric pressure, at constant ratio of propene and oxygen, at different total flow rates of the reaction mixture at the inlet of the reactor ($40\text{-}160\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) and at different temperatures ($350\text{ - }450\text{ }^\circ\text{C}$). Research was carried out with the aim of connecting the physico-chemical properties of the catalyst occurred as result of applying appropriate methods of preparation, and catalytic properties, primary activity and selectivity.

Kinetic models of the reaction and corresponding mathematical model were proposed to describe the fixed-bed reactor employed in this study. Conclusions about the acceptability of the proposed model were drawn out based on the comparison of experimental results and proposed model. Reactor model equations were solved using the numerical method of Runge Kutta IV, with simultaneous estimation of the model parameters. Analysis of kinetic results was conducted using modified differential method (ID). The root of mean square deviation (SD) was used as a criterion of correlation.

It was found out that under the reaction conditions employed in this work, some other products are formed, except of acrolein as desired reaction product, probably due to the subsequent oxidation of reaction intermediates. The overall conversion of propene increased with the increase of the reaction temperature, but the selectivity with respect to acrolein as the desired product simultaneously decreased. A good agreement between experimental results and the predicted model of the fixed-bed reactor has been observed, indicating its acceptability.

Key words: selective oxidation reactions, Bi-Mo catalysts, spray drying method

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	3
1.1.	Povijesni razvoj katalize.....	4
1.2.	Heterogene katalitičke reakcije	5
1.3.	Reakcije selektivne oksidacije.....	7
1.4.	Propen.....	7
2.5	Akrolein.....	9
2.5.1	Svojstva	9
2.5.2	Proizvodnja.....	10
2.5.3	Upotreba akroleina	12
2.6	Bizmutovi molibdati	13
2.6.1	Struktura bizmutovih molibdata	14
2.6.2	Metode pripreme	18
2.7	Mehanizam heterogene katalitičke oksidacije propena u akrolein	19
2.8	Nastajanje sporednih produkata	23
2.9	Kinetika reakcije.....	25
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1	Popis kemikalija	30
3.2	Priprava i karakterizacija katalizatora	31
3.2.1	Priprava katalizatora	31
3.2.2	Karakterizacija katalizatora	33
3.3	Izvedba mjerenja i opis aparature.....	36
4.	REZULTATI.....	40
5.	RASPRAVA.....	46
5.1	Uvodna razmatranja	47
5.2	Priprema katalizatora - određivanje strukture primjenom XRD analize	48

5.3	Usporedba pripremljenih katalizatora s obzirom na specifičnu površinu	48
5.4	Utjecaj radnih uvjeta na konverziju i selektivnost.....	49
5.5	Povezanost metode pripreme i aktivne faze katalizatora sa katalitičkim značajkama	52
6.	ZAKLJUČAK	68
7.	LITERATURA.....	70

1. UVOD

Selektivna katalitička oksidacija nižih olefina, osobito propena, vrlo je značajan i dobro proučavan proces. Osim akroleina kao glavnog produkta, ovim procesom nastaju i drugi vrlo važni proizvodi kao što su akrilna kiselina, propilen oksid i mnogi drugi. Katalitički proces prvi su otkrili Hearne i Adams 1948. godine koristeći bakrene okside kao katalizatore. Zatim je nekoliko godina kasnije tvrtka Sohio provela prvu industrijsku proizvodnju akroleina koristeći bizmutove molibdate kao katalizatore [1]. U sljedećim godinama, istraživanja su uglavnom bila usmjerena na utvrđivanje mehanizama reakcije i razvoj novih katalitičkih materijala. Međutim, iako su parcijalne reakcije oksidacije opširno istraživane u literaturi, njihov kompleksni mehanizam još uvijek nije dovoljno razjašnjen.

Propen pripada skupini nezasićenih ugljikovodika. Prema strukturi drugi je najjednostavniji član alkena. Često primjenjuje kao modelna komponenta za izučavanje reakcija selektivne katalitičke oksidacije nezasićenih ugljikovodika pri čemu kao osnovni, odnosno željeni produkt reakcije nastaje akrolein. Razlog tome je činjenica da propen nema dodatnih funkcionalnih skupina, a dvostruka veza nakon oksidacije može ostati netaknuta [2]. Akrolein je visoko toksična, iznimno reaktivna tvar koja izaziva iritaciju za oči i dišne puteve. Koristi se kao herbicid te kao kemijska sirovina u proizvodnji različitih kemikalija.

Bizmutovi molibdati jedna su od najpoznatijih vrsta katalizatora za reakcije parcijalne oksidacije. Koriste se za proizvodnju akroleina i akrilonitrila (kada je reakcija provedena u prisutnosti amonijaka) te često postižu vrlo visoke selektivnosti. Poznato je da su od svih različitih oblika ovih bimetalnih oksida, najaktivniji oni kojima je vrijednost $n = 3, 2$ ili 1 u općenitoj formuli $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ što odgovara α , β i γ fazi ovih katalizatora. Mogu se sintetizirati primjenom različitih metoda, a sam izbor metode može značajno utjecati na fizičko – kemijske i strukturne značajke dobivenog produkta [3]. U posljednje vrijeme, metoda sušenja s raspršivanjem koristi se u proizvodnji mnogih višekomponentnih katalizatora, pa tako i bizmutovih molibdata te se pokazala puno boljom u odnosu na konvencionalne metode pripreve ovih katalizatora.

2. OPĆI DIO

1.1. Povijesni razvoj katalize

Kataliza je od svojih početaka do današnjih dana imala važnu ulogu u razvoju kemijske industrije, a samim time i u razvoju modernog civilizacijskog društva. Kataliza je fenomen poznat još iz antičkog doba, a danas ima ključnu ulogu u proizvodnji većine kemikalija za potrebe društva. Umjetnost proizvodnje alkohola procesom fermentacije pomoću enzima kao katalizatora seže daleko u ljudsku povijest. Međutim, kako su ti enzimski katalizatori bili na raspolaganju u prirodi nije bilo poznato njihovo puno značenje. Prva poznata upotreba anorganskog katalizatora datira još iz 1552. godine kada je Valerius Cordus upotrijebio sumpornu kiselinu kao katalizator za dobivanje etera iz alkohola. No, u to se doba još uvijek nije shvaćalo djelovanje katalizatora. Nakon toga slijede i otkrića drugih znanstvenika. U prvoj trećini 19. stoljeća otkrivene su nove katalitičke pojave. Primjerice, J.L.Gay-Lussac je 1810. proveo cijepanje cijanovodične kiseline na željezu, a Thénard je tri godine kasnije pokazao da do raspada amonijaka u porculanskoj cijevi dolazi samo ako je ispunjena metalima. Zatim je E. Davy izučavao utjecaj plemenitih metala na reakcije raspada te je pokazao da se etanol brzo oksidira zrakom do octene kiseline u prisutnosti platine. W. Henry prvi je zabilježio mogućnost deaktivacije katalizatora trovanjem, a nekoliko godina kasnije M. Faraday zaključio je da postoji bitna razlika između povratnog i nepovratnog trovanja te da se kod povratnog trovanja otrov može odstraniti s površine katalizatora regeneracijom.

U prvim desetljećima 19. stoljeća prikupljen je niz podataka o kinetici različitih kemijskih reakcija iz čega se moglo zaključiti da neke tvari dodane u reakcijski sustav mijenjaju brzinu reakcije, a da se same pri tom ne mijenjaju te da između tvari koje su utjecale na brzinu reakcije mora postojati izvjesna veza. 1836. godine J. J. Berzelius bavio se sređivanjem već postojećih podataka o ovim reakcijama te je zaključio da na brzinu mnogih reakcija utječu tvari koje su prisutne u reakcijskom sustavu, koje djeluju pomoću neke nepoznate sile koju je on nazvao *katalitička sila*. Berzeliusov izraz katalitičke sile danas je napušten, no izraz kataliza je zadržan. Točniju definiciju pojma katalize dao je 1902. godine W. Ostwald, a ona glasi:

Kataliza je promjena brzine kemijske reakcije, a katalizator tvar koja ubrzava kemijsku reakciju, a da se sama ne pojavljuje u konačnom produktu, niti se inače mijenja. Reakcije koje nastaju u prisutnosti ovakvih tvari, katalizatora, nazivaju se katalitičke reakcije.

Potkraj 19. i početkom 20. stoljeća dolazi do razvoja industrijskih katalitičkih procesa. Izgradnja prvih tvornica počinje u Engleskoj i Njemačkoj. Vrlo velik značaj katalize u proizvodnji benzina započinje 40-ih, u proizvodnji plastičnih masa 50-ih te u zaštiti okoliša

60-ih godina 20.stoljeća. Doprinos katalize u zaštiti okoliša najbolje se vidi u sprječavanju onečišćenja zraka. Najbolji pokazatelji tomu su podaci o smanjenju emisija štetnih plinova u okoliš.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je važnost katalize za kemijsku industriju izuzetno velika. Prema nekim procjenama u 90 % modernih industrijskih procesa rabe se katalizatori. Većina procesa u naftnoj i petrokemijskoj industriji (procesu pročišćavanja, rafiniranja i sl.) temelje se na uporabi katalizatora. Brojni organski intermedijeri potrebni za proizvodnju plastičnih masa, sintetičkih vlakana, farmaceutskih proizvoda, boja i pigmenata mogu se proizvesti isključivo katalitičkim procesima. Kataliza nudi rješenja i za probleme globalnog značaja kao što je razvoj alternativnih izvora energije i smanjenje štetnih utjecaja na okoliš omogućujući da se prilikom kemijskih procesa troši manje energije te da pritom nastaje manje štetnog otpada, a pokazala se korisnom i pri korištenju obnovljivih izvora pri proizvodnji goriva i korisnih kemikalija.

Na značaj katalize, katalizatora i katalitičkih procesa ukazuje i svjetsko tržište katalizatora koje je 1990. iznosilo 5,9 milijardi, u 1995. 8,5 milijardi, u 2000. 10,3 milijarde, dok noviji podaci pokazuju da je 2010. godine tržište katalizatora poraslo na 29,5 milijardi USD. Najnoviji podaci pokazuju procjenu od 33,5 milijardi USD u 2014. godini [4-6].

1.2. Heterogene katalitičke reakcije

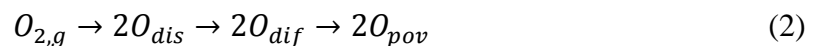
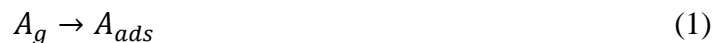
Kataliza značajno utječe na proizvodnju kemijskog sektora u gospodarstvu. Katalitički procesi ključna su tehnologija u kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Raznovrsni proizvodi koji doprinose kvaliteti svakodnevnog života proizvedeni su katalitičkim reakcijama. Korisni produkti poput plastike, farmaceutskih proizvoda, kozmetike i dr. bili bi, ili nedostupni, skupi ili daleko lošije kvalitete bez uporabe katalitičkih procesa. Također, većina industrijskih procesa uključuje katalitičke reakcije u jednom ili više koraka proizvodnje. S ove točke gledišta, kataliza omogućava pristup višim životnim standardima. No, osim u industriji, katalitičke reakcije javljaju se i u prirodnih sustavima, u metabolizmu svakog živog organizma. Biljke, životinje, ljudi, pa i bakterije koriste se katalitičkim reakcijskim mehanizmima. Razumijevanje, razvoj i unaprjeđenje katalitičkih procesa važno je iz ekonomskih i ekoloških razloga. Katalizatori usmjeravaju reakcijski put od reaktanata do produkata kemijske reakcije snižavajući energiju aktivacije i na taj način ubrzavaju kemijsku reakciju. Detaljno poznavanje međuovisnosti reakcijskog mehanizma i katalizatora pomaže u

optimiranju procesa. Novi ili poboljšani katalizatori smanjuju nastajanje neželjenih sporednih proizvoda te povećavaju iskorištenje.

Katalitičke reakcije koje uključuju kontakt dviju različitih faza nazivaju se heterogene katalitičke reakcije. Katalizator je obično u krutom, dok reaktanti i produkti mogu biti u kapljevitom ili plinovitom stanju. U sustavima kruto – plinovito heterogena kataliza uključuje reakcije na površini krutog katalizatora. Važni koraci pri nastajanju produkta u ovakvim sustavima jesu adsorpcija i difuzija reaktanata na površinu. Prilikom interakcije reaktanata s površinom dolazi do nastajanja novih veza i slabljenja veza u molekuli reaktanta. Difuzija adsorbirane specije može dovesti do desorpcije reaktanta ili do nastajanja i desorpcije produkta. Kod heterogene katalize razlikujemo dva osnovna mehanizma:

- Langmuir – Hinshelwood mehanizam kod kojeg se oba reaktanta adsorbiraju na površinu katalizatora, reakcija se događa na površini katalizatora, a u kasnijim stupnjevima dolazi do desorpcije produkta
- Eley – Rideal mehanizam kod kojeg se jedan reaktant adsorbira na površinu katalizatora i reagira sa reaktantom iz fluida na površini, a u kasnijim stupnjevima dolazi do desorpcije produkta.

U slučajevima selektivnih reakcija oksidacije na metalnim katalizatorima često se primjenjuje Mars–van–Krevelen–ov mehanizam (1). Jedan reaktant adsorbira se na površini katalizatora, dok se kisik se adsorbira na drugo mjesto na površini, disocira i difundira do adsorbiranog reaktanta. Reakcija se odigrava na površini katalizatora te u završnom stupnju dolazi do desorpcije produkta [7].



1.3. Reakcije selektivne oksidacije

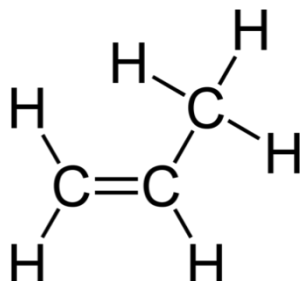
Reakcije oksidacije nezasićenih ugljikovodika u plinovitoj fazi imaju izuzetnu važnost u industrijskim procesima. Njihova važnost očituje se u činjenici da se zahvaljujući njima proizvodi oko 25% najvažnijih industrijskih kemikalija i njihovih međuprodukata. Najznačajniji primjeri takvih procesa jesu:

- Oksidacija etilena do etilen oksida,
- Oksidacija propilena u akrolein te amoksidacija do akrilonitrila,
- Oksidacija n-butana, butena ili benzena u anhidrid maleinske kiseline,
- Oksidacija o-ksilena u anhidrid ftalne kiseline.

Ekonomičnost ovih procesa zahtjeva veliku selektivnost. U posljednjih nekoliko desetljeća istraživanja katalitičkih oksidacijskih procesa rezultirala su selektivnostima od cca 90%. Selektivne oksidacije različitih ugljikovodika i dalje predstavljaju izazov i poticaj za buduća istraživanja kemijskih inženjera [8,9].

1.4. Propen

Propen, poznat još kao propilen ili metiletilen, kemijske formule C_3H_6 , drugi je najjednostavniji predstavnik nezasićenih ugljikovodika, alkena. Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku nalazi se u plinovitom agregatnom stanju, a primarna opasnost vezana uz njegovu primjenu je zapaljivost. Strukturna formula propena prikazana je na slici 2.1., a osnovna fizikalna i kemijska svojstva navedena su u tablici 2.1.



Slika 2.1. Strukturna formula propena

Druga je najvažnija petrokemijska sirovina, o čemu najbolje govori podatak da je u 2013. godini obrađeno 85 milijuna tona propilena. Javlja se kao sporedni produkt prilikom prerade nafte i prirodnog plina. Općenito, sav propilen proizveden u kemijske svrhe koristi se kao intermedijer u drugim kemijskim procesima. Komercijalno proizveden propilen koristi se u proizvodnji polipropilena, akrilonitrila, okso kemikalija, propilenovog oksida, kumena, akroleina, akrilne kiseline i ostalih kemikalija, primarno u proizvodnji plastičnih masa i nekih drugih kemikalija.

2002. godine u Aziji je proizvedeno oko 22 miliona tona propilena, 17 miliona tona je proizvedeno u Zapadnoj Europi, dok je proizvodnja u Sjevernoj Americi iznosila oko 21 miliona tona. Ukupni kapacitet proizvedenog propilena iznosi 70 miliona tona godišnje [10-12].

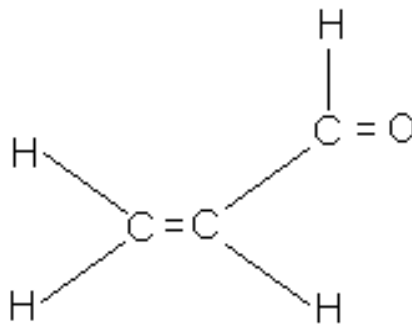
Tablica 2.1. Fizikalna i kemijska svojstva propena.

SVOJSTVO	VRIJEDNOST
Molarna masa [g mol⁻¹]	42,8
Točka vrelišta (101,3 kPa) [°C]	-48
Točka taljenja (101,3 kPa) [°C]	-185
Kritični tlak [MPa]	4,6646
Kritična temperatura [°C]	92,42
Viskoznost (16,7 °C) [μP]	83,4
Topljivost u vodi (25°C) [mg/L]	200
Granice zapaljivosti u zraku [vol%]	2 - 11

2.5 Akrolein

2.5.1 Svojstva

Akrolein (2-propenal) je nezasićeni aldehid, na sobnoj temperaturi je tekućina niske viskoznosti s vrlo oštrim mirisom, iritantan za oči i dišne putove. Izravan kontakt akroleina s očima ili kožom uzrokuje teške opekline. Može nastati zagrijavanjem jestivog ulja i masti iznad 300 °C, a u okolišu je prisutan u obliku dima cigareta. Izloženost čovjeka akroleinu može biti posljedica njegove primjene kao herbicida, ali i upotrebe kao kemijske sirovine [13]. Vrlo je važan međuprodukt prilikom proizvodnje različitih kemikalija, a zbog konjugiranja vinile i aldehidne veze iznimno je reaktivan, što je i razlog njegove toksičnosti. Molekulska struktura akroleina prikazana je na slici 2.2., a neka osnovna fizikalna i kemijska svojstva nalaze se u tablici 2.2.



Slika 2.2. Molekulska struktura akroleina

Tablica 2.2. Fizikalna i kemijska svojstva akroleina.

SVOJSTVO	VRIJEDNOST
Molarna masa, [g/mol]	56,06
Tlak para (20 °C), [kPa]	29,3
Viskoznost (20 °C), [mPas]	0,35
Topljivost u vodi (20 °C), [g/kg]	260
Granica zapaljivosti u zraku, [vol%]	
Niža	2,8
Viša	31
LD₅₀, [mg/L]	0,018
LD₅₀, [mg/kg]	200
TLV, [mg/m³]	0,2

2.5.2 Proizvodnja

Akrolein je prvi proizveo Redtenbacher 1843. godine suhom destilacijom masti, a komercijalna proizvodnja započela je skoro 100 godina kasnije u Njemačkoj. U to vrijeme tvrtka Degussa provodi proces proizvodnje koji uključuje kondenzacijou formaldehida i acetaldehida. Reakcija je provedena u cijevnom reaktoru pri temperaturama od 300 – 320 °C u prisutnosti silikata kao katalizatora. Sredinom 40-ih godina prošloga stoljeća tvrtka Shell razvila je proces koji se zasnivao na izravnoj oksidaciji propena uz bakreni katalizator. Ovaj i ostali slični procesi provodili su se na temperaturama od 370 – 400 °C, no s malim konverzijama. Redoks potencijal plinske faze bio je od iznimne važnosti u cilju održanja aktivnosti katalizatora

Izraz (5) prikazuje proces izravne oksidacije propena u akrolein:

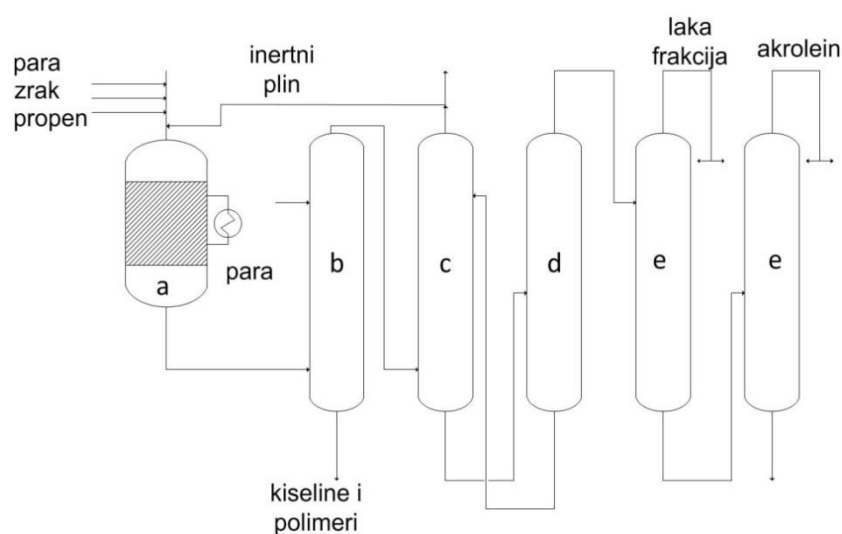


1959. godine tvrtka Sohio dolazi do velikog otkrića koje se odnosilo na izvanrednu aktivnost i selektivnost kompleksnih oksida, a posebice bizmutovih molibdata kao katalizatora u reakcijama selektivne oksidacije ugljikovodika. Ovaj tip katalizatora odlikuje se višom tolerancijom s obzirom na različite reakcijske uvjete u usporedbi s bakrenim katalizatorima.

Daljnji razvoj rezultirao je razvojem katalizatora sve veće aktivnosti i selektivnosti ugradnjom različitih metala u kristalne rešetke.

Procesi proizvodnje akroleina oksidacijom propena uglavnom se provode pri temperaturama od 300 – 400 °C i tlaku od 1,5 – 2,5 kPa. Pojna smjesa obično sadrži 5 – 10% propena koji se miješa sa zrakom i otapalom (para ili plin). Potrebne su visoke koncentracije inerta i pare kako bi se izbjegli mogući problemi zbog zapaljivosti propena. Omjer kisik/propen održava se na približnoj vrijednosti od 1.6, jer bi niže vrijednosti rezultirale redukcijom katalizatora ograničavajući tako njegovu učinkovitost i životni vijek.

