



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 218

Int.Cl.³

3(51) B 01 J 27/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 J/ 2501 858
(31) 73144/81;21095/82

(22) 17.05.82
(32) 16.05.81;15.02.82

(44) 06.06.84
(33) JP;JP

(71) siehe (73)
(72) SASAKI, YUTAKA;KIYOMIYA, YUTAKA;NAKAMURA, TOSHIO;JP;
(73) NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., TOKYO, JP

(54) VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER AKTIVITÄT VON TELLUR ENTHALTENDEN
METALLOXIDKATALYSATOREN

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren, die zur Oxidation, Ammoxidation oder oxidativen Dehydrierung von organischen Verbindungen verwendet werden. Bei diesem Verfahren werden die Katalysatoren mit einem Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoff in einer Gasatmosphäre auf eine Temperatur bis zu ungefähr 900°C erhitzt. Das Verfahren kann nicht nur auf verschlechterte oder verbrauchte Katalysatoren, deren Aktivität aufgrund einer langen Verwendung nachgelassen hat, sondern auch auf frische Katalysatoren angewendet werden. Das Verfahren kann auch während der Oxidation, Ammoxidation oder oxidativen Dehydrierung ausgeführt werden.

250 185 8

ANWENDUNGSGEBIET DER ERFINDUNG:

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren.

5

CHARAKTERISTIK DER BEKANNTEN TECHNISCHEN LÖSUNGEN:

Es sind viele Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren
10 bekannt. Beispielsweise sind aus den folgenden Veröffentlichungen Katalysatoren für die Oxidation, Ammoxidation oder oxidative Dehydrierung von organischen Verbindungen bekannt: US-PS 3 164 626: Katalysatoren aus den Oxiden von Molybdän und Tellur; JA-OS 7774/66: Katalysatoren aus den
15 Oxiden von Molybdän, Zink und Tellur; US-PS 3 446 834: Katalysatoren aus den Oxiden von Tellur und Cer; US-PS 3 335 169: Katalysatoren aus den Oxiden von Molybdän, Tellur, Mangan und Phosphor; US-PS 3 668 147: Katalysatoren aus den Oxiden von Eisen, Antimon, Vanadium, Molybdän, Wolfram und Tellur; JA-OS 141724/79: Katalysatoren
20 aus den Oxiden von Molybdän, Tellur, Antimon, Cobalt und Phosphor; JA-OS 16971/80: Katalysatoren aus den Oxiden

25 APR 1983 * 085056

von Tellur, Molybdän und Wolfram, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Zink, Zinn oder Wismuth etc.; und GB-PS 1 595 008: Katalysatoren aus den Oxiden von Zink, Antimon, Kupfer, Eisen und Tellur. Beispielsweise kann aus Propylen (oder Isobuten) Acrolein (oder Methacrolein) durch Oxidation und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) durch Ammoxidation hergestellt werden. Außerdem kann Butadien durch oxidative Dehydrierung von Buten-1 oder Buten-2 erhalten werden.

10

Bei der Oxidation, Ammoxidation oder oxidativen Dehydrierung von organischen Verbindungen wird oftmals festgestellt, daß sich die Aktivität des Katalysators nach einer längeren Gebrauchszeit verschlechtert. Das Ausmaß der Verschlechterung richtet sich jedoch nach der Art des Katalysators bzw. nach den Bedingungen für seine Verwendung.

Diese Verschlechterung der Aktivität hat verschiedene Ursachen. Mögliche Gegenmaßnahmen wurden von verschiedenen Blickwinkeln aus studiert.

Die genannte Erscheinung tritt des öfteren bei Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren auf. Die Verschlechterung der Aktivität von solchen Katalysatoren geht oftmals mit einer Verringerung des Tellurgehalts im Katalysator Hand in Hand. Es wird angenommen, daß der Katalysator während der Reaktion einer irreversiblen Reduktion unterliegt, die zur Folge hat, daß Tellur in Form von elementarem Tellur, organischen Tellurverbindungen oder Tellurhydroxiden, die einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck aufweisen, verlorenggeht. Die vorstehenden Tatsachen können aber nicht immer für die Verschlechterung der Aktivität des Katalysators verantwortlich ge-

macht werden, da es viele Fälle gibt, bei denen die Verschlechterung der Aktivität nicht direkt im Zusammenhang mit der Verringerung des Tellurgehalts steht.

- 5 Ob nun die vorstehenden Vermutungen richtig sind oder nicht, vom Standpunkt der praktischen Anwendung ist es wesentlich, Katalysatoren und Verfahren unter Verwendung dieser Katalysatoren zu entwickeln, bei denen der Aktivitätsverlust des Katalysators verringert ist. Außerdem
10 wäre ein Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren mit verringerter Aktivität nützlich.

- Es sind zwar schon verschiedenen Verfahren zur Regenerierung von verbrauchten Katalysatoren bekannt geworden.
15 Sie werden aber alle ausgeführt, nachdem der Katalysator aus dem Reaktor entnommen worden ist. Beispielsweise sind in den folgenden Veröffentlichungen solche Verfahren angegeben: US-PS 4 049 575: ein Verfahren zur Regenerierung von Tellur enthaltenden Antimonoxidkatalysatoren; US-PS 4 208 303: ein Verfahren zur Regenerierung
20 von Tellur enthaltenden Eisen/Antimonoxid-Katalysatoren; und JP-OS 67872/80 (entspricht der europäischen Patentanmeldung 0040950): ein Verfahren zur Regenerierung von Tellur enthaltenden Katalysatoren auf der Basis von Antimonverbindungen.
25

- Bei der Regenerierung von verbrauchten Katalysatoren durch diese Verfahren muß der Katalysator nach Abbruch der Reaktion aus dem Reaktor entnommen werden. Dies hat
30 große wirtschaftliche Verluste aufgrund von Produktionsunterbrechungen zur Folge.

Es wäre sehr vorteilhaft, wenn die katalytische Aktivität des Katalysators wieder hergestellt werden könnte, während die Reaktion abläuft oder wenigstens nach Unterbrechung der Reaktion aber ohne Entnahme des Katalysators aus dem Reaktor.

In dieser Hinsicht beschreibt die US-PS 3 882 159 ein Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren, bei welchem in situ ein Molybdän enthaltender Wirbelbettkatalysator, der während einer Ammoxidation von Propylen verbraucht worden ist, bei der Reaktionstemperatur mit fluidisierten Teilchen in Berührung gebracht wird, die aus einem im wesentlichen inaktiven Träger und Molybdänoxid bestehen. Diese US-PS betrifft lediglich die Regenerierung von Molybdän enthaltenden Wirbelbettkatalysatoren, wobei einfach Molybdänoxid, das sich auf einem inerten Träger befindet, als Regenerierungsmittel verwendet wird. Die erwähnte US-PS beschreibt kein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren.

In der US-PS 3 236 782 ist ein Verfahren zur Regenerierung von Metalloxidkatalysatoren, die mindestens Cr, V, Mo oder W enthalten, beschrieben, bei welchem der Katalysator mit dem Dampf einer Verbindung des gleichen Metalls, das im Katalysator anwesend ist, in Berührung gebracht wird. Das in dieser US-PS beschriebene Verfahren erfordert einen komplizierten Vorgang, der darin besteht, daß die Katalysatorkomponente als Dampf in das Reaktionssystem eingebracht wird. Auch diese US-PS beschreibt kein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren.

ZIEL DER ERFINDUNG:

Ziel der Erfindung ist es, Verfahren zur Verbesserung der Aktivität tellurhaltiger Metalloxidkatalysatoren zu schaffen.

5 DARLEGUNG DES WESENS DER ERFINDUNG:

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die obigen Schwierigkeiten, die mit der Verwendung von Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren verbunden sind, zu lösen. Die erfindungsgemäße Lösung besteht im Prinzip darin,
10 daß der Tellur enthaltende Metalloxidkatalysator in der Gasphase mit einer Tellur- und Molybdänkomponente, die von einer Tellur/Molybdän-Quelle stammt, in Berührung gebracht wird. Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren, bei welchem ein Tellur enthaltender Katalysator, der für die Oxidation,
15 Ammoxidation oder oxidative Dehydrierung von organischen Verbindungen benutzt wird, während des Gebrauchs des Katalysators in dem Reaktionssystem sowohl mit (a) Tellur oder einer Tellurverbindung als auch (b) einer Molybdänverbindung in Berührung gebracht wird.
20

Es ist nicht erforderlich, daß die oben beschriebenen Komponenten (a) und (b) als Tellur enthaltender Feststoff und als Molybdän enthaltender Feststoff getrennt
25 sind, sie können auch als Tellur und Molybdän enthaltender Feststoff vorliegen. Die Komponenten (a) und (b) werden weiter unten näher beschrieben.

30 Gemäß der Erfindung kann eine Verringerung der Selektivität des Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysators für das gewünschte Produkt und eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die mit der Zeit eintreten, gleichzeitig verhindert werden. Es kann aber auch eine Verbesserung der Selektivität und der Reaktionsgeschwin-

digkeit eines verbrauchten Katalysators gleichzeitig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sehr leicht für Katalysatoren herangezogen werden, die in einer Wirbelbettreaktion angewendet werden. Es ist außerdem überraschend, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch bei frischen Katalysatoren wirksam ist. Es ist deshalb klar, daß das erfindungsgemäße Verfahren mehr als nur ein Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren darstellt.

Tellur oder eine Tellurverbindung (a) und eine Molybdänverbindung (b) können bei der Reaktion leicht zugeführt werden, wenn sie fest sind und geeignete Eigenschaften aufweisen, wie sie weiter unten beschrieben werden.

In einer Wirbelbettreaktion kann die Abnahme eines Teils des Katalysators oder die Zugabe des Katalysators während der Reaktion leicht kontinuierlich oder absatzweise ausgeführt werden. Da es sich bei diesen Maßnahmen um in der Industrie durchgeführte Maßnahmen handelt, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in der üblichen Weise erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet Produktionsunterbrechungen, da es während des Ablaufs der Reaktion ausgeführt werden kann. Hierin unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren von vielen bekannten Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren.

Wenn der Katalysator und das seine Aktivität verbessernde Mittel physikalisch in trockenem Zustand vor Beginn der Reaktion gemischt werden und wenn hierauf das erhaltene trockene Gemisch für die Reaktion verwendet wird, dann wird ebenfalls eine Verbesserung der Aktivität beobachtet.

Wenn außerdem das erfindungsgemäße Verfahren an einem Katalysator durchgeführt wird, der aus dem Reaktor entnommen worden ist, dann wird die Aktivität in ähnlicher Weise verbessert. Ein solches Verfahren liegt ebenfalls
5 im Bereich der Erfindung.

