

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. September 2008 (04.09.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/104432 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 35/08 (2006.01) **B01J 23/887** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) **B01J 23/888** (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01) **B01J 23/889** (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01) **B01J 23/89** (2006.01)
B01J 27/199 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/050985

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Januar 2008 (28.01.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 009 981.0 1. März 2007 (01.03.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FISCHER, Achim** [DE/DE]; Willgisstr. 9, 63739 Aschaffenburg (DE). **BURKHARDT, Werner** [DE/DE]; Reichenbachstr 9, 63636 Brachtal (DE). **RÖDER, Stefan** [DE/DE]; Frankfurter Str.29a, 36391 Sinntal (DE). **HUTHMACHER, Klaus** [DE/DE]; Lärchenweg 18, 63571 Gelnhausen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **EVONIK DEGUSSA GMBH**; DG-IPM-PAT, Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: MIXED OXIDE CATALYSTS MADE OF HOLLOW SHAPES

(54) Bezeichnung: AUS HOHLEN FORMEN BESTEHENDE MISCHOXIDKATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to mixed oxide catalysts made of hollow shapes for the catalytic gas phase oxidation of olefins, and to a method for producing the catalysts by applying them as a layer to a carrier made of organic material and removing said organic material. The reaction into aldehydes and carboxylic acids occurs by air or oxygen in the presence of inert gases in different quantity ratios, at elevated temperatures and pressure in the presence of said catalysts.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hohle Formen umfassende Mischoxiddkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von Olefinen und Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren durch Aufbringen als Schicht auf einen Träger, der aus organischem Material besteht, und Entfernen dieses organischen Materials. Die Umsetzung zu Aldehyden und Carbonsäuren erfolgt mit Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von inerten Gasen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen, bei erhöhten Temperaturen und Druck in Gegenwart dieser Katalysatoren.



WO 2008/104432 A1

Aus hohlen Formen bestehende Mischoxidkatalysatoren

Die Erfindung betrifft aus hohlen Formen bestehende Mischoxidkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von Olefinen, Verfahren zur Herstellung
5 der Katalysatoren und die Umsetzung zu Aldehyden und Carbonsäuren mit Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von inerten Gasen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen, bei erhöhten Temperaturen und Drücken.

Insbesondere kann der Katalysator zur Umsetzung der stark
10 exothermen Reaktion von Propen zu Acrolein und Acrylsäure oder Isobuten zu Methacrolein und Methacrylsäure eingesetzt werden. Die stark exotherme Umsetzung des Olefins an heterogenen Katalysatoren mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas führt neben dem erwünschten Produkt Acrolein und
15 Acrylsäure zu einer Reihe von Nebenprodukten: beispielsweise zur Bildung von CO₂, CO, Acetaldehyd oder Essigsäure.

Es ist bekannt, dass durch Art der chemischen Zusammensetzung des Mischoxides (Phasenbildung und Bildung
20 von Reaktionszentren) wie auch durch Art des physikalischen Aufbaus (z. Bsp. Porosität, Oberflächengröße, Form des Katalysators), die Art der Wärmeabfuhr, die Fähigkeit zur Produktbildung (Selektivität) und der Produktivität (Raum - Zeitausbeute) stark beeinflusst werden kann. Im Fall der
25 Olefin-Oxidation werden als Katalysator in der Regel Mischoxide eingesetzt, die in ihrem chemischen und physikalischen Aufbau eine komplexe Struktur aufweisen. Eine Vielzahl von Publikationen beschreibt Mischoxide, die in der Lage sind, als Katalysatoren für die Herstellung von
30 Acrolein und Acrylsäure aus Propen eingesetzt zu werden. Diese Katalysatoren bestehen in der Regel aus Molybdän, Vanadium und/oder Wolfram. Zu diesen Basiskomponenten werden in der Regel mindestens eines der Elemente Wismut,

Antimon, Vanadium, Tellur, Zinn, Eisen, Cobalt, Nickel und/oder Kupfer zugegeben.

