



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 19 578 T2 2004.06.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 867 221 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 19 578.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 301 629.6

(96) Europäischer Anmeldetag: 05.03.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30.09.1998

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.11.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.06.2004

(51) Int Cl.⁷: B01J 23/22

B01J 23/18, B01J 23/84, B01J 23/847,

B01J 23/843

(30) Unionspriorität:

835042 27.03.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

The Standard Oil Company, Chicago, Ill., US

(72) Erfinder:

Cirjak, Larry Michael, Burton Twp, Ohio 44021, US;

Pepera, Marc Anthony, Northfield Center Twp,

Ohio 44067, US

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Antimonat-Katalysatoren zur (Amm)oxidation von Alkanen und Alkenen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf die katalytische Ammonoxidation von Paraffinen und Olefinen, die drei bis fünf Kohlenstoffatome enthalten, zu den entsprechenden alpha,beta-ungesättigten Nitrilen. Insbesondere ist die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gerichtet, der bei der Ammonoxidation von Propan oder Propylen zu Acrylnitril nutzbar ist.

[0002] Wegen des Preisunterschiedes zwischen Propylen und Propan besteht ein wirtschaftlicher Anreiz für die Entwicklung eines brauchbaren Katalysators, der für die Umwandlung von Propan zu Acrylnitril verwendbar ist. Die Entwicklung eines Verfahrens zur Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril ist ziemlich schwer zu erreichen gewesen. Die folgenden US-Patente Nr. 5,214,016; 5,008,427; 5,258,543; 4,788,317; 4,746,641; 3,860,534; 3,681,421 und die Patente aus Großbritannien 1,336,135 und 1,336,136 sind auf verschiedene Vanadium-Antimon-Katalysatoren gerichtet, die bei der Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril verwendbar sind, und lehren verschiedene Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren. Die vorliegende Erfindung ist auf ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines Vanadium-Antimon-Katalysators gerichtet, der bei Oxidations- und/oder Ammonoxidationsreaktionen wie der o-Xylen-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid oder der Propylen- und Propan-Ammonoxidation zu Acrylnitril verwendbar ist. Insbesondere ist das Verfahren der vorliegenden Erfindung auf die Herstellung eines Katalysators gerichtet, der bei der Propan-Ammonoxidation verwendbar ist. Das Gute an dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist, daß es ein sehr einfaches Verfahren ist, das im wesentlichen die exotischen Materialien, die in vorherigen Verfahren verwendet worden sind, ebenso wie viele der Schritte, die in vorherigen Verfahren vorgegeben waren, ausschließt. Dies führt natürlich zu einem wirtschaftlicheren und kommerziell brauchbaren Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der bei der Propan- und Propylen-Ammonoxidation verwendbar ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0003] Das primäre Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators bereitzustellen, der bei der Ammonoxidation von Olefinen und/oder Paraffinen zu den entsprechenden ungesättigten Nitrilen verwendbar ist.

[0004] Ein sekundäres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators bereitzustellen, der bei der Ammonoxidation von Propan oder Propylen zu Acrylnitril verwendbar ist.

[0005] Um die vorstehenden Ziele gemäß den Zwecken der vorliegenden Erfindung, wie hierin ausgeführt und beschrieben, zu erreichen, umfaßt das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Herstellung eines Katalysators mit der folgenden empirischen Formel:



worin $a = 0,01$ bis 2 ,

$b = 0,5$ bis 4 ,

$m = 0,01$ bis 3 und

$n = 0$ bis 1 ,

worin $M = Sn, Ti, Fe, Cu, Mn, Ga$ oder Gemische hiervon,

$N = Li, Mg, Sr, Ca, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, W, Cr, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B$ oder Gemische hiervon, umfassend das Erhitzen eines wässerigen Gemisches, umfassend ein wasserlösliches Vanadat und Sb_2O_3 und zumindest einen M-Promoter, auf eine Temperatur zwischen der Rückflußtemperatur des wässerigen Gemisches (d. h. über etwa $100^{\circ}C$) bis $250^{\circ}C$, vorzugsweise zwischen etwa $110^{\circ}C$ bis $250^{\circ}C$, unter autogenem Druck, wobei für eine Zeit, die ausreicht, um es zumindest dem leicht wasserlöslichen Vanadat und dem Sb_2O_3 zu ermöglichen, zu reagieren, um einen Katalysatorpräkursor zu bilden, gerührt wird, das Trocknen des Katalysatorpräkursors, um das Wasser zu entfernen, und das Kalzinieren des Katalysatorpräkursors, um den endgültigen Katalysator herzustellen.

[0006] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines $V_a Sb_b O_x$ -aktivierten Katalysators mit der folgenden Formel:



worin $a = 0,01$ bis 2 ,

$b = 0,5$ bis 4 ,

m = 0,01 bis 3 und

n = 0 bis 1,

worin M = Sn, Ti, Fe, Cu, Mn, Ga oder Gemische hiervon,

N = Li, Mg, Sr, Ca, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, W, Cr, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B oder Gemische hiervon, das Erhitzen eines wässerigen Gemisches, umfassend V_2O_5 und Sb_2O_3 und zumindest einen M-Promoter, auf eine Temperatur zwischen 110°C und 250°C unter autogenem Druck, wobei für eine Zeit, die ausreicht, um es zumindest dem V_2O_5 und dem Sb_2O_3 zu ermöglichen, zu reagieren, gerührt wird, um einen Katalysatorpräkursor zu bilden, das Trocknen des Katalysatorpräkursors, um das Wasser zu entfernen, und das Kalzinieren des Katalysatorpräkursors, um den Katalysator herzustellen.

