

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2008 (24.07.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/087115 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/050341

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2008 (14.01.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 003 076.4 16. Januar 2007 (16.01.2007) DE
60/885,037 16. Januar 2007 (16.01.2007) US

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RAICHLE, Andreas [DE/DE]; Hagellochstrasse 74a, 67063 Ludwigshafen (DE). BORCHERT, Holger [DE/DE]; Am Hasenlauf 25, 67591 Offstein (DE). MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhofstr. 82, 76297 Stutensee (DE). CREMER, Ulrich [DE/DE]; R7, 39, 68161 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (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:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

WO 2008/087115 A2

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A MULTI-ELEMENT OXIDE MATERIAL CONTAINING THE ELEMENT IRON IN THE OXIDISED FORM

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER DAS ELEMENT EISEN IN OXIDISCHER FORM ENTHALTENDEN MULTIELEMENTOXIDMASSE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a multi-element oxide material containing the element iron in the oxidised form, in which an aqueous iron nitrate solution is also used as a source of the elementary constituent iron. The invention also relates to the production of the melt of a solid hydrate of iron nitrate.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Verfahren zur Herstellung einer das Element Eisen in oxidischer Form enthaltenden Multielementoxidmasse, bei dem als Quelle des elementaren Konstituenten Eisen eine wässrige Eisennitratlösung mitverwendet wird, deren Herstellung das Schmelzen eines festen Hydrats von Eisennitrat umfasst.

Verfahren zur Herstellung einer das Element Eisen in oxidischer Form enthaltenden Multielementoxidmasse

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer das Element Eisen und wenigstens einen anderen von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten in oxidischer Form enthaltenden Multielementoxidmasse, bei dem man mit Quellen der elementaren Konstituenten der Multielementoxidmasse ein die elementaren Konstituenten enthaltendes trockenes Gemisch als Vorläufermasse erzeugt und die Vorläufermasse als solche oder zu einem Formkörper geformt bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt, wobei als Quelle für den elementaren Konstituenten Eisen eine wässrige Lösung von Eisennitrat mitverwendet wird.

10

Multielementoxidmassen, die das Element Eisen und wenigstens einen anderen von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten in oxidischer Form enthalten, sind bekannt (vgl. z.B. US 2005/0131253 A1, US-A 3,825,600, EP-A 1080781 und DE-A 102005035978). Unter anderem werden sie als Aktivmasse für Katalysatoren verwendet, die heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen verschiedenster organischer Ausgangsverbindungen zu katalysieren vermögen (z.B. von Propylen zu Acrolein, von iso-Buten zu Methacrolein, von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid, von Propylen zu Acrylnitril, oder von iso-Buten zu Methacrylnitril).

15

Unter einer vollständigen Oxidation einer organischen Verbindung mit molekularem Sauerstoff wird hier verstanden, dass die organische Verbindung unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff so umgesetzt wird, dass der in der organischen Verbindung insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs und der in der organischen Verbindung insgesamt enthaltene Wasserstoff in Oxide des Wasserstoffs umgewandelt wird. Alle davon verschiedenen Umsetzungen einer organischen Verbindung unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden hier als Partialoxidationen einer organischen Verbindung zusammengefasst.

20

Im besonderen sollen hier unter Partialoxidationen solche Umsetzungen organischer Verbindungen unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff verstanden werden, bei denen die partiell zu oxidierende organische Verbindung nach beendeter Umsetzung wenigstens ein Sauerstoffatom mehr chemisch gebunden enthält als vor Durchführung der Partialoxidation (der Begriff der partiellen Oxidation soll in dieser Schrift auch die partielle Ammonoxidation, d.h., eine partielle Oxidation im Beisein von Ammoniak, umfassen).

25

Dem Katalysatorbett kommt bei einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation die Aufgabe zu, zu bewirken, dass die gewünschte Gasphasenpartialoxidati-

on gegenüber der vollständigen Oxidation bevorzugt abläuft. Die chemische Umsetzung erfolgt, wenn das Reaktionsgasgemisch das Katalysatorbett durchströmt während der Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches in selbigem.

