

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124945 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/28 (2006.01) C07B 33/00 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) C07B 35/04 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054167

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. April 2009 (07.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08154235.9 9. April 2008 (09.04.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CZAJA, Alexander [DE/DE]; Laumersheimer Str. 10a, 67246 Dirmstein (DE). KRAUS, Martin [DE/US]; 416 Highland Avenue, Westfield, New Jersey 07090 (US).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn LLP, Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: SHELL CATALYSTS CONTAINING A MULTI-METAL OXIDE CONTAINING MOLYBDENUM, BISMUTH AND IRON

(54) Bezeichnung: SCHALENKATALYSATOREN ENTHALTEND EIN MOLYBDÄN, BISMUT UND EISEN ENTHALTENDES MULTIMETALLOXID

(57) Abstract: The invention relates to a shell catalyst that can be obtained from a catalyst precursor comprising, (a) a support body, (b) a shell containing (i) a catalytically active multi-metal oxide containing molybdenum and at least one other metal, represented by general formula (I) $Mo_{12}Bi_a Cr_b X^1_c Fe_d X^2_e X^3_f O_y$ (I), wherein $X^1 = Co$ and/or Ni , $X^2 = Si$ and/or Al , $X^3 = Li, Na, K, Cs$ and/or Rb , $0,2 < a < 1$, $0 < b < 2$, $2 < c < 10$, $0,5 < d < 10$, $0 < e < 10$, $0 < f < 0,5$ and y = a number determined by the valence and frequency of the elements different from oxygen in (i), with the condition of the charging neutrality, and (ii) at least one pore former.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Schalenkatalysator, der erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend (a) einen Trägerkörper, (b) eine Schale enthaltend (i) ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I) $Mo_{12}Bi_a Cr_b X^1_c Fe_d X^2_e X^3_f O_y$ (I), mit $X^1 = Co$ und/oder Ni , $X^2 = Si$ und/oder Al , $X^3 = Li, Na, K, Cs$ und/oder Rb , $0,2 < a < 1$, $0 < b < 2$, $2 < c < 10$, $0,5 < d < 10$, $0 < e < 10$, $0 < f < 0,5$ und y = eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird, und (ii) mindestens einen Porenbildner.

WO 2009/124945 A2

Schalenkatalysatoren enthaltend ein Molybdän, Bismut und Eisen enthaltendes Multimetalloxid

Die vorliegende Erfindung betrifft Schalenkatalysatoren enthaltend ein katalytisch aktives,
5 Molybdän, Bismut und Eisen enthaltendes Multimetalloxid.

Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren auf Basis von Molybdän enthalten-
den Multimetalloxiden sind beispielsweise aus WO 95/11081, WO 2004/108267, WO
2004/108284, US-A 2006/0205978, EP-A 714700 und DE-A 102005010645 bekannt. Die
10 aktive Masse ist dabei ein Molybdän und Vanadium oder ein Molybdän, Bismut und Eisen
enthaltendes Multimetalloxid. Die Bezeichnung Multimetalloxid bringt dabei zum Aus-
druck, dass die aktive Masse neben Molybdän und Sauerstoff noch wenigstens ein weite-
res chemisches Element enthält.

15 Katalysatoren der vorgenannten Art werden für die Katalyse der heterogen katalysierten
partiellen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, von Propen zu Acrolein bzw.
von tert.-Butanol, iso-Butan, iso-Buten oder tert.-Butylmethylether zu Methacrolein be-
schrieben.

20 EP-A 0 714 700 beschreibt die Herstellung von Schalenkatalysatoren auf Basis von Mul-
tismetallloxidmassen enthaltend Mo und V für die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Ac-
rylsäure, und weiterhin von Schalenkatalysatoren auf Basis von Multimetalloxidmassen
enthaltend Mo, Bi und Fe für die Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und von
tert.-Butanol, iso-Butan, iso-Buten oder tert.-Butylmethylether zu Methacrolein.

25 US 2006/0205978 beschreibt einen Schalenkatalysator mit einer Aktivmasse der Zusam-
mensetzung $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0,5}\text{Co}_5\text{Ni}_3\text{Bi}_{1,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Si}_2\text{K}_{0,08}\text{O}_x$ für die Oxidation von Propen zu Acrolein
und Acrylsäure.

