
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908134**

⑲ NL

- ⑤4 . **Werkwijze voor de bereiding van een oxydatiekatalysator, oxydatiekatalysator verkregen volgens deze werkwijze alsmede werkwijze voor het oxyderen van alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen.**
- ⑤1 Int.Cl³: B01J23/88, C07B3/00, C07C45/35.
- ⑦1 Aanvrager: Celanese Corporation te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7908134.
- ②2 Ingediend 7 november 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 13 november 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 960202 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1980.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Werkwijze voor de bereiding van een oxydatiekatalysator, oxydatie-
katalysator verkregen volgens deze werkwijze alsmede werkwijze
voor het oxyderen van alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen.

Diverse oxydatiekatalysatoren zijn voorge-
steld voor gebruik bij het in de dampfase katalytisch oxyderen van
alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen ter bereiding van overeen-
komstige onverzadigde aldehyden teneinde de selectiviteit voor ge-
5 wenste onverzadigde koolwaterstof te verbeteren zonder de omzet-
ting van uitgangsalkeen te verminderen. De bekende oxydatiekataly-
satoren omvatten bijvoorbeeld cupro-oxyde, cupri-oxyde, bismuth-
molybdaat of bismuthfosfomolybdaat, cobaltmolybdaat, antimoon-
oxyde, bismuthoxyde, vanadiumoxyde en dergelijke.

10 Het Amerikaanse octrooischrift 3.454.630
beschrijft een werkwijze voor het omzetten van propeen en iso-
buteen in de overeenkomstige onverzadigde aldehyden en carbonzuren
in aanwezigheid van een katalysator uit de elementen nikkel, cobalt,
ijzer, bismuth, fosfor, molybdeen en zuurstof. In het genoemde
15 octrooischrift wordt propeen geoxydeerd tot acroleïen in een
maximale opbrengst in één doorgang van 71 %. In het Canadese
octrooischrift 781.513 is de maximale opbrengst in één doorgang
aan acroleïen uit propeen 75,5 % in aanwezigheid van een kataly-
sator die uit nikkel, cobalt, ijzer, arseen, molybdeen en zuurstof
20 bestaat.

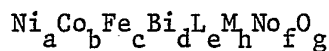
Het Amerikaanse octrooischrift 3.778.386 be-
schrijft een dampfase-oxydatieproces waarin propeen kan worden om-
gezet in acroleïen in een opbrengst in één doorgang tot aan 88 %.

$$25 \quad \text{Opbrengst in één doorgang} = \frac{\text{aantal molen acroleïen}}{\text{aantal molen toegevoerd propeen}} \times 100$$

De katalysator die in dit octrooischrift

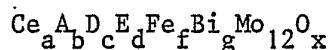
7908134

wordt gebruikt bevat de volgende elementen op een geschikte drager of binder:



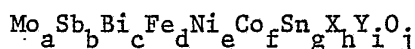
- 5 waarin Ni, Co, Fe, Bi, Mo en O de elementen nikkel, cobalt, ijzer, bismuth, molybdeen en zuurstof zijn; L fosfor, arseen of boor of een mengsel daarvan is; en M kalium, rubidium of cesium of een mengsel daarvan is; en waarbij a en b 0 tot 15 zijn terwijl a + b 2 tot 15 is, c 0,5 tot 7 is, d 0,1 tot 4 is, e 0 tot 4 is, f 12 is, g 35 tot 85 is en h 0,01 tot 0,5 is.

- 10 Het Amerikaanse octrooischrift 4.001.317 beschrijft een werkwijze voor de bereiding van onverzadigde aldehyden en zuren uit propaan of isobuteen door de dampfase-oxydatie van propaan of isobuteen met moleculaire zuurstof bij een temperatuur van ongeveer 200 tot 600°C in aanwezigheid van een katalysator, 15 waarbij men als katalysator een katalysator van de volgende formule gebruikt:



- 20 waarin A een alkalimetaal, Tl of een mengsel daarvan is; D Ni, Co, Mg, Zn, Cd, Ca, Sr of een mengsel daarvan is; E P, As, B, S, Al of een mengsel daarvan is; en waarbij a groter dan 0 maar kleiner dan 5 is; b en d 0 tot 4 zijn; c, f en g 0,1 tot 12 zijn; en x het aantal zuurstofatomen is dat vereist is om aan de valentie-vereisten van de overige aanwezige elementen te voldoen.

- 25 Het Amerikaanse octrooischrift 4.035.418 beschrijft de bereiding van een katalysator met de formule



- 30 waarin a tot j de atomaire hoeveelheid van elke component aangeven en a 12 is, b 0,2 tot 20 is, c 0,2 tot 12 is, d 0,2 tot 12 is, e 0,2 tot 12 is, f 0 tot 20 is, g 0 tot 20 is, h 0,01 tot 4 is, i 0,01 tot 4 is en j een waarde heeft welke wordt bepaald door de valenties van de elementen in de katalysator, en waarbij X tenminste één van de volgende metalen is: kalium, rubidium, cesium en thallium, en Y tenminste één van de volgende metalen is: seleen, telluur, 35 gallium, vanadium, ruthenium, zink, niobium, magnesium; chroom, mangaan, cadmium en tantaal.