5 Üblicherweise sind die Reaktanten im Reaktionsgasgemisch durch ein sich im wesentlichen inert verhaltendes Verdünnungsgas verdünnt, dessen Bestandteile unter den Bedingungen der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation – jeder Bestandteil für sich betrachtet – zu mehr als 95 mol-%, vorzugsweise zu mehr als 99 mol-% chemisch unverändert erhalten bleiben.

10 Die katalytisch aktive Oxidmasse kann neben Sauerstoff und Eisen lediglich ein anderes Element oder mehr als ein anderes Element enthalten (Multielementoxidmassen). Besonders häufig kommen als katalytisch aktive Oxidmassen solche zur Anwendung, die neben Eisen noch wenigstens ein anderes metallisches, insbesondere übergangs-
15 metallisches, Element umfassen. In diesem Fall spricht man von Multimetallocidmassen. Üblicherweise sind die Multielementoxidmassen (insbesondere die Multimetallocidmassen) keine einfachen physikalischen Gemische von Oxiden der elementaren Konstituenten, sondern heterogene und/oder homogene Gemische von komplexen Polyoxiverbindungen dieser Elemente.

20 Die Herstellung von Multielementoxidmassen erfolgt üblicherweise so, dass man mit geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein (vorzugsweise möglichst inniges sowie anwendungstechnisch zweckmäßig feinteiliges) ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes Trockengemisch erzeugt und dieses als solches oder zu
25 einem Formkörper geformt bei erhöhter Temperatur (häufig 150 bis 650°C) thermisch behandelt.

Als Quellen für die elementaren Konstituenten der gewünschten Multielementoxidaktivmasse kommen dabei grundsätzlich solche Verbindungen in Betracht, bei denen es
30 sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen (thermisches Behandeln) in Oxide überführbar sind (wenigstens in Anwesenheit von gasförmigem molekularem Sauerstoff). Prinzipiell kann die Sauerstoffquelle aber auch z.B. in Form eines Peroxids Bestandteil des Vorläufergemisches sein.

35 Neben den Oxiden kommen als solche Quellen (Ausgangsverbindungen) vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammoniumsalze und/oder Hydroxide in Betracht. Verbindungen wie NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, NH₄NO₃, NH₄CHO₂, CH₃COOH, NH₄CH₃CO₂ und/oder Ammoniumoxalat, die wie die vorgenannten Bestandteile beim thermischen Behandeln zu im wesentlichen gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das Vorläufergemisch zusätzlich eingearbeitet werden.
40

Das Vorläufertrockengemisch (die trockene Vorläufermasse) kann zusätzlich feinteilige Verstärkungshilfsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid und/oder Kaliumtitanat zugesetzt enthalten. Auch Formungshilfsmittel wie z.B. Bornitrid, Graphit, Ruß, Polyethylenglycol, Stearinsäure, Stärke, Polyacrylsäure, Mineral- oder Pflanzenöl,

- 5 Wasser, Bortrifluorid, Glycerin und Celluloseether können zugesetzt werden (vgl. z.B. Deutsche Schrift mit dem Aktenzeichen 102005037678.9).

Das, vorzugsweise innige, Vermischen der Ausgangsverbindungen (Quellen) zur Herstellung der trockenen Vorläufermasse erfolgt anwendungstechnisch zweckmäßig in

- 10 nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen wenigstens teilweise in Form einer wässrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Als Lösungsmittel und/oder Suspendiermedium kommen aber auch von Wasser verschiedene Flüssigkeiten wie z.B. Methanol, Ethanol, iso-Butanol, Benzol, Diethylether und sonstige organische Lösungsmittel in Betracht.

15

Anschließend wird die nasse Zubereitung durch Trocknen sowie gegebenenfalls sich daran anschließendes Zerkleinern in ein Trockengemisch überführt, aus dem als solchem oder nach Formung zu einem Formkörper durch thermische Behandlung die Multielementoxidaktivmasse erzeugt wird.