Die Anzahl der Publikationen zur heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Olefinen zu Acrolein und Acrylsäure ist seit der ersten Entwicklung GB 821999 (1958) bei der Standard Oil Inc. zahlreich. Trotz der langen Entwicklungszeit, ist es noch immer eine anspruchsvolle Aufgabe, die Leistung des Katalysators wie Produktausbeute, Aktivität und Lebensdauer zu verbessern. Hierzu werden in der Literatur diverse Techniken zur Herstellung, sowie Rezepturen des Katalysators beansprucht. Exemplarisch seien hier die neusten Entwicklungen dargestellt:

STAND DER TECHNIK

Die WO 2005/063673 betrifft die Verdünnung des Katalysators durch ein inertes Material, um die Wärmebildung in der Reaktionszone zu reduzieren und dadurch die Produktausbeute zu erhöhen. Durch Vermeiden einer zu hohen Übertemperatur wird die Totaloxidation der Produkte reduziert. Trotz der Temperaturmodulation der Reaktion durch Inerte, erreicht das man mit dem beschriebenen Verfahren nur eine Summenausbeute an Acrolein und Acrylsäure von maximal 91,22 %.

In der WO2005035115 wird die Herstellung eines Katalysators der Zusammensetzung Metalloxid und sublimierbaren Materialien beschrieben. Das Metalloxid wirkt katalytisch, das sublimierbare Material als Additiv zur Porengenerierung. Der daraus resultierende Katalysator ist sehr aktiv, besitzt eine große Oberfläche und ist in der Lage Acrolein und Acrylsäure mit hoher Selektivität zu bilden.

Aus der DE 10344149 ist ein ringförmiger Vollkatalysator auf der Basis eines $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_{1c}\text{X}_{2d}\text{X}_{3e}\text{X}_{4f}\text{O}_n$ (1) mit einer Länge von 2-11 mm, einem äußeren Durchmesser von 2-11 mm

und einer Wandstärke von 0.75-1.75 mm zur partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein oder Methacrolein bekannt. Der Katalysator (I) hat den Vorteil einer verbesserten Aktivität und Selektivität.

- 5 In der DE 199 33450 werden Metallkatalysatoren aus Nickel, die hohle Formen oder Kugeln umfassen aus einer Metalllegierung beschrieben, die zur Hydrierung, Dehydrierung, Isomerisierung, reduktiven Alkylierung und reduktiven Aminierung eingesetzt werden. Der so
10 hergestellte Katalysator besitzt eine verbesserte Festigkeit und Lebensdauer.

- Derartige Hohlkugeln können gemäß Andersen, Schneider und Stephanie (vgl. „neue Hochporöse Metallische Werkstoffe“, Ingenieur-Werkstoffe, 4, 1998, S. 36-38) hergestellt
15 werden. Bei diesem Verfahren wird ein Gemisch der erwünschten Legierung, eines organischen Bindemittels und wahlweise eines anorganischen Bindemittels gleichmäßig durch ein Fließbett aus Polystyrolkugeln gesprüht, wo es die Kugeln beschichtet. Die beschichteten Kugeln werden
20 sodann bei wahlweisen Temperaturen im Bereich von 450 bis 1000°C kalzinieren, um das Polystyrol herauszubrennen, gefolgt von einer höheren Kalzinierungstemperatur, um das Metall zusammenzusintern und die Hohlform stabiler zu machen. Nach dem Kalzinieren wird der Katalysator durch
25 Natronlauge aktiviert, um den aktivierten Grundmetallkatalysator herzustellen. Ein zusätzlicher Vorteil dieses Katalysatorsystems ist, dass man die Dicke der Wände der Hohlformen durch die Beschichtungsbedingungen und die Porosität der Wand durch die Teilchengröße und
30 Zusammensetzung des ursprünglichen Pulvergemischs leicht steuern kann.

Aufgabe

Es ist allgemein akzeptiert, dass durch Art der chemischen Zusammensetzung des Mischoxides (Phasenbildung und Bildung

von Reaktionszentren) wie auch durch Art des physikalischen Aufbaus (z. Bsp. Porosität, Oberflächengröße, Form des Katalysators), die Art der Wärmeabfuhr, die Fähigkeit zur Produktbildung (Selektivität) und der Produktivität (Raum -
5 Zeitausbeute) stark beeinflusst werden kann. Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe, einen Katalysator mit einer erhöhten katalytischen Aktivität gegenüber dem Stand der Technik bereitzustellen.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zu Grunde, ein
10 verbessertes Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Säuren bereitzustellen, bei dem Acrolein und Acrylsäure aus Propen durch Oxidation mit Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von inerten Gasen, darunter Wasserdampf oder Abgasen aus der Reaktion bei erhöhten Temperaturen und der
15 Gegenwart eines heterogenen Mischoxidkatalysators hergestellt werden. Es soll ein Mischoxidkatalysator bereitgestellt werden, mit dem neben Propenumsätzen größer 95% auch eine hohe Produktselektivität von größergleich 88% erreicht wird, so dass sich die Wirtschaftlichkeit des
20 Verfahrens verbessert.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind aus hohlen Formen bestehende Katalysatoren zur Oxidation von Olefinen, beispielsweise Mischoxidkatalysatoren der allgemeinen Formel