7908134

Zoals opgemerkt in de hierboven beschreven werkwijzen volgens de stand van de techniek worden bij de katalytische oxydatie van propeen of isobuteen tot acroleïen of methacroleïen in de dampfase aanzienlijke hoeveelheden nevenprodukten gevormd, zoals koolmonoxyde, kooldioxyde, verzadigde aldehyden, bijvoorbeeld formaldehyde en aceetaldehyde, en zuren, bijvoorbeeld azijnzuur en acrylzuur. Voorts vertonen katalysatoren die aanvaardbare omzettingsopbrengst en selectiviteit bevorderen in de dampfase-oxydatie van propeen of isobuteen tot acroleïen of methacroleïen vaak een korte levensduur.

Een hoofddoel van de uitvinding is derhalve een verbeterde werkwijze te verschaffen voor een hoge omzetting in één doorgang van alkenen tot de overeenkomstige onverzadigde aldehyde-derivaten.

Een ander doel van de uitvinding is een verbeterde oxydatiekatalysator te verschaffen voor de omzetting van propeen of isobuteen in acroleïen of methacroleïen met een alkeen-omzetting in één doorgang van tenminste 95 % en een rendement aan onverzadigd aldehydeprodukt van tenminste 70 %.

Een verder doel van de uitvinding is een werkwijze te verschaffen voor de bereiding van een Mo-Ni-Bi-Co-Fe-Sb-Zn-K-O-oxydatiekatalysator welke een langdurigere katalytische activiteit vertoont in dampfase alkeenoxxydatie-processen.

Andere doeleinden en voordelen zullen duidelijk worden uit de onderstaande beschrijving en voorbeelden.

Een of meer doeleinden van de onderhavige uitvinding worden verwezenlijkt door het verschaffen van een werkwijze voor de bereiding van een oxydatiekatalysator die overeenkomt met de formule

$$\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{5-7}\text{Bi}_{1-3}\text{Co}_{1-3}\text{Fe}_{1-3}\text{Sb}_{1-3}\text{Zn}_{0,3-0,8}\text{M}_{0,4-2}\text{O}_x$$
 waarin Mo, Ni, Bi, Co, Fe, Sb, Zn en O respectievelijk molybdeen, nikkel, bismuth, cobalt, ijzer, antimoon, zink en zuurstof zijn; M kalium en/of rubidium is; en x het aantal koolstofatomen tussen ongeveer 35 en 75 aangeeft dat voldoende is om te voldoen aan de valentie-vereisten van de overige elementen; welke werkwijze de volgende stappen omvat:

7908134

(1) mengen en suspenderen in een waterig medium van verbindingen van Mo, Co, Ni, Bi, Sb, Zn en M welke tenminste gedeeltelijk in water oplosbaar zijn;

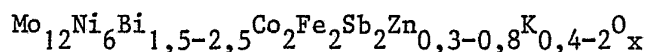
(2) bijstellen van de eind-pH van het waterige suspensiemengsel binnen het traject tussen ongeveer 1 en 5;

(3) concentreren van het waterige suspensiemengsel door verwijdering van water ter verschaffing van een katalysator-coprecipitaat;

(4) verwarmen van het katalysator-coprecipitaat bij een temperatuur tussen ongeveer 200 en 250°C in aanwezigheid van moleculaire zuurstof; en

(5) calcineren van het katalysatormateriaal bij een temperatuur tussen ongeveer 400 en 600°C in aanwezigheid van moleculaire zuurstof.

Meer in het bijzonder is gevonden dat buitengewone katalytische reactiviteit en selectiviteit voor de dampfase-oxydatie van alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen tot de overeenkomstige alkenisch onverzadigde aldehyden wordt bewerkstelligd met een voorkeur verdienend type katalysatormateriaal dat overeenkomt met de formule



Het voorkeur verdienende type oxydatiekatalysator volgens de uitvinding is buitengewoon effectief voor nagenoeg 100 % omzetting van alkenen zoals propaan en isobuteen in oxydatieprodukten. Verder is het genoemde voorkeurstype van oxydatiekatalysator zeer selectief bij de omzetting van alkenen zoals propaan en isobuteen in de overeenkomstige aldehyden zoals acroleïne en methacroleïne. Ook op te merken als bijzonder belangrijk kenmerk van het voorkeur verdienende oxydatiekatalysatormateriaal is het vermogen een dampfase alkeenoxysteractie te katalyseren over een langdurige katalysatorlevensduur nagenoeg zonder verlies aan katalytische reactiviteit en selectiviteit.

Als hierboven aangegeven heeft de oxydatiekatalysator volgens de uitvinding een superieure combinatie van eigenschappen welke wordt verwezenlijkt door een nieuwe methode van bereiding, welke methode inhoudt de fysische en chemische interactie

7908134

van specifieke componenten in nauwkeurig aangegeven verhoudingen ter verschaffing van een complex chemisch materiaal met een unieke structuur.