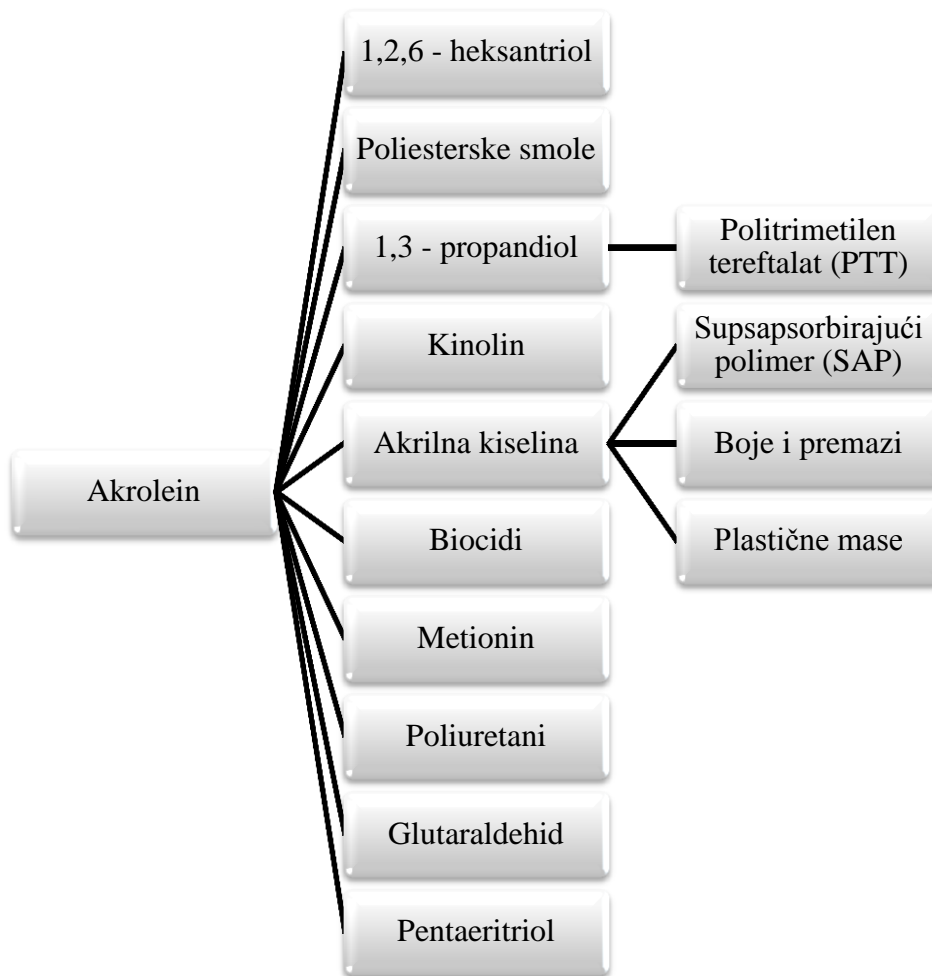
Slika 2.3. prikazuje pojednostavljenu shemu procesa proizvodnje akroleina. Reakcijska smjesa uvodi se u cijevni reaktor (a). Reakcijska toplina izmjenjuje se s okolinom pomoću kupke od rastopljene soli koja cirkulira oko cijevi. Nakon što prođe vrijeme za kontakt od 1.5 – 3.5 s izlazeća struja prolazi kroz izmjenjivač topline kako bi se izbjegle homogene reakcije u dijelu nakon katalizatora. U prvom koraku pročišćavanja struje se ispiru vodom u skruberu kako bi se uklonile akrilna i octena kiselina te polimeri (b). Zatim se u apsorberu (c) kondenzirani produkti, akrolein i acetaldehid, apsorbiraju u hladnoj vodi. Izlazni plin sadrži dušik, vodik, ugljikove okside, propen i propan. Zbog visokog sadržaja inerta, dio inerta može biti vraćen u reaktor, a da bi se izbjegla akumulacija neželjenih plinova ostatak se pročišćava. Čisti akrolein dobiva se u desorpcijskoj koloni iz vodene otopine (d), a donja struja odvodi se u prethodnu kolonu kao apsorber. U slijedećim dvjema destilacijskim kolonama akrolein se dalje pročišćava uklanjanjem ostalih produkata, višeg ili nižeg vrelišta [14,15].



Slika 2.3. Procesna shema proizvodnje akroleina oksidacijom propena: a) reaktor, b) skruber, c) apsorber, d) desorber, e) destilacijske kolone

2.5.3 Upotreba akroleina

Akrolen je međuprodukt koji se koristi u proizvodnji mnogobrojnih kemijskih proizvoda. Komercijalno se upotrebljava kao biocid i to u vrlo malim koncentracijama od otprilike 10 ppm. Na primjer, koristi se za kontroliranje rasta vodenih korova na plovnim putovima prilikom navodnjavanja. Međutim, glavna upotreba akroleina je u proizvodnji različitih kemikalija, kao što su metionin koji se koristi kao dodatak životinjskoj prehrani, zatim akrilna kiselina koja se koristi prilikom proizvodnje akrilata, 1,3-propandiol, glutaraldehid i mnoge druge kemikalije, kao što je prikazano na slici 2.4. [15].



Slika 2.4. Kemikalije koje se mogu proizvesti iz akroleina

2.6 Bizmutovi molibdati

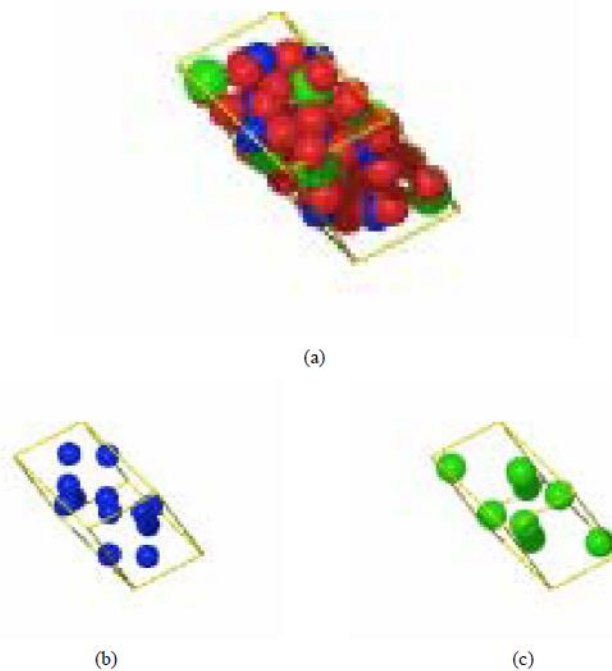
S bizmutovim molibdatima susrećemo se 1959. godine kada ih je razvila tvrtka SOHIO. Od tada posvećuje im se velika pažnja zbog njihove visoke selektivnosti i aktivnosti za reakcije selektivne oksidacije i amoksidacije nižih olefina u vrlo važne produkte kemijske industrije. Tri faze, α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ i γ - Bi_2MoO_6 poznate su po svojoj izuzetnoj katalitičkoj aktivnosti i koriste se u najvažnijim industrijskim procesima, kao što su oksidacija i amoksidacija nižih olefina. Katalitička svojstva ovih komponenata istraživali su brojni autori [16-20]. Preliminarna istraživanja uspješno su primijenjena za objašnjavanje mnogih fenomena koji se dešavaju tijekom kemijskih reakcija. Međutim, još uvijek ima dovoljno prostora za daljnje unaprjeđenje ovih katalizatora zbog velike važnosti industrijskih procesa u kojima se primjenjuju. Posebno je zanimljiva mogućnost modificiranja njihovog sastava. Iz literature je vidljivo da je izuzetno teško pripremiti čiste faze bizmutovih molibdata, kako bi se na temelju provedenih testiranja njihove katalitičke aktivnosti moglo zaključiti koja je faza najaktivnija [21,22]. Optimiranje teksture ovih katalizatora također je od velikog interesa, jer bizmutovi molibdati imaju malu unutarnju površinu, što je jedan od razloga male katalitičke aktivnosti nekih faza ovih katalizatora. Još jedna zanimljiva značajka bizmutovih molibdata jest njihova ionska vodljivost te primjena u području plinskih senzora. Međutim, to je još uvijek u fazi istraživanja.

Od svih potencijalnih katalizatora za reakcije selektivne oksidacije bizmutovi molibdati se najviše istražuju, te služe kao poticaj razvoju još aktivnijih i selektivnijih komercijalnih katalizatora. S obzirom na kemijski sastav postoje različite vrste bizmutovih molibdata, a posebno su istraženi i pokazuju vrlo dobra katalitička svojstva Bi-Mo katalizatori s omjerima $\text{Bi-Mo} = 2/1 \sim 2/3$.

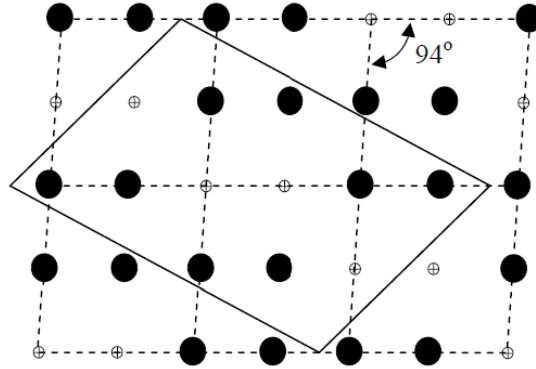
2.6.1 Struktura bizmutovih molibdata

2.6.1.1 α -faza

Kristalnu strukturu α -faze bizmutovih molibdata istraživalo je nekoliko znanstvenika primjenom difrakcije X-zraka [17]. Uglavnom dolaze do zaključka da ova faza ima monoklinsku strukturu koja je povezana sa strukturom minerala šelita. Visoko temperaturna difrakcija X-zraka pokazala je da kristalna struktura ostaje nepromijenjena sve do točke taljenja na 650 °C. Monoklinska simetrija Bi-Mo superstrukture koja proizlazi iz CaWO_4 (šelitne) strukture rezultat je uređenog rasporeda pozicije Ca atoma u šelitnoj strukturi. Strukturu šelita predstavljaju Ca^{2+} i WO_4^{2-} ioni. U $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ fazi, Ca^{2+} ioni zamijenjeni su s Bi^{3+} , dok su WO_4^{2-} ioni zamijenjeni s MoO_4^{2-} ionima. WO_4^{2-} i MoO_4^{2-} imaju istu strukturu. Kako bi se održala ravnoteža zbog zamjene +2 sa +3 ionom, struktura sadrži uređeni redosljed centara u „Bi položajima“ (slika 2.5. i slika 2.6.).



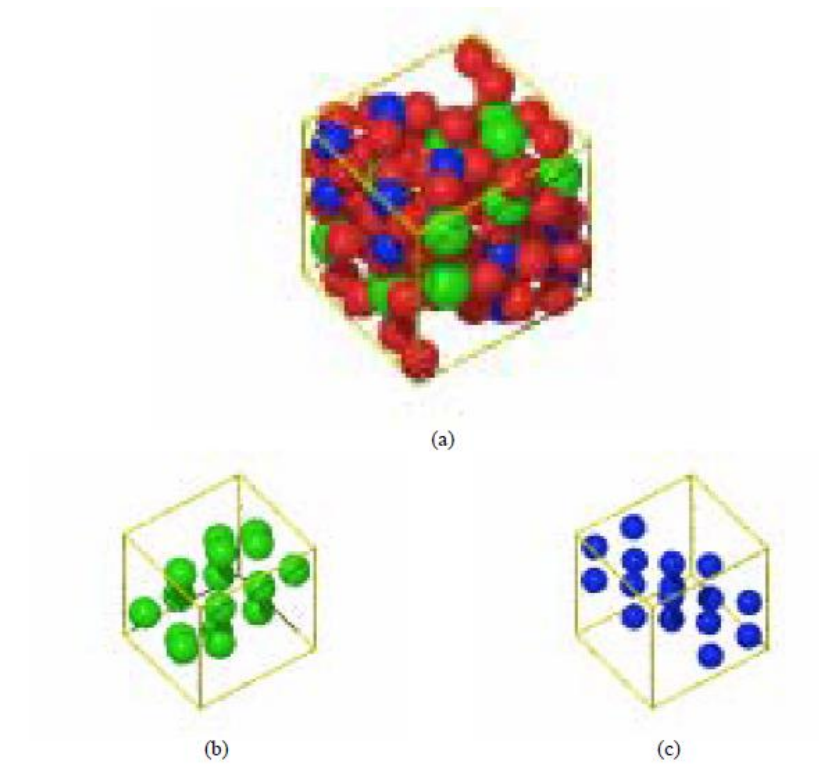
Slika 2.5. Struktura α -faze (crveno je označen kisik, plavo molibden, a zeleno bizmut): (a) jedinična ćelija $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) raspodjela Mo u jediničnoj ćeliji, (c) raspodjela Bi u jediničnoj ćeliji



Slika 2.6. Pune linije pokazuju jediničnu ćeliju α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, dok crtkane linije označavaju mineral šelit. Veliki ispunjeni krugovi predstavljaju okupirana mjesta Bi-iona dok manji krugovi prikazuju mjesta na kojima je u šelitu bio bizmut.

2.6.1.2 β – faza

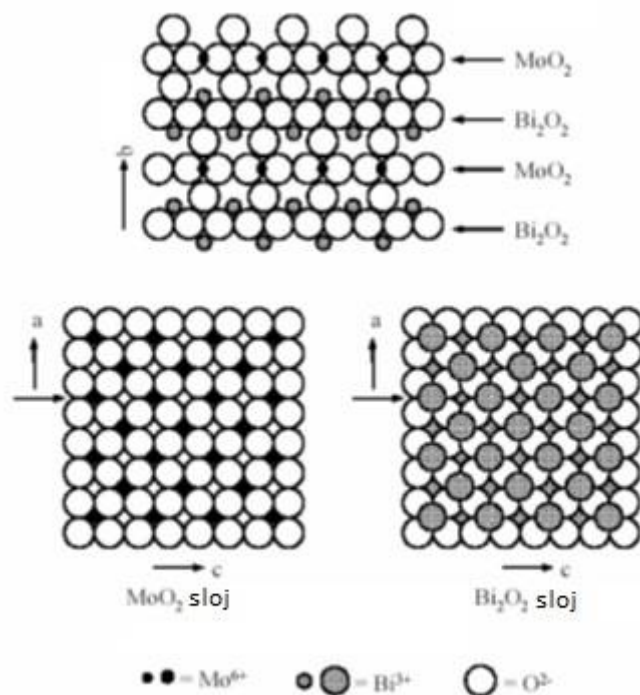
β fazu bizmutovih molibdata prvi su identificirali Erman i suradnici [23] te zaključili da ima ortorombsku kristalnu strukturu. Nasuprot tome, Van den Elzen i Rieck [24] smatraju da β faza pripada monoklinskoj strukturi. Mnogi istraživači nisu mogli pripremiti samostalni kristal i metastabilnu modifikaciju β faze, pa se može zaključiti da struktura ove faze nije u potpunosti razjašnjena. Struktura se može vidjeti na slici 2.7. Položaj bizmutovih i molibdenovih atoma u jediničnoj ćeliji prikazan je zajedno s njihovim vezama s kisikom.



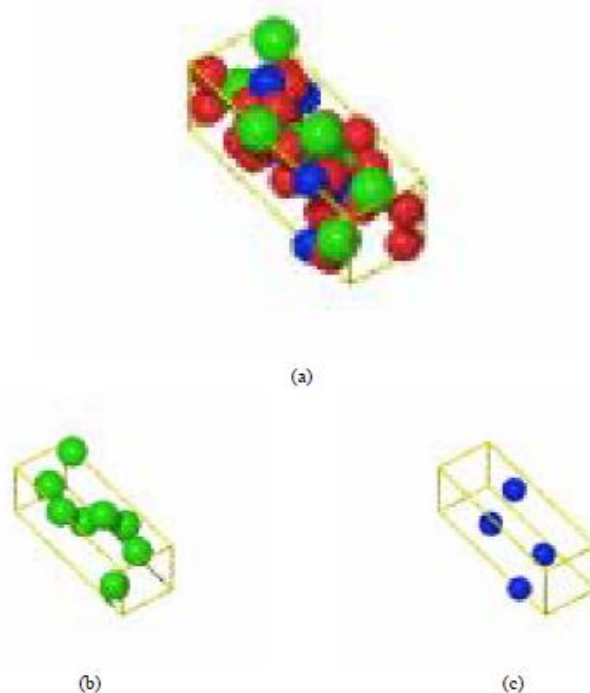
Slika 2.7. Struktura β -faze (crveno je označen kisik, plavo molibden, a zeleno bizmut): (a) jedinična ćelija β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, (b) raspodjela Mo u jediničnoj ćeliji, (c) raspodjela Bi u jediničnoj ćeliji

2.6.1.3 γ – faza

Za razliku od alfa i beta faze, gama faza ima tri polimorfne faze: γ , γ' i γ'' . Zbog toga se treba oprezno pristupiti pripremanju γ faze, s obzirom da je samo prvi spomenuti γ polimorf aktivan za parcijalnu oksidaciju propena u akrolein. Struktura je opisana kao niz slojeva $(\text{BiO}^+)_{2n}$ i $(\text{MoO}_4^{2-})_n$ orijentiranih okomito na y os. $(\text{MoO}_4^{2-})_n$ sloj sastoji se od deformiranog okso-molibden oktaedra koji dijeli četiri kuta sa susjednim okso-molibden oktaedrom u istom sloju okomito na y os. Struktura sloja γ faze shematski je prikazana na slici 2.8., a položaj bizmutovih i molibdenovih atoma zajedno sa njihovim vezama sa kisikom prikazan je na slici 2.9.



Slika 2.8. Slojevita struktura γ -faze



Slika 2.9. Struktura γ -faze (crveno je označen kisik, plavo molibden, a zeleno bizmut): (a) jedinična ćelija γ -Bi₂MoO₆, (b) raspodjela Mo u jediničnoj ćeliji, (c) raspodjela Bi u jediničnoj ćeliji

Kao što je već spomenuto, samo tri faze bizmutovih molibdata, α , β i γ , pokazuju dobra katalitička svojstva prilikom oksidacije propilena. Njihova katalitička aktivnost obično se smanjuje prema sljedećem nizu: $\beta > \alpha > \gamma$. Iako ovaj redoslijed podržavaju brojni autori, postoje i radovi u kojima se pojavljuje suprotan trend: $\gamma > \beta > \alpha$ ili $\beta > (\alpha = \gamma)$ ili $\alpha > \beta > \gamma$. Prema tome ne postoji jedinstveno mišljenje o tome koja je faza najaktivnija. Treba uzeti u obzir da katalizatori nisu uvijek pripremljeni na isti način, niti su reakcije oksidacije provedene pri istim uvjetima [1,25].

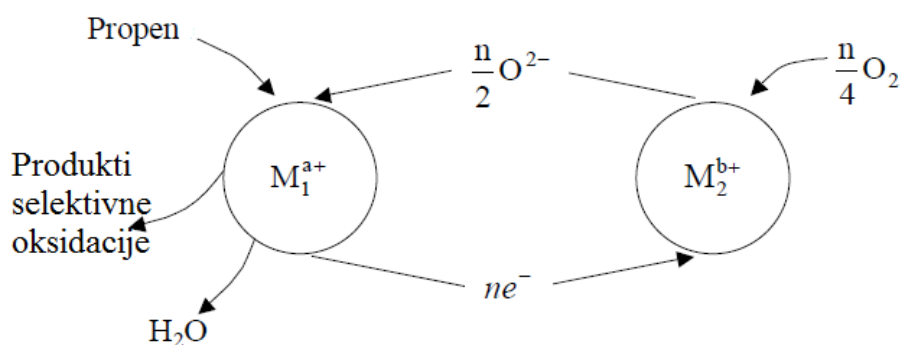
2.6.2 Metode pripreme

Poznato je da se bizmutovi molibdati mogu pripremiti na različite načine. Konvencionalne metode pripreme, kao što su precipitacija i reakcija u čvrstom stanju korištene su dugo vremena i često su primjenjivane u laboratorijskim i industrijskim procesima. Međutim, u posljednje vrijeme sve se više počela koristiti sinteza ovih katalizatora metodom sušenja s raspršivanjem, jer se pokazalo da katalizatori dobiveni tom metodom pokazuju vrlo dobre katalitičke značajke. Uvidom u literaturu proizlazi da metoda sušenja s raspršivanjem pokazuje veću čistoću i homogenost tako dobivenog proizvoda. Konvencionalna metoda, tj. reakcija u čvrstom stanju, pri kojoj dolazi do reakcije između oksida molibdena i oksida bizmuta, pokazala se manje prihvatljivom zbog manje čistoće dobivenih faza. Prema tome, metoda sušenja s raspršivanjem ima malu prednost, jer se njome dobiva najveća čistoća navedenih faza prilikom pripreme ovih katalizatora [1].

2.7 Mehanizam heterogene katalitičke oksidacije propena u akrolein

Mehanizam nastajanja akroleina reakcijom iz propena intenzivno je proučavan, a istraživanja su objavljena u mnogobrojnim radovima [26,27]. Tijekom vremena mijenjao se fokus istraživanja. Prva mehanistička istraživanja bila su usmjerena na elementarne stupnjeve transformacije propena u akrolein, zanemarujući pritom ulogu katalizatora. Potreba za bifunkcionalnim katalizatorima, zajedno s otkrićem binarnih oksida pokrenula je nova istraživanja vezana uz strukturu aktivnih mjesta te prirodu aktivnog kisika. U novije vrijeme pažnja istraživača usmjerena je na bifunkcionalne katalizatore s ciljem utvrđivanja utjecaja pojedinih faza.

Nađeno je da proizvodnja akroleina na bakrenim katalizatorima ovisi o redoks potencijalu plinovite faze, a samim time i o stupnju redukcije katalizatora. To dovodi do, ili nedostatka ili viška aktivnog kisika, pri čemu obje situacije dovode do neselektivne oksidacije. Otkriće da nedostatak aktivnosti kisika dovodi do lošije selektivnosti rezultiralo je uočavanjem važnosti izoliranih aktivnih centara na samom katalizatoru. S druge strane, bizmutovi molibdati i drugi kompleksni oksidi pokazali su znatno manju ovisnost selektivnosti o redoks potencijalu plinske faze. Nadalje, pronađeno je da se reakcija može provoditi selektivno čak i u odsutnosti molekularnog plinovitog kisika, rezultirajući pritom redukcijom katalizatora. Iz toga se moglo zaključiti da izvor kisika za selektivnu katalitičku oksidaciju propena u akrolein može potjecati iz kristalne rešetke katalizatora. Pritom je uočeno kako je potreban molekularni kisik da bi se popunile nastale šupljine u kristalnoj rešetci katalizatora. Ovaj kružni proces redukcije i reoksidacije postao je poznat pod imenom Mars-van-Krevelen-ov mehanizam (slika 2.10.)[28].



Slika 2.10. Shematski prikaz Mars-van-Krevelen-ovog mehanizma [28].