[0007] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird zumindest ein wie oben definierter Promoter N zu dem wässerigen Gemisch zugegeben, bevor das wässerige Gemisch erhitzt wird, um den Katalysatorpräkursor zu bilden.

[0008] In einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Endung wird zumindest ein Promoterelement M zu dem wässerigen Gemisch zugegeben, nachdem das wässerige Gemisch erhitzt wurde, um den Katalysatorpräkursor zu bilden.

[0009] In einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der M-Promoter Zinn, und der Zinnpromoter wird in Form eines Zinnoxidsols zu dem wässerigen Gemisch zugegeben.

[0010] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das wässerige Gemisch durch die Zugabe einer Säure bei einem pH von weniger als 7 gehalten. Die Säure kann entweder aus anorganischen als auch aus organischen Säuren ausgewählt werden.

[0011] In einer noch anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das wässerige Gemisch durch die Zugabe einer Base bei einem pH von größer als 7 gehalten. Die Base ist vorzugsweise ein organisches oder ein anorganisches Amin (zum Beispiel Alkanolamin, Tetraethylammoniumhydroxid).

[0012] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird nunmehr im Detail ausgeführt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung eines $V_aSb_bO_x$ -basierenden Katalysators für die Ammonoxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere C_3 - bis C_5 -Alkanen und -Oleinen zu den entsprechenden alpha,beta-ungesättigten Nitrilen gerichtet. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Herstellung von Vanadium-Antimonat-basierenden Katalysatoren zur Ammonoxidation von Propan und Propylen zu Acrylnitril. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfaßt die Herstellung eines Katalysators mit der folgenden empirischen Formel:



worin a = 0,01 bis 2,

b = 0,5 bis 4,

m = 0,01 bis 3 und

n = 0 bis 1,

worin M = Sn, Ti, Fe, Cu, Mn, Ga oder Gemische hiervon,

N = Li, Mg, Sr, Ca, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, W, Cr, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B oder Gemische hiervon, umfassend das Erhitzen eines wässerigen Gemisches, umfassend wasserlösliche Vanadate (zum Beispiel VO_4^{3-} , VO_3^{-1}) und Sb_2O_3 und zumindest einen M-Promoter, auf eine Temperatur über der Rückflußtemperatur des wässerigen Gemisches bis 250°C unter autogenem Druck, wobei für einen Zeitraum, der ausreicht, um es zumindest den schwer wasserlöslichen Vanadaten und dem Sb_2O_3 zu ermöglichen, zu reagieren, gerührt wird, um einen Katalysatorpräkursor zu bilden, das Trocknen des Katalysatorpräkursors, um das Wasser zu entfernen, und das Kalzinieren des Katalysatorpräkursors, um den endgültigen Katalysator herzustellen.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der M-Promoter zu dem wässerigen Gemisch zugegeben, nachdem die wasserlöslichen Vanadate und das Sb_2O_3 miteinander vermischt wurden und sie reagieren konnten.

[0015] Die hydrothermische Reaktion der Metalloxide in der wässerigen Lösung wird für einen Zeitraum durchgeführt, der ausreicht, um die Metalloxide ausreichend umzusetzen, um den Katalysatorpräkursor zu bilden. Die erforderliche Reaktionszeit wird letztlich durch die katalytischen und physikalischen Eigenschaften des endgültigen Materials, das nach der Kalzinierung erhalten wird, bestimmt. Normalerweise wird die Reaktion zwischen 0,5 und 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt von 1 bis 50 Stunden, insbesondere bevorzugt sind 1 bis 10 Stunden. Es ist beobachtet worden, daß, wenn man die verwendete Temperatur während der Katalysatorbildung erhöht, kürzere Reaktionszeiten erforderlich sind.

[0016] Das wässerige Gemisch, das die Vanadium- und Antimonkomponenten enthält, kann ebenso eine Säure oder eine Base enthalten, insbesondere eine Base, die in dem Zinnoxidsol vorliegt.

[0017] Für die Einstellung des pH unter 7 kann jede anorganische oder organische Säure angewendet werden. Stärker wünschenswert ist die Anwendung von Säuren, die während der Kalzinierung derart zersetzt werden können, daß sie keine nicht flüchtigen Komponenten wie Chlorid oder Sulfat hinterlassen, die die Zusammensetzung modifizieren können, es sei denn, daß dies erwünscht ist. Anorganische Säuren wie Salpetersäure können angewendet werden, jedoch können diese Säuren umweltschädliche Gase wie NO_x entwickeln. Man stellt sich vor, daß die bevorzugten Säuren organische Säuren wie Essigsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure sind, die sich zersetzen, um bei der Kalzinierung CO_x und Wasser zu produzieren. Die Menge der in diesen Synthesen angewendeten Säure liegt signifikant unter der, die zur Auflösung aller anorganischen Komponenten (zum Beispiel V_2O_5) vor der Reaktion notwendig ist.

[0018] Jede anorganische Base (zum Beispiel Ammoniumhydroxid) oder organisches Amin (einschließlich Diethoxyethylamin, Tetramethylalkylammoniumhydroxid, Alkanolamine, t-Butylammoniumhydroxid) kann zur Einstellung des pH über 7 angewendet werden. Es ist jedoch stärker erwünscht Basen anzuwenden, die während der Kalzinierung zersetzt werden können, so daß sie keine nicht flüchtigen Komponenten hinterlassen wie Alkali- oder Erdalkalimetalle, es sei denn, daß deren Gegenwart in der endgültigen Katalysatorzusammensetzung erwünscht ist. Geeignete Basen, die angewendet werden können sind Ammoniumhydroxid und organische Basen wie Alkylamine und Alkanolamine. Am stärksten bevorzugt kann die Base bereits in dem wässrigen Gemisch als ein Stabilisator/Dispergiermittel für das hydratisierte anorganische Metalloxid (zum Beispiel Zinnoxidsol), das als die Ausgangsmaterialquelle für den M-Promoter während der Bildung des Katalysatorpräkursors verwendet worden ist, vorliegen und wird daher nicht separat zugegeben werden müssen.