In de werkwijze volgens de uitvinding voor de bereiding van katalysatoren worden verbindingen van molybdeen, antimoon, cobalt, nikkel, ijzer, zink, bismuth en M gemengd en gesuspendeerd in een waterig medium. Normaliter verdient het de voorkeur in opeenvolging verbindingen op te nemen welke in water oplosbaar of althans ten dele in water oplosbaar zijn om de vorming van de uiteindelijke katalysatorstructuur te vergemakkelijken. In een typische bereiding wordt een antimoonverbinding toegevoegd aan een waterige oplossing van een molybdaatverbinding zoals ammoniummolybdaat. De antimoonverbinding kan een antimoonverbinding zijn waarin de oxydatietoestand van het antimoon plus 5 is, zoals Sb_2O_5 , of het kan een antimoonverbinding zijn waarin de oxydatietoestand van het antimoon +3 of +4 is. Wanneer de oxydatietoestand van het antimoon minder dan +5 is verdient het in hoge mate de voorkeur dat een oxydatiemiddel zoals H_2O_2 wordt gebruikt om het Sb te oxyderen tot de +5 toestand voor de toevoeging van de cobalt-, nikkel-, ijzer-, zink- en bismuth-componenten van het recept. Indien de fysische eigenschappen van de betrokken katalysator moeten worden verbeterd door toevoeging van een bindmiddel, zoals Cab-O-Sil, aërosil of silica-sol wordt op dit tijdstip in de procedure een geschikte hoeveelheid in het waterige medium geroerd.

Daarna worden achtereenvolgens de berekende hoeveelheden van verbindingen van cobalt, nikkel, ijzer, zink en bismuth toegevoegd aan het katalysatorbereidingsmedium, bij voorkeur in de vorm van nitraatzouten. De toevoeging wordt vergemakkelijkt indien elk van de nitraatverbindingen te voren wordt opgelost in water voorafgaand aan de opeenvolgende toevoeging aan het katalysatorbereidingsmedium. Het is van voordeel het bismuthzout te voren op te lossen in verdunde salpeterzuuroplossing alvorens het toe te voegen aan het bereidingsmedium. Opgemerkt moet worden dat in de hier beschreven katalysatorcomponent-toevoegingsprocedure de vorming van een onoplosbaar precipitaat gewoonlijk wordt waargenomen bij de toevoeging van het ijzernitraat aan het katalysatorberei-

7908134

dingsmedium.

De opeenvolgende toevoeging van katalysatorcomponenten wordt voortgezet met toevoeging van een in water oplosbare verbinding van de M-metaal-component, zoals kaliumnitraat of
5 kaliumhydroxyde.

Na de voltooiing van de opeenvolgende toevoeging van katalysatorcomponenten is het wezenlijk dat de pH van het resulterende katalysatorbereidingsmedium in het traject van ongeveer 1 tot 5 is en bij voorkeur in het traject van ongeveer
10 1,8 tot 3,6. De pH van het katalysatorbereidingsmedium kan worden bijgesteld door toevoeging van een zuur of base naar behoefte, zoals door toevoeging van salpeterzuur of ammoniumhydroxyde.

Het resulterende katalysatorbereidingsmedium wordt drooggedampt, bijvoorbeeld door sproeidrogen of door middel
15 van een roterende vacuuminrichting. De vaste katalysatorvoorloper wordt gewonnen en vervolgens onderworpen aan warmtebehandeling bij een temperatuur tussen ongeveer 200 en 250°C in contact met lucht om voorcalcineren van de katalysatorvoorlopermassa te bewerkstelligen. De duur van de warmtebehandeling zou gemiddeld tussen
20 ongeveer 1 en 24 uren zijn.

De uiteindelijke vorm van het katalysatormateriaal volgens de uitvinding wordt verkregen door calcineren van het katalysatorvoorlopermengsel bij een temperatuur tussen ongeveer 400 en 600°C in aanwezigheid van moleculaire zuurstof. De calcineringsprocedure wordt bij voorkeur uitgevoerd gedurende een periode
25 die voldoende is om het katalysatormateriaal te stabiliseren in de hoogste oxydatietoestand daarvan, bijvoorbeeld een calcineringsperiode van ongeveer 4 tot 20 uren bij een temperatuur tussen ongeveer 450 en 550°C.

30 De activiteit van deze katalysatoren is een complexe functie van de calcineringsprocedure, de pH van de uiteindelijke suspensie en de hoeveelheid M-metaal (bijvoorbeeld kalium). Calcineren onderin het temperatuurtraject resulteert in een activerende katalysator zoals meer geschikt is voor gebruik met
35 propaan, terwijl calcineren bovenin het temperatuurtraject resulteert in een minder actieve katalysator die beter geschikt is voor

7908134

gebruik met isobuteen. Verhoging van het gehalte aan M-metaal vermindert de activiteit. Een uiteindelijke suspensie-pH onderin het gewenste traject zal resulteren in een katalysator die actiever is dan een katalysator bereid uit een uiteindelijke suspensie met een

5 pH die middenin het traject of hoger ligt. Gemeend wordt dat de oxydatiekatalysator volgens de uitvinding een complexe molybdaatfase heeft die nikkel, antimoon, ijzer, M en zink bevat, waarin zeer kleine kristallieten van diverse fasen van Bi_2O_3 , Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_{20}\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ en CoMoO_4 zijn ingebed. De complexe molybdaatfase (of

10 -fasen) is voldoende wanordelijk om een zeer slecht PXRD-patroon te geven dat soortgelijk blijkt te zijn aan de diverse modificaties van CoMoO_4 .