Osnovna značajka ovog mehanizma je da je kisik iz katalizatora manje nukleofilan od kisika iz plinske faze te da je slabo vezan za površinu. Kisik na površini ima manju oksidacijsku energiju od kisika iz plinske faze te je zbog toga selektivniji. Energija oksidirajućeg kisika na površini kristalne rešetke može se mijenjati promjenom sastava metalnih katalizatora mijenjajući, na taj način jačinu veze metal-kisik. Osnovna struktura katalizatora daje željenu čvrstoću veze metal-kisik te omogućuje prijenos kisika kroz kristalnu rešetku. Prema tome, kisik iz katalizatora selektivno oksidira adsorbirane i aktivirane molekule ugljikovodika. Reaktivni atomi kisika sa površine kristalne rešetke moraju se odvojiti od onih iz osnovne strukture kako bi se postigla željena selektivnost. Tijekom reakcije, kisik iz metalnog oksida ugrađuje se u ugljikovodik, a preostale šupljine u kristalnoj rešetci popunjavaju se difuzijom kisika iz mase katalizatora. Na taj način kisik može dospjeti do udaljenog reaktivnog mjesta. Kisik iz plinske faze disocijacijom dopijeva na površinu katalizatora. Pod zadanim reakcijskim uvjetima unos te prijenos kisika kroz katalizator mora biti brži od same redukcije. Zbog toga je poznavanje redoks svojstava materijala od iznimne važnosti kako bi se dobio uvid u funkcionalna svojstva katalizatora. No, unatoč njihovoj velikoj primjeni, samo za nekoliko reakcija selektivne oksidacije može se reći da imaju poznati reakcijski mehanizam koji se dešava na katalizatoru tijekom reakcije [7].

Dokaz o sudjelovanju kisika iz kristalne rešetke metala dala je grupa Keulks [29], zatim Wragg i sur.[30] i naposljetku Moro-Oka i sur.[18] primjenjujući izotope kisika. Oksidaciju propena provodili su koristeći izotop kisika ^{18}O . Međutim, nisu bili zadovoljni takvom oksidacijom s obzirom da pri danim uvjetima, odnosno pri niskim temperaturama reakcije (oko $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) znatan dio kisika nije bio dostupan za reakciju.

Istraživači grupe Shell [31] koristili su izotope ^{13}C i ^{14}C te su pokazali da se nastajanje akroleina inicijalno nastavlja izdvajanjem atoma vodika iz metilne grupe te nastajanjem simetričnih alilnih specija. Postojanje π - i σ -alilnih grupa potvrdili su Davydov i sur.[32] infracrvenom spektroskopijom na galijevom molibdatu. Najvjerojatnije alil reagira s kisikom iz kristalne rešetke, pri čemu nastaje σ -okso-alil ($\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) prije izdvajanja vodika u alil položaju.

Daniel i Keulks [33] predložili su još jedan reakcijski put prilikom nastajanja akroleina. Koristeći reaktor s promjenjivim volumenom bili su u mogućnosti detektirati promjene na površini katalizatora. Analogno mehanizmu oksidacije propena na plemenitim katalizatorima predložili su hidroperoksid kao reakcijski međuprodukt, koji može ili reagirati pri čemu

nastaje propilen oksid ili se razgraditi na površini katalizatora pri čemu nastaje akrolein. Međutim, kasnija istraživanja pokazala su kako je taj mehanizam zanemariv pri uobičajenim reakcijskim uvjetima.

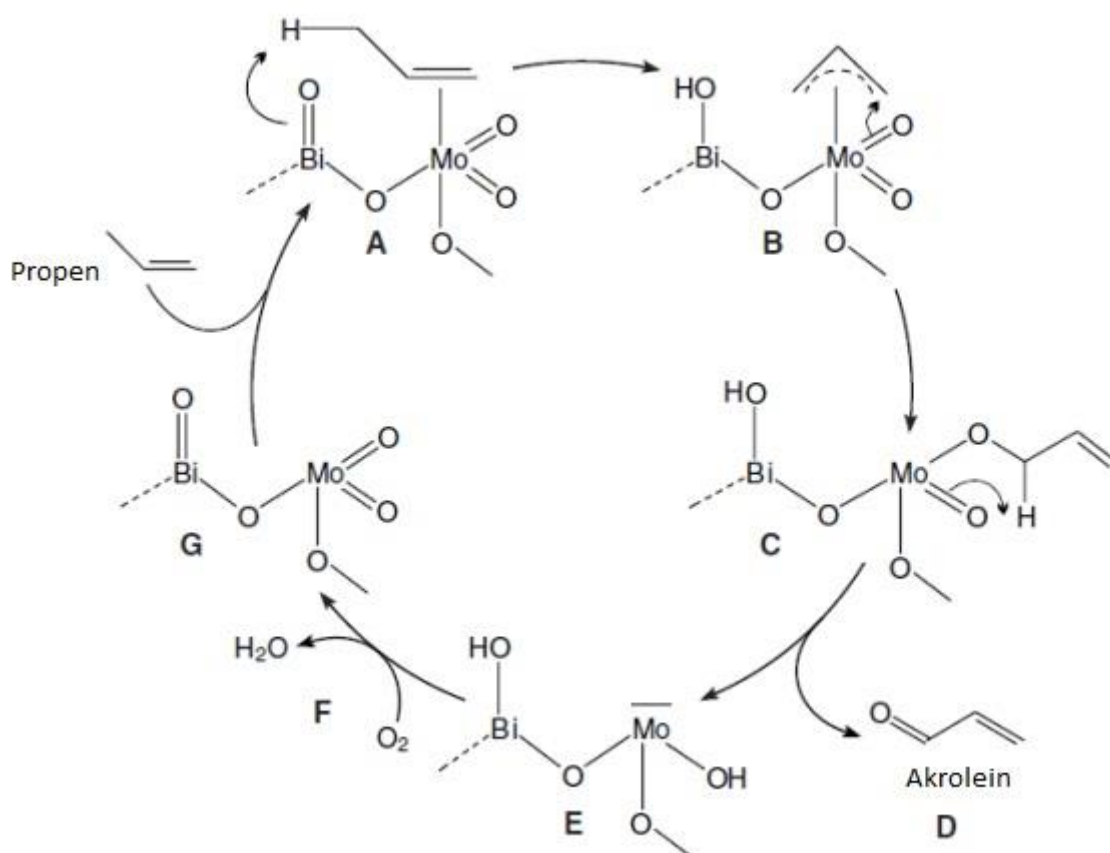
Treba naglasiti da mehanizam čak i dobro poznate reakcije može ovisiti o katalizatoru koji se koristi. U nizu radova, Zhao i Wachs [34] proučavali su oksidaciju propena na monosloju vanadijevog oksida na Nb_2O_5 . Njihova istraživanja pokazala su da se na jednom aktivnom i selektivnom sloju katalizatora događa sekundarno izdvajanje vodika koje prethodi ugradnji kisika. Može se zaključiti da ograničena dostupnost aktivnog kisika u monosloju zahtjeva alternativni reakcijski mehanizam.

U cilju detaljnog istraživanja prirode aktivnih mjesta na bizmutovim molibdatima skupina istraživača [16] proučavala je oksidaciju propena na BiO_2/MoO_3 . Primjetili su da u odsutnosti kisika propen na bizmutovom oksidu prelazi u 1,5-heksadien. S druge strane, molibdenov oksid pokazuje selektivnost s obzirom na akrolein, ali je slabo aktivan. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je izdvajanje vodika povezano s bizmutom, dok je ugradnja kisika povezana s molibdenom. Tako u odsutnosti molibdena, alilne specije nastale na bizmutovom oksidu prelaze u 1,5-heksadien. U nastojanju da se potvrdi ova funkcija molibdena bilo je potrebno istraživati interakciju između molibdenovog oksida i nekih reaktanata koji dovode do nastajanja alilnij specija. Pritom je pronađeno da su se alilne komponente nastale razgradnjom azopropena i alilnih halida selektivno prevele u akrolein na čistom molibdenovom oksidu. Daljnja istraživanja provodili su Miura i sur. [35] koji su proučavali oksidativnu dehidrogenaciju 1-butena u butadien, koristeći γ - Bi_2MoO_6 kao katalizator. Pronašli su da bizmutovi oksohalidi posjeduju $Bi_2O_2^{2+}$ slojeve selektivno oksidiranog butena, dok je La_2MoO_6 koji posjeduje MoO_4^{2-} slojeve bio aktivan jedino u reakcijama izomerizacije i potpune oksidacije. To također ukazuje na činjenicu da izdvajanje vodika iz alkena olakšavaju aktivna mjesta na bizmutu.

Uloga različitih kisikovih komponenata u strukturi kompleksnih oksida proučavana je i pomoću Ramanove spektroskopije [36,37]. Radilo se o izdvajanju kisika iz kristalne rešetke prikladnim reducensom i njegovoj zamjena s ^{18}O , što rezultira promjenom odgovarajućih vibracijskih pikova. Sličnim pristupom Ueda i sur. [38] reducirali su γ - Bi_2MoO_6 katalizatore propenom ili 1-butenom. Uzorci su reoksidirani sa $^{18}O_2$, a oksidacija propena provedena je u prisutnosti plinovitog kisika. Znatne količine ^{18}O pronađene su u produktima reakcije kad je reakcija provedena sa propenom, a samo u tragovima kad je reakcija provedena s 1-butenom.

U sljedećem nizu eksperimenata reakcije su provedene na katalizatorima koji su sadržavali ^{18}O i na onima koji nisu. Rezultati su pokazali da su dvije različite specije kisika uključene u izdvajanje vodika i „ugradnju“ kisika te također, ukazuju na to da je moguća difuzija kisika kroz međusloj.

Pri izučavanju bizmutovih molibdata kao katalizatora treba istaknuti istraživanja Ayame [39,40] koji je primjenio *in-situ* fotoelektronsku spektroskopiju. Rezultati su pokazali da se bizmut ne reducira tijekom procesa, nego da postoji vremenski zavisna redukcija Mo^{5+} u Mo^{4+} . Ponovna oksidacija spomenutog Mo^{4+} odigravala se brže pri niskim temperaturama, dok je pri višim temperaturama bila favorizirana redukcija. Ovo je istraživanje potvrdilo da se prvo izvlačenje vodika iz propena događa zbog kisika iz kristalne rešetke bizmutovog molibdata ($\text{Mo}^{6+} - \text{O} - \text{Bi}^{3+}$), dok se kisik koji je ugrađen u akrolein dvostruko veže za molibden. Nadalje, autori zaključuju da su mjesta ponovne oksidacije zapravo šupljine u rešetci bizmutovog molibdata. Grasselli i sur. [41] predlažu reakcijski mehanizam nastajanja akroleina na bizmutovom molibdatu, koji se slaže sa većinom objavljenih studija. Mehanizam alilne oksidacije objašnjava se u obliku reakcijskog kruga, kao što je prikazano na slici 2.11.



Slika 2.11. Oksidacija propena u akrolein na Bi-Mo katalizatorima

Propen i zrak ne reagiraju izravno jedan s drugim već propen inicijalno tvori π kompleks (A) s Mo centrom katalizatora. Vodik se izolira iz propena pomoću kisika povezanog s bizmutom, što dovodi do nastajanja hidroksilne grupe i π -alil kompleksa na Mo (B), pri čemu jedan elektron potječe iz kristalne rešetke. Prijenosom kisika na alilnu skupinu dolazi do nastajanja Mo-alkilne veze (C), a daljnje izdvajanje vodika s Mo-centra dovodi do nastajanja akroleina koji se desorbira s površine katalizatora (D). U ovim koracima, 3 elektrona potječu iz kristalne rešetke, a ono što preostaje jest manjak kisika na bizmutovom molibdatu s OH-grupama (E). Zatim one reagiraju s atmosferskim kisikom, pri čemu dolazi do izdvajanja vode (F) i restrukturiranja katalizatora (G). Prilikom reoksidacije katalizatora, molekule kisika reduciraju se do O^{2-} iona s 4 elektrona dostupna u kristalnoj rešetci katalizatora. Ioni oksida zatim popunjavaju slobodna mjesta unutar kristalne rešetke.

Spomenuto je i nastajanje sporednih produkata, i opisano kako oni mogu nastati ovim mehanizmom. Može se pretpostaviti da se alil kompleks na Mo (B) cijepa na C_1 i C_2 dijelove koji rezultiraju nastankom acetaldehida i CO_2 , uz formaldehid kao međuprodukt. Također, CO_2 može nastati i kao produkt potpune oksidacije propena [8,19].

2.8 Nastajanje sporednih produkata

Kao i svaki selektivni proces i proces oksidacije propena u akrolein može dovesti do nastajanja mnogih sporednih produkata. Mehanizmi nastajanja ovih produkata manje su razumljivi nego onaj koji vodi k nastanku akroleina. To se prvenstveno događa zbog toga što je fokus istraživanja uvijek postavljen na primarnu reakciju te na eksperimentalna ograničenja poput različitih reakcijskih uvjeta ili metoda analize prema nekim autorima. Najvažniji sporedni produkti s obzirom na iskorištenje i kvantifikaciju su akrilna kiselina, CO, CO_2 , acetaldehid, formaldehid i octena kiselina. Međutim, u literaturi se također spominje i mogućnost nastajanja metanola, mravlje kiseline, etena, alil alkohola, acetona, propenovog oksida, propionske kiseline i oligomera. S obzirom na sporedne produkte koji se spominju u literaturi [2], akrilna kiselina se navodi kao produkt koji se dobiva u dva stupnja. Prema kinetičkim istraživanjima ona nastaje uzastopnom reakcijom iz akroleina. Koristeći višekomponentni oksidni katalizator dizajniran za proizvodnju akroleina iz propena, Boreskov i sur. [42] te Gorshkov i sur. [43] dokazali su da je akrilna kiselina glavni produkt oksidacije akroleina, zajedno s CO_2 i acetaldehidom. U mnogim istraživanjima ugljikovi oksidi ili barem

CO₂ objavljeni su kao glavni sporedni produkti oksidacije propilena. Međutim, u literaturi se iznose različiti zaključci s obzirom na njihov nastanak. Predloženi su i paralelni i uzastopni reakcijski putovi, koji bi se mogli pripisati različitim reakcijskim uvjetima. Nadalje, predloženo je nekoliko mehanizama koji uključuju različita aktivna mjesta, kisikove specije ili geometriju. Na temelju kinetičkih istraživanja ustanovljeno je da ugljikovi oksidi zaista nastaju paralelnim i uzastopnim reakcijama, ovisno o reakcijskim uvjetima. Na niskim temperaturama dominiraju paralelne reakcije, dok na visokim temperaturama i konverzijama uzastopni reakcijski putovi postaju izrazito važni.

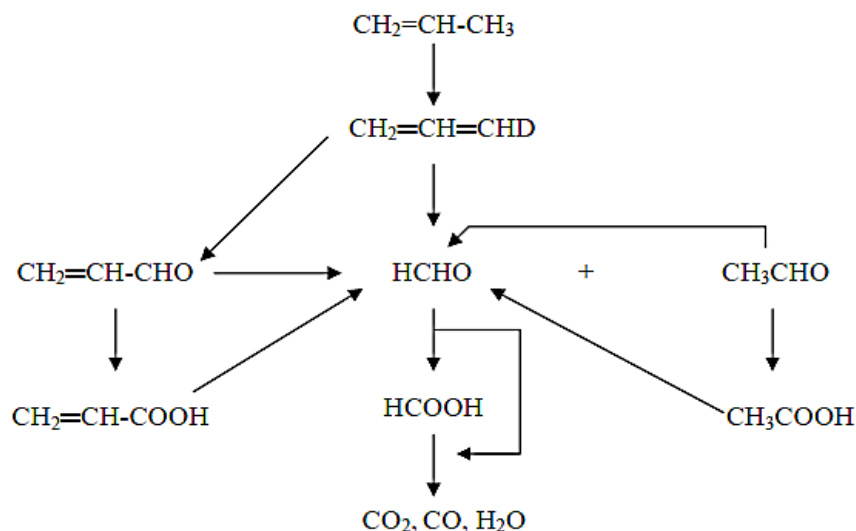
Haber i suradnici [44] proučavali su oksidaciju propena na različitim molibdenovim katalizatorima te ukazali na pojavu neselektivne oksidacije u prisutnosti elektrofilnog kisika na površini koji potječe iz redukcije molekularnog kisika. Krenzke i Keulks [29] pokazali su da je kisik iz kristalne rešetke jednako ugrađen u akrolein i CO₂. Nakon što se izmjena kisika pokazala neizbježnom na ovom katalizatoru, to je ujedno bio i dokaz da se CO_x nastaje zahvaljujući nukleofilnim specijama kisika.

Nekoliko znanstvenika [45] provodilo je kinetička istraživanja koja uključuju izotope kisika, te su zaključili da se ugljikovodici mogu akumulirati na površini katalizatora pri stacionarnim uvjetima rada. Predložen je alternativni mehanizam nastajanja CO_x kontinuiranom oksidacijom pomoću kisika iz kristalne rešetke ili plinovitog kisika. Predloženi mehanizam u isto vrijeme objašnjava odsutnost paralelnih reakcija nastajanje CO_x u nestacionarnim kinetičkim istraživanjima.

Davydov i sur. [32] proučavali su oksidaciju propena na bakrenim i molibdenovim katalizatorima pomoću infracrvene spektroskopije te su pronašli da se propen može adsorbirati ili reverzibilno kao π - ili σ -alilna specija ili ireverzibilno kao π - ili karboksilatni kompleks.

Oksidiranjem različitih produkata reakcije oksidacije propena na bizmutovom molibdatu, Gorshkov i suradnici [43] zaključili su da ugljikov monoksid nastaje uzastopnim reakcijama iz aldehida, dok oksidacijom kiselina nastaje uglavnom CO₂. Nadalje, njihova istraživanja ukazuju na činjenicu da se aldehidi i kiseline nastali oksidacijom propena mogu razgraditi sve do CO i CO₂. S druge strane, oksidacija CO do CO₂ pokazala se neizbježnom na bizmutovim i molibdenovim katalizatorima. Relativno malo informacija dostupno je u pogledu nastajanja acetaldehida, formaldehida i octene kiseline. Rezultati istraživanja Redlingshöfer i sur. [46] ukazuju da acetaldehid također može nastati paralelno s oksidacijom propena. Weiss i sur. [47] te Bettahar i sur. [27] predlažu njegovo izravno nastajanje pucanjem dvostruke C-C veze propena kao rezultat napada elektrofilnih kisikovih specija. S druge strane, rezultati

Gorshkova i suradnika [48] ukazuju da acetaldehid također može nastati uzastopnom reakcijom iz akroleina. McCain i Godin [49] proučavali su oksidaciju propena u reaktoru s promjenjivim volumenom katalizatora i uočili nastajanje acetaldehida iz propena i akroleina na površinski iniciranom homogenom reakcijom. Nastajanje formaldehida pripisuje se oksidaciji akroleina uzastopnim reakcijskim putem. Octena kiselina također nastaje uzastopnim reakcijama, najvjerojatnije oksidacijom acetaldehida (slika 2.12.).

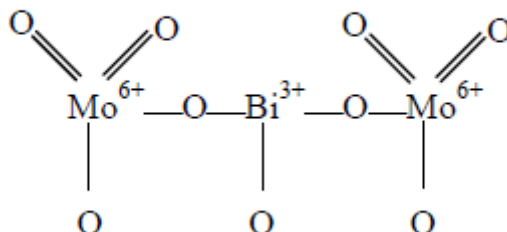


Slika 2.12. Reakcijski putovi nastajanja sporednih produkata

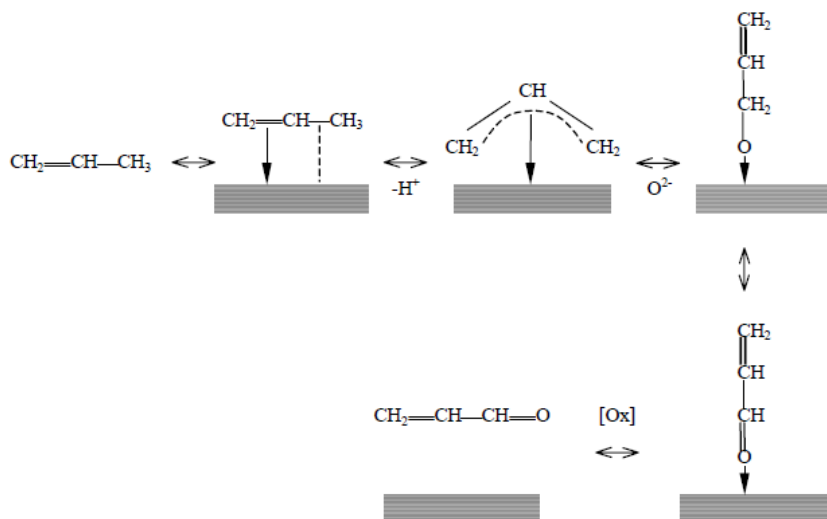
2.9 Kinetika reakcije

Iako u literaturi postoje brojni radovi koji se bave mehanizmom oksidacije propena u akrolein, vrlo malo radova odnosi se na samu kinetiku reakcije. Adams i sur. [31] bili su među prvim istraživačima kinetike ovih reakcija. Oni su u svojim radovima objavili da je reakcija prvog reda s obzirom na akrolein, a nezavisna s obzirom na kisik i produkte. Taj zaključak donijeli su na temelju provedenih kinetičkih mjerenja koja su provodili u integralnom reaktoru pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 450 – 550 °C. Zatim su Gel'bstein i sur. [50] proveli eksperiment na bizmutovom molibdatu te su potvrdili da je reakcija prvog reda s obzirom na propen i nultog reda s obzirom na kisik. Iskorištenja s obzirom na akrolein u ovim reakcijama bila su dobra, uz nastajanje manjih količina ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida te etilena, formaldehida i acetaldehida, pri čemu ugljikovi oksidi nastaju ili izravnom reakcijom propilena s kisikom ili oksidacijom akroleina. Na slici 2.13. dan je shematski

prikaz veza na bizmutovom molibdatu, dok je na slici 2.14. dan shematski prikaz oksidacije propena u akrolein.