30 EP-A 0 630 879 beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Propen, Isobu-
ten oder tert.-Butanol an einem Multimetalloxid-Katalysator enthaltend Molybdän, Bismut
und Eisen, wobei in Gegenwart eines Molybdänoxids, das im Wesentlichen katalytisch
inaktiv ist, gearbeitet wird. Durch die Gegenwart des Molybdänoxids wird die Deaktivie-
rung des Multimetalloxid-Katalysators inhibiert.

35

Aufgabe der Erfindung ist es, Katalysatoren auf Basis von Molybdän, Bismut und Eisen
enthaltenden Multimetalloxiden für die oxidative Dehydrierung von Butenen zu Butadien
bereitzustellen, welche eine hohe Aktivität und Selektivität aufweisen.

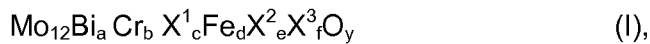
40

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Schalenkatalysator, der erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend

(a) einen Trägerkörper,

5

(b) eine Schale enthaltend (i) ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I)



10

mit

$\text{X}^1 = \text{Co}$ und/oder Ni ,

$\text{X}^2 = \text{Si}$ und/oder Al ,

15

$\text{X}^3 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ und/oder Rb ,

$0,2 \leq a \leq 1$,

$0 \leq b \leq 2$,

$2 \leq c \leq 10$,

$0,5 \leq d \leq 10$,

20

$0 \leq e \leq 10$,

$0 \leq f \leq 0,5$ und

$y =$ eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird, und (ii) mindestens einen Porenbildner.

25

Gelöst wird die Aufgabe weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung des Schalenkatalysators, bei dem man auf einen Trägerkörper mittels eines Bindemittels eine Schicht enthaltend (i) ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid, und (ii) einen Porenbildner aufbringt, den beschichteten Trägerkörper trocknet und calciniert.

30

Gelöst wird die Aufgabe weiterhin durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren in Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von organischen Verbindungen.

35

Bevorzugt sind solche Schalenkatalysatoren, deren katalytisch aktive Oxidmasse als X^1 nur Co aufweist. Bevorzugtes X^2 ist Si und X^3 ist vorzugsweise K, Na und/oder Cs , besonders bevorzugt ist $\text{X}^3 = \text{K}$.

40

Der stöchiometrische Koeffizient a beträgt vorzugsweise $0,4 \leq a \leq 1$, besonders bevorzugt $0,4 \leq a \leq 0,95$. Der stöchiometrische Koeffizient b liegt bevorzugt im Bereich $0,1 \leq b \leq 2$,

und besonders bevorzugt im Bereich $0,2 \leq b \leq 1$. Der stöchiometrische Koeffizient c liegt bevorzugt im Bereich $4 \leq c \leq 8$, und besonders bevorzugt im Bereich $6 \leq c \leq 8$. Der Wert für die Variable d liegt mit Vorteil im Bereich $1 \leq d \leq 5$ und mit besonderem Vorteil im Bereich $2 \leq d \leq 4$. Der stöchiometrische Koeffizient f ist zweckmäßigerweise ≥ 0 . Bevorzugt ist $0,01 \leq f \leq 0,5$ und besonders bevorzugt gilt $0,05 \leq f \leq 0,2$.

Der Wert für den stöchiometrischen Koeffizienten des Sauerstoff, y , ergibt sich aus der Wertigkeit und Häufigkeit der Kationen unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität. Günstig sind erfindungsgemäße Schalenkatalysatoren mit katalytisch aktiven Oxidmassen, deren molares Verhältnis von Co/Ni wenigstens 2:1, bevorzugt wenigstens 3:1 und besonders bevorzugt wenigstens 4:1 beträgt. Am besten liegt nur Co vor.

Derartige Molybdän enthaltende Multimetalloxide eignen sich nicht nur für die selektive Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, sondern auch für die partielle Gasphasenoxidation von anderen Alkenen, Alkanen, Alkanonen oder Alkanolen zu α , β -ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren. Beispielhaft genannt seien die Herstellung von Methacrolein und Methacrylsäure aus iso-Buten, iso-Butan, tert.-Butanol oder tert.-Butylmethylether.

Bevorzugte Gasphasenoxidationen, für die die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren verwendet werden, sind oxidative Dehydrierungen von Alkenen zu 1,3-Dienen, insbesondere von 1-Buten und/oder 2-Buten zu 1,3-Butadien.