20

Als Quelle für den elementaren Konstituenten Eisen wird im Rahmen der Herstellung von erfindungsgemäß relevanten Multielementoxidmassen in den Verfahren des Standes der Technik normalerweise Eisen(II)- und/oder Eisen(III)nitrat verwendet (die römische Ziffer gibt dabei den Oxidationszustand des Eisens wieder), und dies aus Gründen einer möglichst innigen Nassvermischung der verschiedenen zur Herstellung der Vorläufermasse zu verwendenden Quellen anwendungstechnisch bevorzugt als wässrige Lösung (z.B. US-A 3,825,600, US-2005/0131253 A1 und EP-A 1080781).

Die Herstellung der wässrigen Lösung des Eisennitrats erfolgt dabei dadurch, dass

- 30 Eisen(II)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), oder Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), oder ein bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1 bar festes Hydrat der vorgenannten Eisennitrate (z.B. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oder ein Gemisch aus verschiedenen vorgenannten Salzen in Wasser, oder in einer wässrigen Lösung (diese kann bereits andere chemische Bestandteile gelöst enthalten)) aufgelöst wird.

Eine solche Verfahrensweise ist jedoch insbesondere dann nachteilig, wenn die Herstellung im großtechnischen Maßstab erfolgt. Dies ist vor allem darin begründet, dass Eisennitrate und ihre Hydrate hygroskopisch sind und deshalb zum Verklumpen neigen.

- 40 Bei ihrer großtechnischen Lieferform handelt es sich daher in der Regel um grobstückige, vergleichsweise harte Brocken, von unregelmäßiger Größe.

D.h., normalerweise handelt es sich um grobstückiges Gut, das eine kaum schüttfähige und somit nur begrenzt förderfreundliche Form aufweist, die aufgrund der Härte auch durch Zerkleinern nur vergleichsweise schwierig in eine solche überführt werden kann. Eine präzise Mengendosierung im Rahmen der Herstellung einer wässrigen Lösung ist
5 im großtechnischen Maßstab deshalb vergleichsweise schwierig und häufig ungenau.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine zur großtechnischen Herstellung wässriger Eisennitratlösungen besser geeignete Form des Eisennitrats zur Verfügung zu stellen, die einerseits vergleichsweise leicht zugänglich und andererseits sowohl in einfacher Weise zu fördern als auch punktgenau zu dosieren ist.
10

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer das Element Eisen und wenigstens einen anderen von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten in oxidi-
15 scher Form enthaltenden Multielementoxidmasse, bei dem man mit Quellen der ele-
mentaren Konstituenten der Multielementoxidmasse ein die elementaren Konstituenten enthaltendes trockenes Gemisch als Vorläufermasse erzeugt und die Vorläufermasse als solche oder zu einem Formkörper geformt bei erhöhter Temperatur thermisch behan-
delt, wobei als Quelle für den elementaren Konstituenten Eisen eine wässrige Lö-
20 sung von Eisennitrat mitverwendet wird, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist,
dass die Herstellung der wässrigen Eisennitratlösung das Schmelzen eines bei einer
Temperatur von 25°C und einem Druck von 1 bar im festen Aggregatzustand befindli-
chen Hydrats des Eisennitrats umfasst.

Grundlage der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist der Sachverhalt, dass der
25 Schmelzpunkt von bei 25°C und einem Druck von 1 bar im festen Aggregatzustand befindlichen Hydraten des Eisennitrats bei Normaldruck (1 bar) vergleichsweise niedrig liegt. Gemäß CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 64th Edition, 1984, liegt z.B. der Schmelzpunkt von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei Nor-
maldruck bei 60,5°C, derjenige von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 35°C und derjenige von
30 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei 47,2°C.