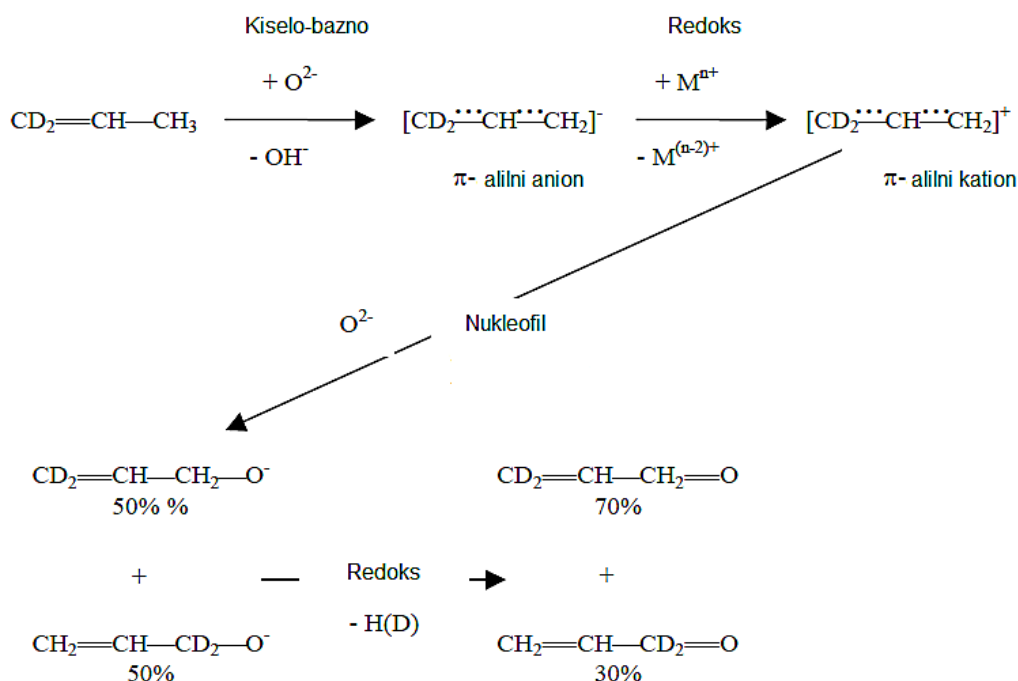
Slika 2.13. Shematski prikaz veza na bizmutovom molibdatu



Slika 2.14. Shematski prikaz oksidacije propena u akrolein

Kako bi dobili što bolji uvid u mehanizam reakcije te saznali podrijetlo ugljikovih oksida, Keulks i sur. [18,26-29,41] započeli su kinetička istraživanja oksidacije propena na bizmutovom molibdatu pri jednom prolazu kroz reaktor. Reakciju su provodili pri atmosferskom tlaku i temperaturama od 350 – 375 °C. Njihovi rezultati također su pokazali da je reakcija prvog reda s obzirom na propen i nultog reda s obzirom na kisik, dok je energija aktivacije iznosila 121,42 kJ/mol. Zaključili su da sporedni produkti, kao što su acetaldehid, formaldehid, etilen, ugljikov monoksid i ugljikov dioksid nastaju gotovo isključivo oksidacijom akroleina. U suvišku kisika nastajao je CO₂, a izravna oksidacija propena bila je prisutna samo pri manjim koncentracijama kisika. Također su pronašli da ovisno o

temperaturi postoje dvije energije aktivacije za nastajanje akroleina na α , β i γ fazi bizmutovih molibdata. Konstatiraju da je kinetika nastajanja akroleina i CO_2 na bizmutovom molibdatu izuzetno komplicirana, no ipak su uspješno objasnili mehanizam. U novijim istraživanjima naglasak je dan na utjecaj kiselinsko-bazičnih značajki katalizatora u pojedinim stupnjevima reakcije, kao i na postojanje redoks stupnjeva tijekom reakcije, što je prikazano na slici 2.15.



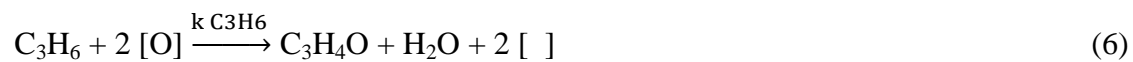
Slika 2.15. Reakcijski mehanizam oksidacije propena u akrolein

Za što bolji uvid u ukupan mehanizam reakcije, potrebno je razdvojiti tri dijela: katalitički ciklus, ciklus nastajanja sporednih produkata i nastajanje sporednih produkata naknadnom oksidacijom akroleina. Katalitički ciklus obuhvaća: adsorpciju propena na oksidirana mjesta, površinsku reakciju i prijelaz u akrolein, desorpciju akroleina te reoksidaciju na površini katalizatora pomoću kisika iz plinske faze. U drugi ciklus ubrajaju se adsorpcija propena na reducirana mjesta, nastajanje koksa na površini (deaktivacija) te aktivacija preko sagorjevanja ostataka koksa u plinskoj fazi. U treći ciklus, tj. nastajanje sporednih produkata slijednom oksidacijom akroleina uključena je reoksidacija površine katalizatora pomoću kisika, adsorpcija akroleina na oksidirana mjesta i njegova oksidacija u ugljikov dioksid [51].

Ovi ciklusi predstavljaju pojednostavljenje elementarnih stupnjeva, koji se događaju u stvarnosti:

([O] i [] predstavljaju aktivne kisikove ione i kisikove reducirane centre u Bi-Mo katalizatoru)

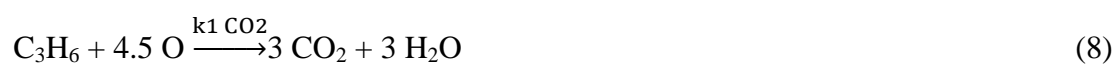
1. Selektivna oksidacija propena:



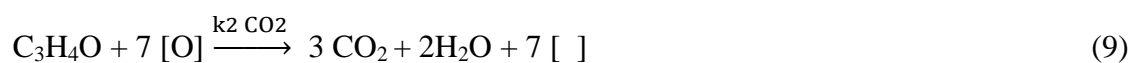
2. Reoksidacija reduciranih centara pomoću molekula kisika:



3. Potpuna oksidacija propena:



4. Slijedna oksidacija akroleina aktivnim kisikovim ionima do produkata potpune oksidacije:



3. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu je izučavana katalitička oksidacija propena do akroleina u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Reakcija je provođena pri različitim temperaturama (350-450°C), različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te pri konstantnim omjerima reaktanta i oksidansa (sintetski zrak). Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru (prostorno vrijeme) mijenjano je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantnu masu katalizatora. Provedena je usporedba aktivnosti α , β i γ faze katalizatora (bizmutovog molibdata). Katalizatori su pripremljeni metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije odnosno iz otopine. Također je pripremljena β faza katalizatora primjenom metode precipitacije te je ispitan utjecaj metode pripreme na katalitičke i fizičko-kemijske značajke. Cilj rada je bilo predlaganje kinetičkog modela reakcije i određivanje kinetičkih parametara. U završnom dijelu rada kinetički model uvršten je u matematičkog modela reaktora s nepokretnim slojem katalizatora te su izvedeni zaključci o prihvatljivosti predloženih modela.

3.1 Popis kemikalija

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija

Propen (CHC Gerling, Holz, Co., Germany)

Sintetski zrak (20.5 vol % O₂ u N₂, Messer)

Dušik (5.0, Messer)

Vodik (5.0, Linde)

Katalizatori su pripremljeni na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo. Kao što je već istaknuto, za pripravu Bi-Mo katalizatora korištene su metoda precipitacije i metoda sušenja s raspršivanjem koja je provedena na dva načina: a) iz suspenzije i b) iz otopine. Prilikom pripreme katalizatora korištene su kemikalije navedene u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Popis kemikalija korištenih pri pripremi katalizatora

Bi(NO₃)₃·5H₂O

Koncentrirana HNO₃

(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O

Amonijak

3.2 Priprava i karakterizacija katalizatora

3.2.1 Priprava katalizatora

a) Priprava metodom sušenja s raspršivanjem iz otopine

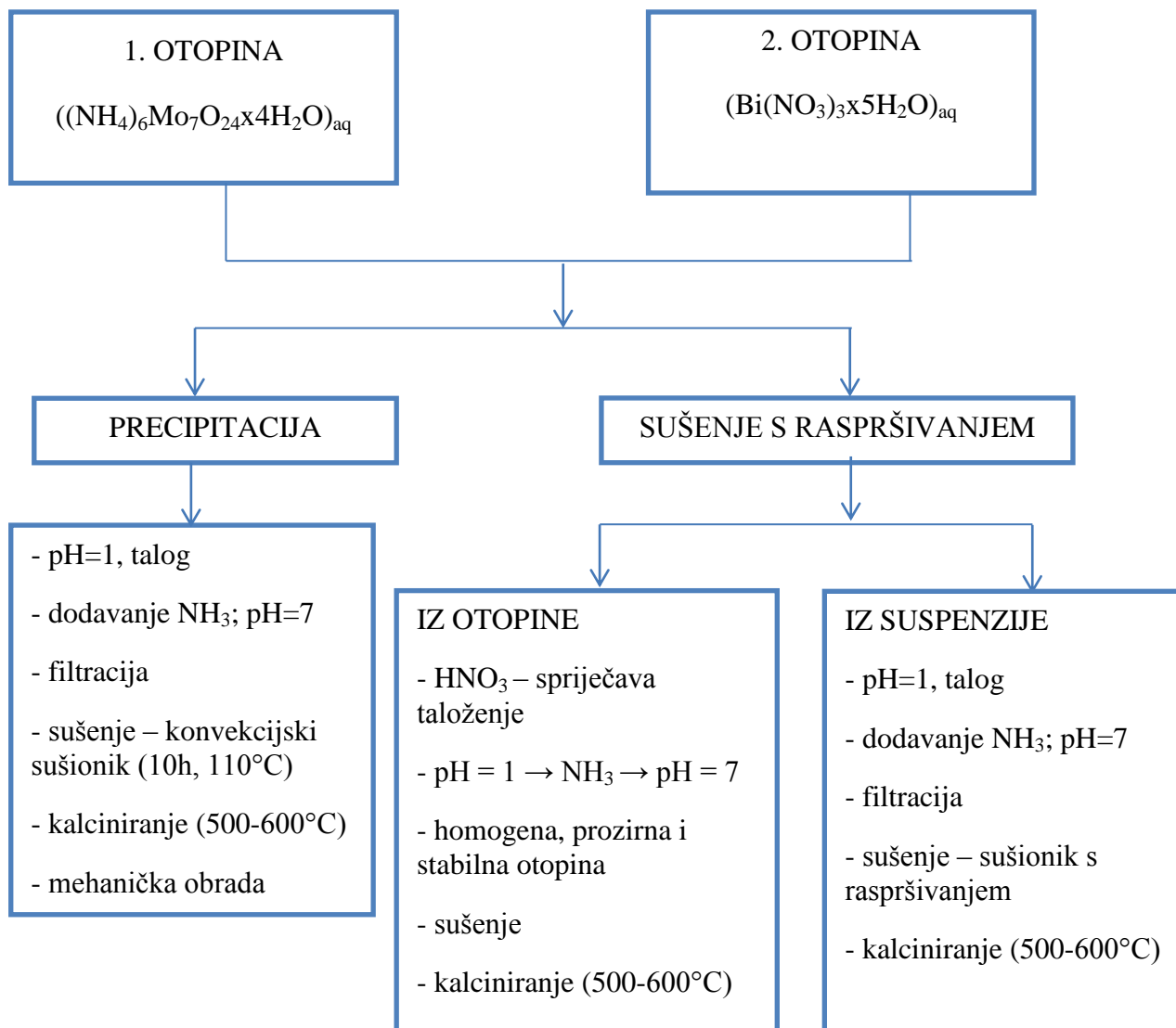
Priprava katalizatora sastojala se u sljedećem: vodenoj otopini $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ polako se dodavala otopina $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ uz stalno dodavanje HNO_3 da se spriječi taloženje bizmutovog molibdata. Pritom nastaje prozirna otopina pH vrijednosti 1. Nakon toga dodana je limunska kiselina (10 % mas.) koja s metalnim ionima tvori kompleks stabilan pri pH 1 i pH 7. Da bi se dobila otopina pH vrijednosti 7 dodavan je amonijak (NH_3). Nakon toga, dobivena otopina koja je bila prozirna i stabilna u dužem vremenskom periodu (24 h) stavljena je u sušionik s raspršivanjem i provedeno je sušenje pri temperaturi od 220°C . Kao rezultat dobiven je bijeli prah niskog sadržaja vlage. U završnoj fazi pripreme provedeno je kalciniranje pri temperaturi od 500°C (α faza), 550°C (γ faza) i 600°C (β faza) u vremenu od 4 sata.

b) Priprava metodom precipitacije

Kao polazne komponente za pripravu Bi-Mo metodom precipitacije obično se koriste otopine $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Pritom se otopina bizmutovog nitrata dodaje amonijevom molibdatu ili obratno. pH otopine se obično nalazi u području od 1 do 9, a regulira se dodavanjem NH_3 ili HNO_3 . Kod metode precipitacije, prilikom dodavanja jedne otopine u drugu ne dodaje se HNO_3 , jer se želi postići taloženje bizmutovog molibdata. Dobiva se talog koji se zatim filtrira i suši u konvekcijskom sušioniku u vremenu od 10 sati pri temperaturi od 110°C . Zatim se uzorak usitnjava i kalcinira prema već navedenim uvjetima ovisno o tome koja se faza želi dobiti.

c) Priprava metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije

Postupak pripreme suspenzije za sintezu bizmut molibdata isti je kao za uzorak pripravljen metodom precipitacije do samog sušenja dobivenog precipitata, odnosno suspenzije. U ovom slučaju dobivena suspenzija sušena je u sušioniku s raspršivanjem pri uvjetima danim u tablici 3.3.



Slika 3.1. Postupak pripreme katalizatora metodom sušenja s raspršivanjem i metodom precipitacije

Tablica 3.3. Uvjeti pripreme katalizatora metodom sušenja s raspršivanjem

	Suspenzija	Otopina
Temperatura zraka na ulazu, °C	220	220
Temperatura zraka na izlazu, °C	95	95
Protok zraka za raspršivanje, dm ³ s ⁻¹	0,324	0,188
Protok suspenzije, ml min ⁻¹	5,1	5,1
Protok zraka za sušenje, m ³ h ⁻¹	38	38
Otvor dizne raspršivača, mm	1,4	1,4

Tablica 3.4. Uvjeti kalciniranja

	Suspenzija	Otopina
Temperatura kalciniranja, °C	550	500
Vrijeme kalciniranja, h	5	4

3.2.2 Karakterizacija katalizatora

Fizičko-kemijske značajke pripremljenih katalizatora određene su primjenom adsorpcije/desorpcije dušika pri 77 K te primjenom difrakcije rendgenskih zraka (XRD). Od fizičkih značajki katalizatora određena je specifična površina katalizatora, a kristalna struktura katalizatora određena je difrakcijom X zraka.

3.2.2.1 Određivanje specifične površine katalizatora

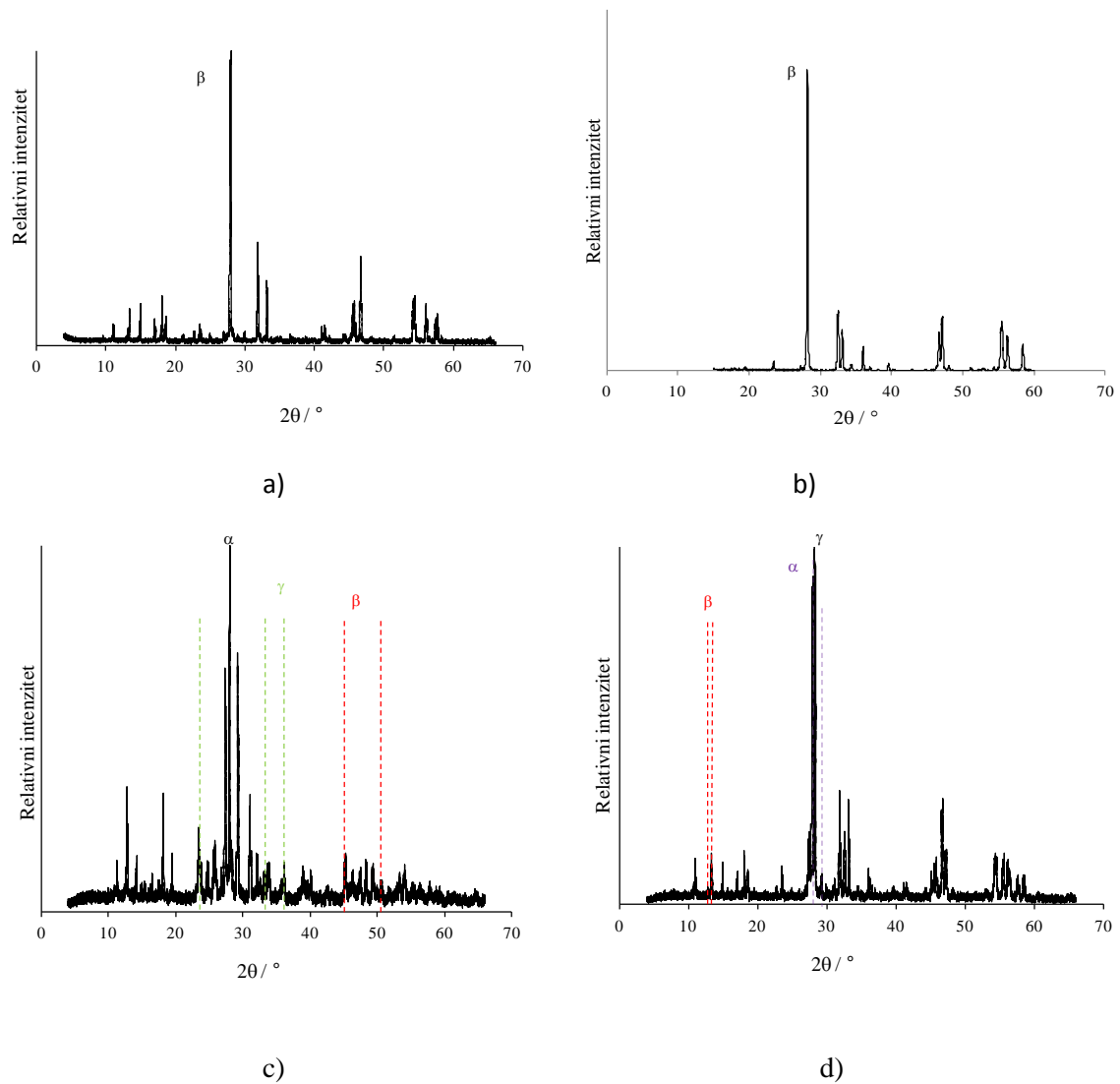
Specifična površina katalizatora određena je primjenom standardnog BET modela koji se zasniva na višeslojnoj adsorpciji nekog inertnog plina (u našem slučaju dušika, N₂) na površini zrna katalizatora (statička volumetrijska metoda). Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.5. Mjerenja su provedena na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo na uređaju Micrometrics ASAP 2000.

Tablica 3.5. Specifične površine katalizatora

KATALIZATOR	METODA PRIPREME	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Bi:Mo 2:3 (α faza)	Sušenje s raspršivanjem (SD) iz otopine	2,0042
Bi:Mo 1:1 (β faza)	Sušenje s raspršivanjem (SD) iz suspenzije	1,1451
Bi:Mo 1:1 (β faza)	Precipitacija (taloženje)	0,3139
Bi:Mo 2:1 (γ faza)	Sušenje s raspršivanjem (SD) iz suspenzije	1,2237

3.2.2.2 Difrakcija X zraka (XRD analiza)

Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka Bi-Mo katalizatora provedena je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na uređaju Philips PW 1730 (napon rendgenske cijevi od 40 kV i struja od 30 mA) te goniometru PW1860 u konačnom radu (veličina koraka 0.02 stupnja, vrijeme integracije 2s) u području kutova 2θ karakterističnog zračenja $\text{CuK}\alpha$ od 0 do 80 °C. Rezultati karakterizacije katalizatora primjenom XRD metode prikazani su na slici 3.2.



Slika 3.2. Rezultati karakterizacije katalizatora primjenom XRD metode: a) β faza dobivena taloženjem; b) β faza pripravljena metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije; c) α faza pripravljena metodom sušenja s raspršivanjem iz otopine; d) γ faza pripravljena metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije

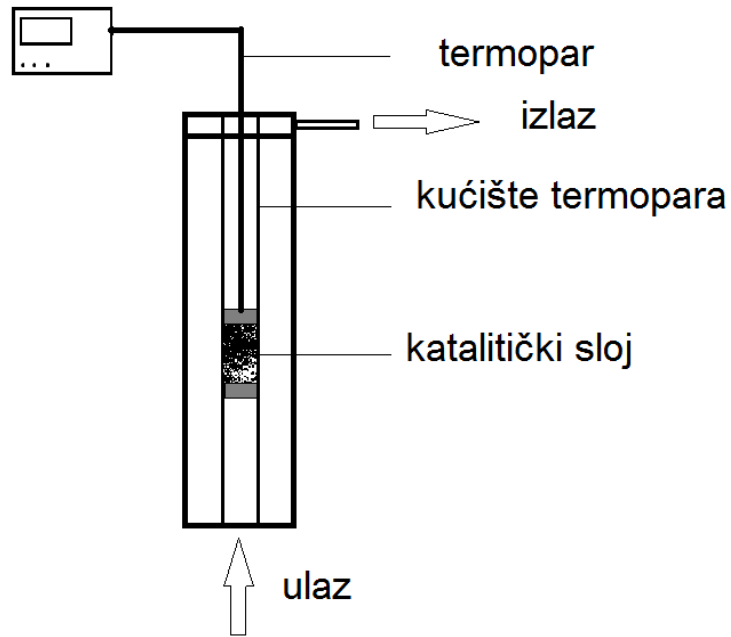
3.3 Izvedba mjerenja i opis aparature

Tablica 3.6. prikazuje pregled radnih uvjeta pri kojima su provedena eksperimentalna kinetička mjerenja. Reakcija katalitičke oksidacije propena provedena je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri atmosferskom tlaku. Kao oksidans korišten je sintetski zrak.

Tablica 3.6. Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija

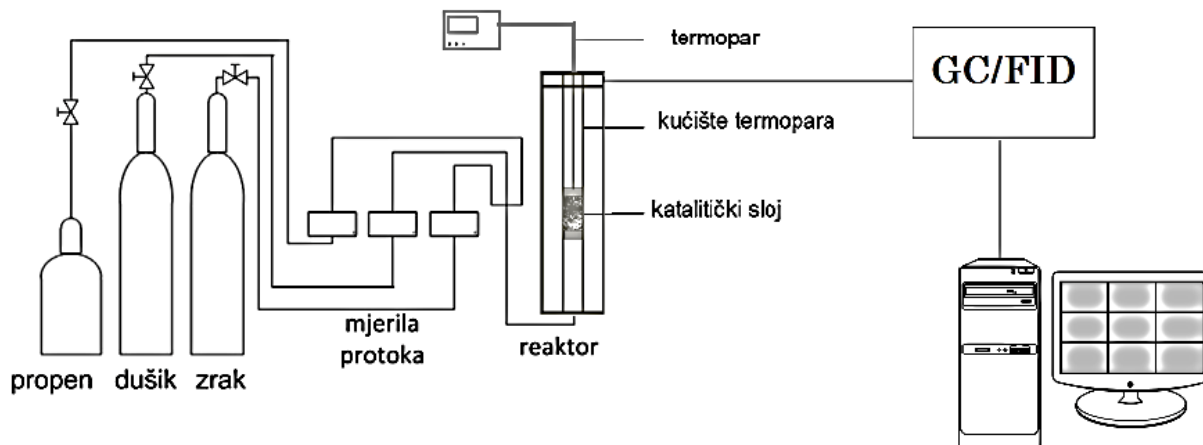
VARIJABLA	VRIJEDNOST
Temperatura, °C	350 - 450
Ukupni protok reakcijske smjene, ml/min	40 – 160
Udio propena, %	2.5
Masa katalizatora, g	0.5000
Udio kisika, %	2.45
Katalizator dobiven SD, α -faza	Bi:Mo= 2:3
Katalizator dobiven SD, β -faza	Bi:Mo= 1:1
Katalizator dobiven SD, γ -faza	Bi:Mo= 2:1
Katalizator dobiven precipitacijom, β faza	Bi:Mo= 1:1
Dimenzije zrna katalizatora	20 – 50 μ m

Reakcijska smjesa koja se sastojala od propena, zraka i dušika kao inerta prolazila je od dna prema vrhu reaktora. Katalitički sloj nalazio se između dva sloja kvarcne vune. Donji sloj kvarcne vune imao je ulogu nosača katalitičkog sloja, a gornji sloj sprječavao je odnošenje katalizatora sa smjesom reaktanata. Temperatura u reaktoru određivana je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora unutar katalitičkog sloja koji je povezan sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature (Digi – Sense Temperature Controller R/S, proizvođač: Cole Parmer). Shema eksperimentalnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora nalazi se na slici 3.3.