Katalysatoren met samenstellingen binnen het gewenste traject maar bereid met een uiteindelijke suspensie-pH

15 buiten die vereist volgens de uitvinding vertonen een PXRD-patroon dat verschilt van dat van katalysatoren bereid met zowel de juiste samenstelling als de juiste pH van de uiteindelijke suspensie. Het gemakkelijkst opmerkbare verschil is een buitengewoon hoog niveau aan MoO_3 voor deze katalysatoren buiten het pH-traject aan de onder-

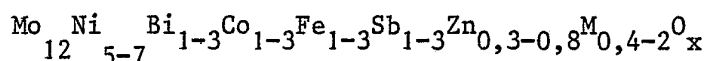
20 kant. De katalysatoren die bereid zijn met de pH boven de bovengrens vertonen een sterke toeneming in intensiteit van de sterkste met CoMoO_4 samenhangende reflectie en een geringe verschuiving van deze lijn naar hogere 20-waarden.

De fysische vorm van het uiteindelijke katalysatormateriaal kan worden gevarieerd naar wens als ruwe korrels, pellets, extrudaat en dergelijke, of als deklaag aangebracht op het oppervlak van geschikte inerte bolletjes of sferoïden. Deze bolletjes of sferoïden hebben het meest geschikt een ruwe oppervlakte-textuur en zijn van siliciumcarbide, silica en dergelijke.

30 Een of meer verdere doeleinden en voordelen van de uitvinding worden bewerkstelligd door het verschaffen van een werkwijze voor de oxydatie van alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen tot de overeenkomstige alkenisch onverzadigde aldehyden, waarbij men in de dampfase een alkenisch onverzadigde kool-

35 waterstof laat reageren met moleculaire zuurstof in aanwezigheid van een oxydatiekatalysator welke overeenkomt met de formule:

7908134



waarin Mo, Ni, Bi, Co, Fe, Sb, Zn en O respectievelijk de elementen molybdeen, nikkel, bismuth, cobalt, ijzer, antimoon, zink en zuurstof zijn; M kalium en/of rubidium is; en x het aantal zuurstof-
 5 atomen tussen ongeveer 35 en 75 is dat voldoende is om te voldoen aan de valentie-vereisten van de overige elementen.

In een andere voorkeursuitvoeringsvorm verschaft de uitvinding een werkwijze waarin de moleculaire zuurstof aanwezig is in een luchtstroom verdund met stoom, stikstof en/of
 10 kooldioxyde.

De term "alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen" als hier gebruikt omvat alkenen met 3 tot ongeveer 5 koolstofatomen als voorkeursklasse van uitgangsmaterialen. Het spreekt vanzelf dat organische derivaten, zoals t-butanol of alkyl-t-butyl-
 15 ether, bijvoorbeeld C₁-C₄-alkyl, zoals methyl) kunnen worden gebruikt in de dampfase-oxydatiewerkwijze, welke derivaten worden omgezet in alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen, bijvoorbeeld isobuteen, in situ tijdens het oxydatieproces.

De oxydatiewerkwijze volgens de uitvinding onder toepassing van de nieuwe katalysatoren kan worden uitgevoerd op continue of niet-continue wijze en de katalysator kan aanwezig zijn in diverse vormen, zoals in vaste bedden of in een gefluïdiseerd systeem. Gedeelten van de reagentia die geen reactie ondergaan kunnen indien gewenst worden teruggeleid.

De gebruikte temperaturen dienen in het algemeen tussen ongeveer 200 en 525°C te zijn, ofschoon de exacte temperatuur die wordt gebruikt in een specifieke situatie groten-
 25 deels zal afhangen op de gewenste produktverdeling. Bijvoorbeeld indien het gewenst is een geoxygeneerd produkt te verschaffen dat in hoofdzaak bestaat uit onverzadigd aldehyde met weinig of geen
 30 vorming van onverzadigd zuur zullen temperaturen van ongeveer 300 tot 400°C de voorkeur verdienen. Wil men echter een produkt bereiden dat een kleine hoeveelheid onverzadigd zuur bevat naast een grootste hoeveelheid onverzadigd aldehyde dan zullen hogere tem-
 35 peraturen, in het traject van 400 tot 525°C, de voorkeur verdienen.

7908134

De produktie van mengsels van onverzadigde aldehyden en zuren is in het algemeen het meest voordelig wanneer het produkt verder moet worden geoxydeerd in een tweede stap ter verschaffing van onverzadigde zuren als uiteindelijk eindprodukt. Bijvoorbeeld kan een
 5 tweestapswerkwijze worden toegepast voor het omzetten van propeen in acrylzuur.

De druk gebruikt in de werkwijze volgens de uitvinding kan subatmosferisch, atmosferisch of superatmosferisch zijn maar dient tussen ongeveer 0,5 en 3,0 atmosfeer te zijn voor
 10 de beste resultaten, ofschoon drukken oplopend tot 10 atmosfeer op geschikte wijze kunnen worden gebruikt. De contacttijd voor de reagentia met de katalysator onder de reactie-omstandigheden dient in het algemeen te liggen tussen ongeveer 0,1 en 40 seconden maar is bij voorkeur een tijd binnen het traject van ongeveer 0,5 tot
 15 5 seconden. Gevonden is dat behalve dat zij afhankelijk is van de temperatuur, de hoeveelheid onverzadigd zuur die wordt geproduceerd bij een bepaalde temperatuur en druk zal toenemen naarmate de contacttijd toeneemt. Derhalve zal wanneer het gewenst is weinig of geen onverzadigd zuur te produceren de contacttijd in het algemeen
 20 tussen 0,1 en 10 seconden zijn en gewoonlijk tussen ongeveer 4 en 15 seconden wanneer het gewenst is een produkt te produceren dat een kleine hoeveelheid onverzadigd zuur bevat naast het onverzadigde aldehyde. Zoals hier gebruikt heeft de term "contacttijd" betrekking op de contacttijd bijgesteld tot 25°C en atmosferische
 25 druk. De contacttijd wordt berekend door het volume van het katalysatorbed (inclusief holten) te delen door het volume per tijds-eenheid van het debiet van de reagentia bij normale temperatuur en druk.