Durch Schmelzen der vorgenannten Hydrate des Eisennitrats bei vergleichsweise niederen Temperaturen (d.h., unter vergleichsweise schonenden Bedingungen) können somit in besonders einfacher Weise unmittelbar wässrige Lösungen von Eisennitrat
35 erhalten werden. Solche wässrigen Lösungen sind darüber hinaus einfach zu fördern und können punktgenau dosiert werden. Sie können beispielsweise unmittelbar als solche erfindungsgemäß zu verwendende Quelle des Eisennitrats sein. Selbstver-
ständlich kann ihnen aber auch z.B. jederzeit noch Wasser oder ein mit Wasser misch-
bares organisches Lösungsmittel (und/oder die Quelle eines oder mehrerer anderer
40 elementarer Konstituenten der Multielementoxidmasse (gegebenenfalls in Lösung be-
findlich) hinzugefügt werden, bevor man sie als Eisennitratquelle im erfindungsgemä-
ßen Verfahren einsetzt.

- In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise wird man so vorgehen, dass man in einem doppelwandigen Behälter (Kessel) eine Schmelze des entsprechenden Eisennitrathydrats bei etwa Normaldruck befindlich vorlegt und durch den von den beiden Wänden eingeschlossenen Zwischenraum bei Bedarf warmes Wasser leitet (besteht 5 kein solcher Bedarf, steht das Wasser im Zwischenraum). Zweckmäßigerverweise ist dabei das Wasser an einem Warmwasserkreislauf angeschlossen. Die Temperatur des Kreislaufwassers liegt in der Regel oberhalb der Schmelztemperatur des Eisennitrathydrats (bevorzugt $\geq 10^{\circ}\text{C}$ oberhalb der Schmelztemperatur des Eisennitrats), normalerweise jedoch bei einem Wert $\leq 98^{\circ}\text{C}$. Durch das Öffnen eines Regelventils in dem 10 Warmwasserkreislauf wird bei Bedarf (d. h., wenn die Behälterinnentemperatur beginnt unter die Schmelztemperatur des Eisennitrathydrats zu fallen) warmes Wasser durch den von den beiden Wänden eingeschlossenen Zwischenraum geleitet, um wieder eine Behälterinnentemperatur einzuregeln, die gerade die entsprechende Schmelztemperatur des Eisennitrathydrats aufweist, wodurch die im Behälter befindliche 15 Schmelze flüssig gehalten wird. Im Fall einer Schmelze des $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ würde die Behälterinnentemperatur so bei einem Wert von $60,5^{\circ}\text{C}$ gehalten. Vorteilhaft befindet sich der die Schmelze (wässrige Eisennitratlösung) enthaltende Behälter auf einer Waage. Auf diese Weise kann anwendungstechnisch geschickt jederzeit die gewünschte Menge der Schmelze (der wässrigen Lösung) zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren abgelassen werden. Anschließend wird festes Eisennitrathydrat in die verbliebene Schmelze ergänzt und aufgeschmolzen, um so die wässrige Eisennitratlösung wieder aufzufüllen. Im übrigen ist der die Eisennitratschmelze enthaltende Behälter im wesentlichen geschlossen. Als Auslass für sich in geringfügigem Umfang gegebenenfalls bildende gasförmige Zersetzungprodukte weist er in vorteilhafter Weise einen Anschluss mit vergleichsweise geringem Querschnitt an ein Abluftsystem auf. In der Regel wird vorgenannte Querschnittsfläche nicht mehr als 50 cm^2 betragen. Um ein Aufkonzentrieren der Lösung zu vermeiden, beträgt der Druck im Abluftsystem hierbei bevorzugt $\geq 950\text{ mbar abs.}$, besonders bevorzugt $\geq 980\text{ mbar abs.}$ und ganz besonders bevorzugt $\geq 995\text{ mbar abs..}$
- 30 In der Regel wird dieser Druck jedoch nicht mehr als $1100\text{ mbar absolut (abs.)}$ betragen. Leichter Unterdruck gegenüber der Atmosphäre ist bevorzugt.
- Insbesondere im Fall einer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Schmelze wird man das Schmelzen vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre durchführen. Als solche Inertgase können z.B. N_2 , CO_2 und/oder Edelgase verwendet werden.
- 35 Erfindungsgemäß vorteilhaft wird das Nachschmelzen von festem Eisennitrathydrat in im doppelwandigen Behälter verbliebener Eisennitratschmelze unter Rühren erfolgen.
- 40 Grundsätzlich kann aber auch von einem Rühren abgesehen werden. Üblicherweise wird man den exakten Fe-Gehalt des festen Eisennitrathydrats durch analytische Be-

stimmung an einer ersten aufgeschmolzenen Probemenge ermitteln. Diese analytische Bestimmung kann beispielsweise titrimetrisch (d. h. durch Maßanalyse) erfolgen.