Slika 3.3. Shema reaktora

Eksperimentalna aparatura za provođenje eksperimentalnih kinetičkih mjerenja sastojala se od katalitičkog reaktora, tri masena mjerila protoka (MFC) (za propen, dušik i zrak), sustava za mjerenje i regulaciju temperature, plinskog kromatografa opremljenog plameno ionizacijskim detektorom (GC/FID) za analizu reakcijske smjese te sustava za prikupljanje i obradu dobivenih podataka. Shematski prikaz aparature nalazi se na slici 3.4., a fotografija aparature na slici 3.5.



Slika 3.4. Shematski prikaz aparature



Slika 3.5. Eksperimentalna aparatura

Analiza reakcije smjese provedena je *on line* primjenom plinske kromatografije. Za tu svrhu korišten je plinski kromatograf proizvođača Shimadzu, model GC-2014. Uvjeti plinske kromatografske analize navedeni su u tablici 3.7. Za detekciju komponenata reakcijske smjese korišten je plameno ionizacijski detektor (FID). Sama analiza reakcijske smjese provedena je

pomoću računalne programske podrške Shimadzu GCsolution® u okviru koje se nalazio program za mjerenje i obradu podataka.

Tablica 3.7. Uvjeti plinsko kromatografske analize

Model GC	Shimadzu 2014
Kolona	Carbowax 20M
Dimenzije zrna punila	60/80 mesh (250/117 μm)
Volumen petlje za uzimanje uzorka, cm³	0.50
Temperatura kolone, °C	120
Temperatura FID detektora, °C	250
Plin nosilac	N ₂
Protok plina nosioca, cm³/min	25
Protok zraka, cm³/min	400
Protok vodika, cm³/min	40

Reakcijska smjesa određenog sastava uvodila se u katalitički reaktor prethodno zagrijan na radnu temperaturu. Željeni sastav reakcijske smjese ostvaren je razrjeđivanjem polaznih reaktanata (propen i zrak) s inertnim plinom (dušikom). Reakcija oksidacije propena u akrolein provedena je pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru. Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru mijenjano je promjenom ukupnih protoka reakcijske smjese uz konstantnu masu katalizatora. Tijek reakcije praćen je mjerenjem početne koncentracije propena te analizom reakcijske smjese na izlazu iz reaktora, odnosno određivanjem ukupne konverzije (X_A) propena prema izrazu (10). Analiza reakcijske smjese na izlazu iz reaktora provedena je do uspostavljanja stacionarnog stanja, a selektivnost ($S_{A,P}$) s obzirom na željeni produkt reakcije (akrolein) određena je prema izrazu (11).

$$X_A = \frac{n_{P0} - n_P}{n_{P0}} \quad (10)$$

$$S_{A,P} = \frac{n_{A,P}}{n_{P0} - n_P} \quad (11)$$

4. REZULTATI

U tablicama 4.1. i 4.2. prikazan je utjecaj temperature, T i ukupnog protoka reakcijske smjese, v_o na sastav produkata reakcije te na konverziju, X_A i selektivnost do akroleina, $S_{A,p}$, uz uporabu katalizatora dobivenih metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije uz sljedeći omjer sudionika reakcije: propen:zrak:dušik = 1:5:34.

U tablici 4.3. prikazan je utjecaj temperature, T i ukupnog protoka reakcijske smjese, v_o na sastav produkata reakcije te na konverziju, X_A i selektivnost do akroleina, $S_{A,p}$, uz uporabu katalizatora dobivenim metodom sušenja s raspršivanjem iz otopine uz omjer sudionika reakcije: propen:zrak:dušik = 1:5:34.

U tablici 4.4. prikazan je utjecaj temperature, T i ukupnog protoka reakcijske smjese, v_o na sastav produkata reakcije te na konverziju, X_A i selektivnost do akroleina, $S_{A,p}$ uz uporabu katalizatora dobivenog metodom taloženja uz omjer sudionika reakcije: propen:zrak:dušik = 1:5:34.

Tablica 4.1. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese te temperature na sastav produkata, odnosno na konverziju i selektivnost. Korišten je katalizator pripremljen metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije (Bi:Mo= 1:1 (β faza), m= 0,5 g, propen:kisik:zrak = 1:5:34).

T = 350°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8795	0,0069	0,1136	0,1205	0,0574
60	0,9228	0,0060	0,0712	0,0772	0,0777
80	0,9517	0,0053	0,0430	0,0483	0,1097
100	0,9572	0,0049	0,0380	0,0428	0,1140
160	0,9711	0,0046	0,0243	0,0289	0,1580
T = 375°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8436	0,0135	0,1428	0,1564	0,0866
60	0,8540	0,0118	0,0570	0,1460	0,0807
80	0,9292	0,0080	0,0628	0,0708	0,1136
100	0,9414	0,0076	0,0510	0,0586	0,1291
160	0,9831	0,0024	0,0145	0,0169	0,1413
T = 400°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,7684	0,0163	0,2153	0,2316	0,0705
60	0,8259	0,0136	0,0145	0,1741	0,0779
80	0,8580	0,0114	0,1306	0,1420	0,0805
100	0,9246	0,0098	0,0657	0,0754	0,1294
160	0,9384	0,0085	0,0531	0,0616	0,1374
T = 425°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,7437	0,0192	0,2371	0,2563	0,0749
60	0,7831	0,0162	0,0266	0,2169	0,0747
80	0,8214	0,0138	0,1648	0,1786	0,0772
100	0,8870	0,0124	0,1006	0,1130	0,1101
160	0,9356	0,0087	0,0557	0,0644	0,1356
T = 450°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,6505	0,0178	0,3317	0,3495	0,0509
60	0,7043	0,0204	0,0584	0,2957	0,0691
80	0,7813	0,0165	0,2023	0,2187	0,0753
100	0,8421	0,0173	0,1407	0,1579	0,1094
160	0,8900	0,0143	0,0957	0,1100	0,1296

Tablica 4.2. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese te temperature na sastav produkata, odnosno na konverziju i selektivnost. Korišten je katalizator pripremljen metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije (Bi:Mo= 2:1 (γ faza), m= 0,5 g, propen:kisik:zrak = 1:5:34).

T = 350°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,9286	0,0045	0,0669	0,0714	0,0634
60	0,9087	0,0029	0,0884	0,0913	0,0320
80	0,9506	0,0021	0,0473	0,0494	0,0432
100	0,8310	0,0015	0,1675	0,1690	0,0090
160	0,9545	0,0009	0,0446	0,0455	0,0195
T = 375°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,9405	0,0081	0,0515	0,0595	0,1353
60	0,9335	0,0044	0,0620	0,0665	0,0668
80	0,9437	0,0033	0,0531	0,0563	0,0584
100	0,8902	0,0026	0,1072	0,1098	0,0240
160	0,9704	0,0018	0,0278	0,0296	0,0623
T = 400°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,9031	0,0149	0,0820	0,0969	0,1536
60	0,9001	0,0091	0,0908	0,0999	0,0912
80	0,9288	0,0067	0,0646	0,0712	0,0934
100	0,8252	0,0062	0,1686	0,1748	0,0355
160	0,9909	0,0047	0,0044	0,0091	0,5196
T = 425°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,9006	0,0230	0,0763	0,0994	0,2319
60	0,9139	0,0176	0,0685	0,0861	0,2044
80	0,9314	0,0120	0,0566	0,0686	0,1752
100	0,7933	0,0086	0,1981	0,2067	0,0416
160	0,9767	0,0098	0,0135	0,0233	0,4202
T = 450°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,7688	0,0348	0,1964	0,2312	0,1505
60	0,8638	0,0279	0,1084	0,1362	0,2046
80	0,8498	0,0212	0,1290	0,1502	0,1415
100	0,7707	0,0145	0,2148	0,2293	0,0631
160	0,9792	0,0120	0,0087	0,0208	0,5791

Tablica 4.3. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese te temperature na sastav produkata, odnosno na konverziju i selektivnost. Korišten je katalizator pripremljen metodom sušenja s raspršivanjem iz otopine (Bi:Mo= 2:3 (α faza), m= 0,5 g, propen:kisik:zrak = 1:5:34).

T = 350°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8511	0,0011	0,1478	0,1489	0,0073
60	0,7873	0,0019	0,2108	0,2127	0,0087
80	0,8714	0,0014	0,1272	0,1286	0,0106
100	0,9619	0,0014	0,0367	0,0381	0,0376
160	0,9951	0,0010	0,0039	0,0049	0,2021
T = 375°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8318	0,0100	0,1582	0,1682	0,0594
60	0,7408	0,0059	0,2533	0,2592	0,0228
80	0,8464	0,0051	0,1484	0,1536	0,0333
100	0,9291	0,0042	0,0667	0,0709	0,0596
160	0,9739	0,0039	0,0221	0,0261	0,1859
T = 400°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8525	0,0073	0,1403	0,1475	0,0493
60	0,7638	0,0044	0,2318	0,2362	0,0187
80	0,8843	0,0033	0,1124	0,1157	0,0288
100	0,9237	0,0027	0,0736	0,0763	0,0354
160	0,9670	0,0015	0,0316	0,0330	0,2093
T = 425°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8211	0,0097	0,1692	0,1789	0,0543
60	0,7534	0,0061	0,2405	0,2466	0,0246
80	0,8612	0,0058	0,1330	0,1388	0,0420
100	0,8931	0,0049	0,1020	0,1069	0,0454
160	0,9437	0,0039	0,0524	0,0563	0,1692
T = 450°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8199	0,0000	0,1801	0,1801	0,0000
60			0,0000		0,0000
80	0,8550	0,0013	0,1437	0,1450	0,0090
100	0,8632	0,0037	0,1331	0,1368	0,0268
160	0,9118	0,0041	0,0842	0,0882	0,1270

Tablica 4.4. Utjecaj ukupnog protoka reakcijske smjese te temperature na sastav produkata, odnosno na konverziju i selektivnost. Korišten je katalizator pripremljen metodom taloženja (Bi:Mo= 1:1 (β faza), m= 0,5 g, propen:kisik:zrak = 1:5:34).

T = 350°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8772	0,0151	0,1077	0,1228	0,1229
60	0,9106	0,0117	0,0777	0,0894	0,1305
80	0,9576	0,0072	0,0352	0,0424	0,1692
100	0,9736	0,0062	0,0202	0,0264	0,2335
160	0,9892	0,0023	0,0084	0,0108	0,2178
T = 375°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8447	0,0146	0,1408	0,1553	0,0937
60	0,8773	0,0141	0,0192	0,1227	0,1153
80	0,9223	0,0110	0,0667	0,0777	0,1417
100	0,9611	0,0096	0,0293	0,0389	0,2479
160	0,9678	0,0070	0,0252	0,0322	0,2169
T = 400°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,8053	0,0181	0,1765	0,1947	0,0932
60	0,8565	0,0180	0,0028	0,1435	0,1255
80	0,9020	0,0151	0,0829	0,0980	0,1542
100	0,9246	0,0171	0,0584	0,0754	0,2260
160	0,9384	0,0141	0,0474	0,0616	0,2295
T = 425°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,7408	0,0242	0,2350	0,2592	0,0935
60	0,8177	0,0222	0,0166	0,1823	0,1219
80	0,8800	0,0182	0,1018	0,1200	0,1517
100	0,9159	0,0176	0,0665	0,0841	0,2088
160	0,9470	0,0141	0,0389	0,0530	0,2660
T = 450°C					
$v_0/\text{ml min}^{-1}$	y(propen), -	y(akrolein), -	y(n), -	X_A , -	$S_{A, P}$, -
40	0,7059	0,0310	0,2631	0,2941	0,1054
60	0,7434	0,0317	0,0426	0,2566	0,1236
80	0,7744	0,0259	0,1997	0,2256	0,1150
100	0,8877	0,0259	0,0864	0,1123	0,2310
160	0,9286	0,0183	0,0531	0,0714	0,2561

5. RASPRAVA

5.1 Uvodna razmatranja

Selektivna katalitička oksidacija ugljikovodika u korisne kemikalije od iznimne je važnosti u kemijskoj industriji. U skupini selektivnih reakcija oksidacije posebno se izdvajaju reakcije tzv. alilne (am)oksidacije. Pretežno se to odnosi na selektivnu oksidaciju alkena, kao što je propen. Selektivnom katalitičkom oksidacijom propena mogu se dobiti intermedijeri velike uporabne vrijednosti, kao što su akrolein, akrilna kiselina, propilen oksid i dr.

Mehanizam nastajanja akroleina iz propena intenzivno je proučavan, a rezultati istraživanja objavljeni su u mnogobrojnim radovima [26-41]. Jedan od ključnih aspekata pri izučavanju selektivne oksidacije propena sastoji se u povezivanju fizičko – kemijskih i katalitičkih značajki katalizatora. Katalizatori koji pokazuju veliku selektivnost su uglavnom miješani metalni oksidi, npr. oksidi željeza i antimona, molibdena i antimona te bizmuta i molibdena. Pretpostavlja se da je moguće objašnjenje aktivnosti spomenutih katalizatora u mogućnosti reverzibilnog pohranjivanja kisika, pri čemu se selektivna oksidacija reaktanata odigrava zbog kisika prisutnog u kristalnoj rešetci katalizatora. No, pretpostavlja se kako je potreban i molekularni kisik kako bi se popunile nastale šupljine u kristalnoj rešetci katalizatora. Ovaj kružni proces redukcije i reoksidacije postao je poznat u literaturi pod imenom Mars-van-Krevelen-ov mehanizam [28].

Bizmutovi molibdati intenzivno su proučavani kao katalizatori za selektivnu oksidaciju propena u akrolein te druge produkte, kao što je akrilna kiselina. Poznati su po svojoj izuzetnoj katalitičkoj aktivnosti i koriste se u najvažnijim industrijskim procesima, kao što su oksidacija i amoksidacija nižih olefina. Bizmutovi molibdati imaju općenitu formulu $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, gdje je $n = 3, 2$ ili 1 i odgovara odgovarajućoj aktivnoj fazi, odnosno $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ i $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. Svaka faza ima različitu kemijsku strukturu i odgovarajuće fizičko kemijske značajke, a samim time i katalitičke značajke [3].

Cilj ovog rada je bilo izučavanje katalitičke oksidacije propena u akrolein provedbom reakcije u plinskoj fazi u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri atmosferskom tlaku. Kao katalizatori su korišteni bizmutovi molibdati pripremljeni različitim metodama (metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije i otopine te metodom taloženja/precipitacije). U cilju usporedbe katalitičkih značajki korištene su sve tri faze bizmutovih molibdata koje je bilo moguće pripremiti u obliku čiste faze primjenom spomenutih metoda. U cilju sagledavanja kinetike i mehanizma reakcije ispitan je utjecaj različitih reakcijskih varijabli na ukupnu

konverziju propena, s naglaskom na oksidaciju propena do akroleina. Provedbom zadanog plana istraživanja nastojalo se povezati fizičko-kemijske značajke katalizatora koje nastaju kao rezultat primjene odgovarajuće metode pripreme katalizatora i njihova primjenska svojstva, tj. katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost, stabilnost). U završnom dijelu istraživanja predložene su dvije reakcijske sheme i pripadajući modeli u cilju opisa rada reaktora s nepokretnim slojem katalizatora. Ocjena prihvatljivosti predloženih modela provedena je na temelju usporedbe eksperimentalno dobivenih rezultata i rezultata dobivenih prema pretpostavljenim modelima.

5.2 Priprema katalizatora - određivanje strukture primjenom XRD analize

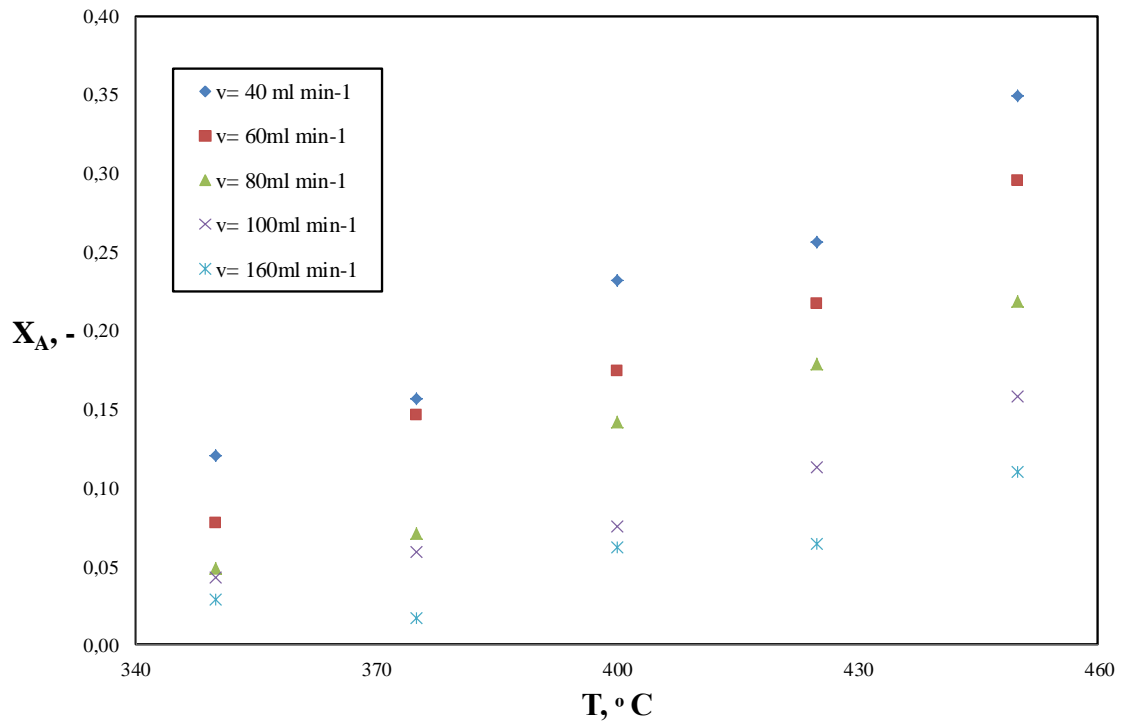
Karakterizacija katalizatora provedena je rendgenskom difrakcijom (XRD). Uvjeti karakterizacije navedeni su u eksperimentalnom dijelu ovog rada, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 3.2.. Može se vidjeti da je samo metodom precipitacije (slika 3.2. a) dobivena čista β faza, dok metoda sušenja s raspršivanjem nije davala čiste faze, iako je prema teorijskim saznanjima metoda sušenja s raspršivanjem trebala rezultirati većom čistoćom i homogenošću dobivenih faza. Prema tome, može se zaključiti da postoje brojni čimbenici koji mogu utjecati na značajke Bi-Mo katalizatora pripremljenih metodom sušenja s raspršivanjem te ih je potrebno detaljnije ispitati i povezati s katalitičkim značajkama.

5.3 Usporedba pripremljenih katalizatora s obzirom na specifičnu površinu

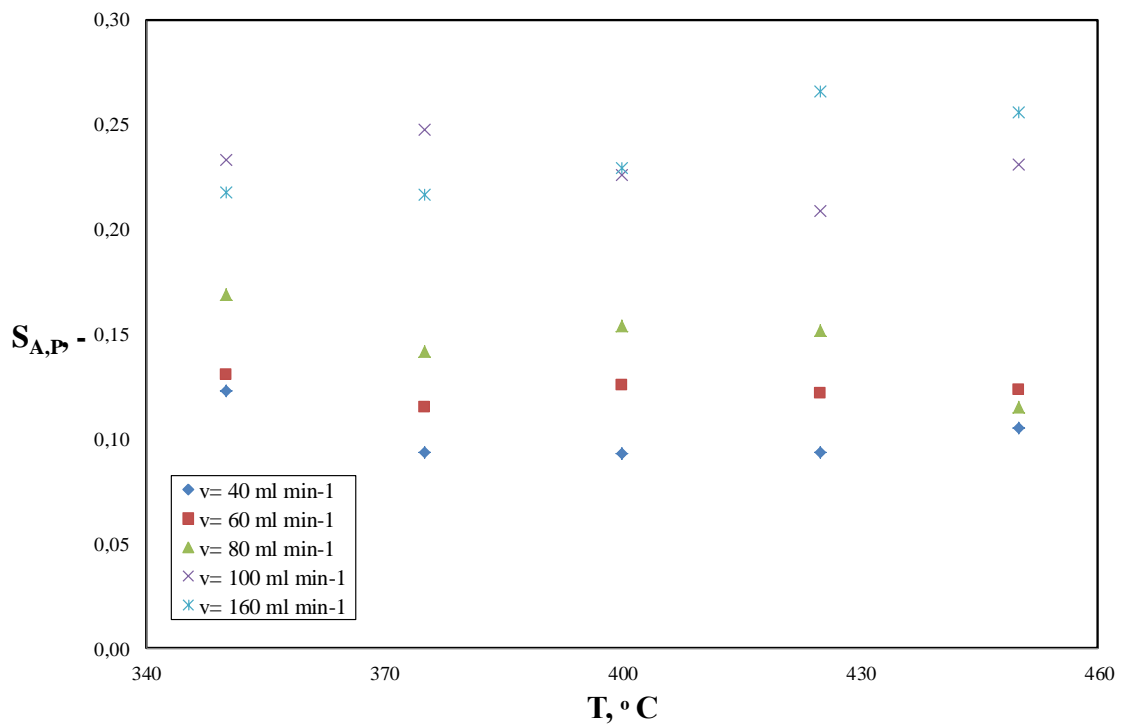
Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu rada specifična površina pripremljenih katalizatora određena je primjenom uobičajene metode adsorpcije/desorpcije dušika koja se zasnivala na Brunauer-Emmet-Tellerovom modelu adsorpcije. Na temelju rezultata prikazanih u tablici 3.5. može se vidjeti da je najveća specifična površina dobivena za α i γ fazu ($2,0042 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, odnosno $1,1451 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), dok je najmanja specifična površina dobivena za β fazu pripremljenu metodom precipitacije ($0,3139 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Međutim, kao što će se vidjeti kasnije tijekom rasprave specifična površina katalizatora nije se mogla dovesti u korelaciju sa katalitičkim značajkama katalizatora.