25 $(\text{Mo}_{12} \text{ Bi}_a \text{ C}_b (\text{Co}+\text{Ni})_c \text{ D}_d \text{ E}_e \text{ F}_f \text{ G}_g \text{ H}_h) \text{O}_x$ (I),

in der bedeuten:

C: Eisen,

D: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der
30 Gruppe W, P,

E: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr,

5 F: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Ce, Mn, Cr, V,

G: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Nb, Se, Te, Sm, Gd,
10 La, Y, Pd, Pt, Ru, Ag, Au,

H: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Si, Al, Ti, Zr,

und

15 a = 0,5 - 5,0
b = 0,5 - 5,0
c = 2 - 15
d = 0,01 - 5,0
e = 0,001 - 2
20 f = 0,001 - 5
g = 0 - 1,5
h = 0 - 800,

x = Zahl, die von der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

25 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren führt zu einer deutlich verbesserten Katalysatoraktivität, die sich darin äußert, dass geringere Salzbadtemperaturen für hohe Umsätze eingestellt werden können.

Durch das neue Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren
30 beispielsweise der allgemeinen Formeln I kann ein besonders geeigneter katalytisch aktiver Festkörper z.B. zur

Umsetzung von Propen zu Acrolein und Acrylsäure erhalten werden. Besonders vorteilhaft führt man die Umsetzung in Reaktoren durch, die es erlauben, den Katalysator als Festbett einzusetzen. Es ist aber ebenfalls möglich, den Katalysator als Wirbelbettkatalysator einzusetzen. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren auch zur Umsetzung von iso-Buten zu Methacrolein und Methacrylsäure benutzt werden können.

Die Herstellung von Katalysatoren der beschriebenen Zusammensetzung kann dadurch erfolgen, dass man ein feinverteiltes Pulver durch die Fertigungsschritte: Lösen der Metallsalze, Fällung der aktiven Komponenten, Trocknung und Kalzination erzeugt und das kalzinierte Pulver in Form bringt. Dies kann wie allgemein bekannt durch Tablettierung, Extrusion oder durch Beschichtung eines Trägers geschehen. Die Trägerform ist nicht limitierend. So kann der Träger beispielsweise eine Pyramide, einen Zylinder oder eine Kugel sein.

Es wurde nun ein neues Verfahren gefunden, um den Mischoxidkatalysator eine hohle Form zu geben. Hierbei ist der Träger eine Matrix, die der Aktivmasse eine Form vorgibt, und nach oder während der Verfestigung der Aktivmasse entfernt wird, so dass ein Hohlkörper entsteht. Das Entfernen erfolgt durch gezieltes Herauslösen mittels eines Lösungsmittels oder bevorzugt thermisch, beispielsweise durch Wärmestrahlung. Dabei sollte der beschichtete Träger bevorzugt im Temperaturbereich von 450 bis 600°C in Gegenwart von Sauerstoff, insbesondere von Luft behandelt werden, so dass sich die katalytisch aktive Masse für den Einsatz in industriellen Reaktoren verfestigt und der Träger sich rückstandsfrei zersetzt. Als Träger werden organische Materialien, beispielsweise Polystyrol basierte Kunststoffe wie ASA (Acrylnitril/Styrol/Acrylester), Polystyrol (PS, PS-I), SAN (Styrol/Acrylnitril) eingesetzt. Es besteht jedoch keine

Beschränkung auf diese Kunststoffe. Diese Materialien sind im allgemeinen deutlich billiger als die keramischen Träger, so dass sich die Herstellkosten des Katalysators reduzieren.

- 5 Die Größe des Trägermatrix ist nicht limitierend. Üblicherweise werden Körper von 0,1 bis 20 mm, insbesondere bis 5 mm eingesetzt. Es ist aber auch vorstellbar, Träger im Bereich 10^{-6} bis 0,1 mm oder größer 2 mm einzusetzen.