Die das Multimetalloxid enthaltende Schicht des Schalenkatalysators enthält einen Porenbildner. Geeignete Porenbildner sind beispielsweise Malonsäure, Melamin, Nonylphenolethoxylat, Stearinsäure, Glucose, Stärke, Fumarsäure und Bernsteinsäure.

Bevorzugte Porenbildner sind Stearinsäure, Nonylphenolethoxylat und Melamin.

Erfindungsgemäß zu verwendende feinteilige Mo enthaltende Multimetalloxide sind grundsätzlich dadurch erhältlich, dass man von Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten der katalytisch aktiven Oxidmasse ein inniges Trockengemisch erzeugt und das innige Trockengemisch bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C thermisch behandelt.

Zur Herstellung von solchen und anderen geeigneten feinteiligen Multimetalloxidmassen geht man von bekannten Ausgangsverbindungen der von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten der gewünschten Multimetalloxidmasse im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis aus, und erzeugt aus diesen ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges Trockengemisch, welches dann der thermischen Behandlung unterworfen wird. Dabei kann es sich bei den Quellen entweder bereits um Oxide handeln, oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in

Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen daher als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in Betracht.

- 5 Geeignete Ausgangsverbindungen des Mo sind auch dessen Oxoverbindungen (Molybdate) oder die von diesen abgeleiteten Säuren.

Geeignete Ausgangsverbindungen des Bi, Cr, Fe und Co sind insbesondere deren Nitrate.

10

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann prinzipiell in trockener oder in Form wässriger Lösungen oder Suspensionen erfolgen.

- 15 Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen in Form einer wässrigen Lösung und/oder Suspension. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen und Ausgangsverbindungen ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die wässrige Masse (Lösung oder Suspension) getrocknet und das so erhaltene innige Trockengemisch gegebenenfalls unmittelbar thermisch behandelt. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozess durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C) und unmittelbar im Anschluss an die Fertigstellung der wässrigen Lösung oder Suspension.

- 20 Optional kann, falls sich das dabei anfallende Pulver für eine unmittelbare Weiterverarbeitung als zu feinteilig erweist, unter Zusatz von Wasser geknetet werden. Vielfach erweist sich beim Kneten ein Zusatz einer niederen organischen Carbonsäure (z. B. Essigsäure) als vorteilhaft. Typische Zusatzmengen liegen bei 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Pulvermasse. Die anfallende Knetmasse wird anschließend zweckmäßiger Weise zu Stränglingen geformt, diese werden wie bereits beschrieben thermisch behandelt und
- 30 danach zu einem feinteiligen Pulver vermahlen.

- Für erfindungsgemäß erhältliche Schalenkatalysatoren geeignete Trägermaterialien sind z.B. poröse oder bevorzugt unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilicat (z.B. Steatit des Typs C 220 der Fa. CeramTec). Die Materialien der Trägerkörper sind chemisch inert.
- 35

- Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z. B. Kugeln, Zylinder oder Hohlzylinder mit Splittaufgabe, bevorzugt werden. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm.
- 40

Die Trägermaterialien können porös oder nicht porös sein. Vorzugsweise ist das Trägermaterial nicht porös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen vorzugsweise ≤ 1 Vol.-%). Eine erhöhte Oberflächenrauigkeit des Trägerkörpers bedingt in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgetragenen Schale aus erster und zweiter Schicht.

Vorzugsweise liegt die Oberflächenrauigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 30 bis 100 μm , vorzugsweise 50 bis 70 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem „Hommel Tester für DIN-ISO-Oberflächenmessgrößen“ der Fa. Hommelwerke). Besonders bevorzugt sind oberflächenraue Trägerkörper der Fa. CeramTec aus Steatit C 220.

Erfindungsgemäß besonders geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen nicht porösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit (z. B. Steatit des Typs C 220 der Fa. CeramTec), deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 2 bis 6 mm, besonders bevorzugt 2 bis 3 oder 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper.

Die Schichtdicke D aus einer Molybdän enthaltenden Multimetalloxidmasse (i) und dem Porenbildner (ii) liegt in der Regel bei 5 bis 1000 μm . Bevorzugt sind 10 bis 500 μm , besonders bevorzugt 20 bis 250 μm und ganz besonders bevorzugt 30 bis 200 μm .