Im übrigen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren wie im Stand der Technik verfahren werden.

- D.h., unter Mitverwendung der erfindungsgemäß erzeugten wässrigen Eisennitratlösung wird man die übrigen Ausgangsverbindungen der verschiedenen elementaren Konstituenten der gewünschten Multielementoxidmasse z.B. in Form einer wässrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischen. Besonders innige Trockengemische werden dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel (bzw. Dispergiermittel) wird vorzugsweise Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene z.B. wässrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozess großtechnisch vorteilhaft durch Sprühtrocknung der z.B. wässrigen Mischung mit z.B. Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Grundsätzlich kann die Trocknung aber auch durch Gefriertrocknung, durch herkömmliches Eindampfen oder durch Filtration und anschließendes Erhitzen des Filterkuchens z.B. in einem Drehrohrofen erfolgen.
- Die Stöchiometrie der erwünschten Multielementoxidmasse kann z.B. eine solche der allgemeinen Formel I sein, wie sie die EP-A 1080781 z.B. als Aktivmasse für eine heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propylen zu Acrolein empfiehlt,



25

in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = Ni und/oder Co,

X^2 = K, Na, Rb, Cs und/oder Tl,

30 X^3 = P, Nb, Mn, Ce, Te, W, Sb und/oder Pb,

X^4 = Si, Al, Zr und/oder Ti,

b = 0,1 bis 10,

c = 0,1 bis 10,

d = 2 bis 20,

35 e = 0,001 bis 5,

f = 0 bis 5

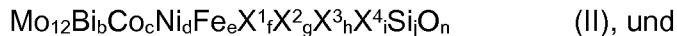
g = 0 bis 30, und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

40

Alternativ kann die Stöchiometrie der erwünschten Multielementoxidmasse auch eine solche der allgemeinen Formel II sein, wie sie die US 2005/0131253 generell als Ak-

tivmasse für die heterogen katalysierte Partialoxidation eines Olefins zu einem ungesättigten Aldehyd empfiehlt:



5

in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = K, Na, Rb, Cs und/oder Tl,

X^2 = P, B, As und/oder W,

10 X^3 = Mg, Ca, Zn, Ce und/oder Sm,

X^4 = F, Cl, Br und/oder J,

b = 0,5 bis 7,

c = 0 bis 10, mit der Maßgabe dass $c+d = 0$ bis 10,

d = 0 bis 10, mit der Maßgabe dass $c+d = 0$ bis 10,

15 e = 0,05 bis 3,

f = 0,0005 bis 3,

g = 0 bis 3,

h = 0 bis 1,

i = 0 bis 0,5,

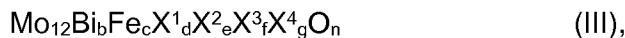
20 j = 0 bis 40, und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in II bestimmt wird.

Im besonderen umfasst das erfindungsgemäße Verfahren aber auch die Herstellung

25 aller in der Schrift mit dem Aktenzeichen 102005037678.9 sowie in Research Disclosure 2005, 09, 497 (RD 2005-497012, 20050820) beschriebenen, das Element Eisen enthaltenden, Multielementoxidmassen. Dazu zählen insbesondere alle Multielementoxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie III,

30



in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = Ni und/oder Co,

35 X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

X^3 = Zn, P, As, B, Sb, Sn, Ce, Pb und/oder W,

X^4 = Si, Al, Ti und/oder Zr,

b = 0,2 bis 5,

c = 0,01 bis 5,

40 d = 0 bis 10,

e = 0 bis 2,

f = 0 bis 8

g = 0 bis 10, und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in III bestimmt wird.