Der so hergestellte Katalysator besitzt eine exzellente
10 Aktivität bei hoher Selektivität und Lebensdauer und führt zu einer sehr guten Produktausbeute.

Die in dem beschriebenen Verfahren zur Gasphasenoxidation einzusetzenden Katalysatoren werden erhalten, indem die gelösten Verbindungen der katalytisch aktiven Elemente aus
15 der Formel I mit den gewünschten Konzentrationen vereinigt werden. Die Komponenten werden idealerweise in Form der Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Ammonium- oder Aminverbindungen, Oxalate, Carbonate-, Phosphate-, Acetate, Carbonyle und/oder Nitrate einzeln oder gemeinsam
20 eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Carbonate, Nitrate und Phosphate oder Mischungen aus diesen. Ebenfalls eingesetzt werden können Säuren der Salze, beispielsweise Salpetersäure, Phosphorsäure oder Kohlensäure.

Die erste Stufe der Katalysatorherstellung bildet, wie
25 bereits erwähnt, eine Fällung. Abhängig von der Art der Metallsalze, die in der Fällstufe eingesetzt werden, kann es erforderlich sein, die Komponenten in Form von Lösungsgemischen dem Fällungsgemisch zusetzen. Idealerweise verwendet man hierbei Ammoniak oder Ammonium-Salze,
30 beispielsweise Ammoniumcarbonat, Ammoniumheptamolybdat oder Metallnitrate, beispielsweise Eisennitrat, Cobaltnitrat; man kann ebenfalls die entsprechenden Säuren, beispielsweise Salpetersäure in den zur Einstellung des

Ionenverhältnisses notwendigen Mengen einsetzen. Der pH-Wert während der Fällung liegt bei < 8 , insbesondere < 7 .

Die Herstellung von Kopräzipitaten kann in einer Fällstufe durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist es, die

- 5 Fällung mehrstufig durch schrittweise Zugabe der Einzelkomponenten oder durch Mischungen aus diesen durchzuführen. Die Anzahl der Fällstufen ist prinzipiell nicht limitiert. Bevorzugt sind aber ein bis drei Fällstufen.

- 10 Die erhaltene Suspension kann direkt weiterverarbeitet werden oder man lässt sie für > 0 bis 24 Stunden reifen, bevorzugt sind > 0 bis 12 Stunden, besonders bevorzugt sind > 0 bis 6 Stunden. Es ist selbstverständlich, dass die Fällsuspension vor der Weiterverarbeitung beispielsweise
15 durch Rühren homogenisiert wird.

Nach der Reifung kann die Flüssigkeit aus der Suspension durch Verdampfung, Zentrifugation oder Filtration entfernt werden. Die Flüssigkeit zu verdampfen und gleichzeitig den Feststoff zu trocknen, ist ebenfalls möglich und kann

- 20 beispielsweise durch Sprühtrocknung erfolgen. Die Flüssigkeit sollte bei einer Temperatur von 80 bis 130°C verdampft werden. Die Trocknung des Feststoffes kann mit Luft, sauerstoffhaltigen Inertgasen oder Inertgasen, beispielsweise Stickstoff erfolgen. Führt man die Trocknung
25 in einem Ofen durch, so sollte die Temperatur zwischen 100 und 200°C liegen. In einem Sprühtrockner sollte die Anfangstemperatur der Trockenmediums von 200 bis 500°C und eine Temperatur bei Abscheidung des getrockneten Pulvers von 80 bis 200°C vorsehen. Das erhaltene Korn sollte
30 bevorzugt eine Korngrößenverteilung von 15 bis $160\text{ }\mu\text{m}$ mit einem mittleren Korndurchmesser zwischen 15 und $80\text{ }\mu\text{m}$ besitzen.

Das getrocknete Pulver kann prinzipiell anschließend in den unterschiedlichsten Ofentypen wie z. Bsp. in einem

Umluftofen, Drehrohr, Hordenofen, Schachtofen oder Bandofen kalziniert werden. Die Regelgüte bzw. die Güte der Temperaturerfassung des Ofens sollte möglichst hoch sein. Die Verweildauer des Pulvers im Ofen sollte je nach Ofentyp
5 zwischen 0,25 und 13 h betragen.