Zwar ist der Mechanismus des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenwärtig nicht vollständig aufgeklärt, aber es wird angenommen, daß die Tellurverbindung aktive Stellen am Katalysator vergiftet, welche bei der Bildung
10 von Nebenprodukten, wie z. B. Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid, unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen eine Rolle spielen, was eine Verbesserung der Selektivität für die gewünschten Produkte zur Folge hat. Außerdem wird
15 angenommen, daß die Molybdänkomponente, wenn sie in dem die Aktivität verbessernden Mittel anwesend ist, wandert und sich auf dem Katalysator niederschlägt, so daß sie in Zusammenarbeit mit der Tellurkomponente die aktiven Stellen regeneriert oder frische aktive Stellen erzeugt, die für die Bildung des gewünschten Produkts vorteilhaft sind, was eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Zeit die erforderlich ist bis ein Effekt erkannt werden kann, ist im allgemeinen kurz. Auch wenn diese Komponenten in einem
20 festen Zustand verwendet werden, dann ist in vielen Fällen eine Wirkung bereits innerhalb 1 oder 2 h klar erkennbar. Demgemäß verläuft also die Wanderung der Tellurkomponente und der Molybdänkomponente aus dem Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoff (oder dem Tellur enthaltenden Feststoff und dem Molybdän enthaltenden Feststoff) mit einer verhältnismäßig hohen Geschwindigkeit. Es wird weiterhin angenommen, daß die Tellur- und die Molybdänkomponente, die auf dem Katalysator niedergeschlagen sind, eine hohe Affinität für die Katalysator-

30

komponenten besitzen, so daß die Tellur- und die Molybdänkomponente, wenn sie einmal mit dem Katalysator reagiert haben, nicht leicht entfernt werden.

- 5 Im Falle der Verwendung von (a) Tellur oder einer Tellurverbindung und (b) einer Molybdänverbindung im festen Zustand ist der Mechanismus der Wanderung dieser Komponenten zum Katalysator nicht immer klar. In diesem Fall wurde angenommen, daß die festen Komponenten (a) und (b)
- 10 sich zum Katalysator bewegen und dort in einer Form niederschlagen, die einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck aufweist, wie z. B. elementarer Tellur, organische Tellurverbindungen, Tellurhydroxide, organische Molybdänverbindungen und Molybdänhydroxide, wobei insbesondere
- 15 während der Verwendung des Katalysators in einer Wirbelbettreaktion die Möglichkeit besteht, daß die Wanderung durch physikalischen Kontakt des die Aktivität verbessernden Mittels mit dem Katalysator erfolgt.
- 20 Dieser Mechanismus basiert auf Spekulationen. Die Einzelheiten sind jedoch bis jetzt nicht ausreichend geklärt. Aus den obigen Ausführungen ergibt sich jedoch, daß das der Erfindung zugrunde liegende Problem gelöst wird, wenn während der Durchführung der Reaktion der Katalysator mit (a) Tellur oder einer Tellurverbindung und
- 25 (b) einer Molybdänverbindung in Berührung gebracht wird.

30 (A) Tellur enthaltende Metalloxidkatalysatoren

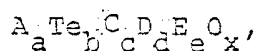
Es wird besonders bevorzugt, daß es sich bei den im Zusammenhang mit der Erfindung verwendeten Tellur enthaltenden Katalysatoren um solche handelt, die für die Herstellung von ungesättigten Aldehyden, ungesättigten Nitrilen,

Cyanwasserstoff, aromatischen Aldehyden und aromatischen Nitrilen durch Oxidation, Ammoxidation oder oxidative Dehydrierung von organischen Verbindungen verwendet werden.

- 5 Als Tellur enthaltende Metalloxidkatalysatoren sind verschiedene Katalysatoren bekannt, wie dies oben näher beschrieben wurde.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber nicht nur auf diese bekannten Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysatoren angewendet werden. Es eignet sich auch besonders für einen Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysator, der (A) Tellur und (B) mindestens eines der Elemente Antimon, Molybdän und Vanadium enthält.

15 Eine bevorzugte Katalysatorzusammensetzung läßt sich durch die folgende empirische Formel darstellen:



20 worin A für mindestens eines der Elemente Sb, Mo und V steht, Te für Tellur steht, C für mindestens eines der Elemente B, P, As, Bi, S und Se, vorzugsweise B, P und Bi, steht, D für mindestens eines der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs und Tl, vorzugsweise Li, Na, K, Rb und Cs, steht, E für mindestens eines der Elemente 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 und Pb, vorzugsweise Mg, Ca, Y, La, Ce, U, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ga, In, Ge, Sn und Pb, steht und O für Sauerstoff steht, und worin
30 a; b, c, d, e und x jeweils für das Atomverhältnis der Elemente, denen sie in der Formel beigelegt sind, stehen, wobei gilt: a = 10, b = 0,01 bis 5 (vorzugsweise

0,05 bis 3), $c = 0$ bis 10 (vorzugsweise 0,005 bis 8),
 $d = 0$ bis 5 (vorzugsweise 0 bis 3), $e = 0$ bis 60 (Vorzugs-
 weise 0,1 bis 50) und $x =$ die Anzahl der Sauerstoffatome,
 die den Oxiden entspricht, welche durch Vereinigung der
 5 beschriebenen Komponenten erhalten werden. Der oben
 beschriebene Tellur enthaltende Metalloxidkatalysator
 kann sich beim erfindungsgemäßen Verfahren auf einem
 Träger befinden. Beispielsweise können als Träger Sili-
 ziumoxid, Siliziumoxid-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid,
 10 Siliziumoxid-Titanoxid, Titanoxid und dergleichen ver-
 wendet werden.

Der gemäß der Erfindung verwendete Tellur enthaltende
 Metalloxidkatalysator besitzt vorzugsweise eine Form,
 15 die sich für die Verwendung in einer Wirbelbettreak-
 tion eignet. Wirbelbettkatalysatoren besitzen vorzugs-
 weise Teilchengrößen im Bereich von ungefähr 5 bis
 200 μm . Sie können leicht im erfindungsgemäßen Verfah-
 ren während einer Wirbelbettreaktion verwendet werden.
 20 Die Wirkung ist außergewöhnlich.

Reaktionen und insbesondere Wirbelbettreaktionen, die
 unter Verwendung von solchen Tellur enthaltenden Metall-
 oxidkatalysatoren ausgeführt werden, dienen hauptsäch-
 25 lich zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden, un-
 gesättigten Säuren, ungesättigten Nitrilen, aromatischen
 Aldehyden, aromatischen Nitrilen, Alkenylbenzolen,
 heterocyclischen Aldehyden, heterocyclischen Nitrilen
 und Diolefinen durch Oxidation, Ammoxidation und oxi-
 30 dative Dehydrierung von organischen Verbindungen.

(B) Tellur enthaltende feste Aktivitätsverbesserungs-
 mittel

Da der Katalysator, der zur Verbesserung seiner Aktivität behandelt werden soll, bei der bevorzugten Ausführungsform für eine Wirbelbettreaktion dient und da die Behandlung während der Wirbelbettreaktion ausgeführt wird, wird es bevorzugt, daß das die Aktivität verbessernde Mittel in Form von Teilchen vorliegt, die unter den Reaktionsbedingungen unter Beibehaltung ihres festen Zustands fluidisiert werden können. Im Falle der Verwendung eines feinteiligen granularen Aktivitätsverbesserungsmittels ist es erwünscht, daß diese feinen Teilchen sorgfältig von einem unteren Teil des Wirbelbettreaktors aus eingeführt werden, so daß sie sich durch das gesamte Katalysatorbett verteilen.

15

(1) Art des Mittels und seine Herstellung

Beispiele für Aktivitätsverbesserungsmittel gemäß der Erfindung sind Tellur, Tellurwasserstoff, Tellurmonoxid, Tellurdioxid, Tellurtrioxid, tellurige Säure, Tellursäure und organische Tellurverbindungen (wie z. B. Methantellurol, Ethantellurol, Propantellurol, Butantellurol, Dimethyltellurid, Diethyltellurid, Dipropyltellurid und Dimethyltelluroxid) sowie Tellurhalogenide, die gegebenenfalls auf einen inerten Träger niedergeschlagen sind, wie z. B. auf Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid-Aluminiumoxid, Titanoxid, Siliziumoxid-Titanoxid oder Zirkoniumoxid, und außerdem Tellur enthaltende Metalloxidkatalysatoren, die mit Tellur angereichert sind.

30

Tellurmetall, Tellurwasserstoff, Tellurdioxid, Tellurtrioxid, tellurige Säure, Tellursäure, organische Tellurverbindungen, Tellurhalogenide usw. sind im Handel erhältlich oder können aus verschiedenen Tellurquellen unter Anwendung bekannter Verfahren hergestellt werden.

Wenn die Tellurkomponente sich auf einem Träger befindet, dann können die verschiedensten Maßnahmen zum Aufbringen auf einen Träger verwendet werden. Beispielsweise können Tellurmetall, Tellurdioxid, Tellurtrioxid, tellurige Säure, Tellursäure, Tellurnitrat, basisches Tellurnitrat, Tellurhalogenide, Tellursulfat und organische Tellurverbindungen usw. als Tellurquelle verwendet werden, welche mit einem Trägermaterial, wie z. B. Siliziumoxidsol, Aluminiumoxidsol oder Titanoxidsol vermischt werden, worauf das Gemisch einer Spritztrocknung unterworfen wird. Es kann aber auch ein vorher hergestellter Träger in eine Lösung, die durch Auflösen der beschriebenen Tellurquelle hergestellt worden ist, eingetaucht oder mit dieser Lösung gemischt werden. Im Falle der Verwendung eines mit Tellur angereicherten Wirbelbettkatalysators für diesen Zweck können außerdem bekannte Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren geeignet sein. Darüber hinaus kann ein Katalysator, der unter Anwendung eines bekannten geeigneten Verfahrens hergestellt worden ist, direkt oder nach Verwendung bei der Reaktion in eine Lösung eingetaucht oder mit einer Lösung gemischt werden, die die Tellurquelle enthält, worauf sich ein Trocknen und Kalzinieren anschließt.

Die Kalzinierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von ungefähr 200 bis 900°C während ungefähr 0,5 bis 50 h

ausgeführt.

- Beispiele für Molybdänverbindungen sind Molybdändioxid, Molybdäntrioxid, Molybdänsäure, Ammoniumparamolybdat, Ammoniumphosphormolybdat und Phosphormolybdänsäure, die gegebenenfalls, wie oben beschrieben, auf einem inerten Träger niedergeschlagen sind, und an Molybdän angereicherte Metalloxidkatalysatoren.
- 10 Die Herstellung von Molybdän enthaltenden Feststoffen kann unter Verwendung des gleichen Verfahrens ausgeführt werden, welche für die oben beschriebene Herstellung von Tellur enthaltenden Feststoffen dienen.
- 15 Der Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff zeichnet sich dadurch aus, daß er die Tellurkomponente und die Molybdänkomponente gleichzeitig enthält. Es können bekannte Verfahren verwendet werden. Beispiele hierfür sind: ein Verfahren, bei welchem die oben beschriebenen Tellur- und Molybdänquellen gemischt werden und das erhaltene Gemisch ausgeformt wird, ein Verfahren, bei welchem die beiden obigen Quellen mit einer Trägerkomponente gemischt werden und das erhaltene Gemisch ausgeformt wird, und ein Verfahren zur Herstellung von Wirbelbettkatalysatoren, die mit sowohl Tellur als auch Molybdän angereichert sind.

