



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8202012**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van telluriumbevattende metaaloxye-katalysatoren.**
- ⑤1 Int.Cl³.: B01J 27/02, B01J 27/30, C07B 3/00, C07C 5/48, C07C 11/16, C07C 120/14, C07C 121/32, C01C 3/02.
- ⑦1 Aanvrager: Nitto Chemical Industry Co., Ltd. te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8202012.
- ②2 Ingediend 14 mei 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 15 mei 1981, 15 februari 1982.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 73144/81, 21095/82.
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 1 december 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxye-katalysatoren.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxye-katalysatoren.

Vele tellurium-bevattende metaaloxye-katalysatoren zijn bekend. Het is bijvoorbeeld bekend dat katalysatoren, bestaande uit oxyden van molybdeen en tellurium, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.164.626, katalysatoren, bestaande uit oxyden van molybdeen, zink en tellurium, beschreven in de Japanse octrooipublikatie 7774/66, katalysatoren, bestaande uit oxyden van tellurium en cerium, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.446.834, katalysatoren, bestaande uit oxyden van molybdeen, tellurium, mangaan en fosfor, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.335.169, katalysatoren, bestaande uit oxyden van ijzer, antimoon, vanadium, molybdeen, wolfram en tellurium, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.668.147, katalysatoren, bestaande uit oxyden van molybdeen, tellurium, antimoon, cobalt en fosfor, beschreven in de Japanse octrooiaanvraag (OPI) 141.724/79 (de hier gebruikte uitdrukking "OPI" heeft betrekking op een gepubliceerde, niet-vooronderzochte Japanse octrooiaanvraag), katalysatoren, bestaande uit oxyden van tellurium, molybdeen en wolfram, vanadium, chroom, mangaan, ijzer, cobalt, nikkel, zink, tin of bismuth, etc., beschreven in de Japanse octrooipublikatie 16971/80, en katalysatoren, bestaande uit oxyden van tin, antimoon, koper, ijzer en tellurium, etc., beschreven in het Britse octrooischrift 1.595.008, bruikbaar zijn voor een oxydatie-, ammoxydatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen. Bijvoorbeeld wordt acroleïen (of methacroleïen) gevormd door een oxydatiereactie van propen (of

isobuteen) en wordt acrylonitril (of methacrylonitril) gevormd door een ammoxydatiereactie. Verder wordt butadien gevormd door een oxydatieve dehydrogeneringsreactie van buteen-1 of buteen-2.

5 Bij de oxydatie-, ammoxydatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen wordt dikwijls waargenomen dat de activiteit van de katalysator achteruitgaat na een gebruik daarvan gedurende een lange tijdsperiode, hoewel de graad daarvan varieert met de soort
10 van de katalysator of de omstandigheden waaronder deze wordt gebruikt.

Een dergelijke achteruitgang van de activiteit resulteert uit variërende oorzaken en tegenmaatregelen zijn onderzocht uit variërende gezichtshoeken.

15 Een dergelijk verschijnsel treedt soms op bij tellurium-bevattende metaaloxys-katalysatoren en het tellurium-gehalte in de katalysatoren wordt soms verminderd samen met een achteruitgang van de activiteit. Verondersteld wordt dat de katalysator gedurende de reactie onderhevig is
20 aan een irreversibele reductie en dat bijgevolg tellurium verloren gaat als elementair tellurium, organische telluriumverbindingen of telluriumhydroxyden, etc., die een betrekkelijk hoge dampdruk bezitten. De oorzaak is echter niet altijd duidelijk, omdat er vele gevallen zijn waarin de achteruitgang
25 van de activiteit niet in direct verband staat met de vermindering in het tellurium-gehalte.

Ongeacht of de oorzaak duidelijk is of niet is het uit het oogpunt van de praktische toepassing belangrijk katalysatoren te ontwikkelen, waarbij de achteruitgang traag
30 verloopt, een werkwijze te ontwikkelen, waarbij de katalysator slechts langzaam achteruitgaat, en de in activiteit achteruitgegangene katalysatoren te regenereren.

Hoewel variërende werkwijzen zijn voorgesteld als werkwijzen voor de regenerering van achteruitgegangene
35 katalysatoren wordt bij al deze werkwijzen de behandeling uitgevoerd nadat de katalysator uit de reactor is verwijderd.

Voorbeelden daarvan omvatten een werkwijze voor de regenerering van tellurium-bevattende antimoonoxyde-katalysatoren, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.049.575, een werkwijze voor de regenerering van tellurium-bevattende ijzer-antimoon-oxyde-katalysator, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.208.303, en een werkwijze voor de regenerering van tellurium-bevattende antimoonverbinding-oxyde-katalysatoren, beschreven in de Japanse octrooiaanvraag 67872/80 (EPC octrooiaanvraag 0 040 950), etc.

10 Bij de regenerering van de achteruitgegane katalysator volgens deze werkwijzen moet de katalysator worden verwijderd nadat de reactie is gestaakt en bijgevolg veroorzaakt dit een groot economisch verlies als gevolg van de onderbrekingen in de produktie.

15 Indien de katalytische activiteit van de katalysator zou kunnen worden her-steld terwijl de reactie wordt uitgevoerd of zonder de katalysator uit de reactor te verwijderen, zelfs indien de reactie wordt gestaakt, zou dit zeer voordelig zijn.

20 In verband hiermee beschrijft het Amerikaanse octrooischrift 3.882.159 een werkwijze voor de regenerering van katalysatoren, welke werkwijze omvat het in contact brengen in situ van een molybdeen-bevattende gefluïdiseerd bed-katalysator, die achteruit is gegaan gedurende een ammoxydatie-
25 reactie van propeen, met gefluïdiseerde bed-deeltjes, bestaande uit een nagenoeg inactieve drager en molybdeenoxyde bij de reactietemperatuur. Dit Amerikaanse octrooischrift heeft slechts betrekking op de regenerering van een molybdeen-bevattende gefluïdiseerd bed-katalysator, waarbij molybdeen-
30 oxyde, ondersteund door een inerte drager, eenvoudig als het regenerereermiddel wordt gebruikt. Het bovengenoemde Amerikaanse octrooischrift beschrijft geen werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxyskatalysatoren.

35 Het Amerikaanse octrooischrift 3.236.782 beschrijft een werkwijze voor het regenereren van metaaloxyskatalysatoren.

katalysatoren, bevattende ten minste Cr, V, Mo of W, welke werkwijze omvat het in contact brengen van de katalysator met een damp van een verbinding van hetzelfde metaal als aanwezig is in de katalysator. De werkwijze, beschreven in dit Amerikaanse octrooischrift, vereist een gecompliceerde behandeling omdat de katalysator-component als een damp in het reactiesysteem moet worden gebracht. Verder beschrijft dit Amerikaanse octrooischrift geen werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxys-katalysatoren.

Een doel van de onderhavige uitvinding is het oplossen van de boven beschreven moeilijkheden voor een tellurium-bevattende metaaloxys-katalysator en het doel van de uitvinding wordt bereikt door de tellurium-bevattende metaaloxys-katalysator in contact te brengen met een tellurium-component in een gasvormige fase vanuit een tellurium-bron.

De uitvinding voorziet bijgevolg in een werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxys-katalysatoren, hierdoor gekenmerkt, dat men de tellurium-bevattende metaaloxys-katalysator en een tellurium-bevattende vaste stof in een gasvormige atmosfeer verhit op een temperatuur van tot ongeveer 900°C.

Bij een voorkeursuitvoeringsvorm is het een doel van de onderhavige uitvinding de boven beschreven moeilijkheden voor tellurium-bevattende metaaloxys-katalysatoren op te lossen onder toepassing van een werkwijze, die omvat het in contact brengen van de tellurium-bevattende metaaloxys-katalysator met tellurium- en molybdeen-componenten in een gasvormige fase vanuit een tellurium-molybdeen-bron gedurende het gebruik van de katalysator.

Bijgevolg wordt volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding voorzien in een werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxys-katalysatoren, hierdoor gekenmerkt, dat men een tellurium-bevattende katalysator, die gebruikt is voor een oxydatie-, ammoxysdatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen, in contact brengt met zowel (a) tel-

lurium of een telluriumverbinding als (b) een molybdeenverbinding gedurende het gebruik van de katalysator in het reactiesysteem.

5 Hoewel dit niet noodzakelijk is kunnen de
boven beschreven component (a) en component (b) respectievelijk aanwezig zijn als een tellurium-bevattende vaste stof en een molybdeen-bevattende vaste stof of samen als een tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof. Gedetailleerde uitvoeringsvormen van deze componenten (a) en (b) zijn hieronder beschreven.
10

Volgens de uitvinding kan de vermindering in de selectiviteit van de tellurium-bevattende metaaloxidede katalysator voor het gewenste produkt en de vermindering van de reactiesnelheid als gevolg van het tijdsverloop tegelijkertijd worden voorkomen of kan de verbetering in de selectiviteit
15 van de achteruitgegane katalysator en in de reactiesnelheid tegelijkertijd worden bewerkstelligd.

De werkwijze volgens de uitvinding kan zeer gemakkelijk worden toegepast op een katalysator, die gebruikt
20 is voor een reactie in een gefluïdiseerd bed. Verder is de werkwijze volgens de uitvinding verrassenderwijze doeltreffend voor verse katalysatoren. Bijgevolg is het duidelijk dat de werkwijze volgens de uitvinding meer is dan louter een werkwijze voor de regenerering van katalysatoren.

25 Tellurium of een telluriumverbinding (a) en een molybdeenverbinding (b) als een eventuele maar geschikte component kunnen gemakkelijk worden toegevoegd aan de reactie indien zij vast zijn en geschikte eigenschappen bezitten, zoals hieronder zal worden beschreven.

30 Bij de reactie in een gefluïdiseerd bed kan een verwijdering van een gedeelte van de katalysator of een toevoeging van de katalysator gedurende de reactie gemakkelijk continu of intermitterend worden uitgevoerd. Daar deze bewerkingen altijd industrieel worden uitgevoerd kan de onderhavige uitvinding op de gebruikelijke wijze in de praktijk worden
35 toegepast.

De uitvinding resulteert niet in verliezen als gevolg van onderbrekingen in de produktie, omdat deze kan worden toegepast terwijl de reactie wordt uitgevoerd, hetgeen een verschil is in vergelijking met vele bekende processen voor de regenerering van katalysatoren.

Wanneer de katalysator en het activiteit-verbeterende middel (de boven beschreven component (a) of zowel component (a) als component (b)) fysisch worden gemengd in een droge toestand alvorens de reactie te beginnen en daarna het resulterende droge mengsel wordt gebruikt voor de reactie wordt op analoge wijze eveneens een verbetering in de activiteit waargenomen. Verder wordt, wanneer de behandeling volgens de uitvinding wordt uitgevoerd op een katalysator, die uit de reactor is verwijderd, de activiteit op analoge wijze verbeterd. Een dergelijke werkwijze valt eveneens binnen het raam van de uitvinding.

Hoewel het mechanisme van de onderhavige uitvinding momenteel niet volledig duidelijk is wordt verondersteld dat de tellurium-component een vergiftiging bewerkstelligt van actieve plaatsen op de katalysator, die een bijdrage leveren aan de vorming van bijprodukten, zoals kooldioxyde of koolmonoxyde, etc., onder de reactie-omstandigheden, zodat de vorming daarvan wordt verminderd, waardoor de selectiviteit voor de gewenste produkten wordt verbeterd, en dat de molybdeen-component, indien deze aanwezig is in het activiteit-verbeterende middel, migreert en zich afzet op de katalysator onder herstelling van de actieve plaatsen of onder vorming van verse actieve plaatsen, die voordelig zijn voor de vorming van het gewenste produkt in samenwerking met de tellurium-component, waardoor de reactiesnelheid wordt vergroot. In het geval van de toepassing van (a) tellurium of een telluriumverbinding of de toepassing van component (a) en (b) een molybdeenverbinding volgens de uitvinding is de tijd, die nodig is om het effect te verkrijgen, in het algemeen kort. Zelfs in het geval van de toepassing daarvan in een vaste toestand kan het effect in vele gevallen duidelijk worden waargenomen binnen

1-2 uren. Verder is de duur van het effect uitstekend. Bijge-
volg wordt de migratie van de tellurium-component uit de
tellurium-bevattende vaste stof of de migratie van de tellu-
rium-component en de molybdeen-component uit de tellurium-
5 molybdeen-bevattende vaste stof (of de tellurium-bevattende
vaste stof en de molybdeen-bevattende vaste stof) bewerk-
stelligd bij een betrekkelijk hoge migratiesnelheid. Verder
wordt aangenomen dat de tellurium-component of de tellurium-
en molybdeen-componenten, afgezet op de katalysator, een hoge
10 affiniteit bezitten voor de katalysator-componenten, waar-
door de tellurium-component of de tellurium- en molybdeen-
componenten, wanneer zij eenmaal met de katalysator hebben gere-
ageerd, niet gemakkelijk worden afgescheiden.

In het geval van de toepassing van (a)
15 tellurium of een tellurium-verbinding en (b) een molybdeenver-
binding in een vaste toestand is het mechanisme van de migra-
tie daarvan naar de katalysator niet altijd duidelijk. In
dit geval wordt aangenomen dat de vaste componenten (a) en
(b) bewegen naar en zich afzetten op de katalysator in een
20 vorm, die een betrekkelijk hoge dampdruk bezit, zoals ele-
mentair tellurium, organische telluriumverbindingen, tellu-
riumhydroxyden, organische molybdeenverbindingen en molyb-
deenhydroxyden, etc., en, in het bijzonder in het geval van
de toepassing van de katalysator bij een reactie in een ge-
25 fluïdiseerd bed, is er de mogelijkheid dat de migratie wordt
bewerkstelligd door fysisch contact van het activiteit-ver-
beterende middel met de katalysator.

Dit mechanisme is gebaseerd op speculaties
en de details daarvan zijn vooralsnog niet voldoende duide-
30 lijk. Daarom moeten de middelen voor het bereiken van het doel
van de onderhavige uitvinding, die omvat het uitvoeren van
de reactie door het in contact brengen van de katalysator met
(a) tellurium of een telluriumverbinding en desgewenst (b)
een molybdeenverbinding, uit het bovenstaande duidelijk zijn.