Ebenfalls ist es möglich, die Kalzinierung und die dabei eintretende thermische Zersetzung der Salze wie z. B. Nitraten oder Carbonaten in einer oder mehreren Stufen durchzuführen. Dabei können Temperaturen von 200 bis 600 °C
10 angewandt, insbesondere 300° bis 600° benutzt werden. Die thermische Zersetzung kann unter Zusatz von Inertgas, aus Gemischen von Sauerstoff mit einem Inertgas durchgeführt werden.

Als Inertgas einsetzbar sind z. B. Stickstoff, Helium,
15 Wasserdampf oder Gemische dieser Gase.

Das so erhaltene Pulver kann bereits als Katalysator eingesetzt werden. Die mittlere Korngrößenverteilung des Pulvers sollte 0,01 bis 50 µm reichen.

Um das Mischoxidpulver in die erfindungsgemäße Form zu
20 überführen, wird es auf einen Träger aufgebracht, der nach der Verfestigung der katalytisch aktiven Masse entfernt wird, so dass ein Hohlkörper entsteht. Das Entfernen wird durch ein gezieltes Herauslösen mittels eines Lösungsmittels oder bevorzugt thermisch, beispielsweise
25 durch Wärmestrahlung, durchgeführt. Dabei wird das aus Träger und katalytisch wirksamer Schicht bestehende Vorprodukt des erfindungsgemäßen Katalysators bevorzugt im Temperaturbereich von 490 bis 600°C, insbesondere 490 bis 580°C behandelt, so dass sich die katalytisch aktive Masse
30 für den Einsatz in industriellen Reaktoren verfestigt und der Träger gleichzeitig oder anschließend rückstandsfrei entfernt. Als Träger werden organische Materialien, beispielsweise Polystyrol basierte Kunststoffe wie ASA (Acrylnitril/Styrol/Acrylester), Polystyrol (PS, PS-I), SAN

(Styrol/Acrylnitril) eingesetzt, es besteht jedoch keine Beschränkung auf diese Kunststoffe, es können beispielsweise auch Cellulosen oder Zucker eingesetzt werden.

- 5 Die geometrische Form des Trägers ist hierbei nicht limitierend. Er richtet sich vielmehr nach den Vorgaben des Reaktors und der Reaktionsführung (z.B. Rohrdurchmesser, Länge der Katalysatorschüttung). Beispielsweise kann der Träger eine Pyramide, ein Zylinder, ein Sattel, eine Kugel
10 oder ein Vieleck sein. Ebenfalls nicht limitierend ist die Größe des Trägers. Üblicherweise werden Träger von 0,1 bis 5 mm eingesetzt. Es ist aber auch vorstellbar Träger im Bereich 10^{-6} bis 0,1 mm oder größer 2 mm einzusetzen. Die Dicke der Mischoxidbelegung liegt je nach Trägergröße in
15 der Regel zwischen 10^{-6} und 1,5 mm, besonders bevorzugt ist eine Belegungsdicke von 0,1 bis 1,5 mm. Die Beschichtung des Trägers zur Herstellung des Katalysatorvorprodukts wird durch Versprühen einer wässrigen Suspension, die das Katalysatorpulver und Bindemittel enthält, durchgeführt.
- 20 Das Katalysatorpulver wird bevorzugt in bei 470°C bis 600°C kalzinierter Form eingesetzt. Zur späteren Bildung von Poren kann der Suspension auch einer der bekannten Porenbildner zugesetzt werden.

- Als Bindemittel können diverse Öle, Cellulosen,
25 Polyvinylalkohole, Sacharide, Acrylate sowie Alkyl-Derivate, Mischungen oder Kondensate aus denselben eingesetzt werden. Bevorzugt sind Acrylate, Polyvinylalkohole sowie Cellulosen oder Zucker. Besonders bevorzugt sind Derivate und Kondensate von Acrylaten
30 und/oder Cellulosen und/oder Zucker, sowie Mischungen aus diesen.

- Nach der Trocknung des beschichteten Trägers bei Temperaturen von bevorzugt bis zu 110°C, wird der Träger entfernt. Das Entfernen wird durch ein gezieltes
35 Herauslösen mittels eines geeigneten Lösungsmittels oder

thermisch, beispielsweise durch Wärmestrahlung, bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Dabei sollte der beschichtete Träger bevorzugt im Temperaturbereich von 490 bis 600°C behandelt werden, so dass die Aktivmasse eine feste Schale bildet, während der Träger sich rückstandsfrei löst bzw. zersetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso die Oxidation von Olefinen zu ungesättigten Aldehyden und korrespondierenden Säuren in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren.