[0019] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann die Reaktion von geeigneten Mengen an V_2O_5 , Sb_2O_3 und zumindest einem M-Promoter (ebenso wie gegebenenfalls anderen Metalloxiden, die zur Unterstützung der Ammonoxidationskatalyse bekannt sind, wie die, die auf Zinnoxid(sol), Titan, Tellur, Eisen, Niob, Chrom, Kobalt, Kupfer, Wismut, Wolfram usw. basieren, aber nicht auf diese beschränkt sind) in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls einer Säure oder Base, um den pH einzustellen, bei einer Temperatur von über 100°C (Rückflußtemperatur) bis zu 250°C unter autogenem Druck, umfassen, wobei kräftig gerührt wird. In Fällen, bei denen das Promotermetalloxid an sich nicht hydrothermisch reagieren kann (oder nicht ohne weiteres in einer geeignete Form erhältlich ist) können gegebenenfalls andere Quellen der Metallpromoter (zum Beispiel Nitrate, Acetate, Hydroxide, Ammoniumeisen-Komplexe, Carbonyle usw.) angewendet werden. Die hydrothermische Reaktion dieser Metalloxide wird in einem Zeitraum durchgeführt (normalerweise 0,5 bis 100 Stunden), der ausreicht, um die Metalloxide geeigneterweise zu dispergieren, um den Katalysatorpräkursor zu bilden. Einige Metalloxide oder andere Quellen können nach dem hydrothermischen Reaktionsschritt zugegeben werden und können in Form feiner Metallpulver, Sole oder Komplexe vorliegen. Beispiele dieser sind TiO_2 -Puder ("fumed TiO_2 "), Zinnoxidsol, Siliciumdioxidsol und Aluminiumoxidsol. Beim Abkühlen kann das erhaltene Material (normalerweise eine ziemlich homogene Aufschlammung, obgleich bei Stehenlassen ohne Rühren etwas Abscheidung auftreten kann) mit zusätzlichen Metalloxiden (oder anderen Metallquellen wie Nitrat, Acetat usw.) gemischt/weiter umgesetzt, zur Trockne verdampft (oder sprühgetrocknet) und in einem oder mehreren Schritten kalziniert werden, um den endgültigen Katalysator herzustellen. Der pH der hydrothermisch hergestellten Aufschlammung müßte zur optimalen Herstellung des Katalysators vor der Zugabe der anderen Reagenzien eingestellt werden.

[0020] Die erforderliche Reaktionszeit, Temperatur, Feststoffgehalt und die Reihenfolge der Zugabe der anderen Metalloidreagenzien wird schließlich durch die katalytischen und physikalischen Eigenschaften des endgültig hergestellten Materials bestimmt. Um die Leistung dieser Katalysatoren zu verbessern, können weitere Wasch- und Kalzinierungsschritte, wie sie für Katalysatoren, die auf anderen Wegen hergestellt wurden nützlich sind, angewendet werden. Beispielsweise können die in den US-Patenten Nr. 5,214,016, 5,008,427 und 5,258,543 offenbarten Wasch- und Kalzinierungsschritte zur Verbesserung der Leistung des Katalysators nützlich sein. Die Zugabe von Alkali wie Lithiumhydroxid, zur Verringerung der Viskosität der Aufschlammung vor der Sprühtrocknung ist ebenso auf Aufschlammungen anwendbar, die auf diesem Wege hergestellt wurden.

[0021] Es ist herausgefunden worden, daß die Gegenwart eines Zinnpromoters in Form von Zinnoxidsol/Stabilisatoren während der hydrothermischen Synthese des Präkursors des aktivierte Katalysators vorteilhaft ist, insbesondere bei über Rückfluß ($\approx 100^\circ\text{C}$) bis 250°C (z. B. 110°C bis 250°C), vorzugsweise 110°C bis 175°C, am stärksten bevorzugt sind 120°C bis 160°C, unter autogenem Druck.

[0022] Außerdem stellt man sich vor, daß die Herstellung von wässrigen Aufschlammungen mit hohen Feststoffgehalten für die Praxis der vorliegenden Erfindung besonders nützlich ist. Die Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid-stabilisiertem SnO_2 -Sol kann nützlich sein, um wässrige Aufschlammungen im Bereich von 70% Feststoffgehalt, die in der Praxis der Erfindung geeignet sind, zu erhalten.

[0023] Die Durchführung des hydrothermischen Reaktionsschrittes bei erhöhten Temperaturen verringert die Zeit, die zur Herstellung von Aufschlammungen erforderlich ist, die letztlich die Katalysatoren ergeben, die so gut oder besser sind als die, die unter Rückfluß (ungefähr 100°C) hergestellt wurden. Es wurde ebenso festgestellt, daß das Arbeiten bei erhöhten Temperaturen (Temperaturen über Rückfluß, d. h. über 100°C) die Ein-

beziehung anderer Promoterelemente in die Basiszusammensetzung erhöht, um die Gesamtleistung zu verbessern. Überdies ist das Verfahren der vorliegenden Erfindung leicht auf die kommerzielle Katalysatorherstellung übertragbar, da es nicht notwendig ist, daß alle Ausgangsmaterialien zu irgendeinem Zeitpunkt in Lösung sind. Daher können höhere Feststoffkonzentrationen der Aufschlämungen ohne den Aufwand der Konzentration, beispielsweise durch Verdampfen, vor der Sprühtrocknung, erreicht werden. Dies erhöht die Nutzeffizienz von Reaktoren und anderer Ausstattung, die bei der Herstellung des Katalysators verwendet werden. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung reduziert ebenso die Menge an Wasser, das aus der Aufschlammung verdampft werden muß, um den geeigneten Feststoffgehalt zur Sprühtrocknung zu erhalten, wobei Zeit und Energie gespart werden.