5.4 Utjecaj radnih uvjeta na konverziju i selektivnost

Na slici 5.1. prikazan je utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese (prostornog vremena) na konverziju uz uporabu β faze katalizatora pripremljenog metodom sušenja s raspršivanjem iz suspenzije, dok je na slici 5.2. prikazana promjena selektivnosti pri navedenim uvjetima za isti katalizator. Prema očekivanjima, najveća konverzija postignuta je pri najmanjem protoku reakcijske smjese (40 ml/min) što odgovara većem vremenu zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru. Također, može se vidjeti da konverzija raste s porastom temperature, što je u skladu s teorijskim očekivanjima.. Slični rezultati, bez nekih većih odstupanja, dobiveni su i primjenom ostalih katalizatora. Može se vidjeti da su najveće selektivnosti od ca. 20-25% postignute pri većim protocima reakcijske smjese (100-160 ml/min), dok promjena temperature od 350-450 °C ne utječe značajno na selektivnost, odnosno selektivnost se čak neznatno smanjuje s porastom temperature. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da s porastom vremena zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru vjerojatno dolazi do porasta konverzije zbog naknadne oksidacije akroleina i ostalih reakcijskih intermedijera te nastajanja konačnih produkata reakcije (CO i CO₂). Proizlazi da je u cilju postizanja maksimalne konverzije propena do akroleina kao željenog produkta poželjno reakciju provoditi pri manjim prostornim vremenima (odnosno većim protocima reakcijske smjese) te pri umjerenim temperaturama.

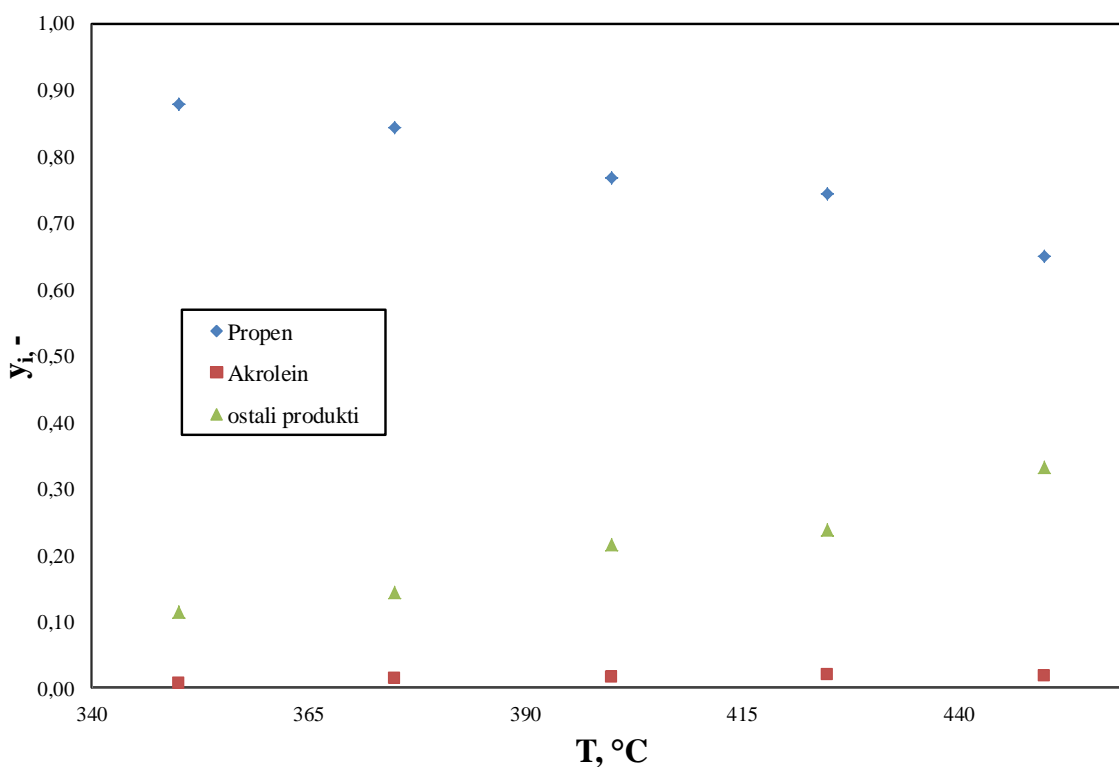


Slika 5.1. Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju (β faza dobivena metodom sušenja s raspršivanjem)

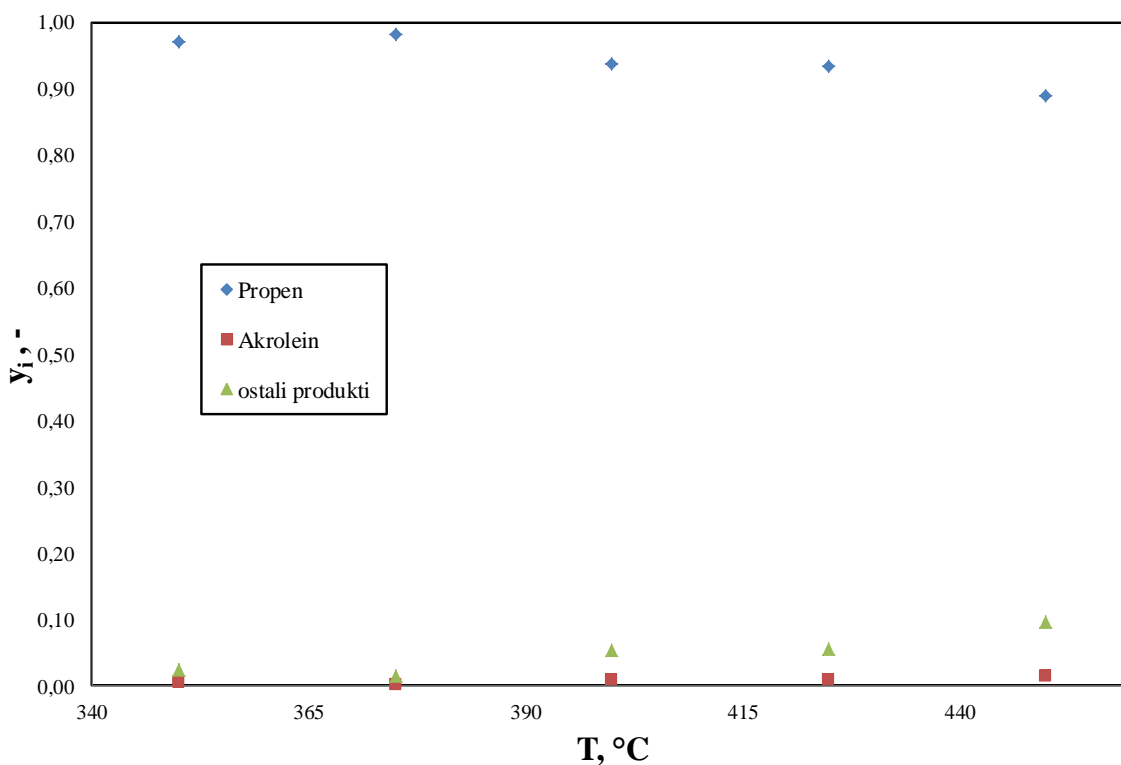


Slika 5.2. Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na selektivnost (β faza dobivena metodom precipitacije)

Kao što je već spomenuto u teorijskom dijelu, uz akrolein kao glavni produkt katalitičke oksidacije propena u akrolein, tijekom reakcije vjerojatno nastaju i drugi sporedni produkti, kao što su akrilna kiselina, formaldehid, acetaldehid i dr. koje nije bilo moguće kvalitativno odrediti primjenom dostupne instrumentalne opreme, ali ih je bilo moguće kvantitativno odrediti na temelju stehiometrije i udjela karakterističnih pikova na HPLC kromatogramu. Na slikama 5.3. i 5.4. prikazana je promjena molarnih udjela neizreagiranog propena, akroleina i ostalih produkata reakcije pri najmanjem ($v_0 = 40$ ml/min) i pri najvećem ($v_0 = 160$ ml/min) ukupnom protoku reakcijske smjese kroz reaktor. Može se vidjeti da, bez obzira na ukupni protok reakcijske smjese, udio propena na izlazu iz reaktora opada s porastom temperature, dok udio akroleina i ostalih produkata reakcije raste s porastom temperature.



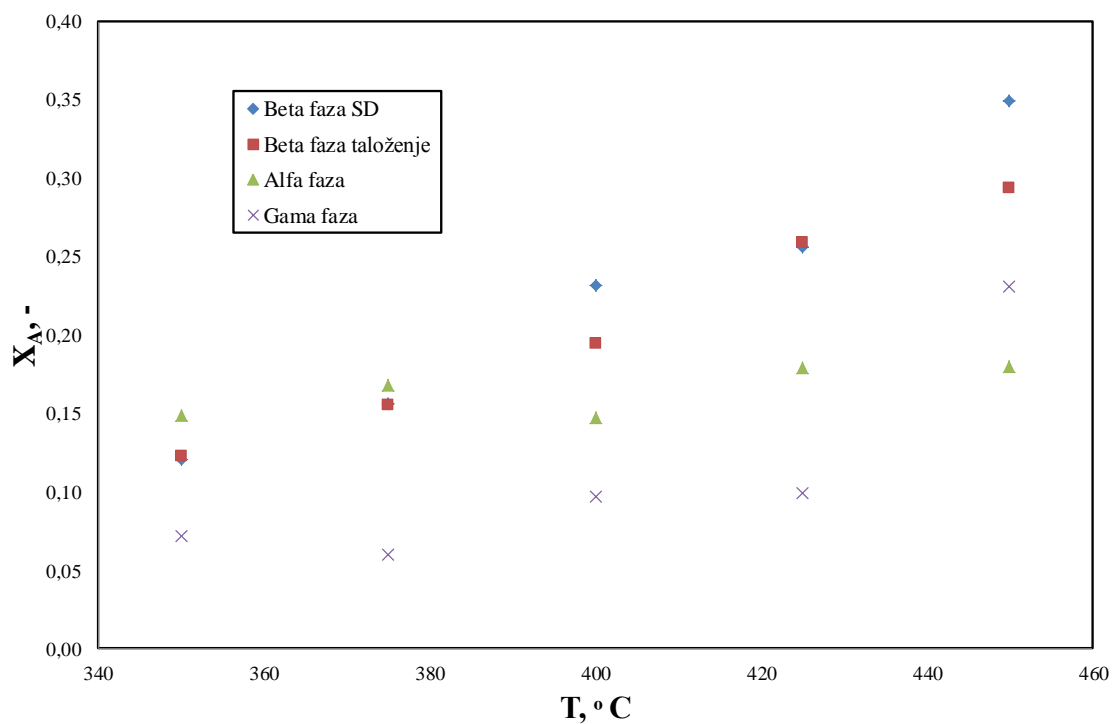
Slika 5.3. Promjena molarnih udjela neizreagiranog propena, akroleina i ostalih produkata reakcije pri najmanjem ukupnom protoku reakcijske smjese ($v_0 = 40$ ml/min)



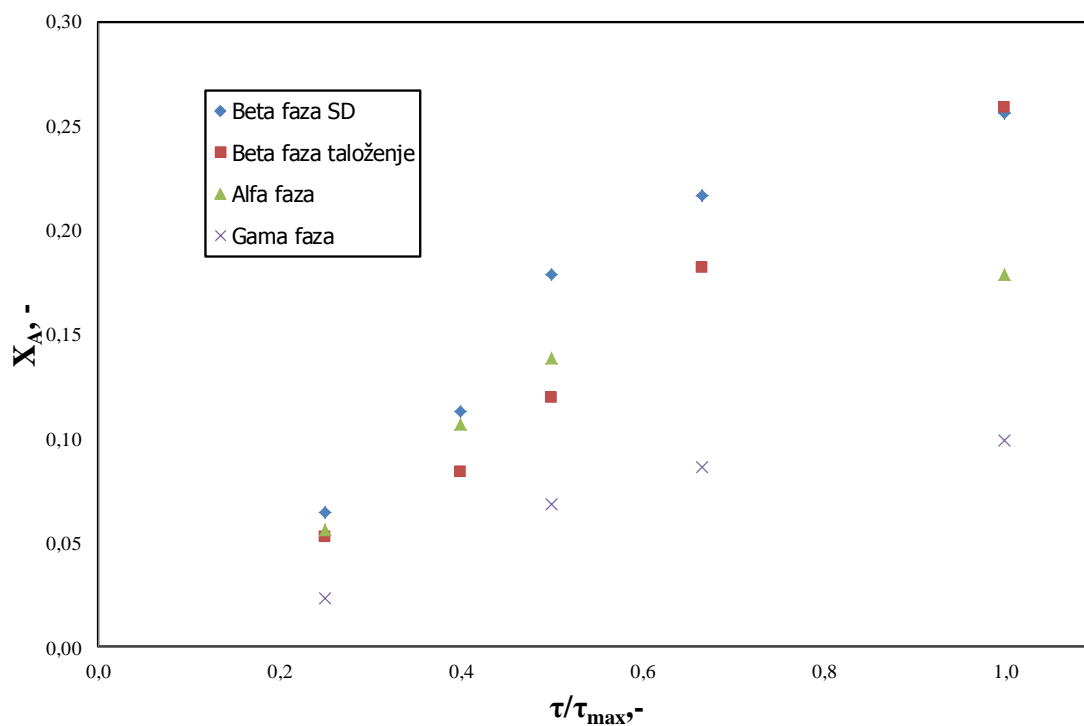
Slika 5.4. Promjena molarnih udjela neizreagiranog propena, akroleina i ostalih produkata reakcije pri najvećem ukupnom protoku reakcijske smjese ($v_0 = 160$ ml/min)

5.5 Povezanost metode pripreme i aktivne faze katalizatora sa katalitičkim značajkama

Na slici 5.5. prikazan je utjecaj metode pripreme Bi-Mo katalizatora na konverziju odnosno dana je usporedba konverzija dobivenih primjenom α -, β -, i γ -faze katalizatora. Može se vidjeti da su najveće konverzije postignute primjenom β faze Bi-Mo katalizatora, te su pritom dobivene podudarne vrijednosti konverzija bez obzira na samu metodu pripreme (metoda sušenja s raspršivanjem vs metoda precipitacije). Također, navedene β faze, u odnosu na α i γ fazu, pokazuju znatno veću temperaturnu osjetljivost, odnosno promjenu konverzije s temperaturom. Dobiveni rezultati u skladu su s literaturnim podacima koji ukazuju da katalitička aktivnost različitih faza bizmutovih molibdata opada prema slijedećem nizu: $\beta > \alpha > \gamma$ [1,25]. Kao što je već navedeno, ne postoji povezanost između specifične površine katalizatora, jer kao što se moglo vidjeti prema podacima prikazanim u tablici 3.5. α - i γ -faza Bi-Mo katalizatora pokazivale su veću specifičnu površinu u odnosu na β -fazu.



Slika 5.5. Usporedba različitih faza katalizatora pri najmanjem ukupnom protoku reakcijske smjese ($v_0 = 40$ ml/min).



Slika 5.5. Utjecaj temperature i normaliziranog prostornog vremena na konverziju propena. ($T=425^\circ\text{C}$)

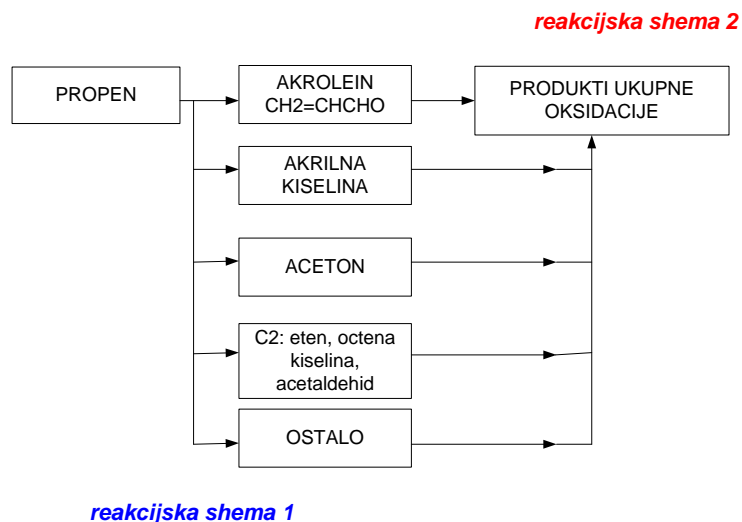
Na slici 5.5. dana je usporedba pripremljenih katalizatora pri različitim normaliziranim prostornim vremenima te pri konstantnoj temperaturi (425 °C). Također se može vidjeti da su primjenom β faze postignute najveće konverzije, posebice pri većim prostornim vremenima, odnosno pri manjem ukupnom protoku reakcijske smjese. Predlaganje kinetičkog modela i modela reaktora

Usprkos velikom interesu brojnih istraživača za izučavanje mehanizma i kinetike oksidacije propena na bizmutovom molibdatu u literaturi se može naći tek manji broj radova koji se odnose na kinetiku. Kao što je istaknuto u uvodnom dijelu, oksidacija propena kisikom u plinskoj fazi i pri povišenim temperaturama (350 – 550°C) složena je reakcija kojom mogu nastati različiti produkti. Sastav produkata i konverzija u pojedine produkte zavisi o radnim uvjetima pri kojima se provodi reakcija, uključujući temperaturu, vrijeme zadržavanja, omjer propena i kisika, kao i o vrsti katalizatora, odnosno o odgovarajućoj aktivnoj fazi. U literaturi su opisane različite izvedbe procesa uz različite reakcijske varijable te uz uporabu različitih katalizatora (Bi-Mo-O, Mo-Te-O, Sn-Sb-O, U-Sb-O, Fe-Sb-Ti-O, Co-Fe-Mo-O, Cu₂O, Bi-Mo(W)-O. Načelno se može ustanoviti da kinetički model reakcije zavisi najvećim dijelom od vrste katalizatora. Kao što je ranije navedeno, uz uporabu Bi-Mo katalizatora može doći do značajne oksidacije propena u akrolein, što najvećim dijelom zavisi od temperature i ulaznog omjera propena i kisika, a za opis reakcije u općenitom slučaju može se primijeniti jednostavan empirijski model za reakciju n-tog reda

$$r_p = kp_p^n \quad (12)$$

pri čemu se, prema literaturi, red reakcije obično kreće od 0,6 do 1,2 [24].

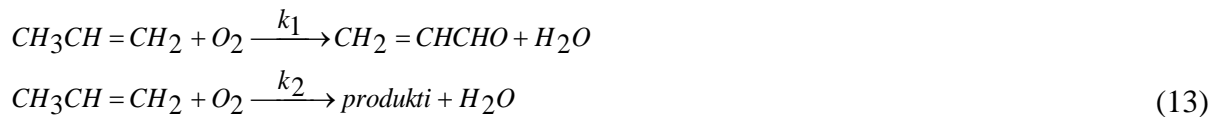
Ako se uzme u obzir nastajanje već spomenutih sporednih produkata (acetaldehid, CH₃CHO, akrilna ili propenska kiselina, CH₂ = CHCOOH, ugljikovi oksidi, CO_x, itd.), mogu se pretpostaviti dvije reakcijske sheme na temelju kojih je moguće izvesti složenije kinetičke modele: a) reakcijska shema koja uključuje provedbu nezavisnih paralelnih reakcija i b) reakcijska shema koja se zasniva na slijednih reakcijama, pri čemu je akrolein ključan međuprodukt za nastajanje produkata višeg stupnja oksidacije (slika 5.7.).