- Der Tellur enthaltende Feststoff, der Molybdän enthaltende Feststoff bzw. der Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff können gegebenenfalls zusätzlich zu Tellur und/oder Molybdän andere Elemente enthalten. So können sie mindestens eines der folgenden Elemente enthalten: ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, Lanthan, Cer,

Vanadium, Niob, Chrom, Wolfram, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Titan, Bor, Aluminium, Gallium, Germanium, Zink, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Schwefel und Selen. Wenn die Reaktion nur
5 in Gegenwart des Aktivitätsverbesserungsmittels ausgeführt wird und wenn dieses Mittel aktiv ist und die Reaktionsgeschwindigkeit gleich oder nur etwas kleiner ist als mit dem Katalysator, dann wird ein positiver Effekt beobachtet, wenn die Zugabemenge nicht sehr
10 groß ist (beispielsweise ungefähr 50 % oder mehr), auch wenn die Selektivität auf das gewünschte Produkt etwas schlechter ist. Im Falle der Verwendung eines mit Tellur und Molybdän angereicherten Katalysators für die Zwecke der Erfindung ist das Mischungsverhältnis nicht sehr
15 begrenzt, sofern die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität auf das gewünschte Produkt sich nicht stark von denjenigen unterscheiden, die bei Verwendung des Katalysators erhalten werden.

20 Verschiedene Elemente, wie z. B. die oben beschriebenen Alkalimetalle und dergleichen, können zur Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit der Tellurkomponente und/oder der Molybdänkomponente zum Katalysator verwendet werden. Diese Elemente können außerdem zur Beeinflussung
25 der physikalischen Eigenschaften des Aktivitätsverbesserungsmittels dienen.

Das Mischungsverhältnis im Aktivitätsverbesserungsmittel sollte unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Faktoren gewählt werden.
30

(2) Tellurgehalt und Molybdängehalt des Mittels

Da angenommen wird, daß die Tellurkomponente und die Molybdänkomponente ihre Wirkung direkt oder nach Umwandlung in flüchtige Verbindungen ausüben, nimmt der Effekt ab, wenn die Mengen der Tellurkomponente und der Molybdänkomponente zu klein sind. Insbesondere sollten die Tellur und/oder Molybdän enthaltenden Feststoffe manchmal in großen Mengen zugegeben werden, wenn der Tellur- und/oder der Molybdängehalt allzu klein sind.

Da sie aber selbst keine Katalysatoren für die gewünschte Reaktion sind, wird der Katalysator durch sie manchmal verdünnt. Infolgedessen kann das Volumen des Reaktors für eine wirksame Durchführung der Reaktion unzureichend werden.

Es wird demgemäß bevorzugt, daß der Tellurgehalt in Tellur enthaltenden Feststoff, im Molybdän enthaltenden Feststoff oder im Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoff ungefähr 0,5 Gew.-% oder mehr und vorzugsweise ungefähr 1,0 Gew.-% oder mehr beträgt, und daß der Molybdängehalt dieser Feststoffe ungefähr 0,1 Gew.-% oder mehr und vorzugsweise 0,5 Gew.-% oder mehr beträgt.

Es wird bevorzugt, daß das Verhältnis (Atomverhältnis) von Molybdän zu Tellur im Tellur enthaltenden Feststoff und im Molybdän enthaltenden Feststoff oder im Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoff, der mit dem Kataly-

sator gemischt werden soll, ungefähr 0,05 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

5 (3) Form des Mittels

(a) Tellur oder einer Tellurverbindung und (b) einer Mo-
lybdänverbindung können in den Reaktor als Pulver ein-
10 verleibt werden. Sie können aber auch physikalisch mit
dem Katalysator in einem trockenen Zustand gemischt und
dann dem Reaktionssystem zugeführt werden.

Dabei sind die Verhältnisse dieser Komponenten wichtig.

15

Wenn eine Festbettreaktion verwendet wird, dann ist
die Festigkeit wichtig. Ein Pulverisieren und gleichzei-
tiges Verflüchtigen der Tellurkomponente oder der Molyb-
dänkomponente sollte nämlich vermieden werden, da der
20 Druckabfall der reagierenden Gase im Katalysatorbett
zunimmt. Wenn eine Wirbelbettreaktion vorgesehen ist,
dann wird es bevorzugt, daß das Aktivitätsverbesserungs-
mittel fluidisiert wird, damit das Mittel gut mit dem
Katalysator gemischt werden kann. Damit außerdem die
25 Tellurkomponente und die Molybdänkomponente wirksam aus-
genutzt werden, sollte das Aktivitätsverbesserungsmittel
im Reaktor während einer Zeit vorliegen, die nötig ist,
daß es sich ausreichend mit dem Katalysator mischt.

30 Demgemäß wird es bei einer Wirbelbettreaktion bevorzugt,
daß die Teilchengröße des Aktivitätsverbesserungsmittels

derjenigen des Katalysator ähnlich ist, und daß das Verhältnis von Schüttdichte des Aktivitätsverbesserungsmittels zur Schüttdichte des Katalysators in einem Bereich von ungefähr 0,05 : 1 bis 8 : 1 und vorzugsweise in einem Bereich von 0,2 : 1 bis 6 : 1 liegt. Es wird weiterhin bevorzugt, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Wirbelbettkatalysator eine Schüttdichte von ungefähr 0,1 bis 3 (g/ml) und eine Teilchengröße von ungefähr 5 bis 200 µm aufweist.

10

(4) Herstellung des Mittels durch Imprägnierungsverfahren

Die Art des Tellur enthaltenden Feststoffs, der gemäß der Erfindung als Aktivitätsverbesserungsmittel verwendet wird, und seine Herstellung wurden unter (1) zusammengefaßt. Unter den Herstellungsverfahren sind die Imprägnierungsverfahren besonders vorteilhaft zur Herstellung des Aktivitätsverbesserungsmittels gemäß der Erfindung. Dies gilt insbesondere für ein Verfahren zur Herstellung von mit Tellur und Molybdän angereicherten Feststoffen, bei welchem ein Metalloxidkatalysator (frischer Katalysator oder verbrauchter Katalysator) mit einer Tellurkomponente und einer Molybdänkomponente imprägniert wird. Die Gründe hierfür sind: (1) Das durch Imprägnieren einverleibte Aktivitätsverbesserungsmittel besteht zu nahezu 100 % aus den Tellur- und Molybdänkomponenten. Diese verdampfen rasch (innerhalb einiger Stunden) und werden durch den Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysator, der zur Verbesserung seiner Aktivität behandelt wird, wirksam eingefangen. (2) Das Aktivitätsverbesserungsmittel, aus dem die durch

30

Imprägnierung eingearbeitete Tellur-
und Molybdänkomponente durch Verdampfen abgegeben wer-
den, besitzt Eigenschaften und eine Aktivität, die nahe
an denjenigen des behandelten Katalysators liegen. In-
5 folgedessen treten ungünstige Einflüsse auf die Reak-
tion nach Beendigung der Aktivitätsverbesserung nicht
auf. (3) Die Herstellung ist wegen der Verwendung von
vorher hergestellten Katalysatoren leicht. (4) Die An-
wendung auf das Reaktionssystem läßt sich einfach durch-
10 führen. Außerdem erfolgt das Mischen während der Reak-
tion glatt, weil die physikalischen Eigenschaften des
Aktivitätsverbesserungsmittels denjenigen des für die
Reaktion verwendeten Katalysators (zu behandelnder Ka-
talyator) ähnlich sind.

15

Die Herstellung des Aktivitätsverbesserungsmittels durch
Imprägnierung wird in der Folge näher erläutert.

Wenn ein Tellur enthaltender pulverförmiger Feststoff
20 gemäß der Erfindung durch Imprägnieren eines inerten
Trägers oder eines Metalloxidkatalysators mit der Tel-
lurkomponente und durch Trocknen und Kalzinieren herge-
stellt werden soll, dann kann ein Verfahren verwendet
werden, wie es in der US-PS 4 049 575 beschrieben ist.
25 Jedoch ist es gemäß der Erfindung nicht nötig, daß die
Tellurkomponente mit der Kristallphase des Katalysators
eine feste Lösung bildet. Dies gilt beispielsweise bei
der Imprägnierung eines Metalloxidkatalysators der Anti-
montype mit der Tellurkomponente.

30

Die Herstellung der Imprägnierungslösung wird vorzugsweise unter Verwendung eines der folgenden Verfahren ausgeführt. (Diese Imprägnierungslösung kann natürlich auch zur Imprägnierung eines inerten Trägers verwendet werden.)

- (1) Mindestens einer der Stoffe metallisches Tellur, Tellurmonoxid, Tellurdioxid, tellurige Säure, Tellurtrioxid und Tellursäure und mindestens einer der Stoffe metallisches Molybdän, Molybdändioxid, Molybdäntrioxid, Ammoniummetamolybdat, Ammoniumparamolybdat, Phosphomolybdänsäure, Silicomolybdänsäure und Boromolybdänsäure werden in Wasser oder Salpetersäure aufgelöst.
- (2) Tellursäure und mindestens eine Molybdän enthaltende Oxysäure, ein Salz davon, eine Molybdän enthaltende Heteropolysäure oder ein Salz davon werden in Wasser oder Salpetersäure aufgelöst.
- (3) Metallisches Tellur wird in Gegenwart eines Molybdän enthaltenden Oxids oder einer Molybdän enthaltenden Oxysäure oder eines Salzes davon oder einer Molybdän enthaltenden Heteropolysäure oder eines Salzes davon aufgelöst.

Zur Herstellung einer Imprägnierungslösung mit einer hohen Konzentration werden die oben beschriebenen Verfahren (2) und (3) besonders bevorzugt.

Der Ausgangskatalysator wird mit der so erhaltenen Imprägnierungslösung imprägniert. Der Ausgangskatalysator ist ein frischer oder ein verbrauchter Wirbelbettkataly-

sator, der vorzugsweise eine Teilchengröße von ungefähr 5 bis 200 μm und ein Porenvolumen von ungefähr 0,1 bis 0,8 ml/g aufweist. Es wird bevorzugt, daß die Zusammensetzung des Grundkatalysators im wesentlichen die gleiche ist wie diejenige des im frischen Zustand zu behandelnden Katalysators. Die Zusammensetzungen können jedoch voneinander beträchtlich verschieden sein. Die Imprägnierung wird dadurch ausgeführt, daß die Imprägnierungslösung in einer Menge des ungefähr 0,7- bis 1,3fachen des Porenvolumens des Grundkatalysators zugesetzt und mit dem Katalysator gemischt wird. Nach dem Trocknen wird er bei einer Temperatur von ungefähr 200 bis ungefähr 600°C wärmebehandelt. Gegebenenfalls kann die Imprägnierung mehrere Male ausgeführt werden.