De zuurstofbron die noodzakelijk is als reagens in de werkwijze kan zijn geconcentreerde moleculaire zuurstof
 30 of een verdunder zuurstofhoudend gas waarin de moleculaire zuurstof gemengd is in variërende hoeveelheden met een inert verdunningsgas zoals stikstof, argon of koolstofoxyden. Bij voorkeur wordt lucht gebruikt als bron van zuurstof. De alkenisch onverzadigde
 35 koolwaterstof en/of het zuurstofhoudende gas kunnen afzonderlijk worden geïntroduceerd in de reactiezone op één of meerdere punten

7908134

langs de lengte van de reactiezone of kunnen te voren worden gemengd alvorens in de reactiezone te komen. Het contact van het alkeen en de zuurstofhoudende toevoer worden echter bij voorkeur tot een minimum beperkt voor binnentreding in de reactiezone zoals voor de verwijdering van ongewenste componenten daaruit.

Bij het uitvoeren van de oxydatiereactie dient het gasvormige toevoermengsel in het algemeen ongeveer 1,0 tot 7,0 molen zuurstof per mol alkenisch onverzadigde koolwaterstof te bevatten, ofschoon het voorkeurstraject is tussen ongeveer 2,0 en 5 molen per mol. Ofschoon dit niet vereist is is water in de vorm van stoom bij voorkeur ook aanwezig in de gasvormige toevoer in hoeveelheden van 0,5 tot 15, liefst 2,0 tot 15 molen per mol onverzadigde koolwaterstof. Naast stoom kunnen verdunningsmiddelen die gasvormig zijn onder de reactie-omstandigheden en die betrekkelijk inert zijn in het systeem worden geïntroduceerd. Geschikte verdunningsmiddelen omvatten kooldioxyde, stikstof en rookgas, alsmede paraffinische koolwaterstoffen, zoals vaak aanwezig in de handel verkrijgbaar propeen en isobuteen, bijvoorbeeld mengsels van propaan en propeen verkregen uit kraakeenheden.

In de werkwijze volgens de uitvinding voor het oxyderen van propeen of isobuteen tot acroleïen of methacroleïen wordt gemakkelijk een omzetting in één doorgang van 95 % van de alkenisch onverzadigde koolwaterstoftoevoerstroom verkregen. Verder is het omzettingsrendement in één doorgang, dat wil zeggen de selectiviteit van propeen en isobuteen tot acroleïen of methacroleïen, tenminste 70 % onder de voorkeur verdienende dampfaseprocesomstandigheden als hierboven beschreven. Ook van belang voor de doeleinden van een tweestaps commerciële uitvoering, waarin de onderhavige uitvinding de eerste stap vormt, is het vermogen van de werkwijze volgens de uitvinding een opbrengst in één doorgang van acroleïen/acrylzuur of methacroleïen/methacrylzuur van tenminste 70 % te verschaffen bij een ruimte-tijd-opbrengst van tenminste 250 tot 350 gram per liter per uur.

De uitvinding wordt toegelicht door de volgende voorbeelden. De reagentia en andere specifieke bestanddelen worden gegeven als zijnde typisch en diverse modificaties zijn mo-

7908134

gelijk gezien het bovenstaande binnen het kader van de uitvinding.

Voorbeeld I

Bereiding van $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_6\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{Zn}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{x}/\text{SiO}_2$
als selectieve oxydatiekatalysator.

5 Aan 88,28 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml water
werd 13,48 g Sb_2O_5 gedispergeerd in 70 ml water toegevoegd, ge-
volgd door de extra 55 g Nalco 40 % SiO_2 (type 2327). De pH van het
mengsel was 6,0. Vervolgens werden 24,23 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 72,70 g
10 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ opgelost in 100 ml water en toegevoegd aan het boven-
staande mengsel. De bruine suspensie die zich vormde had een pH
van 6,0.

 Een hoeveelheid van 36,67 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in
100 ml water werd toegevoegd aan het hierboven beschreven mengsel
en de resulterende suspensie had een pH van 3,0. Dit werd gevolgd
15 door de toevoeging van 6,20 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml water aan de
bovenstaande suspensie. De pH van de suspensie was nu 1,5. Vervol-
gens werd een oplossing van 40,4 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, opgelost in
50 ml 10 %-ig HNO_3 , toegevoegd, gevolgd door de toevoeging van 2,11
g KNO_3 in 50 ml water. De pH van deresulterende suspensie was 0,0
20 en deze werd met NH_4OH bijgesteld tot 3,0 en de suspensie werd
60 uren bij 80°C geroerd.