- 5 D.h., im besonderen eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Multielementoxidmassen, die neben Sauerstoff und Eisen insbesondere noch die Elemente Bi und Mo enthalten. Dazu zählen im besonderen auch die Multimetallocidaktivmassen, die in den Schriften DE-A 100 46 957, DE-A 44 07 020, EP-A 835, EP-A 575 897 und DE-C 33 38 380 beschrieben sind.

10

Des weiteren eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Multimetallocidaktivmassen, die neben Sauerstoff und Eisen insbesondere noch die Elemente V und P enthalten und als Aktivmasse für die heterogen katalysierte Partialoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid geeignet sind. Die Stöchiometrie der Multielementoxidmasse kann dann z.B. eine solche der allgemeinen Formel IV sein,



in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

20

X¹ = Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn und/oder Nb,

X² = K, Na, Rb, Cs und/oder Tl,

b = 0,9 bis 1,5,

c = 0,005 bis 0,1,

25 d = 0 bis 0,1,

e = 0 bis 0,1, und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird.

30

Die thermische Behandlung der trockenen Vorläufermasse und die Trocknung des nassen Gemisches der elementaren Konstituenten der angestrebten Multielementoxidmasse können selbstverständlich nahtlos ineinander übergehen.

35

Vorab der thermischen Behandlung kann die getrocknete Vorläufermasse bei Bedarf zerkleinert oder zu einem Formkörper geformt werden.

Die thermische Behandlung (Calcination), im Rahmen derer sich die gewünschte Multielementoxidaktivmasse aus der Vorläufermasse bildet, kann grundsätzlich sowohl

40 unter Inertgasatmosphäre (z.B. H₂O, N₂, CO₂, Edelgas oder Gemische derselben), als auch unter oxidierender Atmosphäre (z.B. unter reinem molekularem Sauerstoff, oder unter einem Gemisch aus molekularem Sauerstoff und Inertgasen (z.B. Luft), sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas, NH₃, CO und/oder

H_2) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Die Calcinationsatmosphäre kann sowohl stehen als auch fließen.

- 5 Die bei der Calcination resultierenden Multielementoxidaktivmassen können sowohl in Pulverform, als auch zu Formkörpern beliebiger Geometrie geformt (vgl. z.B. WO 02/062737) als Katalysatoren für Gasphasenpartialoxidationen (z.B. Propylen zu Acrolein, iso-Buten zu Methacrolein, Propylen zu Acrylnitril, iso-Buten zu Methacrylnitril, n-Butan zu Maleinsäureanhydrid, Butadien zu Maleinsäureanhydrid, Propan zu 10 Acrolein und/oder Acrylsäure, iso-Butan zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure) eingesetzt werden. Wie bereits erwähnt, kann die Formgebung vor oder nach der Calcination erfolgen. Beispielsweise können aus der Pulverform der Multimetallocidaktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Extrudieren oder Tabletieren) kugelförmige, vollzylindrische oder ringförmige Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitannat zugesetzt werden können.
- 15 20 Die Formgebung kann aber auch durch Aufbringen der Pulverform der Multimetallocidaktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten feinteiligen Vorläufermasse auf einen inerten Trägerkörper (z.B. kugelförmigen, zylinderförmigen oder ringförmigen) erfolgen, wobei das Aufbringen anwendungstechnisch zweckmäßig unter Mitverwendung eines flüssigen Bindemittels (z.B. Wasser, oder ein Gemisch aus Wasser und Glycerin) erfolgt. Die Längstausdehnung (längste direkte Verbindungsline 25 zweier auf der Oberfläche des Katalysatorformkörpers befindlicher Punkte) der resultierenden Katalysatorformkörper betragen in der Regel 1 bis 12 mm, häufig 2 bis 10 mm. Typische Calcinationstemperaturen liegen bei 150 bis 650°C, häufig bei 250 bis 550°C. In der Regel wird man die Calcinationstemperatur über die Calcinationsdauer variieren.
- 30 35 Erfnungsgemäß bevorzugt sind Verfahren, die das Schmelzen von Eisen(III)nitrat-Hydraten umfassen (insbesondere von $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und von $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; das letztere wird dabei aufgrund seiner geringer ausgeprägten Hygrokopie besonders bevorzugt).
- Abschließend sei festgehalten, dass durch Schmelzen eines Gemisches verschiedener Eisennitrathydrate eine Schmelzpunktterniedrigung bewirkt werden kann.
- Erfungsgemäß vorteilhaft wird beim erfungsgemäß Verfahren als Quelle des elementaren Konstituenten Eisen ausschließlich eine wässrige Lösung von Eisennitrat 40 verwendet, deren Herstellung das Schmelzen eines (bei 25°C, 1 bar) im festen Aggregatzustand befindlichen Hydrats des Eisennitrats umfasst.