Die Körnung (Feinheit) des Mo enthaltenden feinteiligen Multimetalloxids wird in gleicher Weise wie die Körnung des Molybdänoxids bzw. der Vorläuferverbindung an die angestrebte Schichtdicke D angepasst. Alle bezüglich der Längsausdehnung d_L des Molybdänoxids bzw. der Vorläuferverbindung gemachten Aussagen gelten daher in entsprechender Weise für die Längsausdehnung d_L des feinteiligen Mo enthaltenden Multimetalloxids.

Das Aufbringen der feinteiligen Massen (Molybdän enthaltendes Multimetalloxid (i) und Porenbildner (ii)) auf die Oberfläche des Trägerkörpers kann entsprechend den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren erfolgen, beispielsweise wie in US-A 2006/0205978 sowie EP-A 0 714 700 beschrieben.

Im Allgemeinen werden die feinteiligen Massen auf die Oberfläche des Trägerkörpers bzw. auf die Oberfläche der ersten Schicht mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels aufge-

bracht. Als flüssiges Bindemittel kommt z. B. Wasser, ein organisches Lösungsmittel oder eine Lösung einer organischen Substanz (z. B. eines organischen Lösungsmittels) in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel in Betracht.

5 Beispielhaft genannt seien als organische Bindemittel ein- oder mehrwertige organische Alkohole wie z. B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Als in Wasser, in einer organischen Flüssigkeit oder in einem Gemisch aus Wasser und einer organischen Flüssigkeit lösliche organische Bindemittelpromotoren sind z. B. Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose und/oder Lactose geeignet.

15 Besonders vorteilhaft wird als flüssiges Bindemittel eine Lösung bestehend aus 20 bis 95 Gew.-% Wasser und 5 bis 80 Gew.-% einer organischen Verbindung verwendet. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an den vorgenannten flüssigen Bindemitteln 10 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.

20 Bevorzugt sind generell solche organischen Bindemittel bzw. Bindemittelanteile, deren Siedpunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) ≥ 100 °C, vorzugsweise ≥ 150 °C beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt der Siedepunkt oder Sublimationspunkt solcher organischen Bindemittel bzw. Bindemittelanteile bei Normaldruck gleichzeitig unterhalb der im Rahmen der Herstellung des die Elemente Mo enthaltenden feinteiligen Multimetalloxids angewandten höchsten Calciniertemperatur. Üblicherweise liegt diese höchste Calciniertemperatur bei ≤ 600 °C, häufig bei ≤ 500 °C oder bei ≤ 400 °C, vielfach sogar bei ≤ 300 °C.

30 Besonders bevorzugte flüssige Bindemittel sind Lösungen, die aus 20 bis 95 Gew.-% Wasser und 5 bis 80 Gew.-% Glycerin bestehen. Vorzugsweise beträgt der Glycerinanteil in diesen wässrigen Lösungen 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%.

35 Das Aufbringen des Molybdänoxids oder der Vorläuferverbindung (ii) bzw. des Mo enthaltenden feinteiligen Multimetalloxids (i) kann in der Weise erfolgen, dass man die feinteilige Masse aus Molybdänoxid oder der Vorläuferverbindung (ii), des Mo enthaltenden feinteiligen Multimetalloxid (i) bzw. ein Gemisch derselben und (gegebenenfalls) den Porenbildner (iii) in dem flüssigen Bindemittel dispers verteilt und die dabei resultierende Suspension auf bewegte und gegebenenfalls heiße Trägerkörper aufsprüht, wie beschrieben in DE-A 1642921, DE-A 2106796 und die DE-A 2626887. Nach Beendigung des Aufsprühens kann, wie in DE-A 2909670 beschrieben, durch Überleiten von heißer Luft der Feuchtigkeitsgehalt der resultierenden Schalenkatalysatoren verringert werden.

Bevorzugt wird man aber die Trägerkörper zunächst mit dem flüssigen Bindemittel befeuchten und nachfolgend die feinteilige Masse (Multimetalloxid (i) und Porenbildner (ii)) dadurch auf die Oberfläche des mit Bindemittel angefeuchteten Trägerkörpers aufbringen, dass man die befeuchteten Trägerkörper in der feinteiligen Masse wälzt. Zur Erzielung der
5 gewünschten Schichtdicke wird das vorstehend beschriebene Verfahren vorzugsweise mehrmals wiederholt, d. h. der grundbeschichtete Trägerkörper wird wiederum befeuchtet und dann durch Kontakt mit trockener feinteiliger Masse beschichtet.