 De suspensie werd onderworpen gedurende 5 minu-
ten aan doeltreffend mengen en vervolgens geconcentreerd in een ro-
terende verdamper gedurende 16 uren bij 120°C onder 0,5 atmosfeer
25 druk. Het coprecipitaatmengsel van katalysatorvoorloper werd voor-
gecalcineerd bij 225°C gedurende 2 uren en vervolgens gecalcineerd
bij 540°C gedurende 4 uren in zuurstof. Het resulterende katalysa-
tormateriaal werd fijngemaakt en gezeefd ter verschaffing van
katalysatordeeltjes van 20 tot 30 mesh. Ongeveer 15 cm^3 van het
30 katalysatormateriaal werd gebracht in een reactorbuis met een in-
wendige diameter van 0,85 cm. Een gasvormig mengsel van isobuteen,
stoom en lucht werd geleid door de reactorbuis onder de hieronder
aangegeven procesomstandigheden.

 Waargenomen is dat de eigenschappen van het
35 uiteindelijke katalysatormateriaal worden beïnvloed door de speci-
fieke opeenvolging van de achtereenvolgende toevoeging van katalysa-

7908134

torcomponenten aan het katalysatorbereidingsmedium.

De meest voorkeur verdienende katalysatorbereidingsopvolging blijkt te zijn: (1) combinatie van molybdeenverbinding met een antimoonverbinding (hetzij in de +5-toestand, 5 hetzij geoxydeerd na toevoeging) en eventueel een deel van of alle kaliumverbinding (of equivalent element); (2) toevoeging van bindmiddelsubstraatmateriaal; (3) toevoeging van cobalt- en nikkelverbindingen; (4) toevoeging van ijzerverbinding en vervolgens bismuthverbinding; en (5) toevoeging van kaliumverbinding (of equivalent element) indien niet eerder opgenomen, en de bijstelling 10 van de pH tot in het traject van 1 tot 5.

Als alternatieve katalysatorbereidingsopvolging van componenttoevoeging kan een oplossing die cobalt-, nikkel-, ijzer-, bismuth- en kalium- (of equivalent element) verbindingen bevat worden toegevoegd aan een oplossing die molybdeen 15 en antimoon (+5) bevat. Om redenen die niet zonder meer duidelijk zijn wordt een katalysator met een minder wenselijke combinatie van eigenschappen verkregen indien de oplossing van molybdeen- en antimoon-verbindingen wordt toegevoegd aan de oplossing van cobalt-, 20 nikkel-, ijzer-, bismuth- en kaliumverbindingen, in plaats van omgekeerd.

7908134

7908134

Tabel A

86 % (Mo₁₂Ni₆Bi₂Co₂Fe₂Sb₂Zn_{0,5}O_{5x}) + 14 % SiO₂

uitgangs- materiaal, iC ₄ =	Mol. % stoom	Temperatuur, °C Bad Top	Contacttijd sec.	iC ₄ = omzetting %	MA-ren- dement %	Opbrengst %	MA+MAA Ruimte-tijd- opbrengst g/l-h	
3,2	36,9	379	445	0,74	92,8	72,2	69,4	393
3,2	36,8	378	443	0,74	93,3	71,5	67,5	368
3,0	36,7	368	403	1,19	92,9	73,5	69,9	267
3,1	36,7	367	401	1,19	92,9	74,6	70,9	270

Voorbeeld II

Bereiding van $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_6\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{Zn}_{0,5}\text{K}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$
als selectieve oxydatiekatalysator.

Deze bereiding werd uitgevoerd op dezelfde wijze als aangegeven in voorbeeld I, uitgezonderd dat een anti-moon (+3) verbinding werd gebruikt en dat deze werd geoxydeerd tot +5 voor de toevoeging van de componenten die cobalt, nikkel, ijzer, bismuth, zink en kalium bevatten.

Aan 88,28 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml water werd 12,15 g Sb_2O_3 , gedispergeerd in 90 ml water, toegevoegd, gevolgd door de toevoeging van 55 g Nalco 40 % SiO_2 (type 2327). Een hoeveelheid van 100 ml vers 30 %-ig H_2O_2 werd vervolgens voorzichtig toegevoerd aan de snel geroerde suspensie en het resulterende mengsel werd 16 uur verwarmd onder terugvloeiing. De pH van het mengsel was 6,0. Vervolgens werden 24,25 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 72,70 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ opgelost in 100 ml water en toegevoegd aan het bovenstaande mengsel. De bruine suspensie die resulteerde had een pH van 6,0.

Een hoeveelheid van 36,67 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml water werd toegevoegd aan het hierboven beschreven mengsel en de resulterende suspensie had een pH van 3,0. Dit werd gevolgd door de toevoeging van 6,20 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml water aan de bovengenoemde suspensie. De pH van de suspensie was nu 1,5. Vervolgens werd een oplossing van 40,4 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ opgelost in 50 ml 10 %-ig HNO_3 toegevoegd, gevolgd door de toevoeging van 4,2 g KNO_3 in 50 ml water. De pH van de resulterende suspensie was 0,0 en deze werd bijgesteld met NH_4OH tot 3,0 en de suspensie werd 16 uren bij 80°C geroerd.