[0024] Es ist ebenso beobachtet worden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Metalloxide unter höheren Temperaturen und autogenem Druck durch die Gegenwart eines Zinnpromoters in Form eines Zinnoxidsols signifikant erhöht worden ist. Insbesondere die Metalloxidreaktion in Gegenwart von Zinnoxidsol, d. h. Nalco 88-SN-123 und Nalco TX7684, geliefert von der Nalco Chemical Co., Naperville, Illinois, wird signifikant erhöht.

[0025] Dies erlaubt die Herstellung von Katalysatoren (Präcursor) unter Verwendung kürzerer Reaktionszeiten und niedrigeren Reaktionstemperaturen als sie bisher angewendet wurden.

[0026] Es gibt qualitative Faktoren, die anzeigen, daß die Gegenwart des Zinnoxidsols die Geschwindigkeit der Reaktion von Vanadium- und Antimonoxiden beschleunigt. In Abwesenheit des Zinnoxidsols verdunkelt sich die Farbe des rückgeflossenen Gemisches bis nach 3 bis 6 Stunden Reaktionszeit nicht merklich (und es wurde die Bildung gelber Schlieren beobachtet, wenn ein Tropfen der Aufschlämung auf ein Stück des Filterpapiers aufgetragen wird, was auf freie und lösliche Vanadium-enthaltende Spezies schließen läßt). In der Gegenwart von Zinnoxidsol wird die Farbe innerhalb von ~1/2 Stunden schwarz, was auf eine erhebliche Reaktion schließen läßt. Röntgenstrahlbeugungs-Analyse der intermediär kalzinierten Materialien (650°C) zeigt an, daß das Zinnoxid und das Titanoxid besser dispergiert werden, wenn das Zinnoxidsol während des hydrothermischen Schrittes gegenwärtig war. Die Gegenwart organischer Stabilisatoren in dem Zinnoxidsol kann der Leistung des endgültigen Katalysators abträglich sein, sofern nicht spezielle Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um den Stabilisator vor der endgültigen Kalzinierung zu entfernen. Demgemäß wird es bei der Anwendung niedriger Niveaus des Stabilisators und/oder solchen, die sich leicht verflüchtigen, bestimmte Vorteile geben. Die Flüchtigkeit des Stabilisators ist während der Synthese kein Problem, wenn das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, das ein Dichtungssystem bei autogenem Druck nutzt.

[0027] Das einfachste und günstigste Mittel zur Nutzung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung unter basischen Bedingungen ist die Anwendung des Zinnsols und begleitender Stabilisatoren/Dispergiermittel, die während des hydrothermischen Reaktionsschrittes der Vanadium- und Antimonoxide vorliegen. Dies könnte ein Vorteil bezüglich der Minimierung der Migration der Zinnoxidteilchen an die Oberfläche von Teilchen sein, die sich während der Sprühtrocknung gebildet haben, um den Katalysator in der Flüssigbettform herzustellen.

[0028] Die folgenden Beispiele werden nachstehend nur zu Veranschaulichungszwecken angegeben. Die Beispiele 1 bis 13, 16, 17, 18, 19 und 20 sind nicht gemäß der Erfindung und liegen für Vergleichszwecke vor. Die Beispiele 14, 15 und 21 bis 25 veranschaulichen die Erfindung.

Festbett-Propylen-Ammonoxidation

Beispiel 1

[0029] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Fe_{0,8}Sn₅Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde in folgender Art und Weise hergestellt. 4,55 g V₂O₅ (Stratcore), 8,75 g Sb₂O₃, 0,32 g Fe₂O₃ (Baker) und 40 g Wasser wurden auf ein Teflonträgermaterial aufgebracht, um eine 125 ml-Parrbombe, die mit einem magnetischen Rührstab ausgestattet ist, auszustatten. Nach dem Rühren für ungefähr 15 Minuten wurden 1,58 g Oxalsäure (Baker) und 20 g zusätzliches Wasser unter kontinuierlichem Rühren zugegeben. Das Trägermaterial wurde dann in das Bombengehäuse eingeschlossen und in einen 175°C Oven eingebbracht. Die nach 93 Stunden erhaltene Aufschlämung wurde in ein 800-ml-Becherglas überführt, das mit einem Rührstab ausgerüstet ist und mit Wasser auf ungefähr 150 ml verdünnt. 4,00 g TiO₂ (Degussa P25) wurden zu der Aufschlämung gegeben und für ungefähr 1 Stunde gerührt. Das Gemisch wurde dann bis zum Kochen erhitzt. 18,84 g SnO₂-Sol (20% Feststoffgehalt) und 47,50 g SiO₂-Sol (30% Feststoffgehalt) wurden dann zugeben und Wasser wurde verdampft, bis sich das Gel verdickte, so daß der Rührstab anhielt. Das erhaltene Material wurde dann in einem Ofen bei 120°C über Nacht getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde dann in Luft bei 290°C 3 Stunden, bei 425°C 3 Stunden und bei 650°C 8 Stunden kalziniert. Das Material wurde dann zermahlen und gesiebt und ein Teil des 20-40-mesh-Anteils wurde bei 900°C 3 Stunden kalziniert, mit heißem Methanol gewaschen, anschließend bei 650°C 3 Stunden kalziniert und dann mit heißem Methanol gewaschen.