Die Reaktion zur Herstellung von Acrolein und Acrylsäure wird im allgemeinen bei Temperaturen von 250 - 450 °C und einem Druck von 1,0 - 2,2 bara durchgeführt. Dabei werden die Reaktionspartner Olefin, Luft und Inertgase bevorzugt im Verhältnis 1 : 6 - 9 : 3 - 18 bei einer Belastung von 2 - 10 mol Olefin/ dm³ Katalysatorschüttung/h der Katalysatorschüttung zugeführt.

Anstelle von Inertgas kann das Abgas aus der Reaktion verwendet werden, aus dem die kondensierbaren Bestandteile abgetrennt wurden. Besonders gute Ergebnisse werden beim Einsatz von Rohrbündel- oder Wirbelbettreaktoren erzielt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren führen auch bei hoher spezifischer Belastung zu einer verbesserten Aktivität bei der Verwendung in den genannten Oxidationsverfahren.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Dabei ist definiert

die Ausbeute (%) des Produktes als

$$(\text{mol/h Produkt gebildet}) / (\text{mol/h Reaktant zugeführt}) * 100$$

der Umsatz des Olefins (%) als

$$[1 - (\text{mol/h aus dem Reaktionsrohr austretendes Olefin}) / (\text{mol/h in das Reaktionsrohr eintretendes Olefin})] * 100$$

die Selektivität (%) als

$(\text{Ausbeute des Produktes} / \text{Umsatz}) * 100$

Die dargestellte Erfindung wird um das Verständnis zu
verbessern durch die nachstehenden Beispiele beschrieben,
5 sie ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

BEISPIELE

Beispiel 1

Eine Lösung I wurde hergestellt, indem die Nitrate von Eisen, Cobalt, Nickel, Mangan, Kalium in den Massenanteilen
5 23,2 : 47,26 : 29,28 : 0,0646 : 0,2067 in 3,5 Liter Wasser gelöst, unter Rühren auf 40°C erhitzt und eine salpetersaure Lösung aus 0,1 mol Sm^{3+} und 2 mol HNO_3 zugegeben wurde.

Für eine Lösung II wurde bei 40°C eine Lösung von 2118,6 g
10 Ammoniumheptamolybdat in 2,7 l Wasser bereitet, dazu wurde 4,4 g Phosphorsäure sowie 0,42g Aerosil 200 (Degussa), 14g Aluminiumoxid in 1 l Wasser gegeben.

Lösung II wurde langsam und unter intensivem Rühren zu Lösung I gegeben. In einem getrennten Gefäß wurde ein
15 weitere Lösung III bestehend aus 790 g Bismutnitrat und 0,72 mol HNO_3 angesetzt. Durch Zugabe dieser Lösung zu den anderen Aktivkomponenten wurde das Kopräzipitat für die Herstellung der aktiven Katalysatorphase erhalten.

Das Kopräzipitat wurde 12 Stunden intensiv gerührt. Die
20 erhaltene Suspension wurde in einem Sprühtrockner mit Drehscheibe bei einer Gaseintrittstemperatur von 350°C getrocknet. Die Luftmenge wurde so eingestellt, dass eine Austrittstemperatur von 110 +/- 10°C erhalten wurde.

Dieses Pulver wurde in einem Umluftofen bei einer
25 Temperatur von 445°C für 1 Stunde behandelt, bis sich ein Mischoxid bildete. Das Mischoxid wurde als wässrige Suspension durch eine Zweistoffdüse auf einen kugelförmigen Styroporträger gesprüht und bei 60°C im Luftstrom getrocknet. Zur Homogenisierung der Pellets
30 wurden diese umgewälzt. Zur Verfestigung der aufgetragenen Aktivmasse wurde das erhaltene Gut in Gegenwart von Sauerstoff bei 520°C für 5 Stunden erwärmt.

Beispiel 2

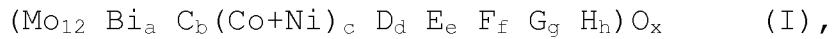
Der Katalysator des Beispiels 1 wurde mit einem Gemisch der Zusammensetzung von 7,3 vol% Propen (chemical grade), 60 vol% Luft und Inertgas beaufschlagt. Bei einer
5 Badtemperatur von 318°C und einer Kontaktzeit von 2,0s wurde bei einem Umsatz von 92%, Acrolein und Acrylsäure mit einer Selektivität von 95% erhalten.