Slika 5.7. Predložene reakcijske sheme pomoću kojih se može opisati katalitička oksidacija propena na bizmutovim molibdatima

U skladu s navedenim u ovom radu pretpostavljene su sljedeće dvije reakcijske sheme:

a) reakcijska shema koja se zasniva na provedbi dviju nezavisnih paralelnih reakcija (pri čemu su zbirno prikazane različite sporedne reakcije):



S obzirom da su u ovom radu propen i kisik u reakcijskoj smjesi primijenjeni u stehiometrijskim omjerima u skladu s pretpostavljenom reakcijskom shemom moguće je napisati sljedeće izraze za:

- nestajanje propena:

$$r_P = k_1 p_p + k_2 p_p = (k_1 + k_2) p_p \tag{14}$$

- nastajanje akroleina:

$$r_A = k_1 p_p \tag{15}$$

- nastajanje ostalih produkata:

$$r_{PR} = k_2 p_p \tag{16}$$

Bilance za sve tri komponente (propen, akrolein i ostale produkte) u cijevnom eksperimentalnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora su u tom slučaju dane sljedećim izrazima:

$$\frac{dy_p}{d\tau} = -(k_1 + k_2)y_p \quad (17)$$

$$\frac{dy_A}{d\tau} = k_1 y_p \quad (18)$$

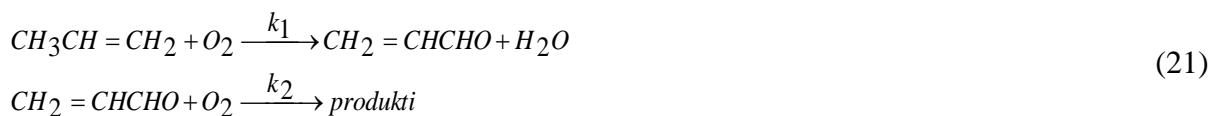
$$\frac{dy_{PR}}{d\tau} = k_2 y_p \quad (19)$$

gdje indeks p označava propen, A akrolein i PR ostale produkte oksidacije (sumarno prikazano). U postupku procjene parametara (dvije konstante: k_1 i k_2) mogu se koristiti eksperimentalno izmjerene vrijednosti za propen, akrolein i za ostale produkte reakcije. Uobičajen kriterij korelacije dan je korištenom iz srednjeg kvadratnog odstupanja:

$$SD = \frac{1}{\sum_{i=1}^N N_i} \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_i} (y_{i,j}(\text{teor}) - y_{i,j}(\text{exp}))^2} \quad (20)$$

gdje je N broj eksperimentalnih podataka.

b) reakcijska shema koja se zasniva na slijednim reakcijama



Uz ovakvo pretpostavljenu reakcijsku shemu akrolein je međuprodukt iz kojeg nastaju konačni produkti reakcije (a ne izravno iz propena kao u prethodnom slučaju). U tom slučaju reakcijska kinetička shema može se napisati na sljedeći način:

- nestajanje propena:

$$r_p = k_1 y_p \quad (22)$$

- nastajanje akroleina:

$$r_A = k_1 y_p - k_2 y_A \quad (23)$$

- nastajanje ostalih produkata:

$$r_{PR} = k_2 y_A \quad (24)$$

Bilance za sve tri komponente (propen, akrolein i ostale produkte) u cijevnom eksperimentalnom reaktoru su tada dane sljedećim izrazima:

$$\frac{dy_P}{d\tau} = -k_1 y_P \quad (25)$$

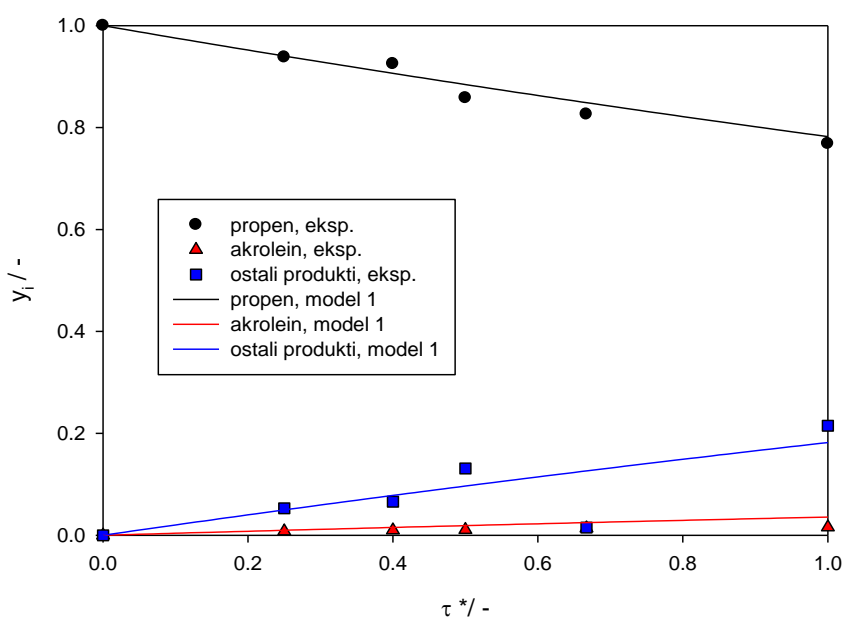
$$\frac{dy_A}{d\tau} = k_1 y_P - k_2 y_A \quad (26)$$

$$\frac{dy_{PR}}{d\tau} = k_2 y_A \quad (27)$$

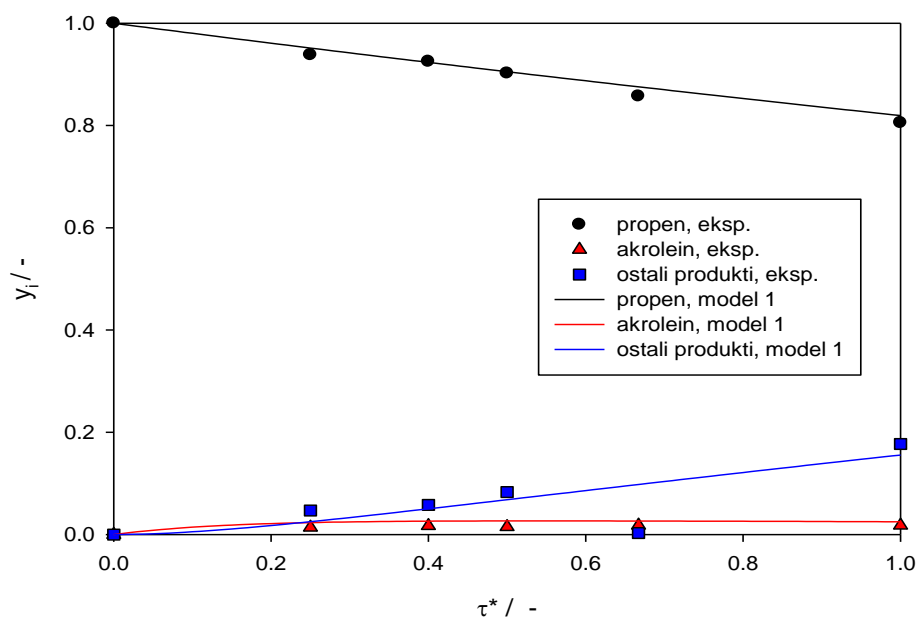
Pri tome je pretpostavljeno da su sve reakcije prvog reda.

Za numeričko rješavanje jednadžbi predloženih modela korišten je ID algoritam, pri čemu su diferencijalne jednadžbe modela riješene primjenom metode Runge Kutta IV uz istovremeni postupak procjene parametara modela primjenom Nelder - Meadove metode nelinearnog optimiranja.

Na slici 5.8. prikazano je testiranje eksperimentalnih rezultata na vrijednosti dobivene prema pretpostavljenom modelu dviju nezavisnih paralelnih reakcija pri temperaturi od 400°C za sve katalizatore. Slični rezultati dobiveni su i pri ostalim temperaturama. Na slici 5.9. prikazano je testiranje eksperimentalnih rezultata pri istim uvjetima za pretpostavljeni model slijednih reakcija. U tablicama 5.1. - 5.4. navedeni su procijenjeni kinetički parametri (k_1 i k_2) te vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja za sve korištene katalizatore, uključujući i prosječne vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja u ispitivanom području temperatura. Na temelju rezultata prikazanih na slikama i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelima, što ukazuje na prihvatljivost predloženih modela za opisivanje promatranog sustava. Na temelju usporedbe prosječnih vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja u ispitivanom području temperatura nije moguće donesti zaključak o tome koji od predloženih modela je prihvatljiviji za opis eksperimentalnog sustava izučavanog u ovom radu te su potrebna dodatna istraživanja.

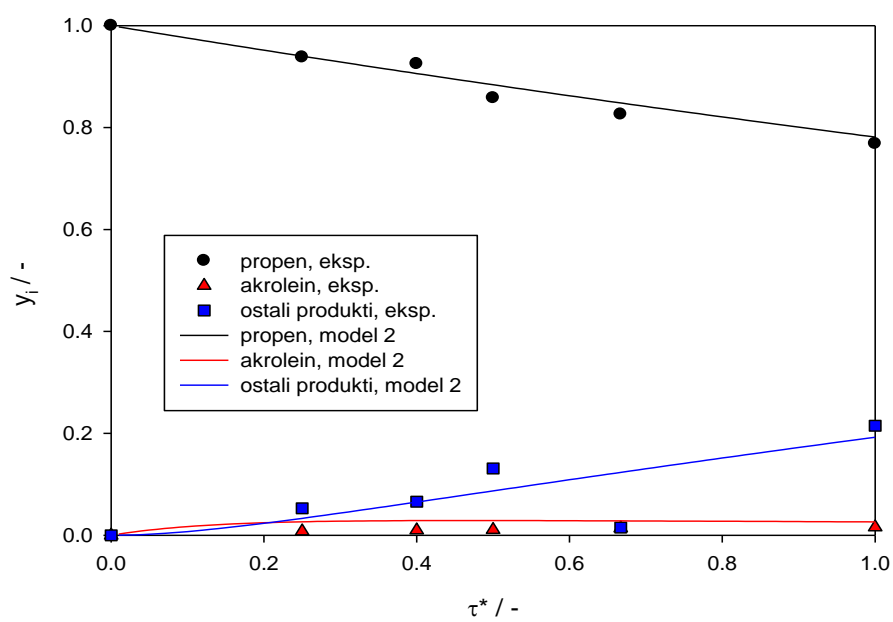


a)

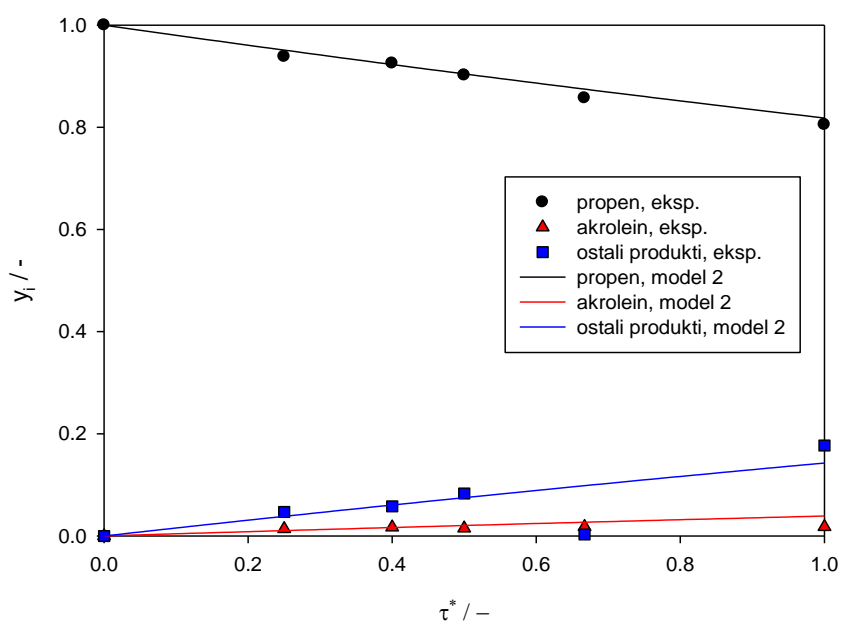


b)

Slika 5.8. Rezultati testiranja eksperimentalnih rezultata za **model paralelnih reakcija** pri 400 °C za: a) β fazu pripravljenu metodom sušenja s raspršivanjem, b) β fazu pripravljenu metodom precipitacije.



a)



b)

Slika 5.9. Rezultati testiranja eksperimentalnih rezultata za **model slijednih reakcija** pri 400°

C za: a) β fazu pripremljenu metodom sušenja s raspršivanjem, b) β fazu pripremljenu metodom taloženja.

Tablica 5.1. Procijenjeni kinetički parametri za predložene modele (β faza pripremljena metodom sušenja s raspršivanjem)

MODEL PARALELNIH REAKCIJA			
T, K	$k_1 \cdot 10^4, \text{min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^2$
623	1,39	1,38	1,38
648	3,22	1,78	4,29
673	6,40	2,51	8,86
698	5,65	3,2	9,96
723	7,43	4,54	11,7
			$\overline{SD} = 7,24$

MODEL SLIJEDNIH REAKCIJA			
T, K	$k_1 \cdot 10^4, \text{min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^2$
623	14,70	166,00	1,30
648	20,80	127,00	4,16
673	29,90	98,00	8,90
698	37,40	123,00	10,20
723	52,40	138,00	12,00
			$\overline{SD} = 7,31$

Tablica 5.2. Procijenjeni kinetički parametri za predložene modele (β faza pripremljena metodom precipitacije)

MODEL PARALELNIH REAKCIJA			
T, K	$k_1 \cdot 10^4, \text{min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
623	1,65	1,31	3,28
648	3,65	1,57	5,23
673	5,65	1,99	7,23
698	6,27	2,68	8,89
723	8,95	3,56	11,5
			$\overline{SD} = 7,23$

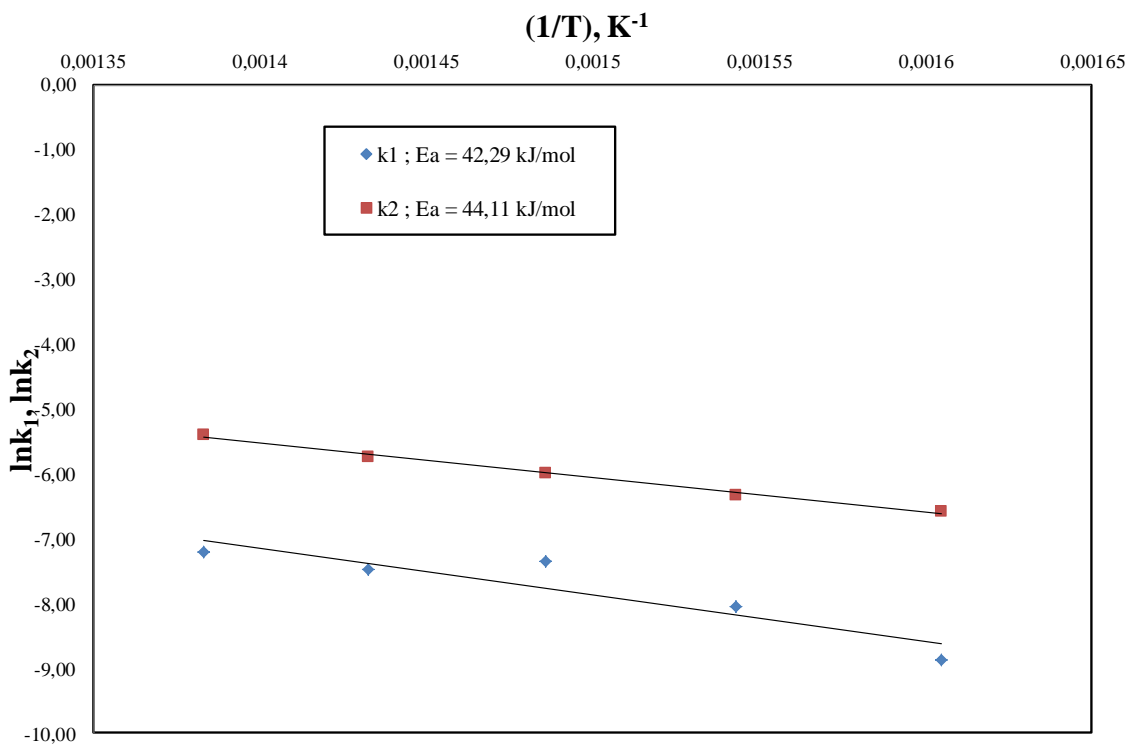
MODEL SLIJEDNIH REAKCIJA			
T, K	$k_1 \cdot 10^4, \text{min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$
623	14,60	108,00	3,02
673	24,80	89,80	7,16
698	33,10	82,30	8,53
723	44,60	90,30	11,6
			$\overline{SD} = 7,06$

Tablica 5.3. Procijenjeni kinetički parametri za predložene modele (α faza pripremljena metodom sušenja s raspršivanjem)

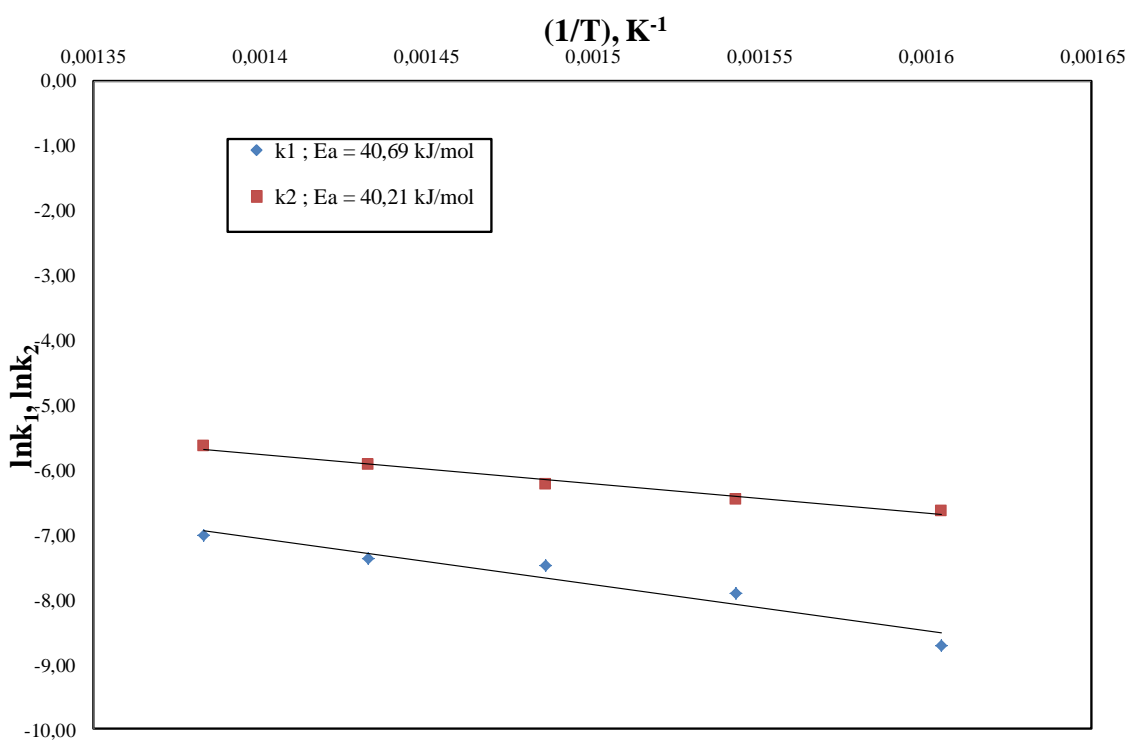
MODEL PARALELNIH REAKCIJA			
T, K	$k_1 \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^1, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^2$
623	6,46	1,26	5,65
648	7,13	2,51	5,64
673	4,40	2,29	5,63
698	9,95	2,61	5,61
723	8,17	2,46	6,69
			$\overline{SD} = 5,84$

Tablica 5.4. Procijenjeni kinetički parametri za predložene modele (γ faza pripremljena metodom sušenja s raspršivanjem)

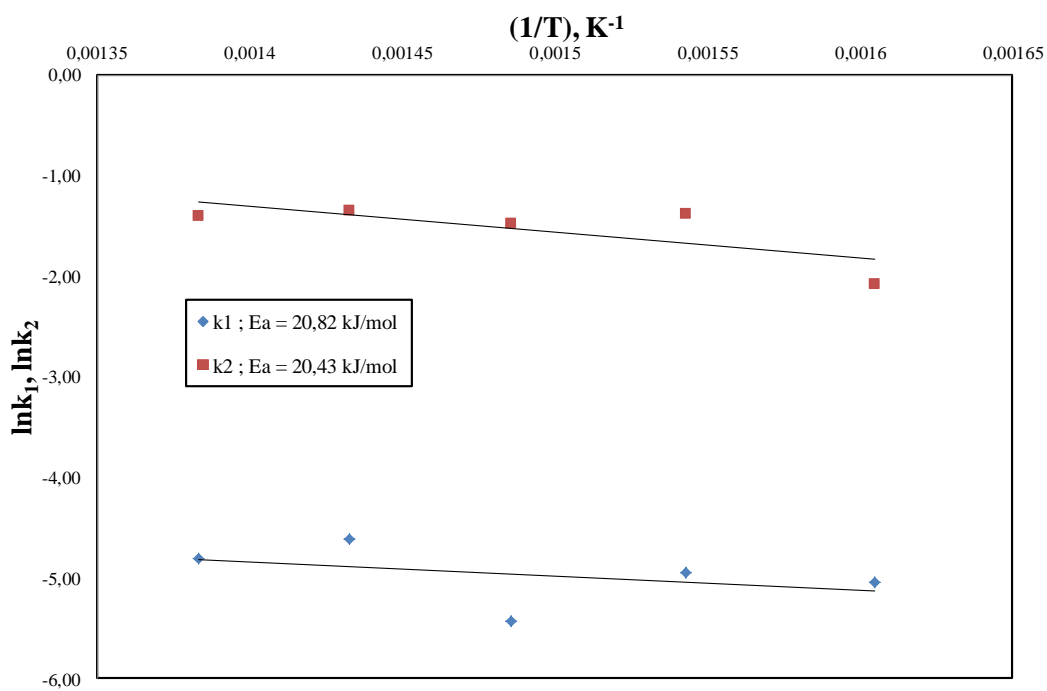
MODEL PARALELNIH REAKCIJA			
T, K	$k_1 \cdot 10^2, \text{min}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^1, \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^2$
623	0,09	1,28	5,64
648	0,59	0,97	5,59
673	1,94	1,33	5,64
698	2,89	1,33	5,69
723	4,27	2,15	5,57
			$\overline{SD} = 5,63$



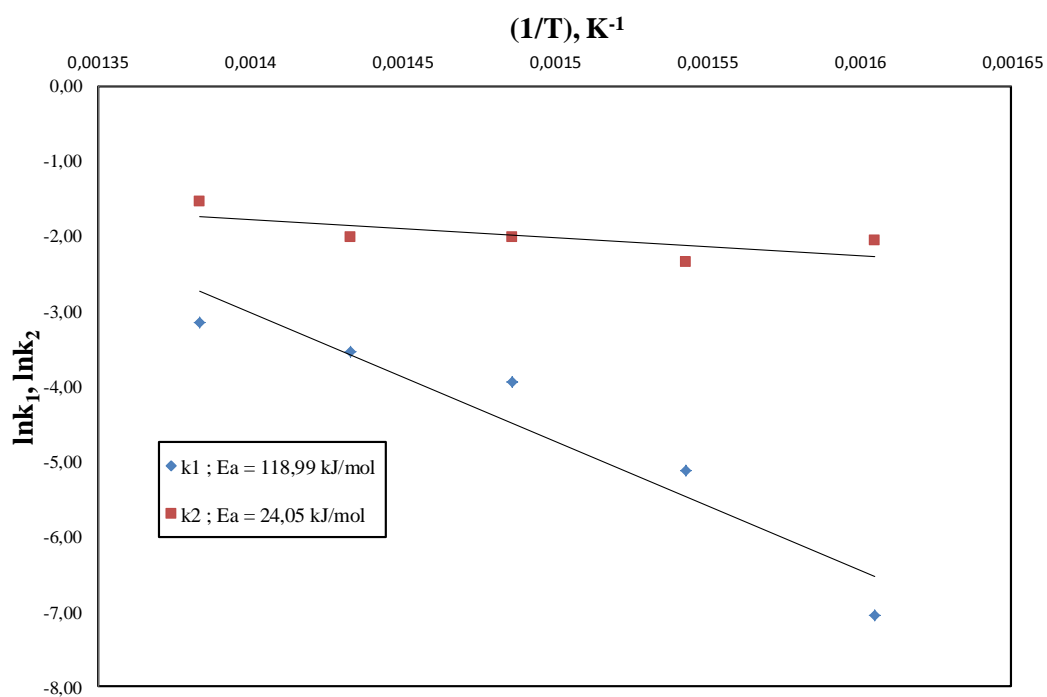
a)



b)