Beispiel 1

[0030] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Fe_{0,08}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde wie oben hergestellt, außer daß das TiO₂ während des 93stündigen hydrothermischen Reaktionsschrittes bei 175°C vorlag.

Beispiel 3

[0031] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Fe_{0,025}Nb_{0,025}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 mit 0,10 g Fe₂O₃ und 0,17 g Nb₂O₅ (Alfa), die in dem hydrothermischen Reaktionsschritt (175°C, 138 Stunden) vorliegen, ohne Oxalsäure hergestellt.

Beispiel 4

[0032] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Cu_{0,04}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 mit 0,14 g Cu₂O (Alfa), das während dem hydrothermischen Reaktionsschritt (175°C, 91 Stunden) vorliegt, hergestellt.

Beispiel 5

[0033] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Cu_{0,04}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 mit 0,16 g CuO (Alfa), das während dem hydrothermischen Reaktionsschritt vorliegt, hergestellt.

Beispiel 6

[0034] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Cu_{0,04}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 mit 0,16 g Cu₂O (Alfa), das während dem hydrothermischen Reaktionsschritt vorliegt, hergestellt.

Beispiel 7

[0035] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Cu_{0,06}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 mit 0,24 g CuO (Alfa) und nur 0,79 g Oxalsäure, die während dem hydrothermischen Reaktionsschritt vorliegen, hergestellt.

Beispiel 8 60% VSb_{1,2}Fe_{0,08}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0036] Ein Gemisch aus V₂O₅ (4,55 g), Sb₂O₃ (8,75 g), Fe₂O₃ (Nanocat (R), nachstehend als „Nano“ bezeichnet) von der Mach 1 Company, ansässig in Pennsylvania, 032 g), 18,84 g Zinnoxidsol (3,77 g SnO₂) und 125 ml Wasser wurden unter Rückfluß – 24 Stunden umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurden 4,00 g TiO₂ und 47,50 g Siliciumdioxidsol (30% Feststoffgehalt) zugegeben, und die Aufschlämmung wurde auf einer Herdplatte verdickt, bis der Rührstab anhielt. Die Hochtemperatur-Kalzinierung fand bei 885°C für 3 Stunden statt.

Beispiel 9 60% VSb_{1,3}Fe_{0,2}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0037] Ein Katalysator mit der empirischen Formel 60% VSb_{1,3}Fe_{0,2}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde wie folgt hergestellt: 12,08 g V₂O₅ wurden zu einem Gemisch, bestehend aus 900 cm³ H₂O und 100 g 30%igem H₂O₂ in ein 2-Liter-Becherglas gegeben und bei Raumtemperatur etwa 15 Minuten gerührt, bis sich ein dunkelroter Peroxykomplex gebildet hatte. 25,17 g Sb₂O₃, 2,12 g Fe₂O₃ (Nano) und 10,61 g TiO₂ (Degussa P-25) wurden dann zugegeben, die Temperatur der Herdplatte wurde auf „hoch“ eingestellt und das Becherglas wurde mit einer Uhr-glasschale bedeckt. Als sie heiß wurde, wechselte die Farbe der Aufschlämmung von gelb zu grün zu schwarz. Das Gemisch wurde für ungefähr 4,5 Stunden aufgeschlossen; gelegentlich wurde Wasser zugegeben, um das Volumen konstant zu halten. 50,05 g eines 20%igen SnO₂-Sols (Nalco 88SN123) wurden zugegeben, gefolgt von 133,33 g eines 30%igen Siliciumdioxidsols (Nissan). Die Katalysatoraufschlämmung wurde auf der Herdplatte unter konstantem Rühren verdampft, bis sie sich verdickte. Der Rest des Verfahrens war derselbe wie in Beispiel 8.

Beispiel 10 60% VSb_{1,2}Fe_{0,025}Ni_{0,025}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0038] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Fe_{0,025}Ni_{0,025}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die

gleiche Weise wie in Beispiel 1 mit 0,093 g NiO und 0,10 g Fe₂O₃ und 0,79 g Oxalsäure, die während des hydrothermischen Reaktionsschrittes (175°C, 16 Stunden) vorliegen, hergestellt.

Beispiel 11 60% VSb_{1,2}Mn_{0,025}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0039] Eine Zusammensetzung aus 60% VSb_{1,2}Mn_{0,025}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt, außer das 0,11 g MnO₂ vorlagen.

Beispiel 12 60% VSb_{1,2}Fe_{0,025}Mn_{0,025}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0040] Eine Zusammensetzung aus 60% VSb_{1,2}Fe_{0,025}Mn_{0,025}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt, außer das 0,12 g Fe₂O₃ (Baker) und 0,11 g MnO₂ vorlagen.

Beispiel 13 60% VSb_{1,2}Fe_{0,12}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0041] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Fe_{0,12}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde durch Umsetzung eines Gemisches aus V₂O₅ (4,55 g), Sb₂O₃ (8,75 g), Fe₂O₃ (Nano, 0,479 g), 18,84 g Zinnoxidsol (3,77 g SnO₂) und 125 ml Wasser unter Rückfluß für ~24 Stunden hergestellt. Nach dem Abkühlen wurden 4,00 g TiO₂ und 47,86 g Siliciumdioxidsol (30% Feststoffgehalt) zugegeben und die Aufschlämmung wurde auf einer Herdplatte verdickt, bis der Rührstab anhielt. Die Hochtemperatur-Kalzinierung fand bei 900°C für 3 Stunden statt.