Im Allgemeinen wird der beschichtete Trägerkörper bei einer Temperatur von 150 bis 600
10 °C, vorzugsweise von 270 bis 500 °C calciniert. Die Calciniertdauer beträgt im Allgemeinen 2 bis 24 h, vorzugsweise 5 bis 20 h. Die Calciniertung wird in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, vorzugsweise Luft, durchgeführt. In einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Calciniertung gemäß einem Temperaturprogramm, bei dem insgesamt 2 bis 10 h bei Temperaturen zwischen 150 und 350 °C, vorzugsweise 200 bis 300 °C calci-
15 niert und bei Temperaturen zwischen 350 und 550 °C, vorzugsweise 400 bis 500 °C calciniert wird.

Der Porenbildner (iii) kann in der feinteiligen Masse enthalten sein oder dem flüssigen Bindemittel zugegeben werden. Porenbildner sind im Allgemeinen in Mengen von 1 bis 40
20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, in den auf den Trägerkörper aufgebrauchten Massen enthalten, wobei sich die Angaben auf die Summe aus Multimetalloxid (i), Porenbildner (ii) und Bindemittel beziehen.

Für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich die Anwendung des in der DE-A 2909671 offenbarten Verfahrens, jedoch vorzugsweise unter Verwendung der in der EP-A 714700 empfohlenen Bindemittel. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einen vorzugsweise geeigneten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel 30 bis 90°) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragierkessel) gefüllt. Der rotierende Drehbehälter führt die insbesondere kugelför-
30 migen, zylindrischen oder hohlzylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinander folgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen ist zweckmäßiger Weise eine Düse, durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem zu verwendenden flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich au-
35 ßerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige Masse zuzuführen, beispielsweise über eine Schüttelrinne. Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche der zylinder- oder kugelförmigen Trägerkörper zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

- Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauf folgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüse, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger Masse aufnehmen zu können usw.. Eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich. Die Entfernung des erfindungsgemäß verwendeten flüssigen Bindemittels kann, teilweise oder vollständig, durch abschließende Wärmezufuhr, z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N₂ oder Luft, erfolgen. Ein besonderer Vorzug der vorstehend beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass in einem Arbeitsgang Schalenkatalysatoren mit schichtförmig aus zwei oder mehr unterschiedlichen Massen bestehenden Schalen hergestellt werden können. Bemerkenswerterweise bewirkt das erfindungsgemäße Verfahren dabei sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinander folgenden Schichten aneinander, als auch der Grundsicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers. Dies gilt auch im Fall von ringförmigen Trägerkörpern.
- 15 Gelöst wird die Aufgabe weiterhin durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren in Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von organischen Verbindungen.
- 20 Die Schicht aus katalytisch aktivem Multimetalloxid und Porenbildner kann zusätzlich ein Molybdänoxid oder eine Vorläuferverbindung, die Molybdänoxid bildet, aufweisen. Dadurch kann, wie in EP-A 0 630 879 grundsätzlich beschrieben, einer Deaktivierung des Katalysators entgegengewirkt werden. Bei der Vorläuferverbindung handelt es sich um eine Verbindung des Molybdäns, aus der sich unter der Einwirkung von erhöhter Temperatur und in Gegenwart von molekularem Sauerstoff ein Oxid des Molybdäns bildet. Die Einwirkung der erhöhten Temperatur und des molekularen Sauerstoffs kann im Anschluss an das Aufbringen der Vorläuferverbindung auf die Oberfläche des Trägerkörpers erfolgen. Hierzu kann eine thermische Behandlung z. B. unter einer Sauerstoff- oder Luftatmosphäre erfolgen. Die Umwandlung der Vorläuferverbindung in ein Oxid des Molybdäns durch Einwirkung von Wärme und Sauerstoff kann auch erst während des Einsatzes des Katalysators in der katalytischen Gasphasenoxidation erfolgen.
- 35 Als Beispiele für geeignete Vorläuferverbindungen, die von einem Oxid des Molybdäns verschieden sind, seien Ammoniummolybdat [(NH₄)₂MoO₄] sowie Ammoniumpolymolybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4 H₂O] genannt. Ein weiteres Beispiel ist Molybdänoxidhydrat (MoO₃ • xH₂O). Aber auch Molybdänhydroxide kommen als solche Vorläuferverbindungen in Betracht. Bevorzugt enthält die Schicht jedoch bereits ein Oxid des Molybdäns. Besonders bevorzugtes Molybdänoxid ist Molybdäntrioxid (MoO₃). Weitere geeignete Molybdänoxide sind beispielsweise Mo₁₈O₅₂, Mo₈O₂₃ und Mo₄O₁₁ (vgl. z. B. Surface Science 292 (1993) 261-6, oder J. Solid State Chem. 124 (1996) 104).
- 40