Das Verfahren zur Verbesserung der Aktivität des Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysators gemäß der Erfindung wird dadurch ausgeführt, daß der Katalysator und der oben beschriebene Tellur enthaltende Feststoff in einer Gasatmosphäre auf eine Temperatur bis zu ungefähr 900°C erhitzt wird. Es wird bevorzugt, daß der zu behandelnde Katalysator und der Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff sich gemeinsam in einem fluidisierten Zustand befinden. In einem solchen Fall wird es besonders bevorzugt, daß der fluidisierte Zustand des Katalysators dadurch erreicht wird, daß die gewünschte Wirbelbettreaktion mit dem Katalysator ausgeführt wird. Bei einer solchen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden, ohne daß die Wirbelbettreaktion unterbrochen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch auf den Fall angewendet werden, bei dem der zu behandelnde Katalysator und der Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff in Form eines

festen Betts nach physikalischem Mischen in einem trockenen Zustand wärmebehandelt werden. Jedoch ist die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens besser, wenn das Verfahren unter Verwendung eines Wirbelbettkatalysators
5 im fluidisierten Zustand ausgeführt wird. Es wird angenommen, daß der Katalysator im fluidisierten Zustand gut wandern kann, was zu einem großen Effekt führt.

Geeignete Gasatmosphären für die Erhitzung des zu behandelnden Katalysators und des Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoffs (das Gas ist natürlich ein Fluidisierungsgas, wenn das erfindungsgemäße Verfahren in einem fluidisierten Zustand ausgeführt wird) sind beispielsweise inerte Gase oder oxidative Gase, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff,
15 Kohlendioxid und Dampf usw., und Gasgemische aus einem reduzierenden Gas, wie z. B. eine organische Verbindung (beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Ethen, Propen, die Butene, Toluol, Xylol, Methanol, Ethanol, Isopropanol usw.), Ammoniak oder Kohlenmonoxid usw., und Sauerstoff usw.
20

Wenn die Aktivierung des Katalysators durch den Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoff während der gewünschten Wirbelbettreaktion gemäß der bevorzugten Ausführungsform der
25 Erfindung erfolgt, dann kann für die Wärmebehandlung das atmosphärische Gas dienen, das auch für die Wirbelbettreaktion verwendet wird. Beispielsweise kann bei der Amnoxidation eines Kohlenwasserstoffs oder eines Alkohols ein Gasgemisch verwendet werden, das sich aus organischen
30 Verbindungen (beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Ethen, Propen, die Butene, Toluol, Xylol, Methanol, Ethanol, Isopropanol usw.), Ammoniak und Sauerstoff (insbesondere Luft) und gegebenenfalls Dampf zusammensetzt. Das oben beschriebene Gasgemisch ohne Ammoniak ist ein geeignetes Reaktionsgas für die Durchführung einer Oxidation oder einer oxidativen Dehydrierung.

Die Gasatmosphäre sollte nicht übermäßig reduktiv sein. Reduzierende Gase, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Kohlenmonoxid, können nicht alleine verwendet werden. Wenn die Temperatur in Gegenwart von nur solchen reduzierenden Gasen angehoben wird, dann wird der Katalysator selbst reduziert, was eine Verschlechterung seiner Aktivität zur Folge hat. Es ist wesentlich, daß reduzierende Gase gemeinsam mit Sauerstoff verwendet werden. Der Ausdruck "reduzierendes Gas", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Gas, welches das Vermögen besitzt, den Katalysator zu reduzieren. In Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen können die oben beschriebenen reduzierenden Gas manchmal als inerte Gase verwendet werden. Beispielsweise können Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen, Ammoniak und Kohlenmonoxid ganz allgemein bei weniger als ungefähr 300°C als inerte Gase verwendet werden, da sie auf Katalysatoren, die für die in Rede stehenden Reaktionen verwendet werden, nur eine geringe Reduktionswirkung ausüben. In diesem Fall ist die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff nicht wesentlich.

Olefine, Alkohole und Aldehyde werden vorzugsweise als Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen verwendet. Beispiele hierfür sind Propen, die Butene, Toluol, Xylol, Methanol, Ethanol, Formaldehyd und Acetaldehyd. Gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methan, Propan und die Butane fallen in die Kategorie von Gasen, die gegenüber Katalysatoren für die in Rede stehenden Reaktionen inert sind.

Diese reduzierenden Gase können als Gemisch verwendet werden, das durch Zusammenmischen von zwei oder mehr Gasen mit Sauerstoff oder mit inerten Gasen erhalten wird.

Die Aktivierung wird bei einer Temperatur von ungefähr 900°C oder weniger ausgeführt. Wenn mehr als ungefähr 900°C verwendet werden, dann ändert sich die Qualität des Katalysators aufgrund von Sinterung, Kristallisation usw. In Gegenwart eines inerten Gases, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid oder Dampf, wird eine verhältnismäßig hohe Temperatur verwendet, während in Gegenwart eines reduzierenden Gases, wie z. B. Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen, Ammoniak oder Kohlenmonoxid, eine verhältnismäßig niedrige Temperatur verwendet wird.

Wenn Dampf als Gasatmosphäre verwendet wird, dann muß deshalb auf die Behandlungstemperatur geachtet werden, weil sich in einem solchen Fall die Aktivität des Katalysators aufgrund von Sintererscheinungen verringert, wenn die Temperatur höher als ungefähr 700°C ist.

Obwohl ein unterer Grenzwert für die Behandlungstemperatur definitiv nicht bestimmt werden kann, liegt sie im allgemeinen bei ungefähr 200°C.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Aktivierung dadurch ausgeführt, daß man den Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysator mit (a) Tellur oder einer Tellurverbindung und (b) einer Molybdänverbindung während der Durchführung einer Oxidation, Ammoxidation oder oxidativen Dehydrierung von organischen Verbindungen in Berührung bringt. Es wird bevorzugt, daß der zu behandelnde Katalysator mit dem Aktivitätsverbesserungsmittel unter Wirbelbettreaktionsbedingungen in Berührung gebracht wird.

Wie oben bereits beschrieben, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch für Festbettreaktionen verwendet werden, wobei der zu behandelnde Katalysator physikalisch im trockenen Zustand mit dem Aktivitätsverbesserungsmittel
5 gemischt wird. Jedoch ist die Verbesserung der Aktivität besonders hoch, wenn die Behandlung während der Reaktion in einem Wirbelbett unter Verwendung eines fluidisierten Katalysators ausgeführt wird. Es wird angenommen, daß wegen einer raschen Bewegung des Aktivitätsverbesserungs-
10 mittels wie auch des Katalysators die Wanderung der Tellurkomponente und der Molybdänkomponente in dem Katalysator gleichmäßig erfolgt, was einen guten Effekt ergibt.

Wenn das Aktivitätsverbesserungsmittel ein Feststoff ist,
15 dann wird es bevorzugt, daß die Gesamtmenge des Tellur enthaltenden Feststoffs und des Molybdän enthaltenden Feststoffs oder des Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoffs ungefähr 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysator, beträgt. Wenn
20 die Menge niedriger als ungefähr 0,01 Gew.-% liegt, dann ist die Wirkung sehr schwach und die Dauerhaftigkeit des Effekts kurz. Hinsichtlich des oberen Grenzwerts für die Menge des Aktivitätsverbesserungsmittels gilt Ähnliches wie in den Fällen, die oben unter dem Abschnitt
25 "Art des Mittels und seine Herstellung" beschrieben worden sind.

Das Aktivitätsverbesserungsmittel wirkt durch Wanderung der Tellurkomponente und der Molybdänkomponente zum Katalysator. Demgemäß wird es bevorzugt, daß die rechnerische Zunahme des Tellurgehalts im Katalysator, die sich
30 durch physikalisches Mischen des Katalysators mit dem Aktivitätsverbesserungsmittel ergibt, ungefähr 0,001 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% beträgt und daß die rechnerische Zunahme des Molybdängehalts

ungefähr 0,002 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% beträgt.

Die rechnerische Zunahme des Tellurgehalts und die rechnerische Zunahme des Molybdängehalts sind wie folgt definiert:

Rechnerische Zunahme des Tellurgehalts (%) =

$$\frac{\text{Gewicht des Tellur im zugegebenen Aktivitätsverbesserungsmittel (g)}}{\text{Gesamtgewicht des gepackten Katalysators (g)}} \times 100$$

Rechnerische Zunahme des Molybdängehalts (%) =

$$\frac{\text{Gewicht des Molybdän im zugegebenen Aktivitätsverbesserungsmittel (g)}}{\text{Gesamtgewicht des gepackten Katalysators (g)}} \times 100$$

Die bevorzugte Menge des Aktivitätsverbesserungsmittels hängt von den Eigenschaften desselben ab.

Wenn eine hohe Wanderungsgeschwindigkeit der Tellurkomponente und der Molybdänkomponente gegeben ist, dann reicht es aus, wenn das Aktivitätsverbesserungsmittel in einer Menge zugegeben wird, die sich rechnerisch aus den gewünschten Tellur- und Molybdängehalten ergibt. Wenn jedoch die Komponenteneine niedrige Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen, dann wird das Aktivitätsverbesserungsmittel vorzugsweise in einer etwas größeren Menge verwendet.

Das Aktivitätsverbesserungsmittel kann vor Beginn der Reaktion physikalisch mit dem Katalysator in trockenem Zustand gemischt werden. Es kann aber auch während der Reaktion

alleine oder als Gemisch, welches durch physikalisches Mischen des Mittels mit dem Katalysator in einem trockenen Zustand erhalten wird, zugegeben werden. Da bei einer Wirbelbettreaktion der Katalysator während des Verlaufs
5 der Reaktion sicher abgenommen und zugegeben werden kann, treten bei der Anwendung des festen Aktivitätsverbesserungsmittels keinerlei Schwierigkeiten auf.

Das Aktivitätsverbesserungsmittel kann mehrere Male zugegeben werden, wenn die Reaktionsbedingungen beachtet
10 werden.

Es ist nicht nötig, daß der Katalysator gleichzeitig mit der Tellurkomponente und der Molybdänkomponente
15 in Berührung gebracht wird, der Katalysator kann nämlich zunächst mit der Tellurkomponente und dann mit der Molybdänkomponente oder umgekehrt in Berührung gebracht werden. Wenn möglich, wird es jedoch bevorzugt, die Molybdänkomponente nicht zuerst zuzugeben, da die Selektivität für das gewünschte Produkt zeitweise abnimmt,
20 wenn zu Beginn nur die Molybdänkomponente zugegeben wird.

Wenn nur elementares Tellur oder eine Tellurverbindung physikalisch mit dem Katalysator im trockenen Zustand
25 gemischt wird, dann wird die Selektivität des gewünschten Produkts wirksam verbessert, aber die Reaktionsgeschwindigkeit verändert sich kaum und nimmt sogar manchmal etwas ab.

30 Wenn dagegen nur die Molybdänkomponente physikalisch mit dem Katalysator im trockenen Zustand gemischt wird, dann nimmt die Selektivität für Nebenprodukte oftmals zu, weshalb die Selektivität für die gewünschten Produkte abnimmt.