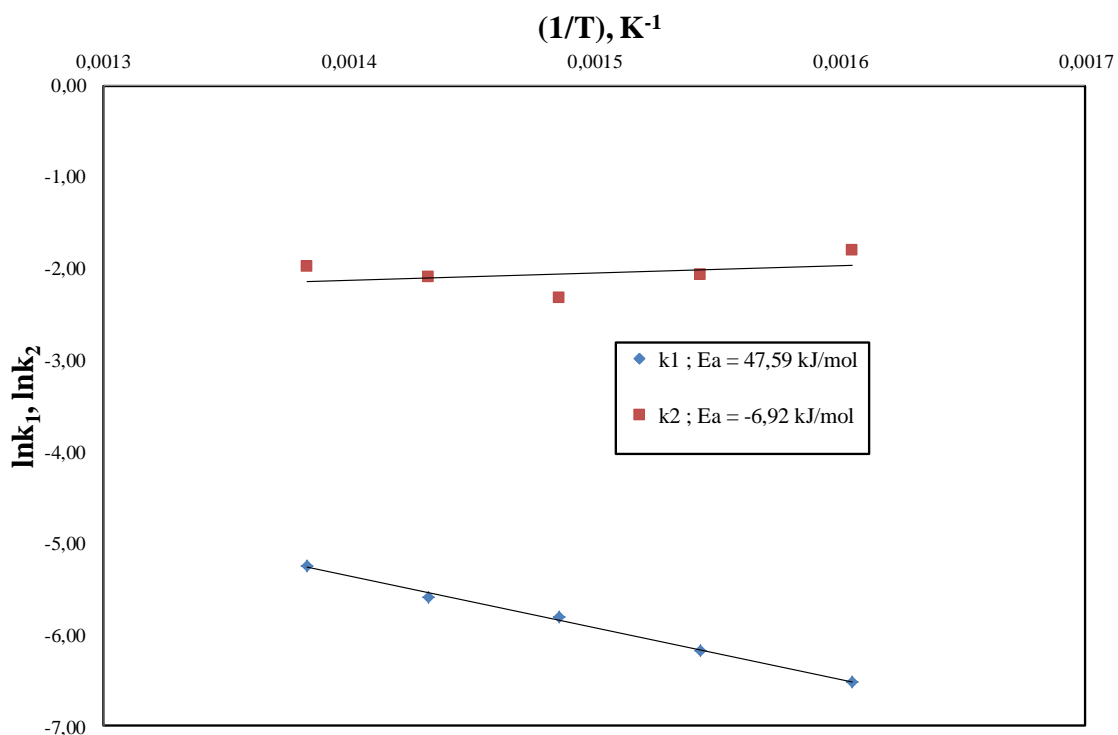


c)

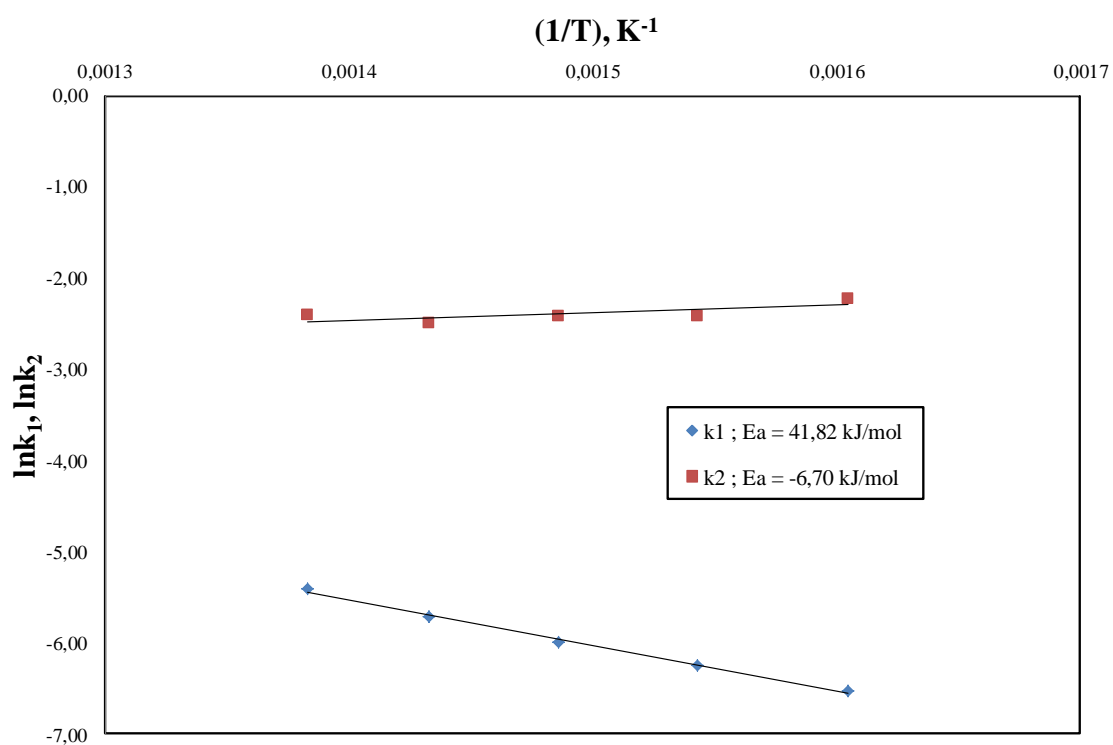


d)

Slika 5.10. Temperaturna zavisnost konstanti k_1 i k_2 procijenjenih prema **modelu paralelnih reakcija** za: a) β fazu pripremljenu metodom sušenja s raspršivanjem, b) β fazu pripremljenu metodom precipitacije, c) α fazu pripremljenu metodom sušenja s raspršivanjem i d) γ fazu pripremljenu metodom sušenja s raspršivanjem.



a)



b)

Slika 5.11. Temperaturna zavisnost konstanti k_1 i k_2 procijenjenih prema modelu slijednih reakcija za: a) β fazu pripremljenu metodom sušenja s raspršivanjem, b) β fazu pripremljenu metodom precipitacije.

Na slikama 5.10. i 5.11. prikazane su temperaturne zavisnosti konstanti k_1 i k_2 procijenjenih na temelju pretpostavljenih modela na temelju kojih su određene energije aktivacije. Može se vidjeti da vrijednosti konstanti k_1 i k_2 procijenjene primjenom modela paralelnih reakcija rastu praktički linearno s porastom temperature, bez obzira na tip katalizatora. Međutim, uz primjenu modela slijednih reakcija ne postoji kontinuiran trend zavisnosti u čitavom temperaturnom području, što može biti naznaka promjene mehanizama reakcija koje uključuju akrolein kao ključan intermedijer za nastajanje viših produkata oksidacije.

Pripadajuće vrijednosti za energiju aktivacije izračunate za različite katalizatore prema pretpostavljenim reakcijskim modelima navedene su u Tablici 5.5. Nađeno je da energije aktivacije prema reakcijskoj shemi 1 za reakciju koja opisuje nastajanje akroleina dobivene za različite katalizatore iznose 42,29 -118,99 kJ/mol za glavnu reakciju, odnosno 24,05-44,11 kJ/mol za sporednu reakciju. Slične vrijednosti dobivene su i prema modelu slijednih reakcija, uz izuzetak koji se odnosi na β fazu pripremljenu metodom precipitacije, gdje su dobivene negativne vrijednosti za energiju aktivacije ($E_{ai}=-6,7-6,92$ kJ/mol), što se vjerojatno može pripisati eksperimentalnoj pogrešci.

Tablica 5.5. Energije aktivacije dobivene na temelju pretpostavljenih modela za reakcije provedene na različitim katalizatorima.

MODEL PARALELNIH REAKCIJA		
KATALIZATOR	E_{a1} , kJ mol ⁻¹	E_{a2} , kJ mol ⁻¹
β faza, SD	42,29	44,11
β faza, precipitacija	40,69	40,21
α faza	20,82	20,43
γ faza	118,99	24,05

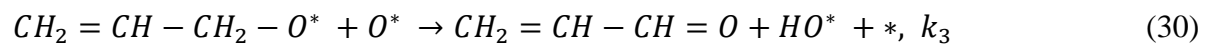
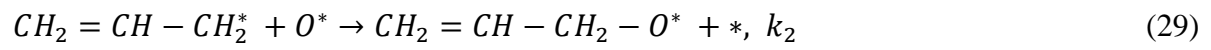
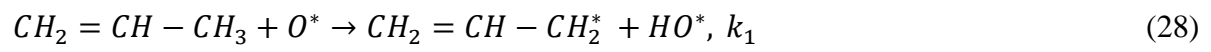
MODEL SLIJEDNIH REAKCIJA		
KATALIZATOR	E_{a1} , kJ mol ⁻¹	E_{a2} , kJ mol ⁻¹
β faza, SD	47,59	41,82
β faza, precipitacija	-6,92	-6,70

Uvidom u literaturu nađeno je da uobičajene vrijednosti energije aktivacije za oksidaciju propena do akroleina na Bi_2MoO_6 katalizatorima iznose 62,7-83,6 kJ/mol. Fansuri [25] navodi energije aktivacije od 99,7 kJ/mol za α -fazu, 173 kJ/mol za β -fazu odnosno 97,7 kJ/mol za γ -fazu Bi-Mo katalizatora. Iz toga slijedi da su vrijednosti E_a dobivene u ovom radu podudarne s vrijednostima publiciranim u literaturi.

S obzirom da su u ovom radu postignuta jako dobra slaganja eksperimentalnih rezultata s vrijednostima prema pretpostavljenim modelima) te imajući u vidu ograničeni broj eksperimentalnih rezultata odnosno nemogućnost kvalitativnog i kvantitativnog određivanja nastalih sporednih produkata reakcije nije moguće pouzdano utvrditi koja od pretpostavljenih reakcijskih shema bolje opisuje promatrani eksperimentalni sustav. Usprkos tome, pomoću njih je moguće dobro opisati dobivene rezultate te mogu poslužiti kao temelj za buduća detaljnija istraživanja u tom području.

U cilju utvrđivanja stvarnog mehanizma katalitičke oksidacije propena na bizmutovim molibdatima u budućim istraživanjima potrebno je detaljnije istražiti sljedeće:

- definirati strukturu aktivnih centara na površini katalizatora i odrediti doprinos pojedinih tipova aktivnih centara katalizatora u ukupnom mehanizmu reakcije, zavisno o metodi njihove pripreme i uvjetima pripreme,
- ustanoviti da li tijekom reakcije dolazi do disocijacijske ili asocijacijske kemisorpcije kisika na površini katalizatora odnosno da li su za uspješno odigravanje reakcije odgovorni susjedni (bliski) aktivni centri ili izolirani aktivni centri na površini katalizatora,
- odrediti da li limitirajući (najsporiji) stupanj, *rds* prilikom oksidacije propena do akroleina na Bi-Mo katalizatorima uključuje: a) ugradnju kisika u površinski alilni intermedijer (stupanj 2 dolje navedenog mehanizma, izraz 29), b) kidanje C-H veze u metilnoj skupini propena i nastajanje površinskog alilnog intermedijera (stupanj 1, izraz 28) ili dolazi do kidanja površinske alilne C-H veze i ugradnje površinskog O atoma u jednom stupnju (takva reakcija zahtijevala bi postojanje dva međusobno bliska kisikova atoma na površini katalizatora).



6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je izučavanje katalitičke oksidacije propena do akroleina primjenom bizmutovih molibdata kao katalizatora. Katalizatori su pripremljeni različitim metodama, a istraživanja su provedena pri različitim radnim uvjetima u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora.

Usporedbom aktivnosti α , β i γ faze bizmutovih molibdata pripremljenih metodom sušenja s raspršivanjem ustanovljeno je da β faza pokazuje najveću aktivnost u odnosu na α i γ fazu. Također, radi usporedbe, β faza pripremljena je i metodom precipitacije te se može zaključiti da metoda pripreme nema bitnog utjecaja na aktivnost katalizatora, jer su dobivene podjednake konverzije i selektivnosti katalizatora. Za sve korištene katalizatore nađeno je da pokazuju stabilnu aktivnost koja se nije mijenjala tijekom dužeg vremena primjene.

Pri radnim uvjetima primijenjenim u ovom radu osim akroleina kao željenog produkta reakcije nastaju i ostali produkti, vjerojatno uslijed naknadne oksidacije reakcijskih intermedijera, međutim zbog eksperimentalnih ograničenja nije ih bilo moguće kvalitativno i kvantitativno odrediti. Nastajanje sporednih produkata dominira u odnosu na nastajanje akroleina, naročito pri višim temperaturama (425 – 450 °C) i nižim protocima, odnosno pri većim prostornim vremenima (vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru).

S porastom temperature raste ukupna konverzija propena, ali istovremeno se smanjuje selektivnost s obzirom na akrolein kao željeni produkt. Iz toga proizlazi da nastajanje akroleina kao željenog produkta pogoduju niže temperature reakcije. S obzirom na navedene rezultate, daljnja istraživanja trebalo bi usmjeriti na poboljšanje selektivnosti, što je u izravnoj vezi s potrebom brze desorpcije akroleina s površine katalizatora u cilju sprječavanja njegove naknadne oksidacije.

U cilju detaljnog opisivanja eksperimentalnog sustava predložene su dvije reakcijske sheme koje su uključivale nezavisne paralelne reakcije odnosno uzastopne reakcije oksidacije. Dobivena su jako dobra slaganja eksperimentalnih rezultata prema pretpostavljenim modelima te su procijenjeni ključni parametri pretpostavljenih modela, tj. odgovarajuće konstante brzine reakcije i pripadajuće energije aktivacije za sve tipove katalizatora. Dobra slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelima ukazuju na njihovu prihvatljivost za opisivanje promatranog sustava te mogu poslužiti kao polazište za buduća istraživanja.

7. LITERATURA

1. T. Le Mihn, Synthesis and application of bismuth molybdates, Faculty of Sciences, PhD dissertation, 2005.
2. C.W. Smith, A. Hüthig, Acrolein, Heidelberg, 1975.
3. M.T. Le, J. Van Craenenbroeck, I. Van Driessche, S. Hoste, Bismuth molybdate catalysts synthesized using spray drying for the selective oxidation of propylene, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 355–364.
4. S. Zrnčević, *Kataliza i katalizatori*, Hinus, Zagreb, 2005.
5. J. Wisniak, The history of catalysis. From beginning to Nobel prizes, *Educ. quím. Universidad Nacional Autónoma de México*, 21(1), 60-69, 2010.
6. Market Report: Global Catalyst Market, 3rd Edition, Acmite Market Intelligence, 2015.
7. E. Rödel, *In situ* bulk structural investigation of Mo_5O_{14} -type mixed metal oxide catalysts for partial oxidation reactions, Doktorska disertacija, Tehničko sveučilište u Berlinu, 2006.
8. J. Hagen, *Industrial Catalysis, A practical Approach*, Second, Completely Revised and Extended Edition, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2006.
9. Y. Wang, W. Zheng, F. Chen, X. Zhan, Mechanistic study of propylene oxidation over a Bi – molybdate catalyst by in situ DRIFTS and probe molecules, *Applied Catalysis A: General* 351 75-81, 2008.
10. http://en.wikipedia.org/wiki/Propene#cite_note-Ceresana-12, (15.06.2015.)
11. <http://www.dow.com/productsafety/finder/pro.htm>, (15.06.2015.)
12. <http://www.airproducts.com/products/Gases/gas-facts/physical-properties/physical-properties-propylene.aspx>, (15.06.2015.)
13. B. Kiflai, G.D. Leikauf, Acrolein – a pulmonary hazard, *Mol. Nutr. Food Res.*, 1342-1360, 2011.
14. A. Talebian – Kiakalaieh, N.A. Saidina Amin, H. Hezaveh, Glycerol for renewable production by catalytic dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 28 – 59, 2014.
15. F. Ullmann, M. Bohnet, *Ullmann's Encyclopedia*, Chapter: Acrolein and Methacrolein, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
16. R.K.Grasselli, J.D. Burrington, Selective oxidation and ammoxidation of propylene by heterogeneous catalysis, *Adv. Catal.*, 30 133-163, 1981.
17. G.W.Keulks, L.D.Krenzke, T.M.Notermann, Selective oxidation of propylene, *Adv.Catal.*, 27 183-225, 1978.

18. Y.Moro-Oka, W.Ueda, Multicomponent bismuth molybdate catalyst: A highly functionalized catalyst system for the selective oxidation of olefin, *Adv. Catal.*, 40 233-273, 1994.
19. M.M. Bettahar., G. Costetin, L. Savary, On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Appl. Catal. A*.145 1-48.1996.
20. B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.
21. E. Godard, E.M. Gagneux, P. Ruiz and B. Delmon, New insights in the understanding of the behaviour and performances of bismuth molybdate catalysis in the oxygen-assisted dehydration of 2-butanol, *Catal. Today* 61 279-285, 2000.
22. D. Carson, G. Coudurier, M. Forissier and J.C. Vedrine. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 79 1921, 1983.
23. L.Y. Erman, E.L. Gal'perin, I.K. Kolchin, G.F. Dobrzhanskii, K.S. Chernyshev, *Russian J. of Inor. Chem.* 9 1174, 1964.
24. A.F. van den Elzen, R.D. Rieck, The crystal structure of $Bi_2(MoO_4)_3$, *Acta. Cryst.*, 29 2433 – 2436, 1973.
25. H. Fansuri, *Catalytic Partial Oxidation of Propylene to Acrolein: The Catalyst Structure, Reaction Mechanism and Kinetics*, Department of Chemical Engineering, Centre for Fuels and Energy, 2005.
26. G.W.Keulks, L.D.Krenzke, T.M.Notermann, Selective oxidation of propylene, *Adv.Catal.*, 27 183-225, 1978.
27. M.M. Bettahar, G. Costetin, L. Savary, On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Appl. Catal. A*, 145 1-48, 1996.
28. T. Franzke, *Kinetic Investigation of the Heterogeneously Catalysed Selective Oxidation of Propene to Acrolein on Molybdenum based Mixed Oxides*, Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr-Universität Bochum, 2010.
29. L.D. Krenzke, G.W. Keulks, The catalytic oxidation of propylene: IX. The kinetics and mechanism over $Bi_2Mo_2O_9$, *J. Catal.*, 68 51-66, 1981.
30. R.D. Wragg, P.G.Ashmore, J.A. Hockey, Selective oxidation of propene over bismuth molybdate catalysts: The oxidation of propene using ^{18}O labelled oxygen and catalyst, *J.Catal.*, 22 49-53, 1971.
31. C.R. Adams, T.J.Jennings, Investigation of the mechanism of catalytic oxidation of propylene to acrolein and acrylonitrile, *J.Catal.*, 2 63-68, 1963.

32. A.A. Davydov, V.G.Mikhaltchenko, V.D.Sokolovskii, G.K.Boreskov, Surface complexes of propylene and their role in catalytic oxidation, *J.Catal.*, 55 299 – 313, 1978.
33. C.Daniel, G.W.Keulks, The catalytic oxidation of propylene: I. Evidence for surface initiated homogeneous reactions, *J.Catal.*, 24 529-535, 1972.
34. C.Zhao, I.E.Wachs, An operando Raman, IR and TPSR spectroscopic investigation of the selective oxidation of propylene to acrolein over a model supported vanadium oxide monolayer catalyst, *J.Phys.Chem. C*, 112 11363-11372, 2008.
35. H. Miura, Y. Arai, K. Sugiyama, T. Matsuda, Mechanism of 1-butene oxidation in connection with the layered structure of Bi_2MoO_6 catalyst, *J.Catal.*, 68 264-269, 1981.
36. E.V.Hoefs, J.R. Monnier, G.W. Keulks, The investigation of type of active oxygen for the oxidation of propylene over bismuth molybdate catalysts, *J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 1*, 81 2903-2912, 1985.
37. T. Ono, N. Ogata, Raman band shifts of $\gamma-Bi_2MoO_6$ and $\alpha-Bi_2Mo_3O_{12}$ exchanged with ^{18}O tracer at active sites for reoxidation, *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.*, 90 2113-2118, 1994.
38. W.Ueda, Y.Moro-Oka, T.Ikawa, $^{18}O_2$ tracer study of the active species of oxygen on Bi_2MoO_6 catalyst, *J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 1*, 78 495-500, 1982.
39. A. Ayame, K. Iwataya, M. Uchida, N. Igarishi, M. Miyamoto, X-ray photoelectron spectroscopic study on γ -bismuth molybdate surfaces on exposure to propene and oxygen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 4335-4339, 2000.
40. A. Ayame, M. Uchida, M. Iwataya, M. Miyamoto, X-ray photoelectron spectroscopic study on α and γ -bismuth molybdate surfaces on exposure to hydrogen, propene and oxygen, *Appl. Catal. A*, 227 7-17, 2002.
41. R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, J.D. Burrington, Solid state and surface mechanisms in selective oxidation and ammoxidation catalysis, In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, 5 369-380, Berlin, 1984.
42. G.K. Boreskov, E.M. Erenburg, T.V. Andrushkevich, T.V. Zelenkova, V.N. Bibin, V.D. Meshcheryakov, N.P. Boronina, Yu.N.Tyurin, Kinetics of propylene oxidation on multicomponent oxide catalyst, *Kinet. Catal.*, 23 755-762, 1982.
43. A.P. Gorshkov, I.K. Kolchin, A.M. Gribov, L.Ya. Margolis, Conversion of the oxygen-containing products of propylene oxidation on bismuth molybdate, *Kinet. Catal.*, 9 894-900, 1968.

44. J. Haber, W. Turek, Kinetic studies as a method to differentiate between oxygen species involved in the oxidation of propene, *J.Catal.*, 190 320-326, 2000.
45. J.M. Peacock, A.J. Parker, P.G. Ashmore, J.A. Hockey, The oxidation of propene over bismuth oxide, molybdenum oxide, and bismuth molybdate catalysts: IV. The selective oxidation of propene, *J.Catal.*, 15 398-406, 1969.
46. H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Hutmacher, G. Emig, Catalytic wall reactor as a tool for isothermal investigations in the heterogeneously catalyzed oxidation of propene to acrolein, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 1445-1453, 2002.
47. F. Weiss, J. Marion, J. Metzger, J.M. Cognion, Mechanism of the heterogeneous-catalytic oxidation of olefines and aromatic hydrocarbons, *Kinet. Catal.*, 14 32-53, 1973.
48. A.P. Gorshkov, I.K. Kolchin, A.M. Gribov, L.Ya. Margolis, Oxidation of propylene on a bismuth-molybdenum catalyst, *Petrol.Chem. USSR*, 8 118-122, 1968.
49. C.C. McCain, G.W. Godin, Detection of homogeneous reactions in the presence of heterogeneous catalytic reaction, *Nature*, 202 692-693, 1964.
50. A.I. Gel'bsteyn, S.S. Stroeve, N.V. Kul'kova, Y.M. Bakshi, V.L. Lapidus, Mechanism of Partial Oxidation and Oxidative Ammonolysis of Propylene in the Presence of $MoO_3-Bi_2O_3$, *Neftekhimiya*, 5 118-125, 1965.
51. A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel. Kinetic model of the partial oxidation of propylene to acrolein on Bi-Mo-mixed oxides. *Chem. Eng. Technol.* 10 1073-1075, 2004.