Vergleichsbeispiel 3

Der Katalysator wurde entsprechend des Beispiels 1
10 hergestellt. Als Träger wurde statt der Styroporkugel ein Aluminaträger benutzt, der sich nicht entfernen lässt. Der erhaltene Katalysator besaß dieselbe geometrische Form. Bei einer um 12 °C höheren Badtemperatur musste die
15 Reaktionszeit, um den Faktor 1,35 verlängert werden, um vergleichbare Umsätze zu erhalten. Die Selektivität von Acrolein und Acrylsäure betrug dabei 94%.

Patentansprüche

1. Aus hohlen Formen bestehende Mischoxidkatalysatoren der allgemeinen Formel



5 in der bedeuten

C: Eisen,

D: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus W, P,

10

E: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr,

15 F: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ce, Mn, Cr, V

G: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nb, Se, Te, Sm,

20 Gd, La, Y, Pd, Pt, Ru, Ag, Au

H: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Si, Al, Ti, Zr

und

25 a = 0,5 - 5,0

b = 0,5 - 5,0

c = 2 - 15

d = 0,01 - 5,0

e = 0,001 - 2

$f = 0,001 - 5$

$g = 0 - 1,5$

$h = 0 - 800,$

und

- 5 x = Zahl, die von der Wertigkeit und Häufigkeit der
 von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.
2. Mischoxidkatalysatoren gemäß Anspruch 1, umfassend
 eine gasundurchlässige hohle Form.
3. Mischoxidkatalysator gemäß Anspruch 1, umfassend eine
10 gasdurchlässige hohle Form.
4. Mischoxidkatalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
 umfassend eine aus mehreren Schichten bestehende hohle
 Form.
5. Mischoxidkatalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4,
15 umfassend Hohlkugeln mit einem Durchmesser von 0,5-5
 mm.
6. Verfahren zur Herstellung von aus hohlen Formen
 bestehenden Mischoxid-Katalysatoren gemäß den
 Ansprüchen 1 bis 5, umfassend, dass man Lösungen von
20 Verbindungen der in den Mischoxidkatalysatoren gemäß
 Formel I enthaltenden Elemente vermischt,
 Kopräzipitate herstellt, den erhaltenen Feststoff
 isoliert, gegebenenfalls trocknet und kalziniert und
 den erhaltenen feinteiligen Feststoff wahlweise
25 zusammen mit einem Bindemittel in Form einer
 Suspension als Schicht auf einen Träger, der aus
 organischem Material besteht, aufbringt, und dieses
 organische Material nach oder während der Verfestigung
 der auf dieses aufgebrachten Schicht entfernt.
- 30 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem der Träger die
 Form einer Kugel hat.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 6 oder 7, bei dem die Suspension unter Verwendung eines kalzinierten oder teilkalzinierten feinteiligen Feststoffs hergestellt wird, dessen mittlere Korngrößenverteilung zwischen 0,01 und 80µm liegt.
9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 6 bis 8, bei dem die mittlere Korngrößenverteilung des sprühgetrockneten Pulvers, gegebenenfalls durch Mahlen, zwischen 0,1 und 50µm liegt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 8, bei dem die mittlere Korngrößenverteilung des kalzinierten oder teilkalzinierten Pulvers, gegebenenfalls durch Mahlen, auf eine Verteilung von 0,01 bis 30 µm eingestellt wird.
11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 6 und 10, bei dem man das Katalysatorvorprodukt nach dem Aufbringen des feinteiligen Feststoffs trocknet und eine Temperaturbehandlung im Temperaturbereich von 450 bis 600°C in Gegenwart von Sauerstoff anschließt.
12. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Säuren durch Oxidation von Olefinen oder methylierten Aromaten mit Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Inertgasen, Wasserdampf oder Abgasen aus der Reaktion bei erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen aus hohlen Formen bestehenden Katalysator der allgemeinen Formel
- $$(Mo_{12} Bi_a C_b (Co+Ni)_c D_d E_e F_f G_g H_h)O_x \quad (I),$$
- einsetzt, in der bedeuten,
- C: Eisen,

D: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus W, P,

5 E: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr,

10 F: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ce, Mn, Cr, V

G: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nb, Se, Te, Sm, Gd, La, Y, Pd, Pt, Ru, Ag, Au

15 H: mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Si, Al, Ti, Zr,

und

20 a = 0 - 5,0
b = 0,5 - 5,0
c = 2 - 15
d = 0,01 - 5,0
e = 0,001 - 2
f = 0,001 - 5
g = 0 - 1,5
25 h = 0 - 800,

und

x = Zahl, die von der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

30 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem man Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 einsetzt.