Wie bereits erwähnt, kann die Zugabe des Aktivitätsverbesserungsmittels unter Verwendung von verschiedenen Techniken ausgeführt werden, aber es wird jedoch bevorzugt, die Tellurkomponente und die Molybdänkomponente
5 gemeinsam zuzugeben.

Die Bedingungen für die Oxidation, Ammoxidation oder oxidative Dehydrierung von organischen Verbindungen sind bei Anwendung der Erfindung die gleichen, wie sie
10 üblicherweise verwendet werden.

So liegt das Molverhältnis von organischer Verbindung zu Sauerstoff zu Ammoniak im Beschickungsgas in einem Bereich von ungefähr 1 : 0,3 bis 10 : 0 bis 5, d. h.
15 also, das Molverhältnis von Sauerstoff zu organischer Verbindung ist 0,3 : 1 bis 10 : 1 und das Molverhältnis von Ammoniak zu organischer Verbindung ist 0 : 1 bis 5 : 1. Weiterhin wird eine Reaktionstemperatur im Bereich von ungefähr 300 bis 600°C und ein Reaktions-
20 druck im Bereich von atmosphärischem Druck bis zu ungefähr 3 kg/cm² (Überdruck) verwendet. Das Beschickungsgas kann mit Stickstoff, Dampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Helium usw. verdünnt sein.

25 Die Wirkungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert.

Die Ausbeute an gewünschtem Produkt und die Selektivität
30 für das gewünschte Produkt sind wie folgt definiert:

$$\text{Ausbeute (\%)} = \frac{\text{Gewicht des Kohlenstoffs im gebildeten gewünschten Produkt}}{\text{Gewicht des Kohlenstoffs in der als Ausgangsmaterial zugeführten organischen Verbindung}} \times 100$$

$$\text{Selektivität (\%)} = \frac{\text{Gewicht des Kohlenstoffs im gebildeten gewünschten Produkt}}{\text{Gewicht des Kohlenstoffs in der umgesetzten organischen Verbindung}} \times 100$$

5 Der Aktivitätstest wurde wie folgt ausgeführt.

(1) Ammoxidation von Propylen

10 Ein Wirbelbettreaktor, der einen Katalysatorabschnitt mit einem Innendurchmesser von 5 cm und einer Höhe von 2 m aufwies, wurde mit einem Katalysator in einer Menge von 1200 g bis 1800 g bepackt. In diesen Reaktor wurde ein Gas der folgenden Zusammensetzung so eingeführt, daß eine scheinbare lineare Geschwindigkeit von
15 15 cm/s erhalten wurde. Der Reaktionsdruck war atmosphärisch.

O₂ (eingeführt als Luft)/Propylen-Molverhältnis: 2,10.

20 NH₃/Propylen-Molverhältnis: 1,15.

Die Kontaktzeit ergibt sich aus folgender Definition:

$$25 \quad \text{Kontaktzeit} = \frac{\text{Volumen des eingefüllten Katalysators (l)}^*}{\text{Strömungsgeschwindigkeit des Beschickungsgases (l/s)}} \quad (\text{s})$$

* Auf der Basis der scheinbaren Schüttdichte des Katalysators.

(2) Ammoxidation von Methanol

Es wurde der gleiche Reaktor verwendet, wie er oben bei der Ammoxidation von Propylen beschrieben wurde.

5

In diesen Reaktor wurde ein Gas mit der folgenden Zusammensetzung so eingeführt, daß eine scheinbare lineare Geschwindigkeit von 15 cm/s erhalten wurde. Der Reaktionsdruck war atmosphärisch.

10

O ₂ (zugeführt als Luft)/Methanol-Molverhältnis:	2,10
NH ₃ /Methanol-Molverhältnis:	1,20
H ₂ O/Methanol-Molverhältnis:	2,00
N ₂ /Methanol-Molverhältnis:	5,00

15

Die Definition der Kontaktzeit ist die gleiche wie oben beschrieben.

20

(3) Oxidative Dehydrierung von Buten

25

30

Ein Festbettreaktor mit einem Innendurchmesser von 16 mm und einer Länge von 500 mm wurde mit 30 ml eines Katalysators bepackt. Der Reaktor wurde durch ein geschmolzenes Salzbad erhitzt, das aus einem Gemisch aus einem Gewichtsanteil Natriumnitrit und einem Gewichtsanteil Kaliumnitrat bestand. In diesen Reaktor wurde ein Gas mit der folgenden Zusammensetzung mit einer Geschwindigkeit von 7,5 l/h (bei Normaldruck und Normaltemperatur) eingeführt. Der Reaktionsdruck war atmosphärisch.

Luft/Buten-1-Molverhältnis:	5
Wasser/Buten-1-Molverhältnis:	1,5

Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich in den Beispielen die Teile, die Prozente und die Verhältnisse auf das Gewicht.

5

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:

Beispiel 1

10 Ein Wirbelbettreaktor mit einem Innendurchmesser von 20 cm wurde mit einem Wirbelbettkatalysator der empirischen Formel $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,3}(\text{SiO}_2)_{60}$ gefüllt, und eine Ammoxidation von Propylen wurde ausgeführt.

15

Scheinbare lineare Geschwindigkeit des
in den Reaktor eingeführten Gases: 18 cm/s

Reaktionsdruck 0,5 kg/cm² (G)

20

O₂ (zugeführt als Luft)/Propylen-Molver-
hältnis im Beschickungsgas 2,2

25

NH₃/Propylen-Molverhältnis im Beschik-
kungsgas 1,1

Reaktionstemperatur 450 °C

30

Wenn die Reaktion 670 h unter den oben beschriebenen Be-
dingungen ausgeführt wurde, nahm die Acrylnitrilausbeute
ab und die Bildung von Kohlendioxid zu.

2 kg des verschlechterten Katalysators wurden abgenommen.

5 Zu dem Katalysator wurden 100 g eines Pulvers zugegeben, bei dem die Oxide von Tellur und Molybdän sich auf einem Träger aus Siliziumoxid-Aluminiumoxid befanden. Das Gemisch wurde 3 h bei 400°C behandelt, indem ein Gasgemisch aus Ammoniak und Luft (Ammoniakgehalt 9 Volumen-%) eingeführt wurde. Dann wurde eine Ammoxidation von
10 Propylen unter den oben für den Aktivitätstest beschriebenen Bedingungen (1) ausgeführt. Die Ausbeute an Acrylnitril stieg auf 78,4 %.

15 Das Pulver, welches die Oxide von Tellur und Molybdän enthielt und in diesem Beispiel verwendet wurde, wurde wie folgt hergestellt.

20 920 g eines Wirbelbettkatalysatorträgers aus Siliziumoxid-Aluminiumoxid wurden abgenommen.

64 g pulverförmiges Tellurmetall wurden in 300 ml Wasser, das 9 g Ammoniumparamolybdat enthielt, suspendiert, und die Suspension wurde auf ungefähr 95°C erhitzt. 170 ml 35 %ige Wasserstoffperoxidlösung wurden nach und nach
25 zugesetzt, um das Tellur vollständig aufzulösen. Nachdem die Flüssigkeitsmenge mit reinem Wasser auf 589 ml gebracht worden war, wurde der oben beschriebene Siliziumoxid-Aluminiumoxid-Katalysatorträger zugegeben und 1 h mit einem Mischer eingemischt.

30

Dann wurde das Gemisch 3 h bei 130°C getrocknet und 2 h bei 400°C und 2 h bei 500°C kalziniert.

Beispiel 2

Unter Verwendung eines Katalysators mit der empirischen
 Formel $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_3\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)_{60}$ wurde
 5 eine Ammoxidation von Propylen ausgeführt.

Da das Sauerstoff/Propylen-Molverhältnis während der
 Reaktion fallengelassen wurde, verschlechterte sich
 der Katalysator. Danach war die Ausbeute an Acrylnitril
 10 83,2 %, auch nachdem die Bedingungen wieder auf die Stan-
 dardbedingungen gebracht worden waren.

Zu diesem Katalysator wurde ein mit Tellur und Molybdän
 angereicherter Katalysator in einem Mischungsverhältnis
 15 von 7 % zugegeben, worauf die Reaktion unter den oben für
 den Aktivitätstest beschriebenen Bedingungen (1) aus-
 geführt wurde. Die Ausbeute an Acrylnitril nahm allmäh-
 lich zu und war nach 3 h auf 85,0 % gestiegen.

20 Der in diesem Beispiel verwendete mit Tellur und Molyb-
 dän angereicherte Katalysator wurde wie folgt herge-
 stellt.

1,5 kg des verschlechterten Katalysators von Beispiel 1
 25 wurden entnommen.

13,5 g pulverförmiges Tellurmetall wurde nach und nach
 zu 45 %iger Salpetersäure zugegeben und darin aufgelöst.

30 3,75 g Ammoniumparamolybdat wurden in 10 ml reinem Was-
 ser aufgelöst, und die erhaltene Lösung wurde zur oben
 beschriebenen Tellurnitratlösung zugegeben. Nachdem die
 Flüssigkeitsmenge durch Zusatz von reinem Wasser auf
 420 ml gebracht worden war, wurde der verschlechterte

Katalysator zugesetzt und mit einem Mischer 1 h eingemischt.

Nach einer Behandlung während 5 h bei 200°C und während
5 2 h bei 400°C wurde der Katalysator 4 h bei 550°C kalziniert.

Beispiel 3

10

Unter Verwendung des gleichen Katalysators wie in Beispiel 2 wurde das folgende Verfahren ausgeführt.

15

Das Sauerstoff/Propylen-Molverhältnis wurde während der Reaktion fallengelassen, so daß sich der Katalysator verschlechterte. Als Ergebnis davon betrug die Ausbeute an Acrylnitril 82,8 %, auch wenn die Bedingungen wieder auf Standardbedingungen gebracht wurden.

20

Zu diesem Katalysator wurde der gleiche mit Tellur und Molybdän angereicherte Katalysator, wie er in Beispiel 7 verwendet wurde, in einer Menge von 3 % zugegeben, worauf die Reaktion wieder durchgeführt wurde.

25

Die Ausbeute an Acrylnitril stieg allmählich und betrug, nachdem die Reaktion 5 h ausgeführt worden war, 84,8 %.

Die zusammengefaßten Ergebnisse der Beispiele 1 bis 3 sind in der folgenden Tabelle I zu sehen.