Molybdänoxid und katalytisch aktives, Molybdän enthaltendes Multimetalloxid (I) können auch in getrennten Schichten vorliegen. So kann der Schalenkatalysator auch aufgebaut sein aus (a) einem Trägerkörper, (b) einer ersten Schicht enthaltend Molybdänoxid oder eine Vorläuferverbindung, die Molybdänoxid bildet, und (c) einer zweiten Schicht enthaltend das Molybdän enthaltende katalytisch aktive Multimetalloxid der Formel (I) und den Porenbildner. Hergestellt werden kann ein derartiger Schalenkatalysator, indem man auf den Trägerkörper mittels eines Bindemittels eine erste Schicht aus einem Molybdänoxid oder aus einer Vorläuferverbindung, die Molybdänoxid bildet, aufbringt, den mit der ersten Schicht beschichteten Trägerkörper gegebenenfalls trocknet und calciniert, und auf die erste Schicht mittels eines Bindemittels eine zweite Schicht aus einem Molybdän enthaltenden Multimetalloxid aufbringt, und den mit der ersten und zweiten Schicht beschichteten Trägerkörper trocknet und calciniert.

Es ist auch möglich, den erfindungsgemäßen Schalenkatalysator im Gemisch mit separaten Formkörpern enthaltend ein Molybdänoxid einzusetzen, oder eine separate Schüttung aus Molybdänoxid enthaltenden Formkörpern vorzusehen, um der Deaktivierung des Katalysators entgegenzuwirken.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren in Verfahren der Gasphasenoxidation, insbesondere in Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Olefinen zu Dienen, insbesondere von 1-Buten und/oder 2-Buten zu Butadien. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Aktivität, insbesondere aber auch durch eine hohe Selektivität bezüglich der Bildung von 1,3-Butadien aus 1-Buten und 2-Buten aus.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung einer Vorläufermasse A bzw. eines Vollmaterialkatalysators V1 der Stöchiometrie $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{K}_{0,08}\text{Bi}_{0,6}\text{Cr}_{0,5}$

Lösung A:

In einem 10 l-Edelstahltopf wurden 3200g Wasser vorgelegt. Unter Rühren mittels eines Ankerrührers wurden 4,9 g einer KOH Lösung (32 Gew. % KOH) zum vorgelegten Wasser zugegeben. Die Lösung wurde auf 60°C erwärmt. Nun wurden 1066 g einer Ammoniumheptamolybdatlösung $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$, 54 Gew. % Mo) portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde noch 10 Minuten nachgerührt.

Lösung B:

In einem 5 l-Edelstahltopf wurden 1663 g einer Kobalt(II)nitratlösung (12,4 Gew.-% Co) vorgelegt und unter Rühren (Ankerrührer) auf 60°C erhitzt. Nun wurden 616 g einer
5 Fe(III)nitratlösung (13,6 Gew.-% Fe) über einen Zeitraum von 10 Minuten portionsweise unter Aufrechterhaltung der Temperatur zugegeben. Die entstandene Lösung wurde 10 min nachgerührt. Nun wurden 575 g einer Bismutnitratlösung (10,9 Gew.-% Bi) unter Aufrechterhaltung der Temperatur zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten Nachrühren wurden 102 g Chrom(III)nitrat portionsweise fest zugegeben und die entstandene dunkel-
10 rote Lösung 10 min weitergerührt.

Fällung:

Unter Beibehaltung der 60°C wurde innerhalb von 15 min die Lösung B zur Lösung A mittels Schlauchpumpe zugepumpt. Während der Zugabe und danach wurde mittels eines Intensivmischers (Ultra-Turrax) gerührt. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 5 min weitergerührt.