Beispiel 14 60% VSb_{1,2}Fe_{0,12}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0042] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Fe_{0,12}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde durch die Umsetzung eines Gemisches aus V₂O₅ (4,55 g), Sb₂O₃ (8,75 g), Fe₂O₃ (Nano, 0,479 g), 18,84 g Zinnoxidsol (3,77 g SnO₂) und 120 ml Wasser bei 150°C unter autogenem Druck in einem gerührten Autoklaven 21 Stunden hergestellt. Nach dem Abkühlen wurden 4,00 g TiO₂ und 47,86 g Siliciumdioxidsol (30% Feststoffgehalt) zugegeben und die Aufschlämmung wurde auf einer Herdplatte verdickt, bis der Rührstab anhielt. Die Hochtemperatur-Kalzinierung fand bei 900°C für 2,5 Stunden statt.

Beispiel 15 60% VSb_{1,2}Fe_{0,12}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂

[0043] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 60% VSb_{1,2}Fe_{0,12}Sn_{0,5}Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde durch die Umsetzung eines Gemisches aus V₂O₅ (7,00 g), Sb₂O₃ (13,46 g), Fe₂O₃ (Nano, 0,74 g), 28,98 g Zinnoxidsol (5,80 g SnO₂) und 112 ml Wasser bei 150°C unter autogenem Druck in einem gerührten Autoklaven 3 Stunden hergestellt. Nach dem Abkühlen wurden 6,15 g TiO₂ und 73,62 g Siliciumdioxidsol (30% Feststoffgehalt) zugegeben und die Aufschlämmung wurde auf einer Herdplatte verdickt, bis der Rührstab anhielt. Die Hochtemperatur-Kalzinierung fand bei 900°C für 2,5 Stunden statt.

[0044] Der Katalysator der obigen Beispiele 1 bis 15 wurde unter den folgenden Bedingungen getestet. Das Einspeisungsverhältnis für C₃/NH₃/O₂/N₂/H₂O in jedem der Beispiele war jeweils 1,8/2,2/3,9/2,4/6,0. Die Ergebnisse werden nachstehend in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1
Festbettreaktortests

Bsp.	Temp. °C	KZ s	% C ₃ ⁼	%AN	Propylen % Selektivität zu								
					Umsatz	Ausb.	AN	HCN	Aceto	Acrol	AcryAc	CO	CO ₂
1	465	0,91	97,91	78,88	80,56	3,92	1,80	0,81	0,41	5,25	7,25		
2	462	1,09	97,43	75,67	77,66	4,07	2,10	3,00	0,32	6,15	8,74		
3	458	0,55	97,76	75,54	77,28	5,03	1,88	0,32	0,57	7,22	7,70		
4	460	0,57	97,27	78,02	80,21	4,28	1,95	0,75	0,98	4,92	6,92		
5	460	0,68	97,98	77,29	78,88	4,42	1,98	0,68	0,87	5,45	7,71		
6	460	0,78	98,13	77,85	79,34	4,20	2,06	0,82	0,62	5,10	7,86		
7	458	0,61	97,67	77,73	79,59	4,39	1,97	0,59	0,72	5,46	7,28		
8	458	0,61	98,47	78,59	79,82	4,27	1,97	0,71	0,71	5,22	7,31		
9	458	0,61	98,42	77,86	79,11	4,57	1,81	0,54	0,62	5,81	7,54		
10	458	0,60	97,88	77,71	79,40	4,34	1,70	0,58	0,79	5,75	7,45		
11	460	1,02	98,82	75,46	76,36	4,62	1,96	0,46	0,28	7,05	9,28		
12	463	1,19	97,60	77,14	79,03	4,19	2,06	0,52	0,23	5,26	8,70		
13	460	0,79	98,44	78,68	79,93	4,43	1,93	0,48	0,45	5,61	7,18		
14	460	0,60	97,88	79,03	80,74	4,49	1,25	0,56	0,60	5,37	6,99		
15	460	0,61	98,76	79,25	80,25	4,48	1,31	0,20	0,40	5,66	7,71		

KZ = Kontaktzeit

Flüssigbett-Propylen-Ammonoxidation

Beispiel 16

[0045] Eine große Charge eines Flüssigbett-Katalysators mit der Zusammensetzung V₁Sb_{1,2}Fe_{1,2}Sn₅Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde nach einem Verfahren hergestellt, das verwendet wurde, um den Katalysator in Beispiel 13 oben herzustellen. In diesem Fall wurde das Titanoxid- und Siliciumdioxidsol zu der Aufschlämmung gegeben, wie sie aus dem hydrothermalen Reaktionsschritt erhalten wurde. Die Aufschlämmung wurde dann vor der Sprühtrocknung durch Verdampfen von Wasser auf etwa 32 bis 33% Feststoffgehalt konzentriert.

Beispiel 17

[0046] Eine große Charge eines Flüssigbett-Katalysators mit der Zusammensetzung V₁Sb_{1,2}Fe_{1,2}Sn₅Ti₁O_x-40% SiO₂ wurde nach einem oben verwendeten Verfahren hergestellt, außer daß die Aufschlämmung, die aus dem hydrothermalen Reaktionsschritt erhalten wurde, vor der Zugabe von Titanoxid und Siliciumdioxid auf 18 bis 20% Feststoffgehalt konzentriert wurde. Die Aufschlämmung wurde dann vor der Sprühtrocknung durch Verdampfen von Wasser auf etwa – 35% Feststoffgehalt konzentriert.

[0047] Die Beispiele 16 und 17 wurden in einem 40-cm³-Flüssigbettreaktor durchgeführt. Das Einspeisungsverhältnis für C₃/NH₃/O₂/N₂/H₂O in den Beispielen 16 bzw. 17 war jeweils 1,8/2,2/3,9/16. Die Ergebnisse werden nachstehend in Tabelle II angegeben.