30

Tabelle I

Eigenschaften und Mischbedingungen des Tellur enthaltenden Feststoffs					Resultate des Aktivitätstests			
Schütt- dichte	Te- Gehalt	Oberflächen- konzentra- tion des Te	Verhält- nis von Schütt- dichte zu Katalysator	Misch- verhält- nis zum Kataly- sator	Reak- tions- tempe- ratur	Kon- takt- zeit	Ausbeu- te an Acryl- nitril	Gesamtum- satz an Propylen
(g/mL)	(Gew.-%)	(Atom-%)			(°C)	(s)	(%)	(%)
Beispiel 1								
(B) Nach Verschlechterung Te-Mo-Siliziumdioxid- Aluminiumoxid	-	-	-	-	460	4,0	76,3	97,8
	0,51	6,4	2,1	0,57	-	-	-	-
(C) Nach Aktivierungsver- fahren	(Prozeßgas: Ammoniak, Sauerstoff und Stickstoff)				460	4,0	78,4	98,1
Beispiel 2								
(A) Vor Verschlechterung	-	-	-	-	450	3,0	85,1	98,2
(B) Nach Verschlechterung Mit Tellur und Molyb- dän angereicherter Katalysator	0,90	-	-	-	450	3,0	83,2	96,8
	0,91	2,37	1,6	1,01	450	3,0	78,6	97,0
(C) Nach Aktivierungsver- fahren	(Prozeßgas: Propylen, Ammoniak Sauer- stoff und Stickstoff)				450	3,0	85,0	97,3
Beispiel 3								
(B) Nach Verschlechterung Mit Tellur angereicher- ter Katalysator	Katalysator von Beispiel 2				450	3,0	82,8	96,1
	0,90	-	-	-	450	3,0	78,6	97,0
(C) Nach Aktivierungsver- fahren	wie in Beispiel 2 beschrieben				450	3,0	84,8	96,5
			1,01	-				
(Prozeßgas: Propylen, Ammoniak, Sauer- stoff und Stickstoff)								

Beispiel 4

Ein Wirbelbettkatalysator der empirischen Formel

5 $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$ wurde für eine Ammoxida-
tion von Propylen unter den Bedingungen (1) für den Ak-
tivitätstest verwendet.

Die Aktivität wurde durch Verringerung des Sauerstoff/
Propylen-Molverhältnisses während der Reaktion verschlech-
10 tert.

Die Ausbeute an Acrylnitril, die zu Beginn 80,3 % betrug,
fiel nämlich auf 76,1 %.

15 Wenn die Reaktion unter Einmischen von 1,0 % eines Tellur-
molybdän enthaltenden Feststoffs (38,3 % Tellur, 2,9 %
Molybdän und 47,8 % Siliziumdioxid) in dem Katalysator
fortgesetzt wurde, dann stieg die Ausbeute an Acrylnitril
und betrug nach 2 h 80,5 %. Hierauf wurde die Reaktion
20 3 h fortgesetzt, aber die Ausbeute an Acrylnitril änderte
sich nicht.

Beispiel 5

25

Ein Wirbelbettreaktor mit einem Innendurchmesser von 20 cm
wurde mit einem Wirbelbettkatalysator der empirischen For-
mel $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_3\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)_{60}$ bepackt, worauf
eine Ammoxidation von Propylen ausgeführt wurde.

30

Scheinbare lineare Geschwindigkeit des in dem Reaktor eingeführten Gases	18 cm/s
Reaktionsdruck	0,5 kg/cm ² G
Beschickungsgas	
Luft/Propylen-Molverhältnis	10,5
Ammoniak/Propylen-Molverhältnis	1,05
Reaktionstemperatur	450 °C

Wenn die Reaktion 500 h unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt wurde, dann verschlechterte sich die Ausbeute an Acrylnitril.

- 5 Wenn dieser verschlechterte Katalysator entnommen und einem Aktivitätstest unter den Bedingungen (1) des obigen Aktivitätstests unterworfen wurde, dann war die Ausbeute an Acrylnitril 83,0 %.
- 10 Zu diesem Katalysator wurde ein Tellur und Molybdän enthaltender Feststoff (35,2 % Tellur, 7,9 % Molybdän und 44,0 % Siliziumdioxid) in einer Menge von 1,1 %, bezogen auf den Katalysator, während des Verlaufs der Reaktion zugegeben. 2 h nach der Zugabe des Tellur und Molybdän
- 15 enthaltenden Feststoffs betrug die Ausbeute an Acrylnitril 85,5 %.

Beispiel 6

- 20 Zu einem verschlechterten Katalysator, wie er in Beispiel 5 angegeben ist, wurde der gleiche Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff wie in Beispiel 13 in einer Menge von 1,7 %, bezogen auf den Katalysator, zugegeben, worauf
- 25 eine Ammoxidationsreaktion von Propylen unter den Bedingungen (1) des Aktivitätstest durchgeführt wurde.

2 h nach Beginn der Reaktion betrug die Ausbeute an Acrylnitril 85,3 %.

Beispiel 7

Ein Wirbelbettkatalysator mit der empirischen Formel
 $\text{Te}_{0,5}\text{Mo}_{10}\text{W}_1\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Bi}_1\text{K}_{0,1}\text{O}_{43,6}(\text{SiO}_2)_{50}$ wurde für
 5 eine Ammoxidation von Methanol gemäß den Bedingungen
 (2) des Aktivitätstests durchgeführt.

Durch die Durchführung der Reaktion mit einem niedrigeren
 Sauerstoff/Methanol-Molverhältnis im Beschickungsgas wur-
 10 de die Ausbeute an Cyanwasserstoff verschlechtert. Wenn
 das Molverhältnis auf die Standardbedingungen für den
 Aktivitätstest zurückgebracht wurde, dann stieg die Aus-
 beute an Cyanwasserstoff, die zu Beginn 84,1 % war, auf
 82,0 %.

15

Dann wurden ein Tellur enthaltender Feststoff, der 20,0 %
 Tellur aufwies (und der im übrigen aus Silizium und Sauer-
 stoff bestand) in einer Menge von 1,3 %, bezogen auf den
 Katalysator, und ein Molybdän enthaltender Feststoff,
 20 der 66,7 % Molybdän aufwies und im übrigen aus Sauerstoff
 bestand) in einer Menge von 0,15 %, bezogen auf den Kata-
 lysator, zugegeben.

Die Ausbeute an Cyanwasserstoff und die gesamte Umwandlung
 25 von Methanol wurden im Laufe der Zeit verbessert. Nach 1 h
 betrug die Ausbeute an Cyanwasserstoff 84,3 % und war die
 gesamte Umwandlung des Methanols 96,5 %.

30 Beispiel 8

300 g eines Wirbelbettkatalysators der empirischen For-
 mel $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$ (es handelt sich um
 den gleichen wie in Beispiel 4) wurden entnommen und mit

Wasser geknetet. Er wurde in Pellets mit einer Höhe von 2 mm und einem Durchmesser von 2 mm verformt und getrocknet.

- 5 Unter Verwendung dieses Katalysators wurde eine oxidative Dehydrierung von Buten-1 unter den Bedingungen (3) des Aktivitätstests durchgeführt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 370°C betrug die gesamte Umwandlung an Buten-1 94 % und die Ausbeute an Butadien 82 %. Wenn das Luft/Buten-1-Molverhältnis des Beschickungsgases verkleinert wurde, dann wurde die Sauerstoffkonzentration im austretenden Gas nahezu null. Auch wenn das Luft/Buten-1-Molverhältnis wieder auf die Standardbedingungen für den Aktivitätstest zurückgestellt wurden, fiel die Umwandlung von Buten-1 auf 90 % und die Ausbeute an Butadien auf 77 %.

Die Reaktion wurde dann abgebrochen, und nach dem Abkühlen wurde der verwendete Katalysator aus dem Reaktor entnommen. Er wurde mit vorher hergestellten Tellur und Molybdän enthaltenden Pellets (sie wurden durch Formen eines Pulvers, wie es in Beispiel 4 beschrieben ist, durch das gleiche Verfahren wie für den oben beschriebenen Katalysator hergestellt worden waren) in einer Menge von 0,5 %, bezogen auf den Katalysator, gemischt, und die Reaktion wurde wieder durchgeführt.

Nachdem die Reaktion 3 h durchgeführt worden war, betrug die Umwandlung an Buten-1 80 % und die Ausbeute an Butadien 92 %.

Beispiel 9

Ein Wirbelbettkatalysator der empirischen Formel
 $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,1}(\text{SiO}_2)_{60}$ wurde für eine
 5 Ammoxidation von Propylen unter den Bedingungen (1)
 des Aktivitätstests verwendet.

Ein mit Tellur und Molybdän angereicherter Katalysator
 der gleichen Zusammensetzung wie derjenige, der in diesem
 10 Beispiel verwendet wurde, außer daß er 32,9 % Tellur
 und 7,4 % Molybdän enthielt, wurde dem Katalysator wäh-
 rend der Reaktion in einer Menge von 0,9 %, bezogen auf
 den Katalysator, zugegeben.

15 Während zu Beginn die gesamte Umwandlung an Propylen
 98,3 % und die Ausbeute an Acrylnitril 78,0 % betru-
 gen, stieg aufgrund des Aktivierungsverfahrens die ge-
 samte Umwandlung des Propylens auf 99,2 % und die Aus-
 beute an Acrylnitril auf 78,7 %.

20

Vergleichsbeispiel 1

Zu einem verschlechterten Katalysator, wie er in Bei-
 25 spiel 5 beschrieben ist, wurde der in Beispiel 7 ver-
 wendete Tellur enthaltende Feststoff (er enthielt Sili-
 zium und Sauerstoff neben dem Tellur) in einer Menge von
 2 %, bezogen auf den Katalysator, zugegeben, worauf die
 Ammoxidation von Propylen unter den Bedingungen (1) des
 30 Aktivitätstests durchgeführt wurde.

3 h nach der Initiierung der Reaktion betrug die gesamte
 Umwandlung an Propylen 96,7 % und die Ausbeute an Acryl-
 nitril 84,7 %.

Vergleichsbeispiel 2

Zu einem verschlechterten Katalysator, wie er in Beispiel 5 beschrieben ist, wurde ein Molybdän enthaltender Feststoff, der 66,7 % Molybdän enthielt (er bestand neben dem Molybdän aus Sauerstoff) in einer Menge von 0,15 %, bezogen auf den Katalysator, zugegeben, worauf die Reaktion ausgeführt wurde.

Die Ausbeute an Acrylnitril war 83,3 %, was kaum eine Verbesserung bedeutet, aber die gesamte Umwandlung an Propylen stieg auf 98,1 %. Die Bildung der Nebenprodukte Cyanwasserstoff und Kohlenmonoxid nahmen zu, während die Bildung des Nebenprodukts Kohlendioxid nur leicht stieg.

Vergleichsbeispiel 3

Die Reaktion wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Vergleichsbeispiel 2 ausgeführt, außer daß die Menge des eingemischten Molybdän enthaltenden Feststoffs 0,75 %, bezogen auf den Katalysator, betrug.

Die Ausbeute an Acrylnitril fiel auf 81,2 %. Die Gesamtumwandlung des Propylens war 99,2 %. Die Bildung der Nebenprodukte Kohlenmonoxid und Cyanwasserstoff stieg merklich.