Sprühtrocknung:

20 Die erhaltene Suspension wurde in einem Sprühturm der Fa. NIRO (Sprühkopf-Nr. F0 A1, Drehzahl 25000 U/min) über einen Zeitraum von 1,5 h sprühgetrocknet. Dabei wurde die Vorlagetemperatur bei 60°C gehalten. Die Gaseingangstemperatur des Sprühturmes betrug 300°C, die Gasausgangstemperatur 110°C. Das erhaltene Pulver hatte eine Partikelgröße (d_{90}) kleiner 40 µm.
25

Beispiel 2 Herstellung eines Vollmaterialkatalysators

Verformen (Vollmaterialkatalysator):

30 Das erhaltene Pulver wurde mit 1 Gew.-% Graphit vermischt, zweimal mit 9 bar Pressdruck kompaktiert und durch ein Sieb mit Maschenweite 0.8 mm zerkleinert. Der Split wurde wiederum mit 2 Gew.-% Graphit vermengt und die Mischung mit einer Kilian S100 Tablettenpresse in Ringe 5 x 3 x 2 mm gepresst.

35

Calcinierung (Vollmaterialkatalysator):

Das erhaltene Pulver wurde chargenweise (500 g) in einem Umluftofen der Firma Heraeus, DE (Typ K, 750/2 S, Innenvolumen 55 l) bei 460 °C calciniert.

40

Es wurden nach beendeter Calciniertung und dem Abkühlen 290 g Katalysator V1 erhalten. Die Präparation des Vollmaterialkatalysators ist mit diesem Schritt abgeschlossen.

Calciniertung (Schalenkatalysator):

5

Das erhaltene Pulver wurde chargenweise (500 g) in einer abgedeckten Porzellanschale in einem Umluftofen (500 NI/h) bei 460 °C calciniert.

10 Es wurden nach beendeter Calciniertung und dem Abkühlen 296 g hellbraunes Pulver (Vorläufermasse A) erhalten.

Beispiel 3 Herstellung eines Vergleichs-Schalenkatalysators VS1

15 49,5 g der Vorläufermasse A wurden auf 424 g Trägerkörper (Steatitkugeln mit 2-3mm Durchmesser mit Splittaufgabe) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in einer Dragier-
trommel (2 l Innenvolumen, Neigungswinkel der Trommelmittelechse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde in Rotation versetzt (25 U/min). Über eine mit Druckluft betriebenen Zerstäuberdüse wurden über ca. 30 min hinweg ca. 32 ml flüssiges Bindemittel (Mischung Glycerin:Wasser 10:1) auf den Träger gesprüht (Sprühluft 500
20 NI/h). Die Düse war dabei derart installiert, dass der Sprühkegel die in der Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Die feinpulvrige Vorläufermasse A wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke, aber unterhalb des Sprühkegels lag. Die Pulverzugabe wurde dabei so dosiert, dass eine gleichmäßige Verteilung des
25 Pulvers auf der Oberfläche entstand. Nach Abschluss der Beschichtung wurde der entstandene Schalenkatalysator aus Vorläufermasse A und dem Trägerkörper in einem Trockenschrank bei 120 °C für 2 Stunden getrocknet.

30 Danach wurde der Schalenkatalysator in einem Umluftofen der Firma Heraeus, DE (Typ K, 750/2 S, Innenvolumen 55l) bei 455 °C calciniert.

Beispiel 4 Herstellung eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators S (Porenbildner Malonsäure)

35 49,5 g der Vorläufermasse A wurden mit 9,9 g Malonsäure innig durchmischt. Das erhaltene Pulver wurde entsprechend der Prozedur bei VS1 auf 424 g Trägerkörper (Ceramatte raue Steatitkugeln mit 2-3 mm Durchmesser mit Splittaufgabe) aufgebracht. Ansonsten wurde wie bei der Herstellung von VS1 verfahren.

40

Beispiel 5 Herstellung eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators S1 (Porenbildner Nonylphenoethoxylat)

Entsprechend der Prozedur bei VS1 wurden auf 424 g Trägerkörper (Steatitkugeln mit 2-3
5 mm Durchmesser mit Splittaufgabe) 49,5 g Vorläufermasse A aufgebracht. Abweichend
von der unter VS1 beschriebenen Methode musste der Porenbildner (4,95 g Nonylpheno-
lethoxylat, BASF Lutensol AP6) im Bindemittel (insgesamt ca. 32 ml) gelöst werden und
wurde nicht zur Vorläufermasse A gemischt, da es sich um ein flüssiges Produkt handelte.