De suspensie werd onderworpen aan 5 minuten doeltreffend mengen en vervolgens ingedampt in een roterende verdampster gedurende 16 uren bij 120°C onder een druk van 0,5 atmosfeer. Het coprecipitaatmengsel van vaste katalysatorvoorloper werd voorgelcalcineerd bij 225°C gedurende 2 uren en vervolgens gecalcineerd bij 540°C gedurende 4 uren in zuurstof. Het resulterende katalysatormateriaal werd fijngemaakt en gezeefd ter verschaffing van katalysatordeeltjes van 20 tot 30 mesh.

7908134

Ongeveer 15 cm³ van het katalysatormateriaal werd gebracht in een reactorbuis met een inwendige diameter van 0,85 cm. Een gasvormig mengsel van isobuteen, stoom en lucht werd geleid door de reactorbuis onder de hieronder aangegeven proces-
5 omstandigheden.

7908134

Tabel B

86 % (Mo₁₂Ni₆Bi₂Co₂Fe₂Sb₂Zn_{0,5}K_{1,0}O_x) + 14 % SiO₂

uitgangs- materiaal, iC ₄ =	Mol. % stoom	Temperatuur, °C		Contacttijd sec.	iC ₄ = omzetting %	MA-ren- dement %	MA+MAA	
		Bad	Top				Opbrengst %	Ruimte-tijd- opbrengst g/l-h
2,7	35,8	373	420	0,73	92,7	73,3	69,4	330
2,7	35,7	373	420	0,73	93,5	75,7	72,0	364
2,94	37,3	373	427	0,77	93,5	75,1	71,9	380
2,94	37,3	373	427	0,76	96,5	74,0	73,4	367
2,94	37,3	373	427	0,76	96,4	72,9	72,2	354

7908134

Voorbeeld III

Bereiding van $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_6\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{x}/\text{SiO}_2$
oxydatiekatalysator.

- 5 Dit voorbeeld laat zien dat het gebruik van cesium in plaats van kalium een oxydatiekatalysator oplevert die niet volgens de uitvinding is en een slechtere omzetting en selectiviteit geeft dan de katalysator volgens de uitvinding beschreven in voorbeeld I.

- 10 In dit voorbeeld was de bereidingsprocedure dezelfde als in voorbeeld I, met de uitzondering dat 6,4 g 50 %-ige CsOH-oplossing werd gebruikt in plaats van het KNO_3 .

7908134

7908134

Tabel C

84 % (Mo₁₂Ni₆Bi₂Co₂Fe₂Sb₂Zn_{0,5}Co_{0,5}O_x) + 14 % SiO₂

Uitgangs- materiaal iC ₄ =	Mol. % stoom	Temperatuur, °C		Contacttijd sec.	iC ₄ = omzetting %	MA-ren- dement %	Opbrengst %	MA+MAA Opbrengst	Ruimte-tijd- opbrengst g/l-h
		Bad	Top						
2,7	38,5	407	430	1,6	89	63	58		137
2,7	38,5	407	430	1,6	86	72	61		123
2,7	38,5	407	430	1,6	86	67	60		134
2,7	38,5	414	437	1,6	88	65	59		128

Voorbeeld IV

Bereiding van $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_6\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{Zn K O}_x/\text{SiO}_2$
oxydatiekatalysator.

- 5 Dit voorbeeld laat zien dat een oxydatie-
 katalysator met inferieure selectiviteitseigenschappen wordt ver-
 kregen wanneer het gehalte aan zink niet binnen het volgens de uit-
 vinding vereiste traject is.

- 10 In dit voorbeeld was de bereidingsprocedure
 dezelfde als in voorbeeld II, met de uitzonderingen dat 26 g
 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Sb}$ werd gebruikt in plaats van het Sb_2O_3 en dat de hoeveel-
 heid $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werd verdubbeld tot 12,4 g (hierdoor kon men
 op Zn_1 , terwijl men volgens de uitvinding binnen het traject
 $\text{Zn}_{0,3-0,8}$ moet liggen.

- 15 De pH van de uiteindelijke suspensie werd
 bijgesteld tot 3,0.

7908134

790813

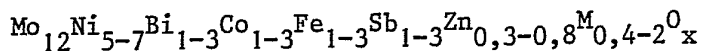
Tabel D

84 % (Mo₁₂Ni₆Bi₂Co₂FeSb₂Zn K O_x) + 16 % SiO₂

Uitgangs- materiaal, iC ₄	Mol. % stoom	Temperatuur, °C		Contacttijd sec.	iC ₄ = omzetting %	MA-ren- dement %		MA+MAA Opbrengst %		Ruimte-tijd- opbrengst g/l-h
		Bad	Top							
3,0	36,3	369	401	1,17	92,2	58,6		54,0		192

C o n c l u s i e s

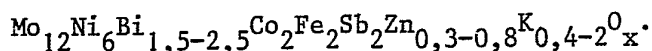
1. Werkwijze voor de bereiding van een oxydatie-katalysator, met het kenmerk, dat men een materiaal van de formule



5 waarin Mo, Ni, Bi, Co, Fe, Sb, Zn en O respectievelijk de elementen molybdeen, nikkel, bismuth, cobalt, ijzer, antimoon, zink en zuurstof zijn; M kalium en/of rubidium is en x het aantal zuurstofatomen tussen ongeveer 35 en 75 weergeeft dat voldoende is om te voldoen aan de valentie-vereisten van de overige elementen, als volgt
10 bereidt:

(1) mengen en suspenderen in een waterig medium van respectievelijk verbindingen van molybdeen, cobalt, nikkel, bismuth, antimoon, zink en M welke tenminste ten dele in water oplosbaar zijn, (2) bijstellen van de uiteindelijke pH van het waterige suspensiemengsel binnen hettraject tussen ongeveer 1 en 5,
15 (3) concentreren van het waterige suspensiemengsel door verwijdering van water ter verschaffing van een katalysator-coprecipitaat, (4) verwarmen van het katalysatorcoprecipitaat bij een temperatuur van ongeveer 200 tot 250°C in aanwezigheid van moleculaire zuurstof
20 en (5) calcineren van het katalysatormateriaal bij een temperatuur tussen ongeveer 400 en 600°C in aanwezigheid van moleculaire zuurstof.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de oxydatiekatalysator nominaal overeenkomt met de
25 empirische formule



3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de bijstelling van de uiteindelijke pH in stap (2) plaats vindt binnen het traject van ongeveer 1,8 tot 3,6.

30 4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verwarming van het katalysatorcoprecipitaat in stap (4) wordt uitgevoerd gedurende een periode tussen ongeveer 1 en 24 uren in aanwezigheid van lucht.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de calcineringsstap (5) wordt uitgevoerd gedurende een
35 periode tussen ongeveer 4 en 20 uren in aanwezigheid van lucht.

7908134

6. Oxydatiekatalysator bereid volgens de werkwijze van een van de voorgaande conclusies.

7. Oxydatiekatalysator bereid volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 tot 5 met daarin opgenomen een bindmiddelsubstraat.

8. Werkwijze voor het oxyderen van alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen tot de overeenkomstige alkenisch onverzadigde aldehyden, waarbij men een alkenisch onverzadigde koolwaterstof in de dampfase laat reageren met moleculaire zuurstof in aanwezigheid van een oxydatiekatalysator, met het kenmerk, dat men daarbij een oxydatiekatalysator van de formule

$$\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{5-7}\text{Bi}_{1-3}\text{Co}_{1-3}\text{Fe}_{1-3}\text{Sb}_{1-3}\text{Zn}_{0,3-0,8}\text{M}_{0,4-2}\text{O}_x$$
 waarin Mo, Ni, Bi, Co, Fe, Sb, Zn en O respectievelijk de elementen molybdeen, nikkel, bismuth, cobalt, ijzer, antimoon, zink en zuurstof zijn; M kalium en/of rubidium is en x het aantal zuurstofatomen tussen ongeveer 35 en 75 weergeeft dat voldoende is om te voldoen aan de valentie-vereisten van de overige elementen, toepast.

9. Werkwijze voor de bereiding van acroleïen ofmethacroleïen, waarbij men propaan of isobuteen in de dampfase laat reageren met moleculaire zuurstof bij een temperatuur tussen ongeveer 200 en 525°C in aanwezigheid van een katalysator, met het kenmerk, dat men daarbij een katalysator van de formule

$$\text{Mo}_{12}\text{Ni}_6\text{Bi}_{1,5-2,5}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{Zn}_{0,3-0,8}\text{K}_{0,4-2}\text{O}_x$$
 waarin Mo, Ni, Bi, Co, Fe, Sb, Zn, K en O respectievelijk de elementen molybdeen, nikkel, nismuth, cobalt, ijzer, antimoon, zink, kalium en zuurstof zijn; en x het aantal zuurstofatomen tussen ongeveer 35 en 75 weergeeft dat voldoende is om te voldoen aan de valentie-vereisten van de overige elementen, toepast.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het isobuteen in de dampfase-reactorzone wordt gebracht in de vorm van t-butanol of alkyl-t-butyl-ether.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de moleculaire zuurstof aanwezig is in een luchtstroom.

12. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de moleculaire zuurstof aanwezig is in een luchtstroom die verdund is met stoom, stikstof en/of kooldioxyde.

7908134

13. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de moleculaire zuurstof wordt verschaft in een mol-verhouding tussen ongeveer 1,0 en 7 molen per mol propeen of isobuteen.

5 14. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de temperatuur in de dampfase-reactiezone in het traject tussen ongeveer 300 en 500°C is.

10 15. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de contacttijd tussen het propeen of isobuteen en de moleculaire zuurstof in de dampfase-reactiezone tussen ongeveer 0,1 en 40 seconden is.

16. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de omzetting in één doorgang van propeen of isobuteen tenminste 95 % is.

15 17. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het omzettingsrendement in één doorgang van propeen of isobuteen tot acroleïen of methacroleïen tenminste 70 % is.

20 18. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de opbrengst in één doorgang van acroleïen/acrylzuur of methacroleïen/methacrylzuur tenminste 70 % is bij een ruimtetijd-opbrengst van tenminste 250 tot 350 gram per liter per uur.

19. Werkwijzen en voortbrengselen in hoofdzaak als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.

24

Verbetering van errata in de beschrijving behorende bij de octrooiaan-
vraag no. 79.08134 Ned. voorgesteld door aanvrager

Blz. 21, regel 12 na "cobalt" inlassen "ijzer"

Blz. 4, regel 2 na "Co" inlassen "Fe"

7908134