Eine Zusammenfassung der Bedingungen und der Resultate der oben beschriebenen Beispiele 4 bis 9 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 sind in der folgenden Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Zusammensetzung des Katalysators (Atom-%)	Bedingungen des Aktivitäts- tests	Reaktions- temperatur (°C)	Kontakt- zeit (s)	Ausbeute an gewünsch- tem Produkt (%)	Gesamte Umwandlung der organischen Verbindung (%)
<u>Beispiel 4.</u> $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$					
(A) Vor der Verschlechterung	(1)	460	6,0	80,3	Gesamtumwand- lung des Propylens 98,6
(B) Nach der Verschlechterung	"	"	"	76,1	96,2
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Te-Mo-SiO ₂ enthaltender Feststoff)	"	"	"	80,5	98,0
<u>Beispiel 5.</u> $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_3\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)_{60}$					
(A) Vor der Verschlechterung	(1)	450	3,0	85,1	Gesamtumwand- lung des Propylens 98,2
(B) Nach der Verschlechterung	"	"	"	83,0	96,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Te-Mo-SiO ₂ enthaltender Feststoff)	"	"	"	85,0	98,3
<u>Beispiel 6.</u> wie in Beispiel 5					
(A) Vor der Verschlechterung	(1)	450	3,0	85,1	Gesamtumwand- lung des Propylens 98,2
(B) Nach der Verschlechterung	"	"	"	83,0	96,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Te-Mo-SiO ₂ enthaltender Feststoff)	"	"	"	85,3	98,7

Tabelle II (Fortsetzung)

Zusammensetzung des Katalysators (Atom-%)		Bedingungen des Aktivi- tätstests	Reaktions- temperatur (°C)	Kontakt- zeit (s)	Ausbeute an gewünschtem Produkt (%)	Gesamte Umwandlung der organischen Verbindung (%)
<u>Beispiel 7</u>	$\text{Te}_{0,5}\text{Mo}_{10}\text{WFe}_2\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Bi}_1\text{O}_{43,5}(\text{SiO}_2)_{50}$					
(A) Vor der Verschlechterung		(2)	430	2,0	84,1	Gesamtumwand- lung des Propylens 96,2
(B) Nach der Verschlechterung		"	"	"	82,1	94,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Gemisch aus Te-Si-O enthaltendem Feststoff und Mo ent- haltendem Feststoff)		"	"	"	84,3	96,5
<u>Beispiel 8</u>	$\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$					
(A) Vor der Verschlechterung		(3)	370	6,1	82,0	Gesamtumwand- lung des Propylens 94,0
(B) Nach der Verschlechterung		"	"	"	77,0	90,0
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Te-Mo-SiO ₂ enthaltender Feststoff)		"	"	"	80,0	92,0
<u>Beispiel 9</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) Vor dem Verfahren		(1)	460	3,5	78,0	Gesamtumwand- lung des Propylens 98,3
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Mit Te-Mo angereicherter Katalysator)		"	"	"	78,7	99,2

Tabelle II (Fortsetzung)

Zusammensetzung des Katalysators (Alcan-%)	Bedingungen des Aktivitäts- testes	Reaktions- temperatur (°C)	Kontakt- zeit (s)	Ausbeute an gewünschtem Produkt (%)	Gesamte Umwandlung der organischen Verbindung (%)
<u>Vergleichsbeispiel 1 wie in Beispiel 5</u>					
(A) Vor der Verschlechterung	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B) Nach der Verschlechterung	"	"	"	83,0	96,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Fe enthaltender Feststoff)	"	"	"	84,7	96,7
<u>Vergleichsbeispiel 2 wie in Beispiel 5</u>					
(A) Vor der Verschlechterung	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B) Nach der Verschlechterung	"	"	"	83,0	96,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Mo enthaltender Feststoff)	"	"	"	83,3	97,3
<u>Vergleichsbeispiel 3 wie in Beispiel 5</u>					
(A) Vor der Verschlechterung	(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B) Nach der Verschlechterung	"	"	"	83,0	96,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Mo enthaltender Feststoff)	"	"	"	81,2	99,2

Beispiele 10 bis 12

Ein Wirbelbettreaktor mit einem Innendurchmesser von 20 cm wurde mit dem in Beispiel 9 beschriebenen Wirbelbettkatalysator bepackt, und eine Ammoxidation von Propylen wurde unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

	Scheinbare lineare Geschwindigkeit des Beschickungsgases	18 cm/s
10	Reaktionsdruck	0,5 kg/cm ² G
	Beschickungsgas	
	O ₂ (als Luft)/Propylen-Molverhältnis	2,2
	NH ₃ /Propylen-Molverhältnis	1,1
	Reaktionstemperatur	450 °C

15

Wenn die Reaktion 670 h unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt wurde, dann nahm die Ausbeute an Acrylnitril ab und die Bildung an Kohlendioxid zu.

- 20 Der verschlechterte Katalysator wurde entnommen. Zu jeweils 2 kg des Katalysators wurde ein Tellur und Molybdän enthaltender Feststoff, wie er in der folgenden Tabelle III beschrieben ist, zugegeben, worauf eine Ammoxidation von Propylen unter den Bedingungen (1) des Aktivitätstests
- 25 ausgeführt wurde.

Tabelle III

Zusammensetzung des Tellur und Schüttdich-
Molybdän enthaltenden Feststoffs te

Beispiel	(Gew.-%)					(g/ml)
	<u>Te</u>	<u>Mo</u>	<u>Fe</u>	<u>Sb</u>	<u>SiO₂</u>	
10	28,0	2,2	-	-	61,5	0,95
11	31,2	7,0	2,7	6,0	39,0	1,32
12	9,3	2,1	5,7	31,3	37,1	0,95

10

Die Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoffe in den Beispielen 10 und 11 wurden hergestellt durch Mischen von Ausgangsmaterialien für jede Komponente mit Silikasil, Spritztrocknen und Kalzinieren bei 400°C während 2 h. Der Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff in Beispiel 12 wurde hergestellt durch vorheriges Mischen einer Aufschläm-

15 mung von Eisen/Antimon-Oxid mit Molybdän- und Tellurquellen und Silikasil, Spritztrocknen und Kalzinieren bei 400°C

20 während 2 h.

Die Resultate des Aktivitätstests sind in der folgenden Tabelle IV angegeben.

25

30

Tabelle IV

		Aktivitätstest			
Katalysator	Mischungsverhältnis des Te-Mo enthalten- den Feststoffs mit dem Katalysator (%)	Bedingungen		Resultate	
		Reaktionstem- peratur (°C)	Kontaktzeit (s)	Ausbeute an Acrylnitril (%)	Umwandlung des Propylens (%)
Vergleich					
Vor der Ver- schlechterung	-	460	3,5	78,0	98,3
Nach der Ver- schlechterung	-	460	4,0	76,3	97,8
Beispiel 10	0,9	460	4,0	78,5	98,7
Beispiel 11	1,0	460	4,0	77,9	98,3
Beispiel 12	4,5	460	4,0	78,5	98,5

1
4
5
1

Beispiel 13

Ein Wirbelbettreaktor mit einem Innendurchmesser von 20 cm wurde mit einem Wirbelbettkatalysator der empirischen Formel $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{0,5}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,3}(\text{SiO}_2)_{60}$ bepackt, und eine Ammoxidation von Propylen wurde unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

	Scheinbare lineare Geschwindigkeit des	
10	Beschickungsgases	1,8 cm/s
	Reaktionsdruck	0,5 kg/cm ² G
	Beschickungsgas	
	O ₂ (als Luft)/Propylen-Molverhältnis	2,2
	NH ₃ /Propylen-Molverhältnis	1,1
15	Reaktionstemperatur	450 °C

Wenn die Reaktion 670 h unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt wurde, dann nahm die Ausbeute an Acrylnitril ab und die Bildung an Kohlendioxid zu.

20

Dieser verschlechterte Katalysator wurde entnommen, und 2 kg desselben wurden mit einem vorher hergestellten an Tellur angereicherten Katalysator in einem trockenen Zustand gemischt. Dabei betrug die Menge des mit Tellur angereicherten Katalysators 10 %, bezogen auf den verschlechterten Katalysator. Die Reaktion wurde unter den Bedingungen (1) für den Aktivitätstest ausgeführt. Die Ausbeute an Acrylnitril nahm allmählich zu und betrug nach einer Reaktionszeit von 3 h 78,1 %. Wenn die Reaktion nur unter Verwendung des verschlechterten Katalysators unter den Bedingungen (1) für den Aktivitätstest ausgeführt wurde, dann betrug die Ausbeute an Acrylnitril 76,3 %.

30

Der in diesem Beispiel verwendete mit Tellur angereicherte Katalysator wurde wie folgt hergestellt: 1 kg eines Wirbelbettkatalysators mit der oben beschriebenen empirischen Formel (vor der Verschlechterung) wurde verwendet. Dann wurde eine Lösung, die durch Auflösen von 56 g Tellursäure in 0,27 l Wasser hergestellt worden war, mit dem Katalysator gemischt. Nach dem Trocknen bei 120°C während 5 h wurde er während 2 h bei 350°C kalziniert. Der Tellurgehalt des erhaltenen mit Tellur angereicherten Katalysators war 4,4 %.

Beispiel 14

Ein Wirbelbettreaktor mit einem Innendurchmesser von 20 cm wurde mit einem Wirbelbettkatalysator bepackt, der die empirische Formel $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_3\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)_{60}$ aufwies. Dann wurde eine Ammoxidation von Propylen unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

20	Scheinbare lineare Geschwindigkeit des Beschickungsgases	18 cm/s
	Reaktionsdruck	0,5 kg/cm ² G
	Beschickungsgas	
	Luft/Propylen-Molverhältnis	10,5
25	Ammoniak/Propylen-Molverhältnis	1,05
	Reaktionstemperatur	450 °C

Wenn die Reaktion während 500 h unter den obigen Bedingungen ausgeführt wurde, dann verschlechterte sich die Ausbeute an Acrylnitril.

Wenn der verschlechterte Katalysator entnommen und wenn eine Aktivitätsprüfung unter den Bedingungen (1) des Aktivitäts-

tests ausgeführt wurde, dann betrug die Ausbeute an Acrylnitril 83 %.

Dieser verschlechterte Katalysator wurde mit einem vorher
5 hergestellten an Tellur und Molybdän angereicherten Katalysator in einer Menge von 5 %, bezogen auf den verschlechterten Katalysator, in trockenem Zustand gemischt, worauf die Reaktion unter den Bedingungen (1) des Aktivitätstests ausgeführt wurde. Die Ausbeute an Acrylnitril betrug nach
10 3 h 85,3 % Der in diesem Beispiel verwendete mit Tellur und Molybdän angereicherte Katalysator wurde wie folgt hergestellt.

1 kg des gebildeten verschlechterten Katalysators wurden
15 entnommen. 90 g metallisches Tellurpulver wurden in 220 ml einer wäßrigen Lösung von Ammoniumparamolybdat (enthaltend 10,2 g Molybdänkomponente als MoO_3), suspendiert, und eine 35 %ige Wasserstoffperoxidlösung wurde tropfenweise unter Erhitzen zugegeben, um eine homogene Lösung, die Tellur
20 und Molybdän enthielt, herzustellen. Zu dieser Lösung wurde reines Wasser zugegeben, um die Menge der Flüssigkeit auf 320 ml zu bringen. Dann wurde die erhaltene Lösung zum oben beschriebenen verschlechterten Katalysator zugegeben, worauf das Gemisch gut durchgerührt wurde, um den
25 Katalysator mit der Lösung zu imprägnieren. Nach einem 16 h dauernden Trocknen bei 120°C wurde er 2 h bei 450°C kalziniert.

Der resultierende an Tellur und Molybdän angereicherte
30 Katalysator enthielt 9,9 % Tellur und 1,1 % Molybdän.

Beispiel 15

Der verschlechterte Katalysator von Beispiel 14 wurde mit einem vorher hergestellten an Tellur und Molybdän angereichertem Katalysator in einer Menge von 3,5 %, bezogen auf den verschlechterten Katalysator, in trockenem Zustand gemischt, und die Reaktion wurde unter den Bedingungen (1) des Aktivitätstests ausgeführt. Die Ausbeute an Acrylnitril war 4 h nach Beginn der Reaktion 85,0 %.

10

Der in diesem Beispiel verwendete mit Tellur und Molybdän angereicherte Katalysator wurde wie folgt hergestellt.

98 g metallisches Tellurpulver wurden in 240 ml einer wäßrigen Lösung von Phosphomolybdänsäure (enthaltend 33,2 % der Molybdänkomponente als MoO_3) suspendiert, und eine 35 %ige Wasserstoffperoxidlösung wurde tropfenweise unter Erhitzen zugegeben, um eine homogene Lösung, die Tellur und Molybdän enthielt, herzustellen. Zu dieser Lösung wurde reines Wasser zugegeben, um die Menge der Flüssigkeit auf 320 ml einzustellen. Dann wurde die Lösung gut mit dem (unverschlechterten) Katalysator von Beispiel 14 gemischt, um den Katalysator mit der Lösung zu imprägnieren. Nach einem 5 h dauernden Trocknen bei 120°C wurde er 2 h bei 400°C kalziniert. Der erhaltene mit Tellur und Molybdän angereicherte Katalysator enthielt 10,3 % Tellur und 2,4 % Molybdän.

Eine Zusammenfassung der Bedingungen und der Resultate der Beispiele 13 bis 15 ist in der folgenden Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Zusammensetzung des Katalysators (Atomverhältnis)		Bedingungen des Aktivitätstests	Reak- tions- temp. (°C)	Kon- takt- zeit (s)	Ausbeute an Acrylnitril (%)	Gesamtumwandlung des Propylens (%)
<u>Beispiel 13</u>						
$\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{30,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{68,3}(\text{SiO}_2)^{60}$						
(A) Vor der Verschlechterung		(1)	460	3,5	78,0	98,3
(B) Nach der Verschlechterung		"	460	4,0	76,3	98,0
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (mit Te angereicherter Katalysator)		"	460	4,0	78,1	99,1
<u>Beispiel 14</u>						
$\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{30,5}\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)^{60}$						
(A) Vor der Verschlechterung		(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B) Nach der Verschlechterung		"	450	3,0	83,0	96,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (Mit Te-Mo angereicherter Katalysator)		"	450	3,0	85,3	98,3
<u>Beispiel 15</u>						
$\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Cu}_{30,5}\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,3}\text{Te}_{1,5}\text{O}_{73,4}(\text{SiO}_2)^{60}$						
(A) Vor der Verschlechterung		(1)	450	3,0	85,1	98,2
(B) Nach der Verschlechterung		"	450	3,0	83,0	96,5
(C) Nach dem Aktivierungsverfahren (mit Te-Mo angereicherter Katalysator)		"	450	3,0	85,0	98,9

Zwar wurde die Erfindung in allen Einzelheiten und mit
Bezugnahme auf spezielle Ausführungsformen beschrieben,
aber es ist für einen Fachmann klar, daß verschiedene Än-
derungen und Abwandlungen durchgeführt werden können,
5 ohne daß der Gegenstand der Erfindung verlassen wird.

10

15

20

25

30

ERFINDUNGSANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Tellur
enthaltenden Metalloxidkatalysatoren für die Oxidation,
Ammoxidation oder oxidative Dehydrierung von organi-
schen Verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß man
5 den Metalloxidkatalysator während der Reaktion mit
sowohl (a) Tellur oder einer Tellurverbindung als auch
(b) einer Molybdänverbindung in Berührung bringt.
2. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch,
10 daß (a) Tellur oder eine Tellurverbindung und (b)
eine Molybdänverbindung einzeln auf eigene Träger auf-
gebracht sind oder beide auf dem gleichen Träger auf-
gebracht sind.
- 15 3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet da-
durch, daß (a) Tellur oder eine Tellurverbindung
und (b) eine Molybdänverbindung als Tellur enthalten-
der Feststoff bzw. als Molybdän enthaltender Feststoff
oder sowohl (a) und (b) als Tellur und Molybdän ent-
20 haltender Feststoff vorliegen.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
daß sowohl der Tellur enthaltende Feststoff als auch
der Molybdän enthaltende Feststoff oder der Tellur und
25 Molybdän enthaltende Feststoff in einer Gesamtmenge
von ungefähr 0,01 Gew.-% oder mehr, bezogen auf den
Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysator, vorliegen.
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch,
30 daß der Tellurgehalt des Tellur enthaltenden Feststoffs
oder des Tellur und Molybdän enthaltenden Feststoffs
ungefähr 1 Gew.-% oder mehr beträgt.

6. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch,
daß der Molybdängehalt des Molybdän enthaltenden
Feststoffs oder des Tellur und Molybdän enthaltenden
Feststoffs 0,5 Gew.-% oder mehr beträgt.
- 5
7. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
daß das Molybdän/Tellur-Atomverhältnis im Tellur
enthaltenden Feststoff und im Molybdän enthaltenden
Feststoff oder im Tellur und Molybdän enthaltenden
10 Feststoff, die mit dem Tellur enthaltenden Kataly-
sator in Berührung gebracht werden, ungefähr 0,05 :
1 bis 10 : 1 beträgt.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch,
15 daß der Tellur enthaltende Metalloxidkatalysator
eine Wirbelbettkatalysator mit einer Teilchengröße
von 5 bis 200 μm ist und daß der Katalysator mit
(a) Tellur oder einer Tellurverbindung und (b) einer
Molybdänverbindung während der Reaktion in einem
20 fluidisierten Zustand in Berührung gebracht wird.
9. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
daß der Tellur enthaltende Feststoff, der Molybdän
enthaltende Feststoff und der Tellur und Molybdän
25 enthaltende Feststoff solche Feststoffe sind, bei
denen eine Tellurkomponente und/oder eine Molybdän-
komponente auf einen inerten Träger aufgebracht ist.
10. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch,
30 daß der inerte Träger aus mindestens einem der Trä-
ger Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid-Alu-
miniumoxid, Titanoxid, Siliziumoxid-Titanoxid und
Zirkoniumoxid ausgewählt ist.

11. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
daß mindestens einer von den Tellur enthaltenden,
den Molybdän enthaltenden und den Tellur und Molyb-
dän enthaltenden Feststoffen ein Metalloxidkataly-
sator oder ein verbrauchter, mit einer Tellurkompo-
nente und/oder einer Molybdänkomponente angereicher-
ter Metalloxidkatalysator ist.
12. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
daß der Tellur enthaltende Feststoff, der Molybdän
enthaltende Feststoff oder der Tellur und Molybdän ent-
haltende Feststoff eine Verbindung, die neben Tellur, Molybdän oder
Tellur und Molybdän mindestens eines der Elemente:
ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, Lanthan, Cer,
Vanadium, Niob, Chrom, Wolfram, Mangan, Eisen, Cobalt,
Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Titan, Bor, Aluminium,
Gallium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Anti-
mon, Wismuth, Schwefel und Selen zusätzlich zu Tellur,
Molybdän oder Tellur und Molybdän enthält, oder eine
Mischung solcher Verbindungen ist, wobei der Fest-
stoff sich gegebenenfalls auf einem inerten Träger
befindet.
13. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
daß die rechnerische Zunahme des Tellurgehalts im
Tellur enthaltenden Metalloxidkatalysator, der durch
physikalisches Mischen des Katalysators mit dem Akti-
vitätsverbesserungsmittel aus (a) Tellur oder einer
Tellurverbindung und (b) einer Molybdänverbindung
im trockenen Zustand erhalten wird, ungefähr 0,001
bis 15 Gew.-% beträgt und daß die rechnerische Zu-
nahme des Molybdängehalts im Katalysator ungefähr
0,002 bis 10 Gew.-% beträgt, wobei die rechnerische
Zunahme des Tellurgehalts und die rechnerische Zu-
nahme des Molybdängehalts wie folgt definiert sind:

Rechnerische Zunahme des Tellurgehalts (%) =

$$5 \quad \frac{\text{Gewicht des Tellurs im zugesetzten Aktivitätsverbesserungsmittel (g)}}{\text{Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators (g)}} \times 100$$

Rechnerische Zunahme des Molybdängehalts (%) =

$$10 \quad \frac{\text{Gewicht des Molybdäns im zugesetzten Aktivitätsverbesserungsmittel (g)}}{\text{Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators (g)}} \times 100$$

14. Verfahren nach Punkt 3 , gekennzeichnet dadurch,
- 15 daß der Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff dadurch hergestellt wird, daß ein inerter Träger oder ein Metalloxidkatalysator mit einer Tellur und Molybdän enthaltenden Lösung imprägniert, getrocknet und
- 20 hierauf bei einer Temperatur von weniger als ungefähr 600°C kalziniert wird, wobei die Tellur und Molybdän enthaltende Lösung durch eines der folgenden Verfahren (1), (2) oder (3) hergestellt wird:
- (1) Auflösen mindestens eines der Stoffe Tellurmetall, Tellurmonoxid, Tellurdioxid, tellurige Säure, Tellurtrioxid und Tellursäure und mindestens eines der
- 25 Stoffe Molybdänmetall, Molybdändioxid, Molybdäntrioxid, Ammoniummetamolybdat, Ammoniumparamolybdat, Phosphomolybdänsäure, Silicomolybdänsäure und Boromolybdänsäure in Wasser oder Salpetersäure;
- 30 (2) Auflösen von Tellursäure und mindestens einer Oxysäure, eines Salzes einer Oxysäure, einer Heteropolysäure, eines Salzes einer Heteropolysäure von Molybdän in Wasser oder Salpetersäure;
- (3) Auflösen von metallischem Tellur in einer Wasser-

stoffperoxidlösung in Gegenwart einer Säure, einer Oxysäure, eines Salzes einer Oxysäure, einer Heteropolysäure oder eines Salzes einer Heteropolysäure von Molybdän.

5

15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß der Tellur und Molybdän enthaltende Feststoff hergestellt wird durch Imprägnieren eines frischen, verbrauchten oder verschlechterten Wirbelbettmetall-oxidkatalysators mit einer Teilchengröße von ungefähr 5 bis 200 μm und einem Porenvolumen von ungefähr 0,1 bis 0,8 ml/g in einer Menge des etwa 0,7- bis 1,3fachen des Porenvolumens des Katalysators, Trocknen und anschließendes Kalzinieren bei einer Temperatur von weniger als ungefähr 600°C.

10

15

20

25

30