Besonders vorteilhaft wird beim erfindungsgemäßen Verfahren als Quelle des elementaren Konstituenten Eisen ausschließlich die Schmelze eines (bei 25°C, 1 bar) in fester Aggregatzustand befindlichen Hydrats des Eisennitrats verwendet.

5 Ausführungsbeispiel

- Fe(NO₃)₃ · 9H₂O der Fa. Dr. Paul Lohmann GmbH, D-31857 Emmerthal (13-14 Gew% Fe, < 0,2 Gew% Na, < 0,2 Gew% K, < 0,02 Gew% SO₄, < 0,01 Gew% Cl) wurde als kompakte, zylinderförmige Blöcke (etwa 40 cm Höhe und 30 cm Durchmesser) geliefert. In einem doppelwandigen Kessel aus Edelstahl (Hersteller Döring & Bäumer GmbH, Innenvolumen 0,2 m³) befanden sich 46 kg an Restschmelze von Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, die durch den Doppelwandzwischenraum bei Bedarf zufließendes Wasser bei einer Temperatur von 60,5°C unter leichtem Rühren flüssig gehalten wurde. Etwa 125 kg der Fe(NO₃)₃ · 9H₂O-Blöcke wurden über einen Brecher zunächst in ungleichförmige Grobstücke zerhackt, und dann zu der flüssigen Restschmelze gegeben. Anschließend wurde der doppelwandige Kessel bis auf seinen Abluftanschluss wieder verschlossen. Durch das geregelte Einleiten von 90°C warmem Wassers in und durch den Doppelmantel wurde die Temperatur im Innenraum des Behälters von 60,5°C beibehalten. Innerhalb von 3 h war das zugegebene Eisennitrathydrat vollständig geschmolzen. Eine anschließende titrimetrische Bestimmung des Eisengehalts der resultierenden wässrigen Eisennitratlösung ergab einen Eisengehalt von 13,8 Gew.-% Fe. Die Schmelze des Eisennitrathydrats war in einfacher Weise flüssig zu halten und konnte im Rahmen der großtechnischen Herstellung von Fe enthaltenden Multielementoxidmassen durch Ablassen von vorberechneten Gewichtsmengen (der doppelwandige Kessel befand sich auf einer Massenwaage) präzise dosiert werden. Nennenswerte Zersetzung des Fe(NO₃)₃ · 9H₂O im Rahmen des Schmelzprozesses wurde nicht beobachtet.

- Herstellung einer trockenen Multimetalloxid (Mo₁₂Co₇Fe_{2,94}Bi_{0,6}Si_{1,59}K_{0,08}O_n)-Vorläufermasse

Bei 60°C wurden 319,5 kg Ammoniumheptamolybdattetrahydron (81,5 Gew.-% MoO₃) in 900 l Wasser gelöst. In diese Lösung wurden unter Aufrechterhaltung der 60°C 1,46 kg einer 46,8 gew.-%igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung von 20°C eingerührt (dabei wurde eine wässrige Lösung I erhalten).

Eine zweite wässrige Lösung II wurde hergestellt, indem man unter Rühren zu 500,6 kg einer wässrigen Kobalt-(II)-nitratlösung (12,4 Gew.-% Co) bei 60°C 179,4 kg einer 60,5°C aufweisenden wässrigen Fe(NO₃)₃ · 9H₂O-Schmelze (13,8 Gew.-% Fe) gab. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min bei 60°C gerührt. Danach wurden bei 60°C 168,5 kg einer 20°C aufweisenden wässrigen Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Bi) unter Erhalt der wässrigen Lösung II eingerührt. Innerhalb von 30 min wurde bei

60°C die Lösung II in die Lösung I eingerührt. 15 min nach beendetem Einröhren wurden bei 60°C 28,75 kg Kieselsol (der Fa. DuPont, Typ Ludox®, 46,80 Gew.-% SiO₂, Dichte = 1,36 bis 1,42 g/cm³, pH = 8,5 bis 9,5, Alkaligehalt: max. 0,5 Gew.-%) in die erhaltene Maische gegeben. Unter Aufrechterhaltung der 60°C wurde noch 15 min

- 5 nachgerührt. Dann wurde die erhaltene Maische im Gegenstromverfahren sprühgetrocknet (Gaseingangstemperatur: 400 ± 10°C, Gasausgangstemperatur: 140 ± 5°C) wobei als trockene Vorläufermasse ein Sprühpulver erhalten wurde, dessen Glühverlust (3 h bei 600°C unter Luft) 30 % seines Gewichts betrug. Die Körnung des Sprühpulvers betrug im wesentlichen einheitlich 30 µm.

10

Herstellung eines Multimetallocidvollkatalysators

Unter Zusatz von 3,5 Gew.-% Graphit vom Typ TIMREX T44, der Firma Timcal AG (CH-Bodio) wurde die Vorläufermasse zu ringförmigen Vollkatalysatorvorläuferform-

- 15 körpern der ringförmigen Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) geformt. Diese wurden anschließend unter Luft bei 500°C (9 h) zum gewünschten Multimetallocidkatalysator calciniert. Dieser eignet sich als Katalysator für die heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Propylen zu Acrolein.

20 US Provisional Patent Application No. 60/885037, eingereicht am 16.01.2007, ist eingefügt in die vorliegende Anmeldung durch Literaturhinweis.

Im Hinblick auf die obengenannten Lehren sind zahlreiche Änderungen und Abweichungen von der vorliegenden Erfindung möglich. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Erfindung, im Rahmen der beigefügten Ansprüche, anders als hierin spezifisch beschrieben, ausgeführt werden kann.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer das Element Eisen und wenigstens einen anderen von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten in oxidischer Form enthaltenden Multielementoxidmasse, bei dem man mit Quellen der elementaren Konstituenten der Multielementoxidmasse ein die elementaren Konstituenten enthaltendes trockenes Gemisch als Vorläufermasse erzeugt und die Vorläufermasse als solche oder zu einem Formkörper geformt bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt, wobei als Quelle für den elementaren Konstituenten Eisen eine wässrige Lösung von Eisennitrat mitverwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der wässrigen Eisennitratlösung das Schmelzen eines bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1 bar im festen Aggregatzustand befindlichen Hydrats des Eisennitrats umfasst.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Eisennitratlösung die Schmelze eines bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1 bar im festen Aggregatzustand befindlichen Hydrats des Eisennitrats ist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Eisennitratlösung die einzige Quelle für den elementaren Konstituenten Eisen ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1 bar im festen Aggregatzustand befindliche Hydrat des Eisennitrats $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und/oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ist.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Multielementoxidmasse die Elemente Mo, Bi und Fe enthält.
- 30 6. Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxydation einer organischen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Aktivmasse eine Multielementoxidmasse ist, die nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 erhalten wurde.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung Propylen oder iso-Buten ist.
8. Verwendung der Schmelze eines bei 25°C und einem Druck von 1 bar im festen Aggregatzustand befindlichen Hydrats von Eisennitrat zur Herstellung einer das Element Eisen und wenigstens einen anderen von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten in oxidischer Form enthaltenden Multielementoxidmasse.