35 Hieronder volgt een meer uitvoerige be-
schrijving van de uitvinding.

(A) Tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysator.

Het is in het bijzonder van voorkeur dat de tellurium-bevattende katalysatoren voor de onderhavige uitvinding katalysatoren zijn, die gebruikt worden voor de bereiding van onverzadigde aldehyden, onverzadigde nitrillen, 5 cyaanwaterstof, aromatische aldehyden en aromatische nitrillen door een oxydatie-, ammoxydatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen.

Als tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysatoren zijn verschillende soorten katalysatoren reeds bekend, zoals die welke hierboven zijn beschreven. 10

De werkwijze volgens de uitvinding kan eveneens worden toegepast op deze bekende tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysatoren en is in het bijzonder geschikt 15 voor een tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysator, bevattende (A) tellurium en (B) ten minste één element, gekozen uit antimoon, molybdeen en vanadium.

Een voorkeurs katalysatorsamenstelling wordt weergegeven door de volgende empirische formule, namelijk

20
$$A_a Te_b D_c D'_d E_e O_x,$$
 waarin A voorstelt ten minste één element, gekozen uit Sb, Mo en V, Te voorstelt tellurium, C voorstelt ten minste één element, gekozen uit B, P, As, Bi, S en Se, bij voorkeur B, P en Bi, D voorstelt ten minste één element, gekozen uit Li, 25 Na, K, Rb, Cs en Tl, bij voorkeur Li, Na, K, Rb en Cs, E voorstelt ten minste één lid, gekozen uit Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, U, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ga, In, Ge, Sn en Pb, bij voorkeur Mg, Ca, Y, La, Ce, U, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, 30 Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ga, In, Ge, Sn en Pb, en O voorstelt zuurstof, en a, b, c, d, e en x elk voorstellen de atoomverhouding van de elementen in de formule, voor welke zij de subscripten zijn, waarin a = 10, b = 0,01 tot 5 (bij voorkeur 0,05 tot 3), c = 0 tot 10 (bij voorkeur 0,005 tot 8), 35 d = 0 tot 5 (bij voorkeur 0 tot 3), e = 0 tot 60 (bij voorkeur 0,1 tot 50) en x het aantal zuurstofatomen is, dat overeenkomt

met de oxyden, gevormd door combineren van de boven beschreven componenten. De boven beschreven tellurium-bevattende metaal-oxyde-katalysator volgens de uitvinding kan worden ondersteund door een drager. Bijvoorbeeld kunnen siliciumoxyde, siliciumoxyde-aluminiumoxyde, aluminiumoxyde, siliciumoxyde-titaniumoxyde, titaniumoxyde of dergelijke als drager worden gebruikt.

De tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysatoren volgens de uitvinding bezitten bij voorkeur een vorm, die geschikt is voor toepassing bij een reactie in een gefluïdiseerd bed. Gefluïdiseerd bed-katalysatoren bezitten bij voorkeur een deeltjesgrootte, die varieert van ongeveer 5 tot 200 micron. Het is gemakkelijk de werkwijze volgens de uitvinding toe te passen gedurende de reactie in een gefluïdiseerd bed en het effect daarvan is groot.

Reacties en in het bijzonder reacties in een gefluïdiseerd bed, uitgevoerd onder gebruikmaking van dergelijke tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysatoren, worden in hoofdzaak toegepast voor de bereiding van onverzadigde aldehyden, onverzadigde zuren, onverzadigde nitrillen, aromatische aldehyden, aromatische nitrillen, alkenylbenzenen, heterocyclische aldehyden, heterocyclische nitrillen en dialkenen door oxydatie-, ammoxydatie- en oxydatieve dehydrogeneringsreacties van organische verbindingen.

(B) Tellurium-bevattende vaste stof (activiteit-verbeterend middel).

De tellurium-bevattende vaste stof is het activiteit-verbeterende middel, gebruikt bij de onderhavige uitvinding, namelijk (a) elementair tellurium of een telluriumverbinding en desgewenst (b) een molybdeenverbinding, en verschillende soorten stoffen kunnen worden gebruikt. Bij voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding is het, wanneer de te behandelen katalysator voor het verbeteren van de activiteit daarvan een katalysator is voor een reactie in een gefluïdiseerd bed en de behandeling wordt uitgevoerd gedurende de uitvoering van de reactie in het gefluïdiseerde bed, van

voorkeur dat het activiteit-verbeterende middel bestaat uit deeltjes, die onder de reactie-omstandigheden kunnen worden gefluïdiseerd wanneer dit een vaste stof is. In het geval van de toepassing van een fijnverdeeld korrelvormig activiteit-verbeterend middel is het wenselijk dat deze fijnverdeelde deeltjes voorzichtig worden toegevoerd vanuit een lager gedeelte van de gefluïdiseerde bed-reactor teneinde deze door het gehele katalysator-bed te dispergeren.

(1) Soort middel en bereiding daarvan.

Voorbeelden van het activiteit-verbeterende middel volgens de uitvinding omvatten tellurium, waterstoftelluride, telluriummonoxyde, telluriumdioxyde, telluriumtrioxyde, tellurigzuur, telluurzuur en organische telluriumverbindingen (bijvoorbeeld methaantellurol, ethaantellurol, propaantellurol, butaantellurol, dimethyltelluride, diëthyltelluride, dipropyltelluride, dimethyltelluuroxyde, etc.), telluriumhalogeniden, die welke worden ondersteund door een inerte drager, zoals siliciumoxyde, aluminiumoxyde, siliciumoxyde-aluminiumoxyde, titaanoxyde, siliciumoxyde-titaanoxyde, of zirkoniumoxyde, etc., en tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysatoren, verrijkt met tellurium.

Metallisch tellurium, waterstoftelluride, telluriumdioxyde, telluriumtrioxyde, tellurigzuur, telluurzuur en organische telluriumverbindingen, telluriumhalogeniden, etc., zijn in de handel verkrijgbaar of kunnen onder toepassing van bekende methodes worden bereid uit verschillende tellurium-bronnen.

In het geval van de toepassing van de tellurium-component, waarbij deze wordt ondersteund op variërende dragers, kunnen verschillende middelen worden gebruikt voor de ondersteuning. Bijvoorbeeld kunnen metallisch tellurium, telluriumdioxyde, telluriumtrioxyde, tellurigzuur, telluurzuur, telluriumnitraat, basisch telluriumnitraat, telluriumhalogenide, telluriumsulfaat en organische telluriumverbindingen, etc., worden gebruikt als tellurium-bron, die worden gemengd met een dragermateriaal, zoals silica-sol, aluminiumoxyde-

sol of titaniumoxyde-sol, etc., gevolgd door sproeidroging; ook kan een van te voren bereide drager worden ondergedompeld in of worden gemengd met een opbssing, bereid door oplossen van de boven beschreven tellurium-bron. Verder kunnen in het
5 geval van de toepassing van een met telluriumverrijkte gefluïdiseerde bed-katalysator voor dit doel bekende processen voor de bereiding van katalysatoren geschikt worden gebruikt. Bovendien kan een katalysator, bereid onder toepassing van een bekend geschikt proces, worden ondergedompeld in of wor-
10 den gemengd met een oplossing, bevattende de tellurium-bron, en wel direct of na toepassing voor de reactie, gevolgd door drogen en gloeien.

De gloeiing wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van ongeveer 200-900°C gedurende onge-
15 veer 0,5-50 uren.

Voorbeelden van molybdeenverbindingen omvatten molybdeendioxyde, molybdeentrioxyde, molybdeenzuur ("molybdic acid"), ammoniumparamolybdaat, ammoniumfosfomolybdaat en fosfomolybdeenzuur, en die welke worden ondersteund
20 door een inerte drager als hierboven beschreven, en met molybdeen verrijkte metaaloxye-katalysatoren.

De bereiding van de molybdeen-bevattende vaste stof kunnen worden uitgevoerd onder gebruikmaking van dezelfde processen als in het geval van de bereiding van de
25 hierboven beschreven tellurium-bevattende vaste stof.

De tellurium-molybdeen bevattende vaste stof verschilt slechts omdat de tellurium-component en de molybdeen-component tegelijkertijd aanwezig zijn. Bekende geschikte processen kunnen worden toegepast, bijvoorbeeld een
30 proces, dat omvat het mengen van de boven beschreven tellurium-bron en de molybdeen-bron en het vormen in een vorm van het resulterende mengsel, een proces, dat omvat het mengen van de beide boven beschreven bronnen met een dragercomponent en het vormen in een vorm van het resulterende mengsel, en
35 een proces voor de bereiding van fluïde katalysatoren, verrijkt met zowel tellurium als molybdeen, etc.

De tellurium-bevattende vaste stof, de molybdeen-bevattende vaste stof en de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof kan desgewenst behalve tellurium en/of molybdeen andere elementen bevatten. Met name kunnen zij bevatten ten

5 minste één element, gekozen uit een alkalimetaal, een aardalkalimetaal, lanthanum, cerium, vanadium, niobium, chroom, wolfram, mangaan, ijzer, cobalt, nikkel, koper, zink, cadmium, titanium, borium, aluminium, gallium, germanium, tin, lood, fosfor, arsenicum, antimoon, bismuth, zwavel en selenium. In-

10 dien het activiteit-verbeterende middel actief is en de reactiesnelheid gelijk is aan of enigszins lager is dan die van de katalysator wanneer de reactie wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van slechts het activiteit-verbeterende middel wordt een positief effect waargenomen wanneer de toevoegingshoeveel-

15 heid geen overmaat is (bijvoorbeeld ongeveer 50 % of meer), zelfs hoewel de selectiviteit ten opzichte van het gewenste produkt enigszins inferieur is. In het geval van de toepassing van de katalysator, verrijkt met tellurium en molybdeen, voor het doel van de onderhavige uitvinding wordt de mengverhouding

20 niet op strikte wijze begrensd, indien de reactiesnelheid daarvan en de selectiviteit ten opzichte van het gewenste produkt niet in sterke mate verschillen van die van de gebruikte katalysator.

Deze verschillende elementen, zoals de hier-

25 boven beschreven alkalimetalen of dergelijke, kunnen worden gebruikt voor het regelen van de migratiesnelheid van de tellurium-component en/of molybdeen-component naar de katalysator. Verder kunnen deze elementen worden gebruikt voor het regelen van de fysische eigenschappen van het activiteits-verbeterende

30 middel.

Bij de keuze van de mengverhouding in het activiteit-verbeterende middel moeten de boven beschreven factoren in aanmerking worden genomen.

(2) Tellurium-gehalte en molybdeen-gehalte van middel.

35 Daar wordt aangenomen dat de tellurium-component en de molybdeen-component het effect direct of na de

omzetting in vluchtige verbindingen uitoefenen vermindert het effect indien de hoeveelheden van de tellurium-component en de molybdeen-component te klein zijn. In het bijzonder in het geval van de toepassing van tellurium en molybdeen, ondersteund
5 door een inerte drager, of de toepassing van een katalysator, verrijkt met deze componenten, moeten deze tellurium- en/of molybdeen-bevattende vaste stoffen soms in een grote hoeveelheid worden toegevoegd wanneer het tellurium-gehalte en/of het molybdeen-gehalte daarvan te klein is.

10 Daar zij echter niet de katalysator zelf zijn voor de gewenste reactie wordt de katalysator soms door deze verdund. Bijgevolg wordt het volume van de reactor onvoldoende voor het in voldoende mate kunnen uitvoeren van de reactie.

Bijgevolg is het van voorkeur dat het tellurium-gehalte in de tellurium-bevattende vaste stof, de molybdeen-bevattende vaste stof of de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof ongeveer 0,5 gew.% of meer is en bij voorkeur ongeveer 1,0 gew.% of meer is en het molybdeen-gehalte daarvan ongeveer 0,1 gew.% of meer en bij voorkeur 0,5 gew.% of
15 meer bedraagt.
20

Het is van voorkeur dat de verhouding van molybdeen/tellurium (atoomverhouding) in de tellurium-bevattende vaste stof en de molybdeen-bevattende vaste stof of de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof, die moet worden gemengd met de katalysator, ongeveer 0,05:1 tot 10:1 bedraagt.
25 (3) Vorm van het middel.

In het geval van de toepassing van (a) tellurium of een telluriumverbinding en (b) een molybdeenverbinding in hun eigen hoedanigheid kunnen zij worden toegevoerd
30 aan de reactor als een poeder of kunnen zij fysisch worden gemengd met de katalysator in een droge toestand en vervolgens worden toegevoegd aan het reactiesysteem.

In het geval van de toepassing van de tellurium-component en de molybdeen-component als een vaste stof
35 zijn de eigenschappen van deze componenten belangrijk.

In het geval van een reactie in een vast bed

is de sterkte belangrijk. Een verpoedering en gelijktijdige vervluchtiging van de telluriumcomponent of de molybdeen-component moet namelijk worden voorkomen omdat de drukdaling van het reagerende gas in het katalysatorbed wordt vergroot.

5 In het geval dat men een reactie in een gefluïdiseerd bed wenst toe te passen is het van voorkeur het activiteit-verbeterende middel te fluïdiseren, zodat het middel goed kan worden gemengd met de katalysator. Verder moet, teneinde te bewerkstelligen dat de tellurium-component en de molybdeen-component
10 doeltreffend worden gebruikt, het activiteit-verbeterende middel in de reactor aanwezig zijn gedurende de tijd, die nodig is om voldoende te worden gemengd met de katalysator.

Bijgevolg is het in het geval van de toepassing voor een reactie in een gefluïdiseerd bed van voorkeur
15 dat de deeltjesgrootte van het activiteit-verbeterende middel betrekkelijk analoog is aan die van de katalysator en de waarde van (stortgewicht van het activiteit-verbeterende middel/
(stortgewicht van de katalysator) ligt in het traject van ongeveer 0,05:1 tot 8:1 en bij voorkeur in het traject van 0,2:1
20 tot 6:1. Verder is het van voorkeur dat de gefluïdiseerde bed-katalysator bij de uitvoering van de onderhavige uitvinding een stortgewicht van ongeveer 0,1 tot 3 g/ml en een deeltjesgrootte van ongeveer 5 tot 200 micron bezit.

(4) Bereiding van het middel door impregneringsprocessen.