10 Beispiel 6 Herstellung eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators S2 (Porenbildner Melamin)

49,5g der Vorläufermasse A wurden mit 4,95 g Melamin innig durchmischt. Das erhaltene
Pulver wurde entsprechend der Prozedur bei VS1 auf 424 g Trägerkörper (Cerantec raue
15 Steatitkugeln mit 2-3mm Durchmesser mit Splittaufgabe) aufgebracht. Ansonsten wurde
wie bei der Herstellung von VS1 verfahren.

Beispiel 7 Testung der Katalysatoren

20 Mit den Schalenkatalysatoren wurde jeweils ein Reaktionsrohr aus V2A-Stahl (Außen-
durchmesser = 21 mm, Innendurchmesser = 15 mm) beschickt. Die Beschickungslänge
wurde in allen Fällen auf 78 – 80 cm eingestellt.

Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem es umfließenden Salzbad
25 temperiert. Als Reaktionsausgangsgasgemisch wurde ein Gemisch aus 9,7 Vol.-% Butan,
6,4 Vol.-% 1-, cis-2- und trans-2-Butene zusammen, 9,6 Vol.-% Sauerstoff, 4,3 Vol.-%
Wasserstoff, 57,1 Vol.-% Stickstoff und 12,9 Vol.-% Wasser eingesetzt. Die Belastung des
Reaktionsrohres wurde zwischen 120 NI/h, 180 NI/h und 240 NI/h variiert. Die Salzbad-
temperatur lag dabei konstant bei 390 °C.

30 Im Produktgasstrom wurde durch gaschromatographische Analyse die Selektivität S der
Wertproduktbildung an 1,3-Butadien und der Umsatz U des Eduktgemischs an Butenen
ermittelt.

35 Dabei sind U und S wie folgt definiert:

$$U (\text{mol-}\%) = (\text{Molzahl Butene im Ausgangsgemisch} - \text{Molzahl Butene im Produktgemisch}) / (\text{Molzahl Butene im Ausgangsgemisch}) * 100$$

40 $S (\text{mol-}\%) = (\text{Molzahl 1,3-Butadien im Produktgemisch}) / (\text{Molzahl Butene im Ausgangsgemisch} - \text{Molzahl Butene im Produktgemisch}) * 100$

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Katalysator	120 NI/h (U/S)	180 NI/h (U/S)	240 NI/h (U/S)
VS1	94,8 % / 82,7 %	93,5 % / 89,2 %	90,0 % / 90,7 %
S	92,3 % / 90,0 %	89,5 % / 92,8 %	86,0 % / 96,0 %
V1	96,5 % / 80,1 %	94,3 % / 82,9 % 94,2 % / 85,2 %	91,7 % / 88,0 %
S1	96,0 % / 85,4 %	93,5 % / 94,4 %	85,2 % / 100 %
S2	95,0 % / 89,0 %	91,2 % / 97,7 %	86,3 % / 100 %

Patentansprüche

1. Schalenkatalysator, der erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend

5 (a) einen Trägerkörper,

(b) eine Schale enthaltend (i) ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I)

10 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Cr}_b\text{X}^1_c\text{Fe}_d\text{X}^2_e\text{X}^3_f\text{O}_y$ (I),

mit

$\text{X}^1 = \text{Co}$ und/oder Ni ,

$\text{X}^2 = \text{Si}$ und/oder Al ,

$\text{X}^3 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ und/oder Rb ,

15 $0,2 \leq a \leq 1$,

$0 \leq b \leq 2$,

$2 \leq c \leq 10$,

$0,5 \leq d \leq 10$,

$0 \leq e \leq 10$,

20 $0 \leq f \leq 0,5$ und

$y =$ eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

und (ii) mindestens einen Porenbildner.

25

2. Schalenkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale enthaltend das katalytisch aktive Multimetalloxid (i) und den Porenbildner (ii) zusätzlich (iii) ein Molybdänoxid oder eine Vorläuferverbindung, die Molybdänoxid bildet, enthält.

30

3. Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators nach Anspruch 1 oder 2, bei dem auf einen Trägerkörper mittels eines Bindemittels eine Schicht enthaltend (i) ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid, und (ii) einen Porenbildner aufbringt, den beschichteten Trägerkörper trocknet und calciniert.

35

4. Verwendung des Schalenkatalysators gemäß Anspruch 1 oder 2 in einem Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von organischen Verbindungen.

40 5. Verwendung nach Anspruch 4 in einem Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von 1-Buten und/oder 2-Buten zu Butadien.