Tabelle II
Flüssigbettreaktortests

Bsp.	Temp. °C	KZ s	WWH	% C ₃ ⁼	%AN	Propylen % Selektivität zu								
						Umsatz	Ausb.	AN	HCN	Aceto	Acrol	Acry Ac	CO	CO ₂
16	450	1,01	0,23	98,47	80,94	82,20	5,07	1,13	0,20	0,24	4,01	6,88		
17	450	0,83	0,26	98,51	80,90	82,12	5,05	1,06	0,18	0,15	4,05	7,13		

Propan-Ammonoxidation

Beispiel 18

[0048] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{VSb}_{1,4}\text{Sn}_{2}\text{Ti}_{1}\text{O}_x$ wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 9 oben beschrieben hergestellt, außer daß kein Eisen oder SiO_2 zugegeben wurde. Der Katalysator wurde schließlich bei 820°C 3 Stunden kalziniert, bei 650°C 3 Stunden kalziniert und mit Isobutanol gewaschen.

Beispiel 19

[0049] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{VSb}_{1,4}\text{Sn}_{2}\text{Ti}_{1}\text{O}_x$ wurde in der folgenden Weise hergestellt: 7,58 g V_2O_5 , 17,01 g Sb_2O_3 und 27,57 g NH_4OH -stabilisiertes SnO_2 -Sol, das 2,51 g SnO_2 enthält, und ungefähr 125 g Wasser wurden in einen runden Stehkolben eingebracht, der mit einem Kondensator ausgestattet war. Dieses Gemisch wurde unter Rückfluß bei Rühren für 22 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die erhaltene Aufschlämmung unter Rühren in ein Becherglas gegeben, das 0,67 g TiO_2 -Puder enthält. Nach einer Stunde wurde die Aufschlämmung durch Verdampfen konzentriert, bis sich das Gemisch verdickte, und zum Trocknen über Nacht in einen 125°C -Ofen gegeben. Der getrocknete Feststoff wurde in Luft bei 290°C 3 Stunden erhitzt, anschließend bei 425°C für 3 Stunden und dann 8 Stunden bei 650°C . Das Material wurde dann zermahlen und gesiebt und ein Teil des 20-35-mesh-Anteils wurde bei 820°C 3 Stunden kalziniert, dann bei 650°C 3 Stunden und dann mit Isobutanol gewaschen.

Beispiel 20

[0050] Die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 19 angegeben wurde hergestellt, außer daß das TiO_2 -Puder ("fumed TiO_2 "), während des 24stündigen Rückflußschrittes vorlag.

Beispiel 21

[0051] Ein Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{VSb}_{1,4}\text{Sn}_{2}\text{Ti}_{1}\text{O}_x$ wurde auf die folgende Weise hergestellt: 7,58 g V_2O_5 , 17,01 g Sb_2O_3 , 0,67 g TiO_2 -Puder 27,57 g eines Ammoniumhydroxid-stabilisierten SnO_2 -Sols, das 2,51 g SnO_2 enthielt, und ungefähr 125 g Wasser wurden auf ein Quarzträgermaterial gegeben. Das Trägermaterial wurde dann in einen 300-cm³-Autoklaven eingebracht, der mit einem Überkopfrührer ausgestattet war und darin eingeschlossen. Das Gemisch wurde dann auf 125°C erhitzt und 6 Stunden unter Röhren gehalten. Das Heizelement wurde dann aus dem Autoklaven entfernt und das Gemisch wurde zum Abkühlen über Nacht unter Röhren stehengelassen. Der Rest des Verfahrens war dem aus den Beispielen 19 und 20 gleich.

Beispiel 22

[0052] Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 21 verwendet, um eine Aufschlämmung herzustellen, die die Komponenten enthält, um einen Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{VSb}_{1,4}\text{Sn}_{2}\text{Ti}_{1}\text{O}_x$ herzustellen. Nach dem Entfernen aus dem gekühlten Autoklaven wurde die Aufschlämmung in einem Becherglas auf einer Herdplatte auf 29 bis 30% Feststoffgehalt konzentriert. Es wurde Lithiumhydroxid in Wasser zugegeben, um die Viskosität der Aufschlämmung zu verringern. Es wurde mit dem Verdampfen von Wasser weitergemacht, und ein Feststoffgehalt von ungefähr 46% wurde erhalten, bevor der Rührstab anhielt. Der Rest des Verfahrens war dem obigen gleich, außer daß der Katalysator in strömender Luft bei 810°C und 650°C vor einem Einzel-Isobutanolwaschschnitt nach der Kalzinierung bei 650°C kalziniert wurde. Die resultierende Katalysatorzusammensetzung war $\text{Li}_{0,05}\text{VSb}_{1,4}\text{Sn}_{2}\text{Ti}_{1}\text{O}_x$.

Beispiel 23 (6 Stunden)

[0053] Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 21 angewendet, außer daß die letzten beiden Kalzinierungsschritte wie in Beispiel 22 durchgeführt wurden.

Beispiel 24 (4 Stunden)

[0054] Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 23 durchgeführt, außer daß der hydrothermale Schritt nur für 4 Stunden durchgeführt wurde.

Beispiel 25

[0055] Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 21 durchgeführt, außer daß der hydrothermale Reaktionsschritt 4 Stunden bei 150°C durchgeführt wurde.