25 De soorten tellurium-bevattende vaste stof als activiteit-verbeterend middel, gebruikt bij de onderhavige uitvinding, en de bereiding daarvan zijn hierboven onder (1) vermeld. Van de bereidingsprocessen zijn impregneringsprocessen, in het bijzonder een proces voor het vormen van een met
30 tellurium verrijkte of met tellurium-molybdeen verrijkte vaste stof, welk proces omvat het impregneren van een metaaloxyskatalysator (verse katalysator of achteruitgegangene katalysator) met een tellurium-component of een tellurium-component en een molybdeen-component, bijzonder voordelige processen ter verkrijging van de activiteit-verbeterende middelen volgens de
35 uitvinding. De redenen daarvan zijn dat (1) in het aldus re-

5 sulterende activiteit-verbeterende middel nagenoeg 100 % van
de tellurium-component of de tellurium- en molybdeen-componen-
ten, toegevoegd door de impregnering, snel (binnen verscheide-
ne uren) verdampen en zij doeltreffend worden gevangen door de
10 tellurium-bevattende metaaloxys-katalysator, die moet worden
behandeld ter verbetering van de activiteit daarvan, (2) het
activiteit-verbeterende middel, waaruit de tellurium-component
of de tellurium- en molybdeen-componenten, toegevoegd door de
impregnering, door verdamping worden verwijderd, eigenschappen
15 en een activiteit bezit, die nagenoeg gelijk zijn aan die van
de te behandelen katalysator en bijgevolg een nadelige invloed
op de reactie na de beëindiging van de werking daarvan voor
de verbetering van de activiteit niet optreedt, (3) de berei-
ding gemakkelijk wordt uitgevoerd omdat van te voren bereide
20 katalysatoren worden gebruikt en (4) de toepassing op (de toe-
voer aan) het reactiesysteem gemakkelijk wordt uitgevoerd en
eveneens de menging gedurende de reactie gemakkelijk wordt
uitgevoerd omdat de fysische eigenschappen van het activiteit-
verbeterende middel analoog zijn aan die van de voor de reactie
gebruikte katalysator (de te behandelen katalysator).

De bereiding van het activiteit-verbeterende
middel door een impregneringsproces is hieronder meer uitvoerig
geïllustreerd.

25 In het geval van de bereiding van een poe-
der van de tellurium-bevattende vaste stof volgens de onder-
havige uitvinding door impregneren van een inerte drager of
een metaaloxys-katalysator met de tellurium-component, drogen
en gloeien, kan een proces, beschreven in bijvoorbeeld het
Amerikaanse octrooischrift 4.049.575, etc., worden gebruikt.
30 Bij de uitvinding is het echter niet noodzakelijk dat de tellu-
rium-component een vaste oplossing vormt met de kristalfase,
waaruit de katalysator bestaat, in het geval van bijvoorbeeld
de impregnering van een metaaloxys-katalysator van het anti-
moon-type met de tellurium-component.

35 Bij de uitvoering van de impregnering van de
drager (die de vorm van de katalysator als hieronder beschre-

ven omvat) met de tellurium-component onder gebruikmaking van een impregneringsoplossing, bevattende de tellurium-component, wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een van de volgende processen:

- 5 (1) Oxydatie van tellurium-metaal met salpeterzuur,
- (2) Oplossen van telluriumdioxide of tellurigzuur in salpeterzuur,
- (3) Oplossen van telluurzuur in water of salpeterzuur,
- (4) Oxydatie van tellurium-metaal met waterstofperoxyde in
10 tegenwoordigheid van ionen en/of een verbinding, gekozen uit
 - (a) Ammoniumion
 - (b) Alkalimetaalion
 - (c) Oxyden, oxyzuren, zouten van oxyzuren,
15 heteropolyzuren en zouten van heteropolyzuren van ten minste één metaal, gekozen uit vanadium, molybdeen en wolfram,
- (5) Oxydatie van tellurium-metaal met waterstofperoxyde in
20 tegenwoordigheid van salpeterzuur en
- (6) Oxydatie met waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van ijzer-ion na de oxydatie van tellurium-metaal met salpeterzuur.

De tellurium-bevattende vaste stof, gebruikt
25 bij deze uitvinding, wordt verkregen door impregneren van de drager met de boven beschreven oplossing alleen of een mengsel van de oplossing met kleine hoeveelheden van andere componenten en drogen of daarna gloeien. De gloeiingstemperatuur varieert in dit geval vanaf een betrekkelijk lage temperatuur, zodanig dat het vocht wordt verwijderd, tot ongeveer
30 900°C of minder en bij voorkeur 850°C of minder.

De bereiding van de impregneringsoplossing, gebruikt voor de bereiding van de met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator, namelijk het activiteit-verbeterende middel volgens de uitvinding, door impregneren van een tellurium-
35 bevattende metaaloxysator met een tellurium-component

en een molybdeen-component wordt bij voorkeur uitgevoerd onder toepassing van een van de volgende processen (deze impregneringsoplossing kan natuurlijk worden gebruikt voor de impregnering van de inerte drager).

- 5 (1) Ten minste één lid, gekozen uit de groep, bestaande uit tellurium-metaal, telluriummonoxyde, telluriumdioxyde, tellurigzuur, telluriumtrioxyde en telluurzuur, en ten minste één lid, gekozen uit de groep, bestaande uit molybdeen-metaal, molybdeendioxyde, molybdeentrioxyde, ammonium-
10 metamolybdaat, ammoniumparamolybdaat, fosfomolybdeenzuur, silicomolybdeenzuur en boormolybdeenzuur, worden opgelost in water of salpeterzuur.
- (2) Telluurzuur en ten minste één lid, gekozen uit de groep, bestaande uit oxyzuren, zouten van oxyzuren, heteropoly-
15 zuren of zouten daarvan van molybdeen worden opgelost in water of salpeterzuur.
- (3) Tellurium-metaal wordt opgelost in waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van het oxyde, oxyzuur, zouten van oxy-
zuren, heteropolyzuren of zouten daarvan van molybdeen.

20 Teneinde een impregneringsoplossing met een hoge concentratie te bereiden genieten de bovengenoemde processen (2) en (3) in het bijzonder de voorkeur.

De basis-katalysator wordt geïmpregneerd met de aldus resulterende impregneringsoplossing. De basis-
25 katalysator is een verse of een verbruikte of achteruitgegane gefluidiseerde bed-katalysator, die bij voorkeur een deeltjes-grootte bezit van ongeveer 5 tot 200 μ en een porievolume van ongeveer 0,1 tot 0,8 ml/g. Het is van voorkeur dat de samen-
stelling van de basis-katalysator nagenoeg gelijk is aan die
30 van de te behandelen katalysator in verse toestand, maar de samenstellingen kunnen aanzienlijk van elkaar verschillen. De impregnering wordt uitgevoerd door toevoeging van de impregneringsoplossing in een hoeveelheid van ongeveer 0,7 tot 1,3
maal het porievolume van de basis-katalysator en menging met
35 de katalysator. Na de droging wordt een warmte-behandeling uitgevoerd bij een temperatuur van ongeveer 200°C tot ongeveer

600°C. Desgewenst kan de impregnering verscheidene malen worden uitgevoerd.

Behandeling ter verbetering van de activiteit.

De behandeling ter verbetering van de activiteit van de tellurium-bevattende metaaloxysator volgens de uitvinding wordt uitgevoerd door verhitting van de katalysator en de boven beschreven tellurium-bevattende vaste stof op een temperatuur van tot ongeveer 900°C in een gasvormige atmosfeer. Het is van voorkeur dat de te behandelen katalysator en de tellurium-bevattende vaste stof samen in een geïnduseerde toestand zijn. In een dergelijk geval is het in het bijzonder van voorkeur de geïnduseerde toestand van de katalysator te bewerkstelligen door uitvoering van de gewenste geïnduseerde bed-reactie met de katalysator. Bij een dergelijke uitvoeringsvorm kan de uitvinding worden uitgevoerd zonder de geïnduseerde bed-reactie te staken.

De werkwijze volgens de uitvinding kan eveneens worden toegepast in het geval waarin de te behandelen katalysator en de tellurium-bevattende vaste stof als een vast bed aan een warmte-behandeling worden onderworpen na de fysische menging in een droge toestand. Het effect van de uitvinding is echter superieur in het geval van de uitvoering van de behandeling bij een geïnduseerde toestand onder gebruikmaking van de geïnduseerde bed-katalysator. Aangenomen wordt dat de katalysator in een geïnduseerde toestand in sterke mate kan bewegen, hetgeen resulteert in een sterk effect.

Geschikte gasvormige atmosferen voor de uitvoering van de verhitting van de te behandelen katalysator en de tellurium-bevattende vaste stof (het gas is natuurlijk een geïnduserend gas wanneer de uitvinding wordt uitgevoerd in een geïnduseerde toestand) omvatten inerte gassen of oxydatieve gassen, zoals stikstof, zuurstof, kooldioxyde en stoom, etc., en gasmengsels van een reducerend gas, zoals organische verbindingen (bijvoorbeeld methaan, ethaan, propaan, etheen, propyleen, propeen, butanen, toluen, xyleen, methanol, ethanol, isopropanol, etc.), ammoniak of koolmonoxyde, etc. en

zuurstof, etc.

Hoewel de situatie bestaat waarbij het gas louter het atmosferische gas is voor de warmte-behandeling wordt het gas een reactie-atmosfeer voor de gefluïdiseerde bed-reactie in het geval van de uitvoering van de activering van de katalysator met de tellurium-bevattende vaste stof gedurende de gewenste gefluïdiseerde bed-reactie volgens de voorsluitvoeringsvorm van de uitvinding. Bijvoorbeeld is een gasmengsel, bestaande uit organische verbindingen (bijvoorbeeld methaan, ethaan, propaan, etheen, propyleen, propeen, butenen, toluen, xyleen, methanol, ethanol, isopropanol, etc.), ammoniak en zuurstof (in het bijzonder lucht) (en desgewenst stoom) een reactiegas in het geval van de uitvoering van de ammoxydatie van een koolwaterstof of een alcohol, en het boven beschreven gasmengsel, waaruit ammoniak is verwijderd, is een reactiegas in het geval van de uitvoering van de oxydatie of oxydatieve dehydrogenering.

Deze gasvormige atmosfeer moet niet overmatig reductief zijn. In het geval van de toepassing van reducerende gassen, zoals koolwaterstoffen, ammoniak, en koolmonoxyde, etc., kunnen deze namelijk niet alleen worden gebruikt. Indien de temperatuur wordt verhoogd in tegenwoordigheid van slechts deze reducerende gassen wordt de katalysator zelf gereduceerd, hetgeen resulteert in een achteruitgang van de activiteit daarvan. Het is essentieel dat deze reducerende gassen samen met zuurstof worden gebruikt. De hier gebruikte uitdrukking "reducerend gas" betekent een gas met het vermogen de katalysator te reduceren. Bijgevolg moeten de boven beschreven reducerende gassen soms worden gebruikt als inerte gassen in afhankelijkheid van de temperatuur-omstandigheden. Bijvoorbeeld kunnen koolwaterstoffen en andere organische verbindingen, ammoniak en koolmonoxyde, etc., worden gebruikt als inerte gassen, in het algemeen bij minder dan ongeveer 300°C, omdat zij een klein reducerend vermogen op katalysatoren vertonen bij dergelijke soorten reacties. In dit geval is de mede-aanwezigheid van zuurstof niet essentieel.

Alkenen, alkoholen en aldehyden worden bij voorkeur gebruikt als de koolwaterstoffen en andere organische verbindingen. De voorbeelden daarvan omvatten propeen, butenen, toluen, xyleen, methanol, ethanol, formaldehyde, aceetaldehyde, etc. Verzadigde koolwaterstoffen, zoals methaan, propaan, butanen, etc., vallen eveneens binnen de categorie van inert gas voor de katalysatoren voor deze soort reacties.

Deze reducerende gasen kunnen worden gebruikt als een mengsel, bereid door menging van twee of meer van de gasen in tegenwoordigheid van zuurstof, of kunnen worden gebruikt als een mengsel, bereid door menging van de gasen met inerte gasen.

Het is van voorkeur dat de tellurium-bevattende vaste stof aan de te behandelen katalysator wordt toegevoegd in een hoeveelheid van ongeveer 0,01 gew.% of meer en bij voorkeur 0,05-30 gew.%. Binnen dit traject kunnen de doeleinden van de onderhavige uitvinding worden bereikt zonder een nadelige beïnvloeding van de activiteit van de katalysator. Wanneer een tellurium-bevattende vaste stof met een hoog tellurium-gehalte wordt gebruikt kan de hoeveelheid daarvan betrekkelijk klein zijn. Wanneer een tellurium-bevattende vaste stof met een laag tellurium-gehalte wordt gebruikt kan de hoeveelheid daarvan betrekkelijk groot zijn. Zoals hierboven werd vermeld kan de met tellurium verrijkte katalysator worden gebruikt als een mengsel in een geschikte verhouding wanneer deze wordt gebruikt als de tellurium-bevattende vaste stof, mits deze een abnormale activiteit bezit.

De activering wordt uitgevoerd bij een behandelings temperatuur van ongeveer 900°C of minder. Indien de temperatuur boven ongeveer 900°C ligt wordt de kwaliteit van de katalysator zelf veranderd als gevolg van een sintering of kristallisatie, etc. Een betrekkelijk hoge temperatuur wordt gebruikt in tegenwoordigheid van een inert gas, zoals stikstof, zuurstof, kooldioxyde of stoom, en een betrekkelijk lage temperatuur wordt gebruikt in tegenwoordigheid van een reducerend gas, zoals koolwaterstoffen en andere organische verbindingen,

ammoniak of koolmonoxyde, etc.

Verder kan, in het geval waarin tellurium in de tellurium-bevattende vaste stof in een toestand is met een betrekkelijk hoge dampdruk, zoals elementair tellurium of organische telluriumverbindingen, etc., of de tellurium-bevat-
5 tende vaste stof dergelijke stoffen bevat, de behandeling doeltreffend worden uitgevoerd bij een lage temperatuur gedurende een korte tijdsperiode, ongeacht het soort van de gassen. In het geval echter dat een dergelijke behandeling wordt uitge-
10 voerd voor de katalysator volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding terwijl de gewenste gefluïdiseerde bedreactie wordt uitgevoerd moet duidelijk aandacht worden geschonken aan de behandelingstemperatuur, omvat enigszins nadelige effecten, zoals een vermindering van de reactiesnelheid, etc., optreden wanneer de behandelingstemperatuur te hoog is.

15 Wanneer stoom wordt gebruikt als de gasvormige atmosfeer moet gelet worden op de behandelingstemperatuur, omdat de activiteit van de katalysator soms achteruitgaat als gevolg van een sintering indien de temperatuur hoger is dan ongeveer 700°C.

20 Hoewel de benedengrens van de behandelings-temperatuur niet duidelijk kan worden bepaald bedraagt deze in het algemeen ongeveer 200°C of daaromtrent.

Daar de behandelingsomstandigheden (tempera-
25 tuur en tijd) van de onderhavige uitvinding variëren met de te gebruiken tellurium-bevattende vaste stof en het te gebruiken gas kunnen de optimale omstandigheden gemakkelijk experimenteel worden bepaald op basis van een combinatie daarvan. Verder kunnen in het geval van de uitvoering van de uitvinding
30 terwijl de beoogde reactie wordt uitgevoerd de toegepaste omstandigheden dezelfde zijn als die welke gewoonlijk worden toegepast voor een oxydatie-, ammoxydatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen.

Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvin-
35 ding, die in het bijzonder de voorkeur geniet, wordt de activeringsbehandeling uitgevoerd door de tellurium-bevattende

metaaloxysde-katalysator in contact te brengen met (a) tellurium of een telluriumverbinding en (b) een molybdeenverbinding gedurende de uitvoering van een oxydatie-, ammoxydatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen. Het is van voorkeur dat de te behandelen katalysator in contact wordt gebracht met het activiteit-verbeterende middel onder gefluïdiseerde bed-reactie-omstandigheden.

Zoals hierboven werd vermeld kan de werkwijze volgens de uitvinding eveneens worden gebruikt voor reacties in een vast bed door fysisch mengen van de te behandelen katalysator met het activiteit-verbeterende middel in een droge toestand. Het effect van de verbetering van de activiteit is echter in het bijzonder hoog in het geval van de uitvoering van de behandeling terwijl de reactie in een gefluïdiseerde toestand wordt uitgevoerd onder gebruikmaking van een gefluïdiseerde bed-katalysator. Aangenomen wordt dat, daar de beweging van het activiteit-verbeterende middel zowel als de beweging van de katalysator snel verloopt, de migratie van de tellurium-component en de molybdeen-component naar de katalysator uniform wordt bewerkstelligd en dat dit resulteert in een goed effect.

In het geval dat het activiteit-verbeterende middel een vaste stof is is het van voorkeur dat de totale hoeveelheid van de tellurium-bevattende vaste stof en de molybdeen-bevattende vaste stof of de hoeveelheid van de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof ongeveer 0,01-50 gew.% bedraagt, gebaseerd op de tellurium-bevattende metaaloxysde-katalysator. Indien de hoeveelheid daarvan kleiner is dan ongeveer 0,01 gew.% is het effect zeer zwak en vermindert de duur van het effect in een korte tijdsperiode. Met betrekking tot de bovengrens van de hoeveelheid wordt opgemerkt dat de bovengrens analoog is aan die van de gevallen, die hierboven zijn beschreven in het gedeelte "soort van het middel en de bereiding daarvan" voor het activiteit-verbeterende middel.

Het effect van het activiteit-verbeterende middel wordt vertoond door migratie van de tellurium-component

en de molybdeen-component naar de katalysator. Bijgevolg is het vanuit dit standpunt van voorkeur dat de schijnbare toeneming van het tellurium-gehalte in de katalysator, die resulteert uit de fysische menging van de katalysator met het activiteit-verbeterende middel, ongeveer 0,001-15 gew.% en bij voorkeur 0,01-10 gew.% en de schijnbare toeneming van molybdeen daarin ongeveer 0,002-10 gew.% en bij voorkeur 0,01-5 gew.% bedraagt.

De schijnbare toeneming van het tellurium-gehalte en de schijnbare toeneming van het molybdeen-gehalte worden als volgt gedefinieerd:

Schijnbare toeneming van tellurium-gehalte (%) =

$$\frac{\text{Gewicht van tellurium in toegevoegd activiteit-verbeterende middel}}{\text{Totale gewicht van gepakte katalysator (g)}} \times 100$$

Schijnbare toeneming van molybdeen-gehalte (%) =

$$\frac{\text{Gewicht van molybdeen in toegevoegd activiteit-verbeterende middel}}{\text{Totale gewicht van gepakte katalysator (g)}} \times 100$$

De voorkeurshoeveelheid van het toegevoegde activiteit-verbeterende middel is afhankelijk van de eigenschappen van het activiteit-verbeterende middel. In het geval van een hoge migratie-snelheid van de tellurium-component en de molybdeen-component is het activiteit-verbeterende middel voldoende indien het wordt gebruikt in een hoeveelheid, die berekend wordt uit de gewenste tellurium- en molybdeen-gehalten. In het geval van een lage migratie-snelheid van de componenten wordt het activiteit-verbeterende middel bij voorkeur gebruikt in een enigszins grotere hoeveelheid.

Het activiteit-verbeterende middel kan fysisch worden gemengd met de katalysator in een droge toestand voor het begin van de reactie of het kan worden gemengd gedurende de reactie, alleen of als een mengsel, bereid door fysisch mengen van het middel met de katalysator in een droge toestand. In het geval van de gefluïdiseerde bed-reactie zullen, omdat de katalysator veilig kan worden verwijderd en kan worden toegevoegd terwijl de reactie wordt uitgevoerd, geen moeilijkheden

optreden in het geval van de toepassing van het vaste activiteit-verbeterende middel.

De toevoeging van het activiteit-verbeterende middel kan op verschillende tijden worden uitgevoerd door
5 waarneming van de omstandigheden van de reactie.

Hoewel het niet noodzakelijk is de katalysator in contact te brengen met de tellurium-component samen met de molybdeen-component kan de katalysator eerst in contact worden gebracht met de tellurium-component en daarna in contact
10 worden gebracht met de molybdeen-component, terwijl ook de omgekeerde behandeling daarvan kan worden uitgevoerd. Het is echter, indien mogelijk, van voorkeur de eerste toevoeging van slechts de molybdeen-component te vermijden, omdat de selectiviteit voor het gewenste produkt tijdelijk vermindert door toe-
15 voeging van slechts de molybdeencomponent bij het begin.

Wanneer slechts elementair tellurium of de telluriumverbinding fysisch wordt gemengd met de katalysator in een droge toestand wordt de selectiviteit voor het gewenste produkt doeltreffend verbeterd, maar de reactiesnelheid varieert
20 nauwelijks of wordt soms enigszins verminderd.

Anderzijds wordt, wanneer slechts de molybdeen-component fysisch wordt gemengd met de katalysator in een droge toestand, de selectiviteit voor bijprodukten dikwijls vergroot en bijgevolg de selectiviteit voor het gewenste
25 produkt dikwijls verminderd.

Zoals hierboven werd vermeld is het, hoewel de toevoeging van het activiteit-verbeterende middel kan worden uitgevoerd onder toepassing van variërende technieken, van voorkeur dat de tellurium-component en de molybdeen-component
30 samen worden toegevoegd.

De omstandigheden voor de uitvoering van de onderhavige uitvinding zijn bij voorkeur dezelfde als die welke gewoonlijk worden toegepast voor de oxydatie-, ammoxydatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindin-
35 gen.

De molverhouding van het voedingsgas ligt met

name in een traject van ongeveer 1:0,3 tot 10:0 tot 5 als organische verbinding: zuurstof:ammoniak (molverhouding), dat wil zeggen dat zuurstof:organische verbinding = 0,3:1 tot 10:1 en ammoniak:organische verbinding = 0:1 tot 5:1, en de reactietemperatuur ligt in het traject van ongeveer 300-600°C. De toegepaste reactiedruk ligt in het traject van atmosferische druk tot ongeveer 3 kg/cm² G of daaromtrent. Het voedingsgas kan verdund met stikstof, stoom, kooldioxyde, koolmonoxyde of helium, etc., worden gebruikt.

De effecten van de onderhavige uitvinding worden hieronder geïllustreerd onder verwijzing naar voorbeelden en vergelijkende voorbeelden.

De opbrengst van het gewenste produkt en de selectiviteit voor het gewenste produkt worden als volgt gedefinieerd:

$$\text{Opbrengst (\%)} = \frac{\text{Gewicht aan koolstof in gevormd gewenst produkt}}{\text{Gewicht aan koolstof in organische verbinding, toegevoerd als uitgangsmateriaal}} \times 100$$

$$\text{Selectiviteit (\%)} = \frac{\text{Gewicht aan koolstof in gevormd gewenst produkt}}{\text{Gewicht aan koolstof in gereageerde organische verbinding}} \times 100$$

De activiteitsproef werd op de volgende wijze uitgevoerd.

(1) Ammoxydatiereactie van propyleen.

Een gefluidiseerde bed-reactor met een gefluidiseerd katalysator-gedeelte met een binnendiameter van 5 cm en een hoogte van 2 meter werd gepakt met een katalysator in een geschikte hoeveelheid in een traject van 1200-1800 g. Aan deze reactor werd een gas met de onderstaande samenstelling toegevoerd in een hoeveelheid, die resulteerde in een schijnbare lineaire snelheid van 15 cm/sec. De reactiedruk was atmosferisch.

O₂ (toegevoerd als lucht)/propyleen: 2,10
(molverhouding)

NH₃/propyleen: 1,15 (molverhouding).

De contacttijd wordt als volgt gedefinieerd:

$$\text{Contacttijd} = \frac{\text{Volume van gepakte katalysator (l)}^{\ast}}{\text{Stroomsnelheid van voedingsgas (l/sec)}} \text{ (sec)}$$

- 5 ^{*} Op basis van het schijnbare stortgewicht van de katalysator.
(2) Ammoxydatie-reactie van methanol.

Dezelfde reactor als die welke werd gebruikt voor de boven beschreven ammoxydatie van propyleen werd toegepast.

- 10 Aan deze reactor werd een gas met de onderstaande samenstelling toegevoerd in een zodanige hoeveelheid, dat dit resulteerde in een schijnbare lineaire snelheid van 15 cm/sec. De reactiedruk was atmosferisch.

- 15 O_2 (toegevoerd als lucht)/methanol: 2,10 (molverhouding)
 NH_3 /methanol : 1,20 (molverhouding)
 H_2O /methanol : 2,00 (molverhouding)
 N_2 /methanol : 5,00 (molverhouding)

De definitie van de contacttijd is dezelfde als die welke hierboven werd vermeld.

- 20 (3) Oxydatieve dehydrogeneringsreactie van buteen.

Een vast bed-reactor met een binnendiameter van 16 mm en een lengte van 500 mm werd gepakt met 30 ml van een katalysator. Deze wordt verhit met een gesmolten zoutbad bestaande uit een mengsel van equivalente gewichten van natriumnitriet en kaliumnitraat. Aan deze reactor wordt een gas met de onderstaande samenstelling toegevoerd in een snelheid van 7,5 liter (NTP) per uur. De reactiedruk was atmosferisch.

Lucht/buteen-1 : 5 (molverhouding)

Water/buteen-1 : 1,5 (molverhouding).

- 30 Verder zijn, tenzij anders is aangegeven, alle vermelde delen, percentages, verhoudingen en dergelijke gewichtsdelens, gewichtspersentages en gewichtsverhoudingen.

Voorbeeld I

- 35 Een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$ werd gebruikt bij een ammoxydatiereactie van propyleen.

Gedurende de reactie ging de activiteit achteruit als gevolg van een vermindering van de molverhouding (zuurstof/propyleen).

5 Meer in het bijzonder daalde de opbrengst aan acrylonitril vanaf 80,3 % in de begintrap tot 78,6 %.

10 10 % van deze katalysator werd verwijderd en vervangen door een van te voren bereide, met tellurium verrijkte katalysator.

Onder gebruikmaking van het resulterende
10 mengsel van de tellurium-bevattende katalysator en de tellurium-bevattende vaste stof werd een ammonoxydatiereactie van propyleen uitgevoerd onder de omstandigheden (1), die hierboven zijn beschreven voor de activiteitsproef. Als resultaat daarvan werd de opbrengst aan acrylonitril verbeterd en werd
15 deze 80,1 % na 3 uren. Vervolgens werd de reactie gedurende 5 uren voortgezet, maar de opbrengst bleef op dit niveau.

De met tellurium verrijkte katalysator, gebruikt in dit voorbeeld, werd op de volgende wijze bereid.

20 2 kg van een geïnduseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$, waarvan de activiteit achteruit was gegaan door een langdurige toepassing daarvan, werden verwijderd.

15,1 g van een telluriummetaal-poeder werden toegevoegd aan 540 g 45 %'s salpeterzuur en daarin opgelost. Aan de resulterende oplossing werd 45 %'s salpeterzuur
25 toegevoegd ter verkrijging van 440 ml. De boven beschreven achteruitgegangene katalysator werd toegevoegd aan de resulterende oplossing en gedurende ongeveer 1 uur goed gemengd.

Het mengsel werd gedurende 2 uren bij 200°C
30 en vervolgens gedurende 4 uren bij 350°C gegloeid.

Het tellurium-gehalte van de resulterende met tellurium verrijkte katalysator was 2,65 gew.%.

Voorbeeld II

Een geïnduseerde bed-reactor met een
35 binnendiameter van 20 cm werd gepakt met een geïnduseerde bed-katalysator met de empirische formule

$\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,3}(\text{SiO}_2)_{60}$ en een ammoxydatie-reactie van propyleen werd uitgevoerd.

Schijnbare lineaire snelheid van gas, toegevoerd aan de reactor 18 cm/sec.

5 Reactiedruk $0,5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$
 Molverhouding van voedingsgas
 O_2 (toegevoerd als lucht)/propyleen 2,2
 (molverhouding)

NH_3 /propyleen 1,1 (molverhouding)
10 Reactietemperatuur 450°C .

Wanneer de reactie werd uitgevoerd gedurende 670 uren onder de boven beschreven omstandigheden daalde de opbrengst aan acrylonitril en steeg de vorming van kooldioxyde.

 2 kg van de achteruitgegane katalysator werden verwijderd. Een telluriummetaal-poeder werd toegevoegd
15 aan de achteruitgegane katalysator in een hoeveelheid van 0,2 %. Een gefluïdiseerde bed-reactor met een binnendiameter van 5 cm werd gepakt met het resulterende mengsel en de fluïdisering werd uitgevoerd door toevoer van stikstofgas. De temperatuur werd geleidelijk verhoogd en gedurende 1 uur op 300°C
20 gehouden.

De aldus behandelde katalysator werd gebruikt voor de ammoxydatiereactie van propyleen. Onder de boven beschreven omstandigheden (1) voor de activiteitsproef was, hoewel de opbrengst aan acrylonitril van de achteruitgegane katalysator 76,3 % was, die welke werd verkregen met de behandelde katalysator 77,8 %.

Voorbeeld III

 2 kg van de achteruitgegane katalysator
30 van voorbeeld II werden verwijderd.

 Aan de katalysator werden 10 g van een telluriumdioxyde-poeder toegevoegd. Een gefluïdiseerde bed-reactor met een binnendiameter van 5 cm werd gepakt met het resulterende mengsel en de fluïdisering werd bewerkstelligd
35 door toevoer van een 1:1 (volumeverhouding) gasmengsel van stikstof en stoom. De temperatuur werd geleidelijk verhoogd en

gedurende 2 uren op 500°C gehouden.

De aldus behandelde katalysator werd gebruikt voor de ammoxydatiereactie van propyleen onder de hierboven beschreven omstandigheden (1) voor de activiteitsproef.

5 Hoewel de opbrengst aan acrylonitril van de achteruitgegane katalysator 76,3 % was bedroeg die welke werd verkregen met de behandelde katalysator 78,1 %.

Voorbeeld IV

10 2 kg van de achteruitgegane katalysator van voorbeeld II werden verwijderd.

 Aan de katalysator werden 100 g van een poeder, bevattende 20 % telluriumdioxide, ondersteund door siliciumoxide, toegevoegd en een ammoxydatiereactie werd uitgevoerd onder de omstandigheden (1), die hierboven zijn beschreven voor de activiteitsproef.

15 Hoewel de opbrengst aan acrylonitril van de achteruitgegane katalysator 76,3 % was werd deze 77,5 % na 2 uren vanaf het begin van de reactie en werd deze 78,3 % en 78,2 % na respectievelijk 5 uren en 8 uren.

20 Het poeder van telluriumdioxide-siliciumoxide, gebruikt in dit voorbeeld, werd als volgt bereid.

 160 g van een telluriummetaal-poeder werden gesuspenderd in 1500 g water. Na toevoeging van 10 ml 15 %'s waterige ammonia werden 400 ml 35 %'s waterstofperoxyde-oplossing in kleine porties toegevoegd teneinde het tellurium op te lossen.

 Aan de resulterende oplossing werden 2,67 kg silica-sol (SiO_2 , 30 gew.%) toegevoegd. Na de toevoeging van 240 g ammoniumnitraat werd een droging bewerkstelligd door versproeiing. Na een gloeiing gedurende 2 uren bij 200°C en vervolgens gedurende 2 uren bij 400°C werd het produkt ten slotte gedurende 4 uren bij 550°C gegloeid.

30 Bij de analyse door röntgenstralendiffractie werd TeO_2 paratelluriet waargenomen.

35 Voorbeeld V

 De reactie werd uitgevoerd onder gebruik-

making van dezelfde procedure als in voorbeeld IV met deze uitzondering, dat de mengverhouding van telluriumdioxyde tot siliciumoxyde-poeder 1:2 bedroeg.

De opbrengst aan acrylonitril steeg tot
5 77,1 % en 77,8 % na respectievelijk 5 uren en 8 uren.

Voorbeeld VI

2 kg van de achteruitgegane katalysator van voorbeeld II werden verwijderd.

Aan de katalysator werden 100 g van een
10 poeder, waarin de oxyden van tellurium en molybdeen werden ondersteund door siliciumoxyde-aluminiumoxyde, toegevoegd en het mengsel werd gedurende 3 uren bij 400°C behandeld door toevoer van een gasmengsel van ammoniak en lucht (ammoniakgehalte 9 vol.%).

15 Vervolgens werd een ammoxydatiereactie van propyleen uitgevoerd onder omstandigheden (1), die hierboven zijn beschreven voor de activiteitsproef. De opbrengst aan acrylonitril steeg tot 78,4 %.

Het poeder, bevattende de oxyden van tellu-
20 rium en molybdeen, gebruikt in dit voorbeeld, werd op de volgende wijze bereid.

920 g van een gefluïdiseerde bed-katalysator-
drager, bestaande uit siliciumoxyde-aluminiumoxyde, werden verwijderd.

25 64 g van een telluriummetaal-poeder werden gesuspenseerd in 300 ml water, bevattende 9 g ammoniumparamolybdaat, en de suspensie werd verhit op ongeveer 95°C. 170 ml 35 %'s waterstofperoxyde-oplossing werden in kleine porties toegevoegd teneinde het tellurium volledig op te lossen.
30 Nadat de hoeveelheid vloeistof met zuiver water was ingesteld ter verkrijging van 580 ml werd de boven beschreven siliciumoxyde-aluminiumoxyde-katalysatordrager daaraan toegevoegd en gedurende 1 uur met een menger gemengd.

Het mengsel werd vervolgens gedurende 3 uren
35 bij 130°C gedroogd en gedurende 2 uren bij 400°C en gedurende 2 uren bij 500°C gegloeid.

Voorbeeld VII

Onder gebruikmaking van een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_3\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)_{60}$ werd een ammoxydatiereactie van propyleen uitgevoerd.

5 Daar men de molverhouding van zuurstof/propyleen liet verminderen gedurende de reactie ging de katalysator achteruit. Als resultaat daarvan bedroeg de opbrengst aan acrylonitril 83,2 %, ondanks het feit dat de omstandigheden werden hersteld tot de standaardomstandigheden.

10 Aan deze katalysator werd een met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator toegevoegd in een mengverhouding van 7 % en de reactie werd uitgevoerd volgens omstandigheden (1) als hierboven beschreven voor de activiteitsproef. De opbrengst aan acrylonitril steeg geleidelijk en werd 85,0 % nadat de reactie gedurende 3 uren was uitgevoerd.

15 De in dit voorbeeld gebruikte, met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator werd op de volgende wijze bereid.

20 1,5 kg van de achteruitgegane katalysator, gevormd in voorbeeld II, werden verwijderd.

13,5 g van een telluriummetaal-poeder werd in kleine porties toegevoegd aan 45 %'s salpeterzuur en daarin opgelost.

25 3,75 g ammoniumparamolybdaat werden opgelost in 10 ml zuiver water en de resulterende oplossing werd toegevoegd aan de boven beschreven oplossing van telluriumnitraat. Nadat de hoeveelheid vloeistof was ingesteld door toevoeging van zuiver water ter verkrijging van 420 ml werd de achteruitgegane katalysator toegevoegd en met een menger gedurende 1 uur goed gemengd.

30 Na een warmte-behandeling gedurende 5 uren bij 200°C en gedurende 2 uren bij 400°C werd een gloeiing uitgevoerd gedurende 4 uren bij 550°C.

Voorbeeld VIII

35 Onder gebruikmaking van dezelfde katalysator

als in voorbeeld VII werd de volgende procedure uitgevoerd.

Daar men de molverhouding van zuurstof/
propyleen liet dalen gedurende de reactie ging de katalysator
achteruit. Als resultaat daarvan werd de opbrengst aan acrylo-
5 nitril 82,8 %, hoewel de omstandigheden werden teruggebracht
tot de standaard-omstandigheden.

Aan deze katalysator werd dezelfde met
tellurium-molybdeen verrijkte katalysator als die van voorbeeld
VII toegevoegd in een hoeveelheid van 3 % en de reactie werd
10 weer uitgevoerd.

De opbrengst aan acrylonitril steeg geleide-
lijk en bedroeg 84,8 % nadat de reactie gedurende 5 uren was
uitgevoerd.

Voorbeeld IX

15 Aan dezelfde katalysator als die in voorbeeld
VII werd een telluriumdioxide-siliciumoxide-poeder, bereid in
voorbeeld IV, toegevoegd in een hoeveelheid van 2 % en een
ammonoxydatiereactie van propyleen werd uitgevoerd onder de om-
standigheden (1) van de activiteitsproef.

20 De opbrengst aan acrylonitril steeg met 0,6 %
maar de vorming van kooldioxide en cyaanwaterstof verminderden
enigszins.

In dit voorbeeld werd een verse katalysator
(die niet achteruitgegaan was) behandeld volgens de uitvinding.
25 Door deze behandeling werd de selectiviteit voor acrylonitril
verbeterd en de behandelde katalysator vertoonde een activiteit,
die superieur was aan die van de verse katalysator (die niet
achteruitgegaan was).

Vergelijkend voorbeeld I

30 Aan hetzelfde type katalysator als dat in
voorbeeld VII werd een telluriumdioxide-siliciumoxide-poeder,
bereid als in voorbeeld IV, toegevoegd in een hoeveelheid van
2 % en een fluïdisering werd uitgevoerd door doorleiding van
een gemengd gas, bestaande uit stikstof en ammoniak (ammoniak
35 10 vol.%), en de behandeling werd gedurende 20 minuten bij
450°C uitgevoerd.

Vervolgens werd de activiteit bij een ammoxydatiereactie onderzocht. De reactie kon echter niet worden voortgezet omdat een normale reactie niet kon worden uitgevoerd vanwege de grote hoeveelheid kooldioxyde, die werd gevormd.

Bij de uitvoering van de behandeling met een reducerend gas (plus inert gas) in afwezigheid van zuurstof bleek dat de activiteit in aanzienlijke mate achteruitging in plaats van werd verbeterd.

10 Voorbeeld X

Een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Te}_{0,5}\text{Mo}_{10}\text{W}_1\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Bi}_1\text{K}_{0,1}\text{O}_{43,6}(\text{SiO}_2)_{50}$ werd gebruikt voor een ammoxydatiereactie van methanol onder de omstandigheden (2), die hierboven zijn beschreven voor de activiteitsproef.

Wanneer de reactie werd uitgevoerd onder een vermindering van de molverhouding van een voedingsgas (zuurstof/methanol) verminderde de opbrengst aan cyaanwaterstof geleidelijk. Hoewel de molverhouding werd teruggebracht op de standaardomstandigheden voor de activiteits-proef daalde de opbrengst aan cyaanwaterstof, die in de begintrap 84,1 % bedroeg, tot 82,6 %.

Aan deze achteruitgegane katalysator werd een telluriumdioxyde-siliciumoxyde-poeder, bereid als in voorbeeld IV, toegevoegd in een hoeveelheid van 5 % en de reactie werd weer uitgevoerd. De opbrengst aan cyaanwaterstof steeg met het tijdsverloop en werd 83,9 % na 3 uren.

Voorbeeld XI

300 g van een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$ (dat wil zeggen de katalysator, beschreven in voorbeeld I) werd verwijderd en gekneet met toegevoegd water. Het materiaal werd gevormd in een cilindrische vorm van 2 mm x 2 mm diameter en gedroogd.

Onder gebruikmaking van deze katalysator werd een oxydatieve dehydrogeneringsreactie van buteen-1 uitgevoerd

onder omstandigheden (3) voor de activiteitsproef.

5 Bij een reactietemperatuur van 370°C was de omzetting van buteen-1 94 % en bedroeg de opbrengst aan butadieen 82 %. Wanneer de reactie werd uitgevoerd door verhoging van de reactietemperatuur tot 380°C steeg de vorming van kooldioxyde en werd de overmaat zuurstof nul. Daarom werd de reactie gestaakt. Hoewel de temperatuur werd verminderd ten einde de reactie weer uit te voeren bij 370°C was de omzetting van buteen-1 91 % en de opbrengst aan butadieen 78 %.

10 Deze achteruitgegangene katalysator werd verwijderd. Van te voren bereide telluriumdioxyde-siliciumoxyde-pellets (die waren bereid door vorming van het poeder in een vorm als beschreven in voorbeeld IV volgens dezelfde methode als die voor de boven beschreven katalysator) werden toegevoegd
15 in een hoeveelheid van 5 % aan de katalysator en de reactie werd weer uitgevoerd.

3 uren na het begin van de reactie werd de omzetting van buteen-1 92 % en de opbrengst aan butadieen werd 80 %.

20 De omstandigheden en resultaten van de bovenstaande voorbeelden I-X en vergelijkend voorbeeld I zijn aangegeven in onderstaande tabel A.

25

Tabel A

Eigenschappen en mengomstandigheden van tellurium-bevattende vaste stof					Resultaten van activiteitsproef				
Stortgewicht	Te-gehalte	Oppervlakteconcentratie van Te	Verhouding van stortgewicht van katalysator	Mengverhouding tot katalysator	Reactietemperatuur	Conductietijd	Opbrengst aan acrylonitril	Totale omzetting van propyleen	(%)
(g/ml)	(gew.%)	(atoom %)		(%)	(°C)	(sec)	(%)	(%)	
Voorbeeld I									
(A) Voor achteruitgang	-	-	-	-	460	6,0	80,3	98,6	
(B) Na achteruitgang	0,83	-	-	-	460	6,0	78,6	97,5	
Met tellurium verrijkte katalysator									
(C) Na activeringsbehandeling	0,84	2,65	0,52	1,01	460	6,0	77,3	95,2	
(behandelingsgas: propyleen, ammoniak, zuurstof en stikstof)									
(C) Na activeringsbehandeling	460	6,0	80,1	97,8					
Voorbeeld II									
(A) Voor achteruitgang	-	-	-	-	460	3,5	78,0	98,3	
(B) Na achteruitgang	0,90	-	-	-	460	4,0	76,3	97,8	
Telluriummetaalpoeder									
(C) Na activeringsbehandeling	2,14	93,2	78,3	2,38	-	-	-	-	
(behandelingsgas: stikstof)									
(C) Na activeringsbehandeling	460	4,0	77,8	98,0					
Voorbeeld III									
Katalysator als beschreven in voorbeeld II									
(B) Na achteruitgang	0,90	-	-	-	460	4,0	76,3	97,8	
Telluriumdioxidepoeder	1,40	77,6	22,2	1,56	-	-	-	-	

Tabel A (vervolg)

Eigenschappen en mengomstandigheden van tellurium-bevattende vaste stof					Resultaten van activiteitsproef			
Stort- gew.	Te- gehal- te	Oppe- r- vlakte- conc. van Te	Verhou- ding van stortge- ding wicht van tot kataly- sator	Meng- van verhou- ding	Reactie- temp.	Con- tact- tijd	Opbrengst aan acry- lonitril	Totale om- zetting van propyleen
(behandelingsgas: stikstof en stoom) -					460	4,0	78,1	97,9
Katalysator als beschreven in voorbeeld II.								
(C) Na activerings- behandeling	0,90	-	-	-	460	4,0	76,3	97,8
Voorbeeld IV								
(B) Na achteruitgang Telluriumdioxide- silica-poeder	0,98	16,0	1,9	1,09	5,0	-	-	-
(C) Na activerings- behandeling	(behandelingsgas: propyleen, am- moniak, zuurstof en stikstof)				460	4,0	78,3	98,0
Katalysator als beschreven in voorbeeld II.								
(B) Na achteruitgang Telluriumdioxide- silica-poeder.	0,90	-	-	-	460	4,0	76,3	97,8
Als beschreven in voor- beeld IV					1,09	2,5	-	-
(C) Na activerings- behandeling	(behandelingsgas: propyleen, am- moniak, zuurstof en stikstof)				460	4,0	77,8	97,6
Katalysator als beschreven in voorbeeld II.								
(B) Na achteruitgang Te-Mo-silica- alumina	0,90	-	-	-	460	4,0	76,3	97,8
(C) Na activerings- behandeling	0,51	6,4	2,1	0,57	5,0	-	-	-
(behandelingsgas: ammoniak, zuur- stof en stikstof)					460	4,0	78,4	98,1

Tabel A (vervolg)

	Eigenschappen en mengomstandigheden van tellurium-bevattende vaste stof					Resultaten van activiteitsproef			
	Stort- gew.	Te- gehal- te	Op- per- vakte- conc.	Verhou- ding van stortge- wicht van ka- talyssa- tor	Meng- ding tot kataly- sator	(g/ml)	(gew.%)	(atoom%)	(%)
Voorbeeld VII									
(A) Vóór achteruitgang	-	-	-	-	-	450	3,0	85,1	98,2
(B) Na achteruitgang	0,90	-	-	-	-	450	3,0	83,2	96,8
Met tellurium-mo- lybdeen verrijkte katalysator									
(C) Na activerings- behandeling	0,91	2,37	1,6	1,01	7,0	450	3,0	78,6	97,0
(behandelingsgas: propyleen, am- moniak, zuurstof en stikstof)									
Katalysator als beschreven in voorbeeld VII.									
(B) Na achteruitgang	0,90	-	-	-	-	450	3,0	82,8	96,1
Met tellurium-mo- lybdeen verrijkte katalysator									
(C) Na activerings- behandeling				1,01	3,0	450	3,0	78,6	97,0
(behandelingsgas: propyleen, am- moniak, zuurstof en stikstof)									
Katalysator als beschreven in voorbeeld VII.									
(A) Vóór behandeling	0,90	-	-	-	-	450	3,0	85,1	98,2
Telluriumdioxide- silica-poeder									
	Als beschreven in voorbeeld IV					-	-	-	-
	0,57 2,0					-	-	-	-

Tabel A (vervolg)

Eigenschappen en mengomstandigheden van tellurium-bevattende vaste stof					Resultaten van activiteitsproef			
Stort- gew.	Te- gehal- te	Oppe- r- vakte- conc.	Verhouding van stortge- wicht van ka- talysator	Mengver- houding tot ka- talysator	Reactie- temp.	Con- tact- tijd	Opbrengst aan acry- lonitril	Totale omzet- ting van propy- leen (%)
(g/ml)	(gew.%)	(atoom%)		(%)	(°C)	(sec)	(%)	(%)
(C) Na activerings- behandeling	(behandelingsgas: propyleen, ammoniak, zuurstof en stikstof)				450	3,0	85,7	98,4
Vergelijkend voorbeeld I								
(A) Vóór behandeling	0,90	-	-	-	450	3,0	85,1	98,2
Telluriumdioxide- silica-poeder	Als beschreven in voorbeeld IV				-	-	-	-
			0,57	2,0				
(C) Na activerings- behandeling	(behandelingsgas: ammoniak en stikstof)				450	3,0	Daar een grote hoeveelheid CO ₂ wordt gevormd kan een normale reactie niet worden uitgevoerd.	
Voorbeeld X								
(A) Vóór achteruitgang	-	-	-	-	430	2,0	84,1	96,2
(B) Na achteruitgang	0,95	-	-	-	430	2,0	82,6	94,9
Telluriumdioxide- silica-poeder	Als beschreven in voorbeeld IV				-	-	-	-
			0,54	5,0				
(C) Na activerings- behandeling	(behandelingsgas: methanol, ammoniak, zuurstof en stikstof)				430	2,0	83,9	95,1

De oppervlakte-concentratie van tellurium in tabel A werd gemeten door XPS (röntgenstraal-foto-elektron-spectroscopie), waarbij de waarden worden aangegeven als atoom % van het aangetoonde element.

5 De meting werd uitgevoerd met behulp van een apparaat van het type PHI 550 en het monster werd ondersteund door een koper-band.

10 Bij de toepassing van katalysatoren, verrijkt met tellurium (of tellurium-molybdeen), als de tellurium-bevattende vaste stof zijn de resultaten van de activiteitsproef zelf samen in de tabel aangegeven. In alle gevallen was de opbrengst aan acrylonitril lager en was de reactiesnelheid kleiner dan in het geval van de toepassing van de katalysator.

15 Het is verrassend dat de resultaten van de reactie worden verbeterd in plaats van verslechterd in het geval van de uitvoering van de reactie bij toevoeging van een dergelijke met tellurium (of tellurium-molybdeen) verrijkte katalysator in vergelijking met het geval van de toepassing van de basis-katalysator alleen.

20 In het geval dat tellurium, telluriumdioxide of een andere telluriumverbinding ondersteund op een drager worden gebruikt is de activiteit daarvan voor de gewenste reactie verder laag.

Voorbeeld XII

25 Een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$ werd gebruikt voor een ammoxydatiereactie van propyleen onder de omstandigheden (1) voor de activiteitsproef.

30 De activiteit ging achteruit door vermindering van de molverhouding (zuurstof/propyleen) gedurende de reactie.

De opbrengst aan acrylonitril, die aanvankelijk 80,3 % bedroeg, werd namelijk 76,1 %.

35 Wanneer de reactie werd voortgezet door menging van 1,0 % van een tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof, bevattende 38,3 % tellurium, 2,9 % molybdeen en 47,8 %

siliciumdioxide, met de katalysator werd de opbrengst aan acrylonitril 80,5 % na 2 uren. Vervolgens werd de reactie gedurende 3 uren voortgezet, maar de opbrengst aan acrylonitril veranderde niet.

5 Voorbeeld XIII

Een gefluïdiseerde bed-reactor met een binnendiameter van 20 cm werd gepakt met een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule

10 $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_3\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)_{60}$ en een amoxydatie-reactie van propyleen werd uitgevoerd.

Schijnbare lineaire snelheid

van gas, toegevoerd aan de reactor 18 cm/sec.

Reactiedruk 0,5 kg/cm²G

Molverhouding van voedingsgas

15 Lucht/propyleen 10,5 (molverhouding)

Ammoniak/propyleen 1,05 (molverh.)

Reactietemperatuur 450°C.

20 Wanneer de reactie werd uitgevoerd gedurende 500 uren onder de boven beschreven omstandigheden ging de opbrengst aan acrylonitril achteruit.

Wanneer deze achteruitgegangene katalysator werd verwijderd en werd onderworpen aan de activiteitsproef onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef bedroeg de opbrengst aan acrylonitril 83,0 %.

25 Aan deze katalysator werd een tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof, bevattende 35,2 % tellurium, 7,9 % molybdeen en 44,0 % siliciumdioxide, toegevoegd in een hoeveelheid van 1,1 %, gebaseerd op de katalysator, gedurende de uitvoering van de reactie. 2 uren na de toevoeging van de
30 tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof bedroeg de opbrengst aan acrylonitril 85,5 %.

Voorbeeld XIV

35 Aan een achteruitgegangene katalysator als in voorbeeld XIII werd dezelfde tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof als beschreven in voorbeeld XIII toegevoegd in een hoeveelheid van 1,7 %, gebaseerd op de katalysator, en een

ammoxydatiereactie van propyleen werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef.

2 uren na het begin van de reactie bedroeg de opbrengst aan acrylonitril 85,3 %.

5 Voorbeeld XV

Een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Te}_{0,5}\text{Mo}_{10}\text{W}_1\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Bi}_1\text{K}_{0,1}\text{O}_{43,6}(\text{SiO}_2)_{50}$ werd gebruikt voor een ammoxydatiereactie van methanol onder omstandigheden (2) van de activiteitsproef.

10 Door uitvoering van de reactie met een lage molverhouding (zuurstof/methanol) van het voedingsgas ging de opbrengst aan cyaanwaterstof geleidelijk achteruit. Hoewel de molverhouding werd teruggebracht op de standaardomstandigheden voor de activiteitsproef verminderde de opbrengst
15 aan cyaanwaterstof, die aanvankelijk 84,1 % bedroeg, tot 82,0 %.

Aldus werd een tellurium-bevattende vaste stof, bevattende 20,0 % tellurium (die was samengesteld uit silicium en zuurstof naast tellurium), toegevoegd in een
20 hoeveelheid van 1,3 %, gebaseerd op de katalysator, en een molybdeen-bevattende vaste stof, bevattende 66,7 % molybdeen (die was samengesteld uit zuurstof naast molybdeen), werd toegevoegd in een hoeveelheid van 0,15 %, gebaseerd op de katalysator.

25 De opbrengst aan cyaanwaterstof en de totale omzetting van methanol werden verbeterd met het tijdsverloop. Na 1 uur bedroeg de opbrengst aan cyaanwaterstof 84,3 % en was de totale omzetting van methanol 96,5 %.

Voorbeeld XVI

30 300 g van een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$ (die dezelfde was als beschreven in voorbeeld XII) werden verwijderd en met water gekneed. Het materiaal werd gevormd in kolommen van 2 mm x
35 2 mm diameter en gedroogd.

Onder gebruikmaking van deze katalysator

werd een oxydatieve dehydrogeneringsreactie van buteen-1 uitgevoerd onder omstandigheden (3) voor de activiteitsproef.

Bij een reactietemperatuur van 370°C bedroeg de totale omzetting van buteen-1 94 % en was de opbrengst aan butadieen 82 %. Wanneer de molverhouding (lucht/buteen-1) van het voedingsgas werd verminderd werd de zuurstofconcentratie in het uitlaatgas nagenoeg nul. Wanneer de molverhouding (lucht/buteen-1) werd teruggebracht op de standaardomstandigheden voor de activiteitsproef daalde de totale omzetting van buteen-1 echter tot 90 % en verminderde de opbrengst aan butadieen tot 77 %.

Nadat de reactie was gestaakt werd de achteruitgegane katalysator na de afkoeling uit de reactor verwijderd. Deze werd gemengd met van te voren bereide tellurium-molybdeen-bevattende vaste pellets (die werden bereid door vorming in een vorm van een poeder als beschreven in voorbeeld XII volgens dezelfde methode als die voor de boven beschreven katalysator) in een hoeveelheid van 0,5 %, gebaseerd op de katalysator, en de reactie werd weer uitgevoerd.

Na de uitvoering van de reactie gedurende 3 uren bedroeg de omzetting van buteen-1 80 % en de opbrengst aan butadieen 92 %.

Voorbeeld XVII

Een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,3}(\text{SiO}_2)_{60}$ werd gebruikt voor een ammoxydatie-reactie van propyleen onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef.

Een met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator met dezelfde samenstelling als die van de katalysator in dit voorbeeld met deze uitzondering, dat deze 32,9 % tellurium en 7,4 % molybdeen bevatte, werd toegevoegd aan de katalysator gedurende de reactie in een hoeveelheid van 0,9 % gebaseerd op de katalysator.

Hoewel de totale omzetting van propyleen 98,3 % en de opbrengst aan acrylonitril 78,0 % bedroegen bij het begin werd de totale omzetting van propyleen 99,2 % en de

opbrengst aan acrylonitril 78,7 % als gevolg van de active-ringsbehandeling.

Voorbeeld XVIII

5 Aan een achteruitgegane katalysator als in
voorbeeld XIII werd een tellurium-bevattende vaste stof, ge-
bruikt in voorbeeld XV (bestaande uit silicium en zuurstof
naast tellurium) toegevoegd in een hoeveelheid van 2 %, ge-
baseerd op de katalysator, en een ammoxydatiereactie van propy-
leen werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) voor de acti-
10 viteitsproef.

3 uren na het begin van de reactie was de
totale omzetting van propyleen 96,7 % en bedroeg de opbrengst
aan acrylonitril 84,7 %.

Vergelijkend voorbeeld II

15 Aan een achteruitgegane katalysator als in
voorbeeld XIII werd een molybdeen-bevattende vaste stof, be-
vattende 76,7 % molybdeen (bestaande uit zuurstof naast molyb-
deen), toegevoegd in een hoeveelheid van 0,15 %, gebaseerd
op de katalysator, en de reactie werd uitgevoerd.

20 De opbrengst aan acrylonitril was 83,3 %,
welke opbrengst nauwelijks was verbeterd, maar de totale om-
zetting van propyleen steeg tot 98,1 %. Als bijprodukten
steeg de hoeveelheid kooldioxyde enigszins en werden de hoeveel-
heden cyaanwaterstof en koolmonoxyde vergroot.

25 Vergelijkend voorbeeld III

De reactie werd uitgevoerd onder gebruik-
making van de zelfde methode als in vergelijkend voorbeeld II
met deze uitzondering, dat de voor de menging gebruikte hoe-
veelheid van de molybdeen-bevattende vaste stof 0,75 %, ge-
30 baseerd op de katalysator, bedroeg.

De opbrengst aan acrylonitril daalde tot
81,2 %. De totale omzetting van propyleen werd 99,2 %. Als
bijprodukten werd de vorming van koolmonoxyde en cyaanwater-
stof in aanzienlijke mate vergroot.

35 De omstandigheden en resultaten van de boven-
beschreven voorbeelden XII-XVIII en vergelijkende voorbeelden
II en III zijn aangegeven in onderstaande tabel B.

Tabel B

Samenstelling van katalysator

Samenstelling van katalysator						Omstandig- heden van activiteits- proef	Reactie- temp.	Con- tact- tijd	Opbrengst aan ge- wenst produkt	Totale omzetting van orga- nische verbin- ding
		(Atoomverhouding)					(°C)	(sec)	(%)	(%)
Voorbeeld XII		Fe ₁₀ Sb ₂₅ W _{0,25} Te _{1,0} O ⁰ _{67,8} (SiO ₂) ₃₀								
(A)	Vóór achteruitgang					(1)	460	6,0	80,3	98,6
(B)	Na achteruitgang					(1)	460	6,0	76,1	96,2
(C)	Na activeringsbehandeling (Te-Mo-SiO ₂ -bevattende vaste stof)					(1)	460	6,0	80,5	98,0
Voorbeeld XIII		Fe ₁₀ Sb ₂₅ Cu ₃ Mo _{0,5} W _{0,3} Te _{1,0} O ⁰ _{73,4} (SiO ₂) ₆₀								
(A)	Vóór achteruitgang					(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B)	Na achteruitgang					(1)	450	3,0	83,0	96,5
(C)	Na activeringsbehandeling (Te-Mo-SiO ₂ -bevattende vaste stof)					(1)	450	3,0	85,0	98,3
Voorbeeld XIV		Als in voorbeeld XIII								
(A)	Vóór achteruitgang					(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B)	Na achteruitgang					(1)	450	3,0	83,0	96,5
(C)	Na activeringsbehandeling (Te-Mo-SiO ₂ -bevattende vaste stof)					(1)	450	3,0	85,3	98,7

Tabel B (vervolg)

Samenstelling van katalysator		Omstandig- heden van activi- teits- proef	Reactie- temp. (°C)	Con- tact- tijd (sec)	Opbrengst aan ge- wenst produkt (%)	Totale omzetting van orga- nische verbin- ding (%)
<u>Voorbeeld XV</u>	$\text{Te}_{0,5}\text{Mo}_{10}\text{W}_1\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Bi}_{1,0}\text{O}_{43,5}(\text{SiO}_2)_{50}$					
(A) Vóór achteruitgang		(2)	430	2,0	84,1	96,2
(B) Na achteruitgang		(2)	430	2,0	82,0	94,5
(C) Na activeringsbehandeling (het mengsel van Te-Si-O-bevattende vaste stof en Mo-bevat- tende vaste stof)		(2)	430	2,0	84,3	96,5
<u>Voorbeeld XVI</u>	$\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$					
(A) Vóór achteruitgang		(3)	370	6,1	82,0	94,0
(B) Na achteruitgang		(3)	370	6,1	77,0	90,0
(C) Na activeringsbehandeling (Te-Mo-SiO ₂ -bevattende vaste stof)		(3)	370	6,1	80,0	92,0
<u>Voorbeeld XVII</u>	$\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,3}(\text{SiO}_2)_{60}$					
(A) Vóór de behandeling		(1)	460	3,5	78,0	98,3
(C) Na activeringsbehandeling (met Te-Mo verrijkte katalysator)		(1)	460	3,5	78,7	99,2

Tabel B (vervolg)

Samenstelling van katalysator		Omstandig- heden van activiteits- proef	Reactie- temp.	Con- tact- tijd	Opbrengst aan ge- wenst produkt	Opbrengst Totale omzetting van orga- nische ver- binding
			(°C)	(sec)	(%)	(%)
<u>Voorbeeld XVIII</u>		Als in voorbeeld XIII				
(A)	Vóór achteruitgang	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B)	Na achteruitgang	(1)	450	3,0	83,0	96,5
(C)	Na activeringsbehandeling (Te-bevattende vaste stof)	(1)	450	3,0	84,7	96,7
<u>Vergelijkend voorbeeld II</u>		Als in voorbeeld XIII				
(A)	Vóór achteruitgang	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B)	Na achteruitgang	(1)	450	3,0	83,0	96,5
(C)	Na activeringsbehandeling (Mo-bevattende vaste stof)	(1)	450	3,0	83,3	97,3
<u>Vergelijkend voorbeeld III</u>		Als in voorbeeld XIII				
(A)	Vóór achteruitgang	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B)	Na achteruitgang	(1)	450	3,0	83,0	96,5
(C)	Na activeringsbehandeling (Mo-bevattende vaste stof)	(1)	450	3,0	81,2	99,2

Voorbeelden XIX - XXI

Een gefluïdiseerde bed-reactor met een binnendiameter van 20 cm werd gepakt met een gefluïdiseerde bed-katalysator als beschreven in voorbeeld XVII en een ammoxydatie-reactie van propyleen werd uitgevoerd onder de volgende omstandigheden.

	Schijnbare lineaire snelheid van	
	het voedingsgas	18 cm/sec
	Reactiedruk	0,5 kg/cm ² G
10	Molverhouding van voedingsgas	
	O ₂ (toegevoerd als lucht)/propyleen	2,2 (molverhouding)
	NH ₃ /Propyleen	1,1 (molverhouding)
	Reactietemperatuur	450°C.

Nadat de reactie gedurende 670 uren onder de boven beschreven omstandigheden was uitgevoerd verminderde opbrengst aan acrylonitril en steeg de vorming van kooldioxide.

Deze achteruitgegane katalysator werd verwijderd. Aan iedere 2 kg van de katalysator werd een tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof als aangegeven in onderstaande tabel C toegevoegd en een ammoxydatiereactie van propyleen werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef.

Tabel C

	Samenstelling van tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof (gew.%)					Stortgewicht (g/ml)
Voorbeeld	Te	Mo	Fe	Sb	SiO ₂	
XIX	28,0	2,3	-	-	61,5	0,95
30 XX	31,2	7,0	2,7	6,0	39,0	1,32
XXI	9,3	2,1	5,7	31,3	37,1	0,95

De tellurium-molybdeen-bevattende vaste stoffen in voorbeelden XIX en XX waren die welke waren verkregen door menging van de uitgangsmaterialen van elke component met silica-sol, droging door versproeiing en gloeiing bij

400°C gedurende 2 uren. De tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof in voorbeeld XXI was die welke was verkregen door menging van een suspensie van van te voren bereid ijzer-antimoon-oxyde met molybdeen- en tellurium-bronnen en silica-sol,
5 droging door versproeiing en gloeiing bij 400°C gedurende 2 uren.

De resultaten van de activiteitsproef zijn aangegeven in onderstaande tabel D.

10

Tabel D

Katalysator	Menverhouding van Te-Mo-bevattende vaste stof tot katalysator	Activiteitsproef			
		Omstandigheden		Resultaten	
		Reactie- temp.	Contact- tijd	Opbrengst aan acrylonitril	Omzetting van propyleen
	(%)	(°C)	(sec)	(%)	(%)
Controle					
Vóór achteruitgang	-	460	3,5	78,0	98,3
Na achteruitgang	-	460	4,0	76,3	97,8
Voorbeeld XIX	0,9	460	4,0	78,5	98,7
Voorbeeld XX	1,0	460	4,0	77,9	98,3
Voorbeeld XXI	4,5	460	4,0	78,5	98,5

Voorbeelden XXII - XXVIII

5 Aan iedere 2 kg van dezelfde achteruitge-
gane katalysatoren als die in voorbeelden XIX-XXI werd een
tellurium-bevattende vaste stof als aangegeven in onderstaan-
de tabel E toegevoegd en een ammoxydatiereactie van propyleen
werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) als hierboven be-
schreven voor de activiteitsproef.

10

Tabel E

Voorbeeld	Samenstelling van tellurium-bevattende vaste stof (gew.%)										Stortge- wicht (g/ml)
	Te	Fe	V	W	Cu	Ti	Zn	Bi	SiO ₂		
XXII	32,0	-	-	-	-	12,0	-	-	40,0	0,81	
XXIII	28,0	-	1,1	-	-	-	-	-	63,0	0,92	
XXIV	28,0	-	-	8,1	-	-	-	-	54,8	0,98	
XXV	32,0	4,2	-	-	-	-	-	-	54,0	1,13	
XXVI	32,0	-	-	-	3,2	-	-	-	56,0	1,11	
XXVII	32,0	-	-	-	-	-	8,0	-	50,0	0,96	
XXVIII	32,0	-	-	-	-	-	-	9,0	50,0	1,18	

Deze tellurium-bevattende vaste stoffen waren die welke werden bereid door menging van de uitgangsmaterialen voor elke component met silica-sol, droging door versproeiing en gloeiing bij 400°C gedurende 2 uren.

De resultaten van de activiteitsproef zijn aangegeven in onderstaande tabel F.

Tabel F

Katalysator	Activiteitsproef				
	Mengverhouding van Te-Mo-bevattende vaste stof tot katalysator (%)	Omstandigheden		Resultaten	
		Reactie- tempera- tuur (°C)	Contact- tijd (sec)	Opbrengst aan acrylonitril (%)	Omzetting van propyleen (%)
Controle					
Vóór achteruitgang	-	460	3,5	78,0	98,3
Na achteruitgang	-	460	4,0	76,3	97,8
Voorbeeld XXII	1,25	460	4,0	77,6	98,1
Voorbeeld XXIII	1,4	460	4,0	78,0	98,5
Voorbeeld XXIV	1,4	460	4,0	78,1	98,5
Voorbeeld XXV	0,5	460	4,0	78,0	98,0
Voorbeeld XXVI	0,9	460	4,0	77,7	98,1
Voorbeeld XXVII	0,9	460	4,0	78,0	97,9
Voorbeeld XXVIII	1,0	460	4,0	78,2	97,8

8202012

Voorbeeld XXIX

Een gefluïdiseerde bed-reactor met een binnendiameter van 20 cm werd gepakt met een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule

5 $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,3}(\text{SiO}_2)_{60}$ en een ammoxydatie-reactie van propyleen werd uitgevoerd onder de volgende omstandigheden.

Schijnbare lineaire snelheid van

voedingsgas 1,8 cm/sec

Reactiedruk 0,5 kg/cm²G

10 Molverhouding van voedingsgas

O_2 (toegevoerd als lucht)/propyleen 2,2 (molverh.)

NH_3 /propyleen 1,1 (molverh.)

Reactietemperatuur 450°C.

15 Wanneer de reactie gedurende 670 uren onder de boven aangegeven omstandigheden werd uitgevoerd daalde de opbrengst aan acrylonitril en steeg de vorming van kooldioxyde.

20 Deze achteruitgegane katalysator werd verwijderd en 2 kg daarvan werden gemengd met een van te voren bereide met tellurium verrijkte katalysator in droge toestand op zodanige wijze, dat de hoeveelheid van de met tellurium verrijkte katalysator 10 %, gebaseerd op de achteruitgegane katalysator, bedraagt. De reactie werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef. De opbrengst aan acrylonitril steeg geleidelijk en werd 78,1 % nadat de reactie

25 gedurende 3 uren was uitgevoerd. Wanneer de reactie werd uitgevoerd onder gebruikmaking van slechts de achteruitgegane katalysator onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef was de opbrengst aan acrylonitril 76,3 %.

30 De in dit voorbeeld gebruikte, met tellurium-verrijkte katalysator werd op de volgende wijze bereid. 1 kg van een gefluïdiseerde bed-katalysator met de boven aangegeven empirische formule (vóór de achteruitgang) werd gebruikt. Een oplossing, bereid door oplossen van 56 g telluurzuur in 0,27 liter water, werd goed gemengd met de katalysator. Na een

35 droging bij 120°C gedurende 5 uren werd deze gedurende 2 uren

bij 350°C gegloeid. Het tellurium-gehalte van de resulterende, met tellurium verrijkte katalysator bedroeg 4,4 %.

Voorbeeld XXX

5 Een gefluïdiseerde bed-reactor met een binnendiameter van 20 cm werd gepakt met een gefluïdiseerde bed-katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_3\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)_{60}$ en een ammoxydatie-reactie van propyleen werd uitgevoerd onder de volgende omstandigheden.

10	Schijnbare lineaire snelheid van voedingsgas	18 cm/sec.
	Reactiedruk	0,5 kg/cm ² G
	Molverhouding van voedingsgas	
	Lucht/propyleen	10,5 (molverhouding)
15	Ammoniak/propyleen	1,05 (molverhouding)
	Reactietemperatuur	450°C.

Wanneer de reactie gedurende 500 uren onder de boven beschreven omstandigheden werd uitgevoerd daalde de opbrengst aan acrylonitril.

20 Wanneer de achteruitgegane katalysator werd verwijderd en het onderzoek op de activiteit werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef was de opbrengst aan acrylonitril 83 %.

Deze achteruitgegane katalysator werd gemengd met een van te voren bereide, met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator in een hoeveelheid van 5 %, gebaseerd op de achteruitgegane katalysator, in droge toestand en de reactie werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef. De opbrengst aan acrylonitril bedroeg 85,3 % na 3 uren. De met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator, gebruikt in dit voorbeeld werd op de volgende wijze bereid.

35 1 kg van de gevormde achteruitgegane katalysator werd verwijderd. 90 g van een telluriummetaal-poeder werden gesuspenderd in 220 ml van een waterige oplossing van ammoniumparamolybdaat (bevattende 10,2 g van de molybdeen-component als MoO_3) en een 35 %'s waterstofperoxyde-oplossing

werd druppelsgewijze onder verhitting daaraan toegevoegd ter bereiding van een homogene oplossing, bevattende tellurium en molybdeen. Aan deze oplossing werd zuiver water toegevoegd teneinde de vloeistofhoeveelheid in te stellen op 320 ml.

5 Vervolgens werd de resulterende oplossing toegevoegd aan de boven beschreven achteruitgegane katalysator en het mengsel werd goed gemengd teneinde de katalysator met de oplossing te impregneren. Na een droging bij 120°C gedurende 16 uren werd deze bij 450°C gedurende 2 uren gegloeid. De resulterende,
10 met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator bevatte 9,9 % tellurium en 1,1 % molybdeen.

Voorbeeld XXXI

Een achteruitgegane katalysator als in voorbeeld XXX werd gemengd met een van te voren bereide, met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator in een hoeveelheid van
15 3,5 %, gebaseerd op de achteruitgegane katalysator, in droge toestand en de reactie werd uitgevoerd onder omstandigheden (1) voor de activiteitsproef. De opbrengst aan acrylonitril bedroeg 85,0 % na 4 uren vanaf het begin van de reactie.

20 De met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator, gebruikt in dit voorbeeld, werd op de volgende wijze bereid.

98 g van een telluriummetaal-poeder werden gesuspendeerd in 240 ml van een waterige oplossing van fosfo-
25 molybdeenzuur (bevattende 33,2 g van de molybdeen-component als MoO_3) en een 35 %'s waterstofperoxyde-oplossing werd druppelsgewijze onder verhitting toegevoegd ter bereiding van een homogene oplossing bevattende tellurium en molybdeen. Aan deze oplossing werd zuiver water toegevoegd teneinde de
30 vloeistof hoeveelheid in te stellen op 320 ml. Vervolgens werd de oplossing goed gemengd met de katalysator (vóór de achteruitgang) van voorbeeld XXX teneinde de katalysator met de oplossing te impregneren. Na een droging bij 120°C gedurende 5 uren werd deze gedurende 2 uren bij 450°C gegloeid. De re-
35 sulterende, met tellurium-molybdeen verrijkte katalysator bevatte 10,3 % tellurium en 2,4 % molybdeen.

De omstandigheden en resultaten van de
bovenstaande voorbeelden XXIX - XXXI zijn aangegeven in on-
derstaande tabel G.

Tabel G

Samenstelling van katalysator	Omstandig- heden van activiteits- proef	Reactie- temp. (°C)	Con- tact- tijd (sec)	Opbrengst aan acry- lonitril (%)	Totale om- zetting van propyleen (%)
(atoomverhouding)					
Voorbeeld XXIX	Fe ₁₀ Sb ₂₅ Cu ₃ Mo _{0,5} O _{0,25} Te _{1,0} ⁰ 68,3(SiO ₂) ⁶⁰				
(A) Vóór achteruitgang	(1)	460	3,5	78,0	98,3
(B) Na achteruitgang	(1)	460	4,0	76,3	98,0
(C) Na activeringsbehandeling (met Te verrijkte katalysator)	(1)	460	4,0	78,1	99,1
Voorbeeld XXX	Fe ₁₀ Sb ₂₅ Cu ₃ Mo _{0,5} W _{0,3} Te _{1,5} ⁰ 73,4(SiO ₂) ⁶⁰				
(A) Vóór achteruitgang	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B) Na achteruitgang	(1)	450	3,0	83,0	96,5
(C) Na activeringsbehandeling (met Te-Mo verrijkte katalysator)	(1)	450	3,0	85,3	98,3
Voorbeeld XXXI	Fe ₁₀ Sb ₂₅ Cu ₃ Mo _{0,5} W _{0,3} Te _{1,5} ⁰ 73,4(SiO ₂) ⁶⁰				
(A) Vóór achteruitgang	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B) Na achteruitgang	(1)	450	3,0	83,0	96,5
(C) Na activeringsbehandeling (met Te-Mo verrijkte katalysator)	(1)	450	3,0	85,0	98,9

8202012

Hoewel de uitvinding gedetailleerd en onder verwijzing naar specifieke uitvoeringsvormen daarvan is beschreven zal het voor deskundigen duidelijk zijn dat verschillende wijzigingen en modificaties daarvan mogelijk zijn zonder
5 buiten het raam van de uitvinding te geraken.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysatoren, met het kenmerk, dat men een tellurium-bevattende metaal-oxyde-katalysator en een tellurium-bevattende vaste stof verhit op een temperatuur van tot ongeveer 900°C in een gasvormige atmosfeer.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 0,01 gew.% of meer, gebaseerd op de tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysator.
3. Werkwijze volgens conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat het tellurium-gehalte in de tellurium-bevattende vaste stof 1 gew.% of meer bedraagt.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysator een gefluïdiseerde bed-katalysator is met een deeltjesgrootte van ongeveer 5-200 micron, die in zijn gefluïdiseerde toestand wordt gemengd met de tellurium-bevattende vaste stof.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verhouding van het stortgewicht van de tellurium-bevattende vaste stof tot dat van de tellurium-bevattende metaaloxyde-katalysator ongeveer 0,2:1 tot 6:1 bedraagt.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof wordt gekozen uit tellurium, telluriumoxyde, telluriumhydroxyde en een organische telluriumverbinding.
7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof een materiaal is, dat omvat tellurium, telluriumoxyde, telluriumhydroxyde of een organische telluriumverbinding, ondersteund door een inerte drager.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de inerte drager wordt gekozen uit siliciumoxyde,

aluminiumoxyde, siliciumoxyde-aluminiumoxyde, titaanoxyde, siliciumoxyde-titaanoxyde en zirkoniumoxyde.

5 9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof een metaaloxysator of een verbruikte metaaloxysator, verrijkt met een tellurium-component, is.

10 10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof is een verbinding, bevattende tellurium en ten minste één element, gekozen uit een alkalimetaal, een aardalkalimetaal, lanthanum, cerium, vanadium, niobium, chroom, wolfram, mangaan, ijzer, cobalt, nikkel, koper, zink, cadmium, titanium, borium, aluminium, gallium, germanium, tin, lood, fosfor, arsenicum, antimoon, bismuth, zwavel en selenium, of het mengsel van deze verbindingen, al of niet ondersteund door een inerte drager.

15 11. Werkwijze volgens conclusies 1 of 7, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof wordt bereid door impregneren van een inerte drager of een metaaloxysator met een tellurium-bevattende oplossing, bereid volgens een van de volgende procedures (1) tot (6) en daarna volgende droging of gloeiing bij een temperatuur van ongeveer 850°C of minder na de droging:

20 (1) oxydatie van tellurium-metaal door salpeterzuur,
25 (2) oplossen van telluriumdioxide of tellurigzuur in salpeterzuur,
(3) oplossen van telluurzuur in water of salpeterzuur,
(4) oxydatie van telluriummetaal met waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van ionen en/of een verbinding, gekozen uit

30 (a) ammoniumion,
(b) een alkalimetaalion en
(c) een oxyde, een oxyzuur, een zout van een oxyzuur, een heteropolyzuur en een zout van een heteropolyzuur van ten minste één metaal, gekozen uit vanadium, molybdeen en wolfram,
35 (5) oxydatie van telluriummetaal met waterstofperoxyde in te

genwoordigheid van salpeterzuur en

(6) oxydatie met waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van ijzer-ion na de oxydatie van tellurium-metaal met salpeterzuur.

5 12. Werkwijze voor het verbeteren van de activiteit van tellurium-bevattende metaaloxye-katalysatoren, die gebruikt worden voor de oxydatie-, ammoxydatie- of oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen, met het kenmerk, dat men de metaaloxye-katalysator in contact brengt met zowel (a) tellurium of een telluriumverbinding als (b) een molybdeenverbinding gedurende de reactie.

10 13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat (a) tellurium of een telluriumverbinding en (b) een molybdeenverbinding afzonderlijk worden ondersteund op dragers of beide worden ondersteund op de zelfde drager.

15 14. Werkwijze volgens conclusies 12 of 13, met het kenmerk, dat (a) tellurium of een telluriumverbinding en (b) een molybdeenverbinding aanwezig zijn als een tellurium-bevattende vaste stof en respectievelijk een molybdeen-bevattende vaste stof of zowel (a) als (b) aanwezig zijn als een tellurium-molybdeen bevattende vaste stof.

20 15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat zowel de tellurium-bevattende vaste stof als de molybdeen-bevattende vaste stof of de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof aanwezig is in een hoeveelheid van in totaal ongeveer 0,01 gew.% of meer, gebaseerd op de tellurium-bevattende metaaloxye-katalysator.

25 16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het tellurium-gehalte van de tellurium-bevattende vaste stof of de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof ongeveer 1 gew.% of meer bedraagt.

30 17. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het molybdeen-gehalte van de molybdeen bevattende vaste stof of de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof 0,5 gew.% of meer bedraagt.

35 18. Werkwijze volgens conclusie 14, met het

kenmerk, dat de verhouding van molybdeen/tellurium (atoomverhouding) in de tellurium-bevattende vaste stof en de molybdeen-bevattende vaste stof of de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof, die in contact wordt gebracht met de tellurium-bevattende katalysator, ongeveer 0,05:1 tot 10:1 bedraagt.

19. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende metaaloxysator een gefluïdiseerde bed-katalysator is met een deeltjesgrootte van 5-200 micron en deze katalysator in contact wordt gebracht met (a) tellurium of een telluriumverbinding en (b) een molybdeenverbinding in een gefluïdiseerde toestand gedurende de reactie.

20. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof, de molybdeen-bevattende vaste stof en de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof vaste stoffen zijn, waarin een tellurium-component en/of een molybdeen-component wordt ondersteund door een inerte drager.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat de inerte drager ten minste één drager is, die gekozen wordt uit siliciumoxyde, aluminiumoxyde, siliciumoxyde-aluminiumoxyde, titaanoxyde, siliciumoxyde-titaanoxyde en zirkoniumoxyde.

22. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat ten minste één van de tellurium-bevattende vaste stof, de molybdeen-bevattende vaste stof en de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof een metaaloxysator of een verbruikte metaaloxysator, verrijkt met een telluriumcomponent en/of een molybdeencomponent, is.

23. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de tellurium-bevattende vaste stof, de molybdeen-bevattende vaste stof of de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof een verbinding, bevattende ten minste één element, gekozen uit een alkalimetaal, een aardalkalimetaal, lanthanum, cerium, vanadium, niobium, chroom, wolfram, mangaan, ijzer, cobalt, nikkel, koper, zink, cadmium, titanium, borium, alu-

minium, gallium, germanium, tin, lood, fosfor, arsenicum, antimoon, bismuth, zwavel en selenium naast tellurium, molybdeen of tellurium en molybdeen, of een mengsel van deze verbindingen, al of niet ondersteund op een inerte drager, is.

24. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de schijnbare toeneming van het tellurium-gehalte in de tellurium-bevattende metaaloxysde-katalysator, die resulteert uit de fysische menging van deze katalysator met het activiteit-verbeterende middel, bestaande uit (a) tellurium of een tellurium-verbinding en (b) een molybdeenverbinding, in droge toestand teneinde deze katalysator in contact te brengen met het activiteits-verbeterende middel, ongeveer 0,001-15 gew.% bedraagt en de schijnbare toeneming van het molybdeen-gehalte in deze katalysator ongeveer 0,002-10 gew.% is, waarbij de schijnbare toeneming van het tellurium-gehalte en de schijnbare toeneming van het molybdeengehalte als volgt worden gedefinieerd:

Schijnbare toeneming van tellurium-gehalte (%) =

$$20 \quad \frac{\text{Gewicht van tellurium in toegevoegde activiteit-verbeterende middel (g)}}{\text{Totale gewicht van gepakte katalysator (g)}} \times 100$$

Schiijnbare toeneming van molybdeen-gehalte (%) =

$$25 \quad \frac{\text{Gewicht van molybdeen in toegevoegde activiteit-verbeterende middel (g)}}{\text{Totale gewicht van gepakte katalysator (g)}} \times 100 .$$

25. Werkwijze volgens conclusie 14, met het
kenmerk, dat de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof de
vaste stof is, die bereid wordt door impregneren van een inerte
drager of een metaaloxysde-katalysator met een tellurium-
molybdeen-bevattende oplossing, bereid volgens de volgende
processen: (1), (2) of (3), drogen en vervolgens gloeien bij
een temperatuur beneden ongeveer 600°C, namelijk
(1) oplossen van ten minste één lid, gekozen uit tellurium-
metaal, telluriummonoxyde, telluriumdioxysde, tellurigzuur,

- 5 telluriumtrioxyde en telluurzuur, en ten minste één lid ,
gekozen uit molybdeenmetaal, molybdeendioxyde, molybdeen-
trioxyde, ammoniummetamolybdaat, ammoniumparamolybdaat,
fosfomolybdeenzuur, silicomolybdeenzuur en boormolybdeen-
zuur, in water of salpeterzuur,
- (2) oplossen van telluurzuur en ten minste één lid, gekozen
uit een oxyzuur, een zout van een oxyzuur, een hetero-
polyzuur, een zout daarvan van molybdeen, in water of
salpeterzuur, en
- 10 (3) oplossen van telluriummetaal in een waterstofperoxyde-
oplossing in tegenwoordigheid van een oxyde, een oxyzuur,
een zout van een oxyzuur, een heteropolyzuur of een zout
daarvan van molybdeen.

26. Werkwijze volgens conclusie 25, met het
15 kenmerk, dat de tellurium-molybdeen-bevattende vaste stof
wordt verkregen door impregneren van een verse, verbruikte
of achteruitgegangene metaaloxysde geïnduseerde bed-katalysator
met een deeltjesgrootte van ongeveer 5-200 micron en een
porievolumen van ongeveer 0,1-0,8 ml/g in een hoeveelheid van
20 ongeveer 0,7-1,3 maal het porievolumen van deze katalysator,
drogen en vervolgens gloeien bij een temperatuur van minder
dan ongeveer 600°C.

27. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
kenmerk, dat de tellurium-bevattende metaaloxysde-katalysator
25 een katalysator is, die gebruikt wordt voor de bereiding van
onverzadigde aldehyden, onverzadigde zuren, onverzadigde
nitrillen, aromatische aldehyden, aromatische nitrillen,
alkenylbenzenen, heterocyclische aldehyden, heterocyclische
nitrillen en dialkenen door een oxydatie-, amoxydatie- of
30 oxydatieve dehydrogeneringsreactie van organische verbindingen.

28. Werkwijzen en produkten als beschreven
in de beschrijving en/of voorbeelden.



8202012