14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Acrolein und Acrylsäure aus Propen gewinnt.
15. Verfahren gemäß den Ansprüchen 12 oder 13, dadurch
5 gekennzeichnet, dass man Methacrolein und Methacrylsäure aus Isobuten gewinnt.
16. Verfahren gemäß den Ansprüchen 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Benzaldehyd und Benzoesäure aus Toluol gewinnt.
- 10 17. Verfahren gemäß den Ansprüchen 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die den Katalysator mit einem Reaktionsgasgemisch beaufschlagt, das Olefin oder methylierte Aromaten, Luft, Inertgase in einem Verhältnis von 1:6-9:3-18 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/050985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J35/08 B01J37/08 C07C45/35 C07C51/25 B01J27/199
B01J23/887 B01J23/888 B01J23/889
ADD. B01J23/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 537 874 A (SATO TAKAHISA [JP] ET AL) 27 August 1985 (1985-08-27) claim 1; examples column 3, line 27 - line 33	1,3,4, 12-17
X	DE 103 44 149 A1 (BASF AG [DE]) 8 April 2004 (2004-04-08) cited in the application claim 1; examples	1,3,4, 12-17
X	JP 05 277381 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 26 October 1993 (1993-10-26) abstract paragraphs [0004], [0005], [0015], [0020]	1-4, 12-17
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 Mai 2008

Date of mailing of the international search report

03/06/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besselmann, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/050985

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 055 787 A (ASS CEMENT CO) 11 March 1981 (1981-03-11) page 1, line 34 - line 39 page 2, line 2 - line 31	
A	GB 1 442 566 A (HOECHST AG) 14 July 1976 (1976-07-14) the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/050985

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4537874	A	27-08-1985	DE 3338380 A1 FR 2534904 A1	26-04-1984 27-04-1984
DE 10344149	A1	08-04-2004	CN 1856364 A	01-11-2006
JP 5277381	A	26-10-1993	NONE	
GB 2055787	A	11-03-1981	NONE	
GB 1442566	A	14-07-1976	BE 821364 A1 CA 1052366 A1 DE 2353631 A1 FR 2248876 A1 IT 1021919 B JP 50074587 A NL 7413484 A	23-04-1975 10-04-1979 07-05-1975 23-05-1975 20-02-1978 19-06-1975 29-04-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/050985

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J35/08 B01J37/08 C07C45/35 C07C51/25 B01J27/199 B01J23/887 B01J23/888 B01J23/889 ADD. B01J23/89 Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C07C C04B Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 537 874 A (SATO TAKAHISA [JP] ET AL) 27. August 1985 (1985-08-27) Anspruch 1; Beispiele Spalte 3, Zeile 27 - Zeile 33 -----	1,3,4, 12-17
X	DE 103 44 149 A1 (BASF AG [DE]) 8. April 2004 (2004-04-08) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele -----	1,3,4, 12-17
X	JP 05 277381 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 26. Oktober 1993 (1993-10-26) Zusammenfassung Absätze [0004], [0005], [0015], [0020] ----- -/-	1-4, 12-17
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. Mai 2008		03/06/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Besselmann, Sonja

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/050985

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 055 787 A (ASS CEMENT CO) 11. März 1981 (1981-03-11) Seite 1, Zeile 34 - Zeile 39 Seite 2, Zeile 2 - Zeile 31 -----	
A	GB 1 442 566 A (HOECHST AG) 14. Juli 1976 (1976-07-14) das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/050985

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4537874	A	27-08-1985	DE	3338380 A1		26-04-1984
			FR	2534904 A1		27-04-1984

DE 10344149	A1	08-04-2004	CN	1856364 A		01-11-2006

JP 5277381	A	26-10-1993	KEINE			

GB 2055787	A	11-03-1981	KEINE			

GB 1442566	A	14-07-1976	BE	821364 A1		23-04-1975
			CA	1052366 A1		10-04-1979
			DE	2353631 A1		07-05-1975
			FR	2248876 A1		23-05-1975
			IT	1021919 B		20-02-1978
			JP	50074587 A		19-06-1975
			NL	7413484 A		29-04-1975