[0056] Die Ergebnisse der Festbettreaktortests für die Propan-Ammonoxidation werden nachstehend in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III
Festbettreaktortests

	Temp.	KZ		%C ₃ °	%AN	Propan % Selektivität zu							Einspeisungsverhältnis
Bsp.	°C	s	WWH	Umsatz	Ausb.	AN	HCN	Aceto	Acry Ac	CO	CO ₂	C ₃ =	C ₃ /NH ₃ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O
18	470	1,89	0,03	20,56	12,15	59,09	13,52	1,74	1,30	13,76	10,04	0,54	1/1,34/3,51/11,7/3,7
19	470	1,89	0,04	22,83	11,78	51,58	11,17	1,11	0,44	19,11	16,26	0,33	1/1,24/3,33/11,0/3,5
20	470	2,27	0,04	19,50	10,99	56,38	11,47	1,19	0,00	17,04	13,61	0,31	1/1,24/3,33/11,0/3,5
21	470	2,27	0,04	20,61	12,37	60,04	7,48	0,93	0,00	17,79	13,35	0,41	1/1,24/3,33/11,0/3,5
22	480	2,08	0,11	20,17	12,86	63,75	8,86	1,56	0,04	13,15	11,85	0,48	1/1,20/3,98/3,27/2
23	480	1,66	0,13	21,89	13,70	62,59	9,22	1,62	0,04	13,81	11,74	0,56	1/1,2/99/3,3/2
24	480	1,88	0,15	21,61	13,35	61,80	9,38	1,55	0,03	14,16	12,19	0,47	1/1,2/99/3,29/2
25	470	2,42	0,04	20,61	11,29	54,58	9,27	1,16	0,52	18,70	15,31	0,46	1/1,52/3,0/10,6/3,5

[0057] Es ist nicht beabsichtigt, daß die vorstehende Beschreibung bezüglich der Ausführung und der Kombinationen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ausschließlich ist. Obgleich die bis heute hergestellten Zusammensetzungen auf Ammonoxidationskatalysatoren für Propan und Propylen gerichtet sind, ist vorstellbar, daß das Verfahren zur Herstellung anderer Arten von Oxidationskatalysatoren geeignet ist. Es wird beabsichtigt, daß das Verfahren der vorliegen den Erfindung durch die beanspruchten Ansprüche, die hier anhängen, beschrieben wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators mit der folgenden empirischen Formel:



worin a = 0,01 bis 2,

b = 0,5 bis 4,

m = 0,01 bis 3 und

n = 0 bis 1,

worin M = Sn, Ti, Fe, Cu, Mn, Ga oder Gemische hiervon,

N = Li, Mg, Sr, Ca, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, W, Cr, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B oder Gemische hiervon, umfassend das Erhitzen eines wässerigen Gemisches, umfassend wasserlösliche Vanadate, Sb₂O₃ und zumindest einen M-Promoter, auf eine Temperatur zwischen größer als 100°C bis 250°C unter autogenem Druck, wobei für einen ausreichenden Zeitraum von 0,5 bis 100 Stunden gerührt wird, um es zumindest den wasserlöslichen Vanadaten und dem Sb₂O₃ zu ermöglichen zu reagieren, um einen Katalysatorpräkursor zu bilden, das Trocknen des Katalysatorpräkursors, um das Wasser zu entfernen, und das Kalzinieren des Katalysatorpräkursors, um den Katalysator herzustellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das weiterhin die Zugabe zumindest eines N-Promotors zu dem wässerigen Gemisch vor der Erhitzung des wässerigen Gemisches umfaßt, um den Katalysatorpräkursor zu bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zumindest ein N-Promotor zu dem Katalysator zugegeben wird, nachdem das wasserlösliche Vanadat und das Sb₂O₃ dispergiert und umgesetzt worden sind, um den Katalysatorpräkursor zu bilden.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, weiterhin umfassend die Auswahl von Sn als den M-Promoter.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin der Sn-Promoter in Form eines Zinnoxidsols zu dem Gemisch zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das wässrige Gemisch durch die Zugabe einer Base bei einem pH von größer als 7 gehalten wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Base aus der Gruppe, bestehend aus einem anorganischen oder einem organischen Amin, ausgewählt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das organische Amin aus der Gruppe, bestehend aus Alkylaminen, Alkanolaminen oder Gemischen hiervon, ausgewählt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das wässrige Gemisch durch die Zugabe einer Säure bei einem pH von unter 7 gehalten wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Säure eine organische Säure ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die organische Säure aus der Gruppe ausgewählt wird, bestehend aus Essigsäure, Oxalsäure oder Gemischen hiervon.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Säure eine anorganische Säure ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators mit der folgenden Formel:



worin $a = 0,01$ bis 2 ,

$b = 0,5$ bis 4 ,

$m = 0,01$ bis 3 und

$n = 0$ bis 1 ,

worin $M = Sn, Ti, Fe, Cu, Mn, Ga$ oder Gemische hiervon,

$N = Li, Mg, Sr, Ca, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, W, Cr, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B$ oder Gemische hiervon, umfassend das Erhitzen eines wässrigen Gemisches, umfassend V_2O_5 und Sb_2O_3 und zumindest einen M-Promoter, auf eine Temperatur zwischen $110^{\circ}C$ und $250^{\circ}C$ unter autogenem Druck, wobei für einen ausreichenden Zeitraum von $0,5$ bis 100 Stunden gemischt wird, um es zumindest dem V_2O_5 und dem Sb_2O_3 zu ermöglichen, zu reagieren, um einen Katalysatorpräkursor zu bilden, das Trocknen des Katalysatorpräkursors, um das Wasser zu entfernen, und das Kalzinieren des Katalysatorpräkursors, um den Katalysator herzustellen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei vor der Bildung des Katalysatorpräkursors zumindest ein N-Promoter zu dem wässrigen Gemisch zugegeben wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei nach der Bildung des Katalysatorpräkursors zumindest ein N-Promoter zu dem wässrigen Gemisch zugegeben wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei nach der Bildung des Katalysatorpräkursors zumindest ein M-Promoter zu dem wässrigen Gemisch zugegeben wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei der M-Promoter Sn ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Sn in Form eines Zinnoxidsols zu dem wässrigen Gemisch zugegeben wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen