

Oxidationskatalysator mit sattelförmigem Trägerformkörper

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft einen Oxidationskatalysator, ein Verfahren zu seiner Herstellung, seine Verwendung in unterschiedlichen katalytischen Gasphasenoxidationen und entsprechende Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation.

- 10 Schalenkatalysatoren, die ein in Oxidationsreaktionen katalytisch aktives Multielementoxid als Schale enthalten, sind an sich bekannt.

- 15 Die WO 2011/134932 offenbart einen Schalenkatalysator, bestehend aus einem hohlzylindrischen Trägerformkörper sowie einer auf die äußere Oberfläche des Trägerformkörpers aufgetragenen Schale aus katalytisch aktiver Oxidmasse, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein an einem Katalysatorfestbett, das den Schalenkatalysator umfasst. In den Ausführungsbeispielen werden nach 100 Betriebsstunden Selektivitäten der Acrylsäurebildung von bis zu 97,5 % erreicht.

- 20 Auch Oxidationskatalysatoren, die einen Sattelkörper als porösen anorganischen feuerfesten Träger enthalten, sind bekannt.

- 25 Die EP-A-0 218 766 beschreibt einen Silberkatalysator zur Herstellung von Ethylenoxid durch katalytische Dampfphasenoxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff. In dem eingesetzten Katalysator sind Silber und mindestens ein aus der Gruppe von Alkalimetallen und Alkalimetallverbindungen ausgewählter Beschleuniger auf einem porösen anorganischen feuerfesten Träger abgelagert, der als Intalox-Sattel oder Berl-Sattel ausgebildet ist.

- 30 Aus der katalytischen Reformierung von Kohlenwasserstoffen sind ebenfalls Katalysatoren bekannt, in denen der Katalysatorträger die Form eines Sattels hat (EP-A-0 192 314). Der Träger besteht aus einer kalzinierten Kalziumaluminatzement-Masse. Die Katalysatorträger haben eine gesamte Oberfläche, bestimmt durch Stickstoffadsorption, von 0,5 bis 40 m²/g. Der Katalysator enthält vorzugsweise Nickel und/oder Cobalt.

- 35 Die AT 333 704 beschreibt einen Träger für Oxidationskatalysatoren, der vorzugsweise als Sattelkörper ausgebildet ist und auf Aluminiumoxid basiert. Das Aluminiumoxid ist mit 2 bis 10 Gew.-% seltenen Erdmetallen in Form von Oxiden dotiert. Es handelt sich wiederum um einen porösen Katalysatorträger.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Oxidationskatalysatoren, insbesondere für die Oxidation von (Meth)acrolein zu (Meth)acrylsäure, von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder von Alkenen zu Alkadienen oder Aldehyden, der eine verbesserte Selektivität und einen geringeren Druckverlust aufweist als die bekannten Katalysatoren und der diesen geringen Druckverlust auch über den Verlauf der Betriebszeit beibehält.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Oxidationskatalysator, umfassend mindestens einen anorganischen oxidischen oder keramischen Trägerformkörper mit einer BET-Oberfläche von weniger als $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, bezogen auf den Träger, der mindestens teilweise mit einem katalytisch aktiven Multielementoxid beschichtet ist, wobei der Katalysator edelmetallfrei ist und der Trägerformkörper die Form eines Sattels hat, dessen Sattelfläche in den beiden Hauptrichtungen entgegengesetzt gekrümmt ist.

Bei den bekannten sattelförmigen Oxidationskatalysatoren handelt es sich um getränkte Vollmaterialien, die wie übliche Katalysatorträger eine nicht zu geringe Porosität aufweisen, um durch Tränkverfahren beschichtet werden zu können.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Trägerformkörper weisen demgegenüber eine sehr geringe BET-Oberfläche von weniger als $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ auf und sind im Wesentlichen unporös.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Oxidationskatalysator weist zudem vorzugsweise kein internes Volumen auf, so dass er sich beim Betrieb nicht oder kaum mit Koks oder Verkokungsrückständen zusetzt. Auch hierdurch kann der Druckverlust kleingehalten werden.

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Oxidationskatalysators, bei dem der anorganische oxidische oder keramische Träger, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Bindemittels, mit einem Pulver des Multielementoxids beschichtet wird.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines derartigen Oxidationskatalysators zur katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, von Propen oder Acrolein zu Acrylsäure, von tert.-Butanol, Isobutan, Isobuten oder tert.-Butylmethylether zu Methacrolein, von Methacrolein oder Isobutyraldehyd zu Methacrylsäure, von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder von Alkenen zu Alkadienen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure durch Gasphasenoxidation eines α,β -ungesättigten Aldehyds mit molekula-

rem Sauerstoff an einem Katalysatorfestbett, das eine Schüttung eines Katalysators der nachstehenden Formeln (I) oder (III) umfasst.

5 Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin mit molekularem Sauerstoff an einem Katalysatorfestbett, das eine Schüttung eines nachstehend beschriebenen Katalysators auf Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid umfasst.

10 Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, bei dem ein n-Butene enthaltendes Ausgangsgasgemisch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas, gegebenenfalls mit zusätzlichem Inertgas oder Wasserdampf gemischt, in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 220 bis 490°C mit einem in einem Katalysatorfestbett angeordneten Katalysator der allgemeinen Formel (IV) in Kontakt gebracht wird.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren werden anorganische oxidische oder keramische Trägerformkörper eingesetzt, die eine BET-Oberfläche von weniger als 0,5 m²/g, bezogen auf den Träger, aufweisen. Die Trägerformkörper haben die Form eines Sattels, dessen Sattelfläche in den beiden Hauptrichtungen entgegengesetzt gekrümmt ist.

20 Der anorganische oxidische oder keramische Trägerformkörper basiert auf anorganischen Oxiden.

25 Keramische Werkstoffe sind nach Römpp Chemielexikon, 9. Auflage, aus anorganischen und überwiegend nicht metallischen Verbindungen oder Elementen aufgebaute und zu mehr als 30 Vol.-% kristalline Materialien. Ihre Herstellung erfolgt nach den klassischen Methoden der Keramik oder modernen Verfahren, z. B. der Glaskeramik, Oxidkeramik oder Pulvermetallurgie. In Keramiken können neben Oxiden auch Carbi-

30 de, Nitride, Silicide und ähnliche Verbindungen als Rohstoffe eingesetzt werden. Bei ihrer Herstellung erfolgt eine Verfestigung bei hohen Temperaturen durch Fest/Fest-Reaktionen.

35 Der Trägerformkörper besteht vorzugsweise aus (feuerfestem) inertem Material. Inert bedeutet, dass sich das Material des Trägerformkörpers unter den Bedingungen der Gasphasenoxidation nicht wesentlich verändert und eine im Vergleich zur aufgebrachten Aktivmasse keine oder allenfalls vernachlässigbare katalytische Aktivität bezüglich der Gasphasenoxidation aufweist. Als inertes Material kommen insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Zirkondioxid, Thoriumdioxid, Silicate wie Ton,

40 Kaolin, Steatit, Bims, Aluminiumsilicat, und Magnesiumsilicat und deren Mischungen in

- Betracht. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus SiO_2 mit Al_2O_3 und Mischungen aus SiO_2 mit MgO . Bevorzugt wird ein Steinzeug aus 60 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise etwa 70 Gew.-% SiO_2 und 20 bis 40 Gew.-% Al_2O_3 . Derartige Materialien können ferner Fe_2O_3 und TiO_2 enthalten, bevorzugt in Mengen von 2 bis 3 Gew.-%, sowie K_2O und Na_2O , vorzugsweise in Mengen von 2,5 bis 3,5 Gew.-%, ferner MgO und CaO , vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1 Gew.-%. Die Gesamtmenge ergibt 100 Gew.-%. Ein entsprechendes Steinzeug hat beispielsweise eine Materialdichte von 2 bis 2,5 g/cm^3 , vorzugsweise etwa 2,3 g/cm^3 . Ein geeignetes Material ist beispielsweise ACI-DUR®-Spezialsteinzeug der Vereinigten Füllkörper-Fabriken, Ransbach-Baumbach.
- 10 Steatit wird ferner bevorzugt. Steatit des Typs C 220 wird besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt wird Steatit des Typs C 220 der Firma CeramTec.
- 15 Die BET-Oberfläche des Trägerformkörpers beträgt weniger als 0,5 m^2/g , bevorzugt weniger als 0,3 m^2/g , insbesondere weniger als 0,1 m^2/g . Die Untergrenze für die BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise 0,001 m^2/g , besonders bevorzugt 0,01 m^2/g . Der Trägerformkörper sollte eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, so dass er keinen Abrieb bei der Verwendung als Oxidationskatalysator erzeugt.
- 20 Der Trägerformkörper kann eine deutlich ausgebildete Oberflächenrauigkeit aufweisen, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der auf der Oberfläche der Trägerformkörpers aufgetragenen Schale an Aktivmasse und/oder Vorläufermasse bedingt. Die Oberflächenrauigkeit kann, wie in der in der WO2009/133 065 A beschrieben, durch Aufbringen einer dünnen porösen anorganischen Schale, die gemeinsam mit dem Trägerformkörper gesintert wird, erhöht werden.
- 25
- 30 Der Aktivmasseanteil Q (in Gew.-%) des Katalysators ist die Masse der Aktivmasse, bezogen auf die Summe der Massen von Aktivmasse und Trägerformkörper. Praktisch kann der Aktivmasseanteil Q wie folgt bestimmt werden. Zur Bestimmung der Masse der Aktivmasse kann man von der experimentell ermittelten Masse eines Katalysators nach der Wärmebehandlung zur Entfernung des Bindemittels die bekannte Masse des Trägerformkörpers subtrahieren. Weiterhin kann die Masse der Aktivmasse einer Menge von n beschichteten Katalysatorformkörpern durch Bestimmung der Aktivmasse des Katalysators und Subtraktion des Trägerformkörpergewichts, das sich aus der Multiplikation des mittleren Trägerformkörpergewichts mit der Anzahl an Trägerformkörpern ergibt, bestimmt werden. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit kann man die Masse einer Vielzahl von Katalysatoren bzw. Trägerformkörpern bestimmen und mitteln. Die Bestimmung des Aktivmassenanteils Q ist außerdem durch Abwaschen der Aktivmasse vom Trägerformkörper möglich. Dazu kann der beschichtete Katalysator beispiels-
- 35
- 40

weise mehrmals mit NH_4OH ausgekocht und die entstehende Flüssigkeit abdekantiert werden. Der zurückbleibende Träger kann anschließend getrocknet werden. Der Aktivmassenanteil ergibt sich aus der Differenz von Katalysatormasse (vor Abwaschen der Aktivmasse bestimmt) und Trägermasse (bestimmt nach dem Abwaschen der Aktivmasse) bezogen auf die Katalysatormasse.

Der Trägermasseanteils des Katalysators ist demnach $(100-Q)$ (in Gew.-%).

Bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators beträgt der Aktivmassenanteil vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Trägerformkörper hat die Form eines Sattels, dessen Sattelfläche in den beiden Hauptrichtungen entgegengesetzt gekrümmt ist.

In der Geometrie wird als Sattelfläche eine Fläche bezeichnet, die in den beiden Hauptrichtungen entgegengesetzt, d. h. antiklastisch, gekrümmt ist. Normalerweise stehen die beiden Hauptrichtungen dabei senkrecht aufeinander, so dass sie einen 90° -Winkel einnehmen. Erfindungsgemäß sind Abweichungen von bis zu $\pm 20^\circ$, vorzugsweise $\pm 10^\circ$, insbesondere $\pm 5^\circ$ möglich. Besonders bevorzugt stehen die beiden Hauptrichtungen senkrecht aufeinander.

In den beiden Hauptrichtungen überstreicht der Sattel vorzugsweise einen Winkel von $180^\circ \pm 20^\circ$, vorzugsweise $180^\circ \pm 10^\circ$, insbesondere $180^\circ \pm 5^\circ$. Besonders bevorzugt wird jeweils ein Winkel von 180° überstrichen. Für die entsprechenden Winkel kann auf die Beschreibung in EP-B-0 192 314 auf Seite 4, Zeilen 9 bis 35 verwiesen werden.

Wenn man diese beiden Hauptrichtungen als x-Richtung und y-Richtung bezeichnet, und die Höhe eines Punktes auf der Sattelfläche als F bezeichnet, wird der Funktionswert von F in x-Richtung kleiner, sobald der Sattelpunkt verlassen wird, während ein Verlassen des Sattelpunktes in y-Richtung ein Ansteigen der Funktion F zur Folge hat.

Sattelfläche, Sattelpunkt und Hauptrichtungen sind in Fig. 2 schematisch dargestellt.

Diese Beschreibung eines Sattelpunktes ist Ursprung der Namensgebung: Ein Reitsattel neigt sich senkrecht zur Wirbelsäule des Pferdes nach unten, stellt also die x-Richtung dar, während er in y-Richtung, d. h. parallel zur Wirbelsäule nach oben ausgeformt ist.

40

Für eine Beschreibung erfindungsgemäß geeigneter Formen von Sattelkörpern kann auf AT 333 704, EP-B-0 192 314, DE 522 572 und EP-B-0 218 766 verwiesen werden.

5 Beispielsweise kann der Trägerformkörper als Intalox- oder Berl-Sattel ausgebildet sein. Ein Berl-Sattel ist beispielsweise in DE 522 572 in den Figuren, sowie in EP-B-0 218 766 in Figuren 4 bis 6 dargestellt. Ein Intalox-Sattel ist beispielsweise in EP-B-0 218 766 in Figuren 1 bis 3 sowie in EP-B-0 192 314 in den Figuren dargestellt.

10 Dabei kann der Trägerformkörper in Form eines Sattels auf der Sattelfläche eine oder mehrere Rippen aufweisen, die beispielsweise durch den Sattelpunkt oder die Sattelpunkte laufen können. Eine geeignete Anordnung von Rippen ist beispielsweise in EP-B-0 192 314 in Figuren 4 und 5 gezeigt, ferner in DE 522 572 in Abbildung 3.

15 Erfindungsgemäß geeignete Sättel sind ferner in der beigefügten Zeichnung in Figuren 1 und 4 schematisch dargestellt. Figur 3 zeigt einen Berl-Sattel mit durch die Sattelpunkte verlaufenden Rippen, die eine Länge L, Breite B und Höhe H aufweisen. Vorzugsweise beträgt die maximale Ausdehnung des Trägerformkörpers 20 mm, besonders bevorzugt 15 mm, insbesondere 13 mm.

20 Die Länge L und Breite B liegen jeweils vorzugsweise im Bereich von 4 bis 10 mm, wobei die Länge L vorzugsweise der Breite B entspricht. Die Höhe H liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 13 mm.

25 Figur 2 zeigt einen Berl-Sattel.

Figuren 1 und 4 zeigen einen alternativen Berl-Sattel, der ein über die Länge variierendes Dickenprofil und vorstehende Kanten aufweist. Solche vorstehende Kanten und variierende Dickenprofile können im Rahmen fertigungstechnischer Toleranzen entstehen, und sind im Hinblick auf die Funktion des Trägerformkörpers akzeptabel. Vorstehende Kanten entstehen beispielsweise bei der Herstellung der Trägerformkörpers mittels Tablettierung einer plastischen Ausgangsmasse.

35 Die Dicke der Sättel beträgt vorzugsweise das 0,1 – 0,5-fache des Radius, wie er in EP-B-0 192 314 auf Seite 4, Zeilen 39 bis 40, dargestellt ist. Die Kanten oder Ecken des Sattels können abgerundet sein, wie es beispielsweise bei den Berl-Sätteln der Fall ist. Das Abrunden der Ecken oder Kanten ist bevorzugt, da die Ecken besonders abriebempfindlich sind.

40 Es ist ferner möglich, die Sättel mit Ablaufrillen oder mit Löchern oder beiden Anordnungen gleichzeitig zu versehen. Durch schwaches Zusammendrücken der Enden

oder durch Anbringung von geeigneten Zäpfchen oder Rippen kann ein Ineinander-schieben der Sättel verhindert werden. Um eine geringe Stapelneigung zu erhalten, sollte die Sattelkurve möglichst steil verlaufen, bzw. der vorgenannte Winkel von etwa 180° eingehalten werden. Auch eine hohe Wandstärke ist vorteilhaft für eine geringe
5 Stapelneigung.

Das auf dem erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator eingesetzte Multielementoxid kann ein bekanntes Multielementoxid sein, das Oxidationsreaktionen katalysiert. Vorzugsweise sind das Multielementoxid und der gesamte Katalysator frei von Metallen mit Oxidationsstufe 0, d. h. es liegen keine Metalle in metallischer Form im Katalysator vor.
10

Bevorzugt sind das Multielementoxid und der gesamte Oxidationskatalysator frei von Edelmetallen. Edelmetalle sind dabei die Elemente Gold, Silber, Quecksilber, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Hierzu sei auf das Stichwort „Edelmetalle“ in Römpp Chemielexikon, 9. Auflage, verwiesen.
15

Erfindungsgemäß bevorzugte Oxidationskatalysatoren sind solche für die katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, von Propen oder Acrolein zu Acrylsäure, von tert.-Butanol, Isobutan, Isobuten oder tert.-Butylmethylether zu Methacrolein, von Methacrolein oder Isobutylaldehyd zu Methacrylsäure, von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid bzw. Alken zu Alkadienen.
20

Geeignete Katalysatoren zur Herstellung von Acrylsäure sind beispielsweise in EP-A-0 714 700 in den Ansprüchen 1, 21 und 23 und in DE-A-199 48 248, insbesondere auf den Seiten 5, Zeile 5 bis Seite 7, Zeile 15, sowie Seite 9, Zeile 37 bis Seite 11, Zeile 60, beschrieben.
25

Geeignete Katalysatoren für die Methacrylsäureherstellung sind beispielsweise in EP-A-0 297 445, insbesondere auf Seite 5, beschrieben.
30

Geeignete Katalysatoren für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid sind beispielsweise in WO 2012/014154, insbesondere auf Seite 3, Zeile 20 bis Seite 4, Zeile 16, beschrieben.
35

Bevorzugte Aktivmassen sind nachfolgend näher erläutert.

Aktivmassen zur Herstellung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure durch Gasphasenoxidation eines α,β -ungesättigten Aldehyds sind an sich bekannt. Zum Beispiel eignen sich katalytisch aktive Multielementoxidmassen, die die Elemente Mo und V enthalten,
40

wobei der molare Anteil des Elementes Mo an der Gesamtmenge aller von Sauerstoff verschiedenen Elemente der katalytisch aktiven Multielementoxidmasse 20 mol-% bis 80 mol-% beträgt, das molare Verhältnis von in der katalytisch aktiven Multielementoxidmasse enthaltenem Mo zu in der katalytisch aktiven Multielementoxidmasse enthaltenem V, Mo/V, 15:1 bis 1:1 beträgt. Vorzugsweise enthält das Multimetalloxid außerdem wenigstens eines der Elemente Nb und W; das entsprechende molare Verhältnis Mo/(Gesamtmenge aus W und Nb) beträgt vorzugsweise 80:1 bis 1:4. Häufig enthalten solche Multielementoxidmassen noch Cu im entsprechenden molaren Verhältnis Mo/Cu von 30:1 bis 1:3.

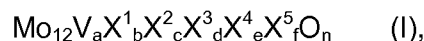
10

Vorgenannte Multielementoxidmassen können neben den Elementen Mo, V, und gegebenenfalls Nb und/oder W oder Cu zusätzlich z.B. die Elemente Ta, Cr, Ce, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Sb, Bi, Alkali (Li, Na, K, Rb, Cs), H, Erdalkali (Mg, Ca, Sr, Ba), Si, Al, Ti und Zr enthalten. Natürlich kann die Multielementoxidaktivmasse aber auch nur aus den Elementen Mo, V, O, sowie Cu und gegebenenfalls W und/oder Nb bestehen. Sie eignen sich insbesondere als Aktivmassen für Katalysatoren zur heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure.

15

Als Aktivmasse für Katalysatoren zur heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ganz besonders geeignete katalytisch aktive Multielementoxidmassen entsprechen dabei der nachfolgenden allgemeinen Formel (I)

20



25

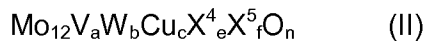
- X^1 für W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce steht,
 X^2 für Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn steht,
 X^3 für Sb und/oder Bi steht,
 X^4 für eines oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder N steht,
 X^5 für Si, Al, Ti und/oder Zr steht,
a für eine Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht,
b für eine Zahl im Bereich von 0,2 bis 4 steht,
c für eine Zahl im Bereich von 0 bis 18, vorzugsweise von 0,5 bis 18, steht
d für eine Zahl im Bereich von 0 bis 40 steht,
e für eine Zahl im Bereich von 0 bis 4 steht,
f für eine Zahl im Bereich von 0 bis 40 steht, und
n für den stöchiometrischen Koeffizienten des Elements Sauerstoff steht, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in (I) bestimmt wird.

30

35

40

- Vorzugsweise sind die Variablen innerhalb der vorgegebenen Bereiche mit der Maßgabe auszuwählen, dass der molare Anteil des Elementes Mo an der Gesamtmenge aller von Sauerstoff verschiedenen Elemente der Multielementoxidmasse (I) 20 mol-% bis 80 mol-% beträgt, das molare Verhältnis von in der katalytisch aktiven Multielementoxidmasse (I) enthaltenem Mo zu in der katalytisch aktiven Multielementoxidmasse (I) enthaltenem V, Mo/V, 15:1 bis 1:1 beträgt, und das entsprechende molare Verhältnis Mo/(Gesamtmenge aus W und Nb) 80:1 bis 1:4 beträgt (und das entsprechende molare Verhältnis Mo/Cu 30:1 bis 1:3 beträgt, falls die Multielementoxidmasse Cu enthält).
- 10 Die Aktivmasse entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel (II)



worin

- 15 X^4 für eines oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalimetalle steht,
 X^5 für eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Si, Al, Ti und Zr steht,
 a für eine Zahl im Bereich von 2 bis 4, vorteilhaft für eine Zahl im Bereich von 2,5 bis 3,5 steht,
 b für eine Zahl im Bereich von 0 bis 3, vorteilhaft für eine Zahl im Bereich von 0,2 bis 3, vorzugsweise für eine Zahl im Bereich von 0,5 bis 2, besonders bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 0,75 bis 1,5 steht,
 20 c für eine Zahl im Bereich von 0,5 bis 3, vorteilhaft für eine Zahl im Bereich von 0,7 bis 2,7, vorzugsweise für eine Zahl im Bereich von 0,9 bis 2,4, besonders bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 1 bis 1,5 steht,
 25 e für eine Zahl im Bereich von 0 bis 4, vorteilhaft für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2, bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 0 bis 1, besonders bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 0 bis 0,2 steht,
 f für eine Zahl im Bereich von 0 bis 40, vorteilhaft für eine Zahl im Bereich von 0 bis 15, bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 0 bis 8, besonders bevorzugt für 0 steht, und
 30 n für den stöchiometrischen Koeffizienten des Elements Sauerstoff steht, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in (II) bestimmt wird.
- 35 Elemente X^4 und X^5 sind nicht notwendigerweise Bestandteil der Aktivmasse der allgemeinen Formel (II). Sie wirken innerhalb der Aktivmasse im Allgemeinen wie inerte Verdünnungsmittel. Durch ihre Einarbeitung in die Aktivmasse kann die volumenspezifische Katalysatoraktivität auf ein gewünschtes Niveau eingestellt werden.

Im Allgemeinen ist die Multielement-Beschichtung porös. Sie weist bevorzugt eine bestimmte Verteilung von Poren unterschiedlicher mittlerer Durchmesser auf. Der Volumenanteil p_{vol} an Makroporen beträgt vorzugsweise zumindest 0,35, wobei p_{vol} bestimmt ist durch

5

$$p_{vol} = \frac{V_{0,26-2}}{V_{0,02-6,5}}$$

worin

- 10 $V_{0,26-2}$ für das Volumen der Poren mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,26 bis 2 μm steht, und
- $V_{0,02-6,5}$ für das Volumen der Poren mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,02 bis 6,5 μm steht.

- 15 Das Volumen der Poren mit mittleren Durchmessern im Nanometer- und Mikrometerbereich kann man durch Quecksilberporosimetrie (z. B. gemäß DIN Nr. 66133) bestimmen. Quecksilber verhält sich gegenüber den meisten Festkörpern als nicht benetzende Flüssigkeit. Daher wird Quecksilber nicht spontan von dem porösen Material absorbiert, sondern dringt nur unter einem äußeren Druck in die Poren der Festkörperprobe ein. Die Höhe dieses Drucks hängt von der Größe der Poren ab. Dieses Verhalten
- 20 wird bei der Quecksilberporosimetrie ausgenutzt, um bei einem außen angelegten Druck über die volumetrisch erfasste Intrusion den Porendurchmesser zu erfassen.

- Zur Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure weist die Aktivmasse vorzugsweise eine Stöchiometrie der allgemeinen Formel III auf,

25



in der Variablen folgende Bedeutung haben:

- 30 X^1 = Kalium, Rubidium und/oder Cäsium,
 X^2 = Kupfer und/oder Silber,
 X^3 = Cer, Bor, Zirkonium, Mangan und/oder Wismut,
 a = 0,5 bis 3,
 b = 0,01 bis 3,
- 35 c = 0,2 bis 3,
 d = 0,01 bis 2,
 e = 0 bis 2,
 f = 0,01 bis 2,
 g = 0 bis 1,

h = 0,001 bis 0,5 und

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

5 Bevorzugt sind Aktivmassen III, in denen h 0,03 bis 0,5 ist.

Besonders bevorzugte Stöchiometrie der allgemeinen Formel III sind jene der Ausführungsbeispiele B1 bis B15 aus der EP-A 467 144 und dies auch dann, wenn diese beispielhaften Aktivmassen kein K und/oder kein Re enthalten.

10

Vorgenannte EP-A 467 144 beschreibt auch die Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure. Diese Beschreibungen sind auch im in der vorliegenden Anmeldung gegebenen Kontext zutreffend.

15

Aktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie III können dadurch hergestellt werden, dass man als Ausgangsverbindungen geeignete Salze der sie konstituierenden elementaren Bestandteile, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und unter Zusatz von Säuren oder Basen, in wässrigem Medium durch Lösen und/oder Suspendieren fein verteilt und, zur Vermeidung unerwünschter Oxidationsprozesse ggf. unter Inertgas, mischt, das Gemisch trocknet (z. B. eindampft oder sprühtrocknet) und die resultierende, feinteilige Form aufweisende oder in feinteilige Form überführte Trockenmasse auf den Trägerformkörper aufbringt.

20

25 Bevorzugtes Trocknungsverfahren für die wässrige Lösung oder Suspension der Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten Aktivmasse ist die Sprühtrocknung.

30

Bei der beschriebenen Herstellungsweise der Aktivmassen der allgemeinen Formel III wird Molybdän vorzugsweise als Ammoniumsalz der Molybdän- oder Phosphormolybdänsäure, Vanadin in der Regel als Ammoniumvanadat oder Vanadinoxalat, Phosphor mit Vorteil als ortho-Phosphorsäure oder Di-Ammonium-Phosphat, Schwefel z.B. als Ammoniumsulfat, Antimon üblicherweise als Antimontrioxid, Rhenium z. B. als Rhenium(VII)oxid und die kationischen Metalle normalerweise als Nitrate, Oxide, Hydroxide, Carbonate, Chloride, Formiate, Oxalate und/oder Acetate bzw. deren Hydrate eingesetzt.

35

Für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid enthält die Multielementoxidmasse vorzugsweise

40

- 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid, berechnet als V_2O_5 ,
 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid, berechnet als TiO_2 ,
 0 bis 1 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs,
 5 0 bis 1 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P,
 0 bis 10 Gew.-% Antimonoxid, berechnet als Sb_2O_3 ,

- enthält, deren Gesamtmenge 100 Gew.-% ergibt für geeignete Vanadium- und Titandioxidquellen kann auf WO 2012/014154, Seite 3, Zeile 29, bis Seite 4, Zeile 2, verwiesen werden. Das eingesetzte Titandioxid sollte in Anatasstruktur vorliegen. Als geeignete Promotoren kommen Alkalimetalle, insbesondere Lithium, Kalium und Rubidium zusätzlich zum beschriebenen Cäsium in Betracht. Diese werden typischerweise in Form ihrer Oxide oder Hydroxide eingesetzt. Ferner können Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid (weniger bevorzugt), Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid (weniger bevorzugt), Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimontetraoxid, Antimonpentoxid und Ceroxid mitverwendet werden, siehe WO 2012/014154, Seite 4, Zeilen 4 bis 12.

- 20 Für die Oxidehydrierung von Alkenen zu Alkadienen, vorzugsweise von Buten zu Butadien, hat die Aktivmasse vorzugsweise die allgemeine Formel (IV)



- 25 in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- $X^1 = W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd$ und/oder Mg;
 $X^2 = Li, Na, K, Cs$ und/oder Rb,
 a = 0,1 bis 7, vorzugsweise 0,3 bis 1,5;
 30 b = 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4;
 c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10;
 d = 0 bis 10;
 e = 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2;
 f = 0 bis 24, vorzugsweise 0,1 bis 2;
 35 g = 0 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1; und
 x = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (IV) bestimmt wird.

- Für die Oxidehydrierung geeignete Katalysatoren basieren im Allgemeinen auf einem
 40 Mo-Bi-O-haltigen Multimetalloxidsystem, das in der Regel zusätzlich Eisen enthält. Die

- für die Oxidehydrierung eingesetzten Aktivmassen eignen sich auch für die Oxidation von Alkenen zu α,β -ungesättigten Aldehyden, wie z.B. in der DE-A 102011079035 ausgeführt, dann allerdings meist in Abwesenheit von Chrom. Im Allgemeinen enthält das Katalysatorsystem noch weitere zusätzliche Komponenten aus der 1. bis 15.
- 5 Gruppe des Periodensystems, wie beispielsweise Kalium, Cäsium, Magnesium, Zirkon, Chrom, Nickel, Cobalt, Cadmium, Zinn, Blei, Germanium, Lanthan, Mangan, Wolfram, Phosphor, Cer, Aluminium oder Silizium. Auch eisenhaltige Ferrite wurden als Katalysatoren vorgeschlagen.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Cobalt und/oder Nickel. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Chrom. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Mangan.
- 15 Beispiele für Mo-Bi-Fe-O-haltige Multimetalloxide sind Mo-Bi-Fe-Cr-O- oder Mo-Bi-Fe-Zr-O-haltige Multimetalloxide. Bevorzugte Systeme sind beispielsweise beschrieben in US 4,547,615 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{ZrCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), US 4,424,141 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$), DE-A 25 30 959 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ und
- 20 $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), US 3,911,039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), DE-A 25 30 959 und DE-A 24 47 825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

- Geeignete Multimetalloxide und deren Herstellung sind weiterhin beschrieben in US 4,423,281 ($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_b\text{Ni}_8\text{Pb}_{0,5}\text{Cr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_b\text{Ni}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), US 4,336,409
- 25 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$), DE-A 26 00 128 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_{0,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{Mg}_{7,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$) und DE-A 24 40 329 ($\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Besonders bevorzugte katalytisch aktive, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxide weisen die allgemeine Formel (IVa) auf:

- 30
$$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{Cr}_e\text{X}^1_f\text{X}^2_g\text{O}_y \quad (\text{IVa}),$$

mit

- 35 $\text{X}^1 = \text{Si, Mn und/oder Al,}$
 $\text{X}^2 = \text{Li, Na, K, Cs und/oder Rb,}$
 $0,2 \leq a \leq 1,$
 $0,5 \leq b \leq 10,$
 $0 \leq c \leq 10,$
 40 $0 \leq d \leq 10,$

$$2 \leq c + d \leq 10$$

$$0 \leq e \leq 2,$$

$$0 \leq f \leq 10$$

$$0 \leq g \leq 0,5$$

- 5 $y =$ eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (Ia) bestimmt wird.

- 10 Bevorzugt sind Katalysatoren, deren katalytisch aktive Oxidmasse von den beiden Metallen Co und Ni nur Co aufweist ($d = 0$). Bevorzugte ist X^1 Si und/oder Mn und X^2 ist vorzugsweise K, Na und/oder Cs, besonders bevorzugt ist $X^2 = K$.

- Der stöchiometrische Koeffizient a in Formel (IVa) beträgt vorzugsweise $0,4 \leq a \leq 1$, besonders bevorzugt $0,4 \leq a \leq 0,95$. Der Wert für die Variable b liegt vorzugsweise im Bereich $1 \leq b \leq 5$ und besonders bevorzugt im Bereich $2 \leq b \leq 4$. Die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten $c + d$ liegt bevorzugt im Bereich $4 \leq c + d \leq 8$, und besonders bevorzugt im Bereich $6 \leq c + d \leq 8$. Der stöchiometrische Koeffizient e liegt bevorzugt im Bereich $0,1 \leq e \leq 2$, und besonders bevorzugt im Bereich $0,2 \leq e \leq 1$. Der stöchiometrische Koeffizient g ist zweckmäßigerweise ≥ 0 . Bevorzugt ist $0,01 \leq g \leq 0,5$ und besonders bevorzugt gilt $0,05 \leq g \leq 0,2$.

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

- Zur Herstellung von geeigneten feinteiligen Multimetalloxidmassen geht man von bekannten Ausgangsverbindungen der von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten der gewünschten Multimetalloxidmasse im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis aus, und erzeugt aus diesen ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges Trockengemisch, welches dann einer thermischen Behandlung (Kalzination) unterworfen wird. Dabei kann es sich bei den Quellen entweder bereits um Oxide handeln, oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen daher als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in Betracht.

Geeignete Ausgangsverbindungen des Molybdäns sind auch dessen Oxoverbindungen (Molybdate) oder die von diesen abgeleiteten Säuren. Ammoniumheptamolybdat ist eine bevorzugte Ausgangsverbindung des Molybdäns.

- 5 Geeignete Ausgangsverbindungen von Bi, Cr, Fe und Co sind insbesondere deren Nitrate.

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

10

- Eine wässrige Suspension kann beispielsweise durch das Vereinigen einer Lösung, die wenigstens Molybdän enthält, und einer wässrigen Lösung, die die übrigen Metalle enthält, hergestellt werden. Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle können in beiden Lösungen vorliegen. Durch Vereinigen der Lösungen wird eine Fällung durchgeführt, die zur Bildung einer Suspension führt. Die Temperatur der Fällung kann höher als Raumtemperatur, bevorzugt von 30 °C bis 95 °C, und besonders bevorzugt von 35 °C bis 80 °C, sein. Die Suspension kann danach über einen gewissen Zeitraum bei erhöhter Temperatur gealtert werden. Der Alterungszeitraum liegt im Allgemeinen zwischen 0 und 24 Stunden, bevorzugt zwischen 0 und 12 Stunden, und besonders bevorzugt zwischen 0 und 8 Stunden. Die Temperatur der Alterung ist im Allgemeinen zwischen 20 °C und 99 °C, bevorzugt zwischen 30 °C und 90 °C, und besonders bevorzugt zwischen 35 °C und 80 °C. Während der Fällung und Alterung der Suspension wird diese im Allgemeinen durch Rühren gemischt. Der pH Wert der gemischten Lösungen oder Suspension liegt im Allgemeinen zwischen pH 0 und pH 12, bevorzugt zwischen pH 0,5 und pH 4 und besonders bevorzugt zwischen pH 1 und pH 3.

25

- Durch Entfernen des Wassers wird ein Feststoff hergestellt, der eine innige Mischung der zugegebenen Metallkomponenten darstellt. Der Trocknungsschritt kann im Allgemeinen durch Eindampfen, Sprühtrocknen oder Gefriertrocknen oder dergleichen durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Trocknung durch Sprühtrocknen. Die Suspension wird hierzu bei erhöhter Temperatur mit einem Sprühkopf, dessen Temperatur sich im Allgemeinen bei 120 °C bis 300 °C befindet, zerstäubt und das getrocknete Produkt bei einer Temperatur von >60 °C gesammelt. Die Restfeuchte, bestimmt durch Trocknung des Sprühpulvers bei 120 °C, beträgt im Allgemeinen weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew. % und besonders bevorzugt weniger als 12 Gew. %.

30

35

- Ein erfindungsgemäßer Katalysator wird im Allgemeinen durch Aufbringen einer pulverförmigen Aktivmasse auf einen Trägerformkörper erhalten, vorzugsweise nach den im Folgenden beschriebenen Herstellungsverfahren.

40

Die Herstellung der pulverförmigen Aktivmasse kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. In einer Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Aktivmasse dadurch, dass man von Quellen der elementaren Konstituenten der Aktivmasse ein inniges Trockengemisch erzeugt, dieses bei Temperaturen von 350 bis 600 °C calciniert und es anschließend in Pulverform überführt.

Bevorzugte Quellen der elementaren Konstituenten der Aktivmasse sind Oxide von in der Aktivmasse enthaltenen Metallen. Als Quellen der elementaren Konstituenten der Aktivmasse kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die durch Erhitzen, mindestens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind; insbesondere Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammoniumsalze und/oder Hydroxide von in der Aktivmasse enthaltenen Metallen.

Vorzugsweise erzeugt man das innige Trockengemisch durch inniges Vermischen der Quellen. Das innige Vermischen kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Quellen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt. Besonders innige Trockengemische werden beim Vermischen erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen ausgegangen wird. Daher erfolgt das innige Vermischen der Quellen vorzugsweise in nasser Form. Vorzugsweise werden die Quellen in Form von Lösungen und/oder Suspensionen miteinander vermischt und die dabei resultierende nasse Mischung anschließend zum innigen Trockengemisch getrocknet. Als Lösungs- und/oder Suspendiermittel wird bevorzugt Wasser bzw. eine wässrige Lösung eingesetzt. Die Trocknung der nassen Mischung erfolgt vorzugsweise durch Sprühtrocknung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150 °C. Der trocknende Gasstrom ist vorzugsweise Luft oder molekularer Stickstoff.

Vor der Calcination kann das aus der Trocknung kommende Trockengemisch noch einer Mischoperation unterzogen werden. Besonders vorteilhaft wird die Mischoperation nach Zugabe einer Flüssigkeit, die z.B. Wasser, Essigsäure u.a. sein kann, als sogenanntes Kneten durchgeführt. Durch die wirkenden Scherkräfte werden Agglomerate zerkleinert und schließlich eine gut homogenisierte pastöse Masse erzeugt, die anschließend gut zu stabilen Stränglingen extrudiert werden und getrocknet werden können. Die getrockneten Stränglinge eignen sich u.a. vorteilhaft zur Calcination im Drehrohr. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre sowie auch unter reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Calcination unter einer oxidativen Atmosphäre durchgeführt. Als Inertgas kommen insbesondere Stickstoff, Wasserdampf, Edelgase, und deren Mischungen in Betracht. Die oxidative Atmosphäre enthält vorzugsweise Sauerstoff, insbesondere Luft. Die reduzierende Atmosphäre enthält vorzugsweise H₂, NH₃, CO, Methan

und/oder Acrolein. Die katalytische Aktivität der Aktivmasse gemäß (I) und (II) zur partiellen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure zeigt in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Calcinationsatmosphäre im Allgemeinen ein Optimum. Vorzugsweise beträgt der Sauerstoffgehalt der Calcinationsatmosphäre 0,5 bis 10 Vol.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Vol.-%. Sauerstoffgehalte oberhalb und unterhalb der vorgenannten Grenzen verringern die resultierende katalytische Aktivität normalerweise. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Höhe der Calcinationstemperatur ab. Ein gut geeignetes Calcinationsverfahren beschreibt z.B. die DE-A 103 60 057.

10

Beim Calcinieren des Trockengemischs wird die Aktivmasse erhalten. Die Überführung in Pulverform erfolgt vorzugsweise durch Mahlen.

15

In einem alternativen Verfahren zur Herstellung des Katalysators bringt man auf die Oberfläche des Trägerformkörpers zunächst feinteilige Vorläufermasse auf und führt die Calcination der Vorläufermasse zur Aktivmasse auf der Oberfläche des Trägerformkörpers durch. Die feinteilige Vorläufermasse enthält vorzugsweise Quellen der elementaren Konstituenten der Aktivmasse. Die Aktivmasse ist vorzugsweise eine Aktivmasse der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder (III) oder (IV).

20

25

In einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Katalysators beschichtet man den Trägerformkörper mit der Aktivmasse, indem man eine Vielzahl von Trägerformkörpern, eine pulverförmige Aktivmasse und ein flüssiges Bindemittel, ohne die pulverförmige Aktivmasse mit dem flüssigen Bindemittel zu sättigen, in einem Behälter durchmischt, wobei die Dauer des Beschichtungsvorgangs weniger als 60 Minuten beträgt. Man vermeidet die Sättigung der pulverförmigen Aktivmasse mit dem flüssigen Bindemittel, indem man das Verhältnis der Menge flüssigen Bindemittels zu der Menge pulverförmiger Aktivmasse so wählt, dass die Bindemittelmenge unterhalb des Flüssigkeitsaufnahmevermögens der pulverförmigen Aktivmasse bleibt.

30

35

Das Flüssigkeitsaufnahmevermögen von Pulvern kann z.B. bestimmt werden, indem man das Pulver in einem Rührwerk verwirbelt und Flüssigkeit auf das gerührte Pulver aufbringt und den zeitlichen Verlauf des Drehmomentes am Rührermotor misst. Aus der Flüssigkeitsmenge, die bis zum Maximum des Drehmoments auf das Pulver aufgetragen wurde, kann das Flüssigkeitsaufnahmevermögen des Pulvers berechnet werden.

40

Die pulverförmige Aktivmasse weist vorzugsweise einen numerischen Anteil von Partikeln mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50 µm von weniger als 1 % auf.

Unter dem Begriff Bindemittel werden Substanzen verstanden, die die Haftung der Aktivmassepulverpartikel untereinander und/oder auf dem Trägermaterial dauerhaft oder temporär verbessern. Vorzugsweise verdampft oder sublimiert das Bindemittel bei der anschließenden Trocknung im Wesentlichen. Im erfindungsgemäßen Verfahren können als Bindemittel beispielsweise Polyole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycole, Glycerin oder Amide, wie Formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dibutylformamid, Acetamid, Pyrrolidon oder N-Methylpyrrolidon verwendet werden. Das flüssige Bindemittel ist vorzugsweise ausgewählt unter Wasser, Glycerin und Lösungen von Glycerin in Wasser. Bevorzugtes flüssiges Bindemittel ist eine Lösung von Glycerin in Wasser, die 20 bis 99 Gew.-% Wasser enthält. Besonders bevorzugtes flüssiges Bindemittel ist eine Lösung von Glycerin in Wasser, die 75 Gew.-% Wasser enthält.

Vorzugsweise legt man die Trägerformkörper in dem Behälter vor und gibt die pulverförmige Aktivmasse und das flüssige Bindemittel getrennt voneinander über die Dauer der Beschichtung hinweg in den Behälter. So bringt man die pulverförmige Aktivmasse und das flüssige Bindemittel erst im Behälter miteinander in Kontakt. Man vereinigt die pulverförmige Aktivmasse und das flüssige Bindemittel vorzugsweise erst auf der Oberfläche der im Behälter vorgelegten Trägerformkörper. Dies gelingt, indem man das flüssige Bindemittel in den Behälter einsprüht und die pulverförmige Aktivmasse in einen außerhalb des Sprühkegels des flüssigen Bindemittels befindlichen Bereich des Behälters einträgt. So vermeidet man eine lokale Überladung der Pulverteilchen mit Flüssigkeit. Man kann die pulverförmige Aktivmasse und das flüssige Bindemittel beispielsweise durch kontinuierliche Zugabe oder durch zeitlich getrennte Zugabe von Teilmengen über die Dauer der Behandlung hinweg in den Behälter geben.

Das Durchmischen erfolgt vorzugsweise durch kontinuierliche Bewegung des Behälters. Die Bewegung ist vorzugsweise eine Rotationsbewegung.

Für eine Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Herstellung des Katalysators eignet sich vor allem das in der DE-A 2909671 offenbarte Verfahrensprinzip (vgl. auch EP-A 714 700 sowie DE-A 10 2005 010 645) unter Verwendung des jeweils erwünschten flüssigen Bindemittels.

D. h., die zu beschichtenden Trägerformkörper werden in einen vorzugsweise geeigneten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel 30 bis 90 °) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragierkessel oder Dragiertrommel) gefüllt. Günstige Drehbehälter zu diesem Verwendungszweck sind insbesondere der Hi-Coater vom Typ HCF-100, der Fa. Freund Industrial Co. Ltd., Tokyo (JP) sowie der Hi-Coater vom Typ LH 100, der Fa. Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, DE-Paderborn.

Der rotierende Drehbehälter führt die Trägerformkörper unter zwei in vorteilhaftem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse, durch die die im rotierenden Drehteller (Hi-Coater) rollenden Trägerformkörper mit dem flüssigen Bindemittel kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich anwendungstechnisch zweckmäßig außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die pulverförmige Aktivmasse zuzuführen (z. B. über eine Schüttelrinne). Die Trägerformkörper nehmen die Aktivmasse auf, da sich die Aktivmasse durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche der Trägerformkörper zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet. Der so grundbeschichtete Trägerformkörper durchläuft im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüse, wird dabei kontrolliert befeuchtet (gegebenenfalls mit einem anderen flüssigen Bindemittel), um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht (einer gegebenenfalls anderen) pulverförmigen Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Die wenigstens teilweise Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann z. B. gemäß der Lehre der EP-A 714 700 oder der Lehre der DE-A 10 2005 010 645 folgend durch abschließende Wärmezufuhr, z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen wie N₂ oder Luft erfolgen (diese werden durch räumlich voneinander getrennt angebrachte netzartig gestaltete Wandelemente des Drehtellers, bzw. Dragierkessels, bzw. der Dragiertrommel (allgemein Drehbehälters) zu- und abgeführt).

Die Trägeroberfläche wird zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, auf der Trägeroberfläche eine solche visuell aber nicht in Erscheinung tritt. Ist die Trägerformkörperoberfläche zu feucht, kommt es zur sogenannten Zwillingsbildung, d.h. zur Agglomeration der Trägerformkörper an sich, anstatt zum Aufziehen der Aktiv- und oder Vorläufermasse auf die Oberfläche des Trägerformkörpers. Detailliertere Angaben hierzu finden sich in der DE-A 2909671, in der EP-A 714 700 sowie in der DE-A 10 2005 010 645. Ein Vorzug der beschriebenen Verfahrensweise besteht darin, dass die Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels in vergleichsweise kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden kann. Im einfachsten Fall kann dies wie bereits ausgeführt durch die Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 150 °C) erfolgen. Eine solche Einwirkung heißer Gase bewirkt im Allgemeinen eine Vortrocknung.

Die Aufbringung der Aktivmasse auf die Trägerformkörper kann auch durch Beschichtung mit einer Suspension in einer Wirbelschicht, wie beispielsweise in WO 2005/030388, DE 4006935 A1, DE 19824532 A1, EP 0966324 B1 beschrieben,

erfolgen. Der Träger wird in z. B. einer Wirbelschicht- bzw. Fließbettapparatur in einem aufsteigenden Gasstrom, insbesondere Luft, fluidisiert. Die Apparate bestehen meist aus einem konischen oder kugelförmigen Behälter, bei dem das fluidisierende Gas von unten oder von oben über ein Tauchrohr eingeführt wird. Die Suspension wird über
5 Düsen von oben, seitlich oder von unten in die Wirbelschicht eingesprüht. Vorteilhaft ist der Einsatz eines mittig bzw. konzentrisch um das Tauchrohr angeordneten Steigrohrs. Innerhalb des Steigrohrs herrscht eine höhere Gasgeschwindigkeit, die die Trägerpartikel nach oben transportiert. Im äußeren Ring liegt die Gasgeschwindigkeit nur wenig oberhalb der Lockerungsgeschwindigkeit. So werden die Partikel kreisförmig
10 vertikal bewegt. Eine geeignete Fließbettvorrichtung ist z. B. in der DE-A 4006935 beschrieben.

Die Entfernung des Bindemittels kann in einer Trockenvorrichtung beliebiger Art (z. B. in einem Bandtrockner) und/oder erst im Katalysatorfestbett des Rohrbündelreaktors
15 befindlich erfolgen, wie es z. B. die DE-A 10 2005 010 645 empfiehlt. Vorzugsweise erhält man den erfindungsgemäßen Katalysator, indem man das flüssige Bindemittel vom beschichteten Trägerformkörper durch Trocknung bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 400 °C, bevorzugt 250 bis 350 °C entfernt. Die Trocknung führt man vorzugsweise in einem Luftstrom durch. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Trock-
20 nung 0,5 bis 8 h, bevorzugt 1 bis 4 h.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure durch Gasphasenoxidation eines α,β -ungesättigten Aldehyds mit molekularem Sauerstoff an einem Katalysatorfestbett, das eine Schüttung
25 eines erfindungsgemäßen Katalysators umfasst. Vorzugsweise bringt man den molekularen Sauerstoff und den α,β -ungesättigten Aldehyd mit dem Katalysatorfestbett in Kontakt, indem man den molekularen Sauerstoff und den α,β -ungesättigten Aldehyd über das Katalysatorfestbett führt. Vorzugsweise führt man ein Reaktionsgas, das den molekularen Sauerstoff und den α,β -ungesättigten Aldehyd enthält, über das Katalysatorfestbett und setzt das Reaktionsgas so zu einem Produktgas um.
30

Der α,β -ungesättigte Aldehyd ist vorzugsweise ausgewählt unter 3 bis 6 (d. h., 3, 4, 5 oder 6) C-Atome enthaltenden α,β -ungesättigten Aldehyden, insbesondere unter Acrolein und Methacrolein. Besonders bevorzugt ist der α,β -ungesättigte Aldehyd Acrolein.
35 Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere zur Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure und von Methacrolein zu Methacrylsäure. Vorzugsweise handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Gasphasenoxidation von Acrolein.

Der molekulare Sauerstoff wird dem Verfahren vorzugsweise in Form von Luft zugeführt.

- 5 Der Anteil des im Reaktionsgas enthaltenen α,β -ungesättigten Aldehyds wird im Allgemeinen 3 bis 15 Vol.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Vol.-%, bevorzugt 5 bis 8 Vol.-% betragen, jeweils bezogen auf das Reaktionsgas.

- 10 Vorzugsweise enthält das Reaktionsgas außerdem mindestens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas. Darunter werden solche Gase verstanden, die im Verlauf der Gasphasenoxidation zu mindestens 95 mol.-%, vorzugsweise zu mindestens 98 mol.-% chemisch unverändert erhalten bleiben. Beispiele für inerte Verdünnungsgase sind N_2 , CO_2 und Edelgase wie Ar. Als inertes Verdünnungsgas wird vorzugsweise molekularer Stickstoff eingesetzt. Das inerte Verdünnungsgas kann mindestens 20 Vol.-%, bevorzugt mindestens 40 Vol.-%, weiterhin bevorzugt mindestens 60
- 15 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-% molekularen Stickstoff enthalten.

Das Reaktionsgas kann außerdem Wasserdampf enthalten.

- 20 Das Reaktionsgas kann außerdem Kreisgas enthalten. Unter Kreisgas wird das Restgas verstanden, das verbleibt, wenn man aus dem Produktgas der Gasphasenoxidation α,β -ungesättigte Carbonsäure und andere weniger flüchtige Bestandteile im Wesentlichen selektiv abtrennt.
- 25 Vorzugsweise bildet das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der α,β -ungesättigten Carbonsäure die zweite Stufe einer zweistufigen Gasphasenoxidation eines Alkens zu der α,β -ungesättigten Carbonsäure. Im Rahmen einer solchen zweistufigen Gasphasenoxidation wird das Produktgas der ersten Stufe vorzugsweise der zweiten Stufe zugeführt. Vor der Zuführung in die zweite Stufe kann man das Produkt-
- 30 gas der ersten Stufe beispielsweise abkühlen und/oder Sauerstoff zugeben (Sekundärsauerstoffzugabe, bevorzugt ist die Zugabe von Luft). Das Kreisgas wird vorzugsweise in die erste der beiden Stufen geführt.

- 35 Im Reaktionsgas beträgt das molare Verhältnis von O_2 : α,β -ungesättigtem Aldehyd vorzugsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2, besonders bevorzugt 1 bis 1,5.

- Das Reaktionsgas enthält vorzugsweise α,β -ungesättigten Aldehyd : Sauerstoff : Wasserdampf : von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas in einem Volumenverhältnis von 1:(1 bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5 bis 10):(7 bis 10).
- 40

Vorzugsweise beträgt die Belastung der Schüttung mit α,β -ungesättigtem Aldehyd höchstens 600 NI/(lh), bevorzugt höchstens 300 NI/(lh), besonders bevorzugt höchstens 250 NI/(lh). Unter der in NI/(lh) ausgedrückten Belastung der Schüttung mit α,β -ungesättigtem Aldehyd wird die Menge an α,β -ungesättigtem Aldehyd in Normlitern verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgases pro Stunde pro Liter Schüttung über das Katalysatorfestbett geführt wird. Ein Normliter (NI) ist das Volumen in Litern, das die molare Menge eines idealen Gases, die der molaren Menge an α,β -ungesättigtem Aldehyd entspricht, bei Normalbedingungen, d. h., bei 0 °C und 1 bar, einnehmen würde.

Im Allgemeinen herrscht im Reaktionsgas ein Gesamtdruck von 0,5 bis 100 bar, bevorzugt von 1 bis 5 bar, insbesondere von 1 bis 3 bar. Alle Druck-Angaben in dieser Schrift beziehen sich auf absolute Drücke.

Vorzugsweise führt man das Oxidationsverfahren, insbesondere das Verfahren zur Herstellung der α,β -ungesättigten Carbonsäure in einem Rohrbündelreaktor durch, dessen Reaktionsrohre mit dem Katalysatorfestbett befüllt sind.

Bei dem Rohrbündelreaktor handelt es sich bevorzugt um einen Zweizonenrohrbündelreaktor. Einen bevorzugten Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 28 30 765. Aber auch die in der DE-C 25 13 405, der US-A 3147084, der DE-A 22 01 528, der EP-A 383224 und der DE-A 29 03 582 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind geeignet.

Um die Reaktionsrohre werden im Zweizonenrohrbündelreaktor vorzugsweise zwei voneinander im Wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien geführt. Bei den Temperiermedien handelt es sich vorzugsweise um Salzschnmelzen. Die Eingangstemperatur des Temperiermediums wird vorzugsweise auf 230 bis 300 °C, bevorzugt auf 240 bis 290 °C, besonders bevorzugt auf 250 bis 285 °C eingestellt. Man kann das Temperiermedium über die jeweilige Temperierzzone im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch führen. Innerhalb der Temperierzzone wird das Temperiermedium bevorzugt mäanderförmig geführt. Die Fließgeschwindigkeit der Temperiermedien wird innerhalb der jeweiligen Temperierzzone vorzugsweise so gewählt, dass die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Temperaturzone bis zur Austrittsstelle aus der Temperaturzone um 0 bis 15 °C, häufig 1 bis 10 °C, oder 2 bis 8 °C, oder 3 bis 6 °C ansteigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Katalysatorfestbett zumindest zwei aufeinanderfolgende Reaktionszonen, wobei die Schüttung zumindest in der Reakti-

onszone, in der die höchste lokale Temperatur auftritt, einen erfindungsgemäßen Katalysator umfasst.

Die Schüttung kann beispielsweise ausschließlich aus erfindungsgemäßen Katalysatoren bestehen. In der Schüttung können auch weitgehend homogene Gemische aus erfindungsgemäßen Katalysatoren und Verdünnungsformkörpern, die sich bezüglich der Gasphasenoxidation im Wesentlichen inert verhaltenden, vorliegen. Als Materialien für die Verdünnungsformkörper kommen z. B. poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid, Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat und/oder Steatit (z. B. vom Typ C220 der Fa. CeramTec, DE) in Betracht.

Die Geometrie der Verdünnungsformkörper kann im Prinzip beliebig sein. D. h., es können beispielsweise Ringe, Kugeln, Tabletten, gelochte Tabletten, Trilobe, gelochte Trilobe, Sternstränge, Sterntabletten, Wagenräder, Extrudate, Pillen, Zylinder und Hohlyzylinder sein.

In der Regel verfügt der Rohrbündelreaktor zusätzlich über Thermorohre zur Bestimmung der Gastemperatur im Katalysatorbett. In zweckmäßiger Weise wird der Innendurchmesser der Thermorohre und der Durchmesser der innenliegenden Aufnahme-
hülse für das Thermoelement so gewählt, dass das Verhältnis von Reaktionswärme entwickelndem Volumen zu Wärme abführender Oberfläche bei Thermorohren und Reaktionsrohren gleich oder nur geringfügig unterschiedlich ist.

Der Druckverlust sollte bei Reaktionsrohren und Thermorohren, bezogen auf gleiche GHSV, gleich sein. Ein Druckverlustausgleich beim Thermrohr kann z. B. durch Zusatz von versplittetem Katalysator zu den Katalysatoren erfolgen. Dieser Ausgleich erfolgt zweckmäßig über die gesamte Thermorohrlänge homogen. Im Übrigen kann die Befüllung von Thermorohren wie in der EP-A 873783 beschrieben gestaltet werden.

Mit den in den Thermorohren gemessenen Temperaturen lassen sich die höchste lokale Temperatur des Katalysatorfestbetts und deren Lage im Katalysatorfestbett bestimmen.

Die katalytische Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure unter Anwendung der wie beschrieben erhältlichen Katalysatorformkörper kann in an sich bekannter, z. B. in der EP-A 467 144 beschriebener, Weise erfolgen. Das Oxidationsmittel Sauerstoff kann z.B. in Form von Luft, aber auch in reiner Form eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Reaktionswärme werden die Reaktionspartner vorzugsweise mit Inertgasen wie N₂, CO, CO₂ und/oder mit Wasserdampf verdünnt. Vorzugsweise wird bei einem Methacrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas Verhältnis von 1 : (1 bis

3) : (2 bis 20) : (3 bis 30), besonders bevorzugt von 1 : (1 bis 3) : (3 bis 10) : (7 bis 18) gearbeitet. Der Anteil des Methacroleins am Reaktionsgasausgangsgemisch beläuft sich dabei in der Regel auf 4 bis 11, vielfach 4,5 bis 9 Vol.-%. Der Sauerstoffgehalt wird zur Vermeidung explosiver Gemische bevorzugt auf $\leq 12,5$ Vol.-% beschränkt.

5 Dies wird besonders bevorzugt durch Rückführung eines Teilstroms des vom Reaktionsprodukt abgetrennten Abgases erreicht. Im Übrigen erfolgt die Gasphasenpartia-oxidation zur Methacrylsäure in typischer Weise bei Gesamtraumbelastungen des Katalysatorfestbetts von 600 bis 1800 $\text{NI/l}\cdot\text{h}$, bzw. bei Methacroleinbelastungen von 40 bis 100 $\text{NI/l}\cdot\text{h}$.

10

Die Herstellung von Phthalsäureanhydrid kann unter Umsetzungsbedingungen erfolgen, wie sie in WO 2012/014154 genannt sind.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren in einem Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von 1-Buten und/oder 2-Buten zu Butadien. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Aktivität, insbesondere aber auch durch eine hohe Selektivität bezüglich der Bildung von 1,3-Butadien aus 1-Buten und 2-Buten aus. Für die Durchführung des Verfahrens kann z. B. auf WO 2009/124974 und WO 2009/124945 verwiesen werden.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, bei dem ein n-Butene enthaltendes Ausgangsgasgemisch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas und gegebenenfalls zusätzlichem Inertgas oder

25 Wasserdampf gemischt und in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 220 bis 490 °C mit einem in einem Katalysatorfestbett angeordneten erfindungsgemäßen Katalysator in Kontakt gebracht wird.

30

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

I. Herstellung von Katalysatoren zur Oxidation von Acrolein

A) Herstellung einer Vorläufermasse

35 In einem wassertemperierten 1,75- m^3 -Doppelmantelbehälter aus Edelstahl mit einem Balkenrührer wurden 8,2 kg Kupferacetathydrat (Gehalt: 32,0 Gew.-% Cu, Zugaberate 50 kg/h, Fa. Goldschmidt) in 274 l Wasser bei Raumtemperatur ($\sim 25^\circ\text{C}$) unter Rühren (Drehzahl: 70 Umdrehungen/min) gelöst. Es wurde eine Lösung 1 erhalten. Diese wurde weitere 30 min gerührt.

40

Räumlich getrennt davon wurden in einem wassertemperierten 1,75-m³-Doppelmantelbehälter aus Edelstahl mit einem Balkenrührer (Drehzahl: 70 Umdrehungen/min) 614 l Wasser vorgelegt, auf 40°C erwärmt und 73 kg Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,5 Gew.-% MoO₃, Zugaberate 300 kg/h, Fa. H.C. Starck GmbH) unter Beibehalt der 40°C eingerührt. Dann wurde der Behälterinhalt unter Rühren innerhalb von 30 min auf 90°C erwärmt und unter Beibehalt dieser Temperatur nacheinander und in der genannten Reihenfolge 12,1 kg Ammoniummetavanadat (77,6 % V₂O₅, Zugaberate 150 kg/h, Nachrührzeit nach Zugabe 40 min) sowie 10,7 kg Ammoniumparawolframathheptahydrat (89,6 Gew.-% WO₃, Zugaberate 50 kg/h, Nachrührzeit nach Zugabe 30 min) eingerührt. Es wurde eine Lösung 2 erhalten.

Die Lösung 2 wurde auf 80°C abgekühlt und anschließend die Lösung 1 zügig bei einer Rührerdrehzahl des Balkenrührers von 70 Umdrehungen/min in die Lösung 2 überführt und eingerührt. Das erhaltene Gemisch wurde mit 133 l einer 25 gew.-%-igen wässrigen NH₃-Lösung versetzt, die eine Temperatur von 25°C aufwies. Unter Rühren entstand eine klare Lösung, die kurzzeitig eine Temperatur von 65°C und einen pH-Wert von 8,5 aufwies. Sie wurde in einen weiteren wassertemperierten 1,75-m³-Doppelmantelbehälter aus Edelstahl mit einem Balkenrührer abgelassen. Der Behälterinhalt wurde auf 80°C aufgeheizt, bei einer Rührerdrehzahl von 40 Umdrehungen/min gerührt und im Kreislauf betrieben. Der pH-Wert des Behälterinhalts wurde mittels automatischer Zugabe einer 25gew.-%-igen wässrigen NH₃-Lösung auf einem Wert von 8,5 gehalten. Der Behälterinhalt wurde in den Drehscheibensprühturm vom Typ FS 15 der Firma Niro (Dänemark) gepumpt und im Heißluftgleichstrom bei einer Gaseintrittstemperatur von 350 ± 10 °C, einer Scheibendrehzahl von 15000 U/min und einem Verbrennungsluftvolumenstrom von 2300 Nm³/h getrocknet, wobei im Sprühturm ein Unterdruck von 1 mbar aufrechterhalten wurde. Der dem Sprühturm zudosierte Flüssigkeitsvolumenstrom wurde dabei so geregelt, dass eine Gasaustrittstemperatur von 110 ± 5°C erreicht wurde. Das resultierende Sprühpulver wies einen Partikeldurchmesser von 2 bis 50 µm auf und einen Glühverlust von 21 ± 2 Gew.-%. Der Glühverlust wurde bestimmt durch Erhitzen im Porzellantiegel (3 h bei 600 °C) unter Luft. Der Porzellantiegel wurde zuvor bei 900 °C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Abfüllung des Sprühpulvers erfolgte in Spezialcontainer oder Spezialfässer (200 Liter) mit Kunststoffinlet. Zum Abtrennen von Brocken wurde dabei ein Siebeinsatz verwendet.

75 kg von so erhaltenem Sprühpulver wurden in einem Knetter der Fa. AMK (Aachener Misch- und Knetmaschinen Fabrik) vom Typ VM 160 (Sigma Schaufeln) bei einer Schneckendrehzahl von 15 Umdrehungen/min dosiert. Anschließend werden 6,5 l Essigsäure (100gew.-%ig, Eisessig) und 5,2 l Wasser in den Knetter bei einer Schneckendrehzahl von 15 Umdrehungen/min dosiert. Nach einer Knetdauer von 4 bis 5 Mi-

nuten (Drehzahl der Schnecke: 20 Umdrehungen/min) wurden weitere 6,5 l Wasser zugegeben und der Knetprozess bis zum Ablauf von 30 Minuten fortgesetzt (Knettemperatur ca. 40 bis 50°C). Bei der Knetung wurde die Stromaufnahme beobachtet. Bei Überschreiten einer Stromaufnahme von 25% wurde bei Bedarf noch etwa 1 l Wasser dem Knetgut zugegeben. Danach wurde das Knetgut in einen Extruder entleert und mittels des Extruders (Fa. Bonnot Company (Ohio), Typ: G 103-10/D7A-572K (6" Extruder W Packer) zu Strängen (Länge: 1-10 cm; Durchmesser 6 mm) geformt. Auf einem 3-zonigen Bandtrockner wurden die Stränge bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 cm/min und einer resultierenden Verweilzeit von 64 min sowie einer Gaseintrittstemperatur von 155°C getrocknet. Die Erwartungswerte der Gastemperaturen betragen in der Zone 1 90-95°C, in Zone 2 ca. 115°C und in Zone 3 ca. 125°C.

B) Herstellung einer Aktivmasse der Formel $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,2}\text{O}_n$

Die Durchführung der thermischen Behandlung erfolgte im in der DE 10360057A1 beschriebenen Drehrohrofen unter den folgenden Bedingungen:
die thermische Behandlung erfolgte diskontinuierlich mit einer Materialgutmenge von 306 kg, die wie unter A) beschrieben hergestellt worden war;
der Neigungswinkel des Drehrohres zur Horizontalen betrug $\approx 0^\circ$;
das Drehrohr rotierte mit 1,5 Umdrehungen/min rechts herum;
während der gesamten thermischen Behandlung wurde durch das Drehrohr ein Gasstrom von 205 Nm³/h geführt, der (nach Verdrängung der ursprünglich enthaltenen Luft) wie folgt zusammengesetzt war und an seinem Ausgang aus dem Drehrohr durch weitere 25 Nm³/h Sperrgasstickstoff ergänzt wurde: 80 Nm³/h zusammengesetzt aus Grundlast-Stickstoff und im Drehrohr freigesetzten Gasen, 25 Nm³/h Sperrgasstickstoff, 30 Nm³/h Luft und 70 Nm³/h rezirkuliertes Kreisgas. Der Sperrgas-Stickstoff wurde mit einer Temperatur von 25°C zugeführt. Das Gemisch der anderen Gasströme wurde aus dem Erhitzer kommend jeweils mit der Temperatur ins Drehrohr geführt, die das Materialgut im Drehrohr jeweils aufwies.
Innerhalb von 10 h wurde die Materialguttemperatur von 25°C im Wesentlichen linear auf 300°C erhöht; anschließend wurde die Materialguttemperatur innerhalb von 2 h im Wesentlichen linear auf 360°C erhöht; nachfolgend wurde die Materialguttemperatur innerhalb von 7 h im Wesentlichen linear auf 350°C gesenkt; dann wurde die Materialguttemperatur innerhalb von 2 h im Wesentlichen linear auf 420°C erhöht und diese Materialguttemperatur während 30 min gehalten; dann wurden im durch das Drehrohr geführten Gasstrom die 30 Nm³/h Luft durch eine entsprechende Erhöhung des Grundlast-Stickstoffs ersetzt (wodurch der Vorgang der eigentlichen thermischen Behandlung beendet wurde), die Beheizung des Drehrohres abgeschaltet und das Materialgut durch Einschalten der Schnellkühlung des Drehrohres durch Ansaugen von Umge-

5 bungsluft innerhalb von 2 h auf eine unterhalb von 100°C liegende Temperatur und schließlich auf Umgebungstemperatur abgekühlt; der Gasstrom wurde dem Drehrohr dabei mit einer Temperatur von 25°C zugeführt; während der gesamten thermischen Behandlung lag der Druck (unmittelbar) hinter dem Drehrohrausgangs des Gasstroms 0,2 mbar unterhalb des Außendrucks.

10 Der Sauerstoffgehalt der Gasatmosphäre im Drehrohröfen betrug in allen Phasen der thermischen Behandlung 2,9 Vol.-%. Über die Gesamtdauer der reduktiven thermischen Behandlung arithmetisch gemittelt lag die Ammoniakkonzentration der Gasatmosphäre im Drehrohröfen bei 4 Vol.-%.

15 Das erhaltene katalytisch aktive Material wurde mittels einer Biplexquerstromsichtmühle (BQ 500) (Fa. Hosokawa-Aipine Augsburg) zu einem feinteiligen Pulver P gemahlen. Dabei wurden in die Mahlbahnen 24 lange Messer eingebaut. Die Mühlerdrehzahl betrug 2500 Umdrehungen/min. Die Ventilator-drosselklappe war ganz geöffnet. Die Dosierung wurde auf 2,5 Umdrehungen/min eingestellt. Der Abluftvolumenstrom betrug 1300 m³/h, der Differenzdruck 10 – 20 mbar. 50 % der Pulverpartikel des aus der Vermahlung resultierenden feinteiligen Pulvers passierten ein Sieb der Maschenweite 1 bis 10 µm. Der Anteil von Partikeln mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50 µm
20 am feinteiligen Pulver betrug weniger als 1 %.

C) Formgebung der Aktivmasse

25 **C1 (Vergleichsbeispiel)** Ring 7 x 3 x 4 mit Innenfläche (Hohlzylinder)

1600 g hohlzylindrische Trägerformkörper (7 mm Außendurchmesser, 3 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Steatit C220 der Fa. CeramTec mit einer Oberflächenrauigkeit R_z von 45 µm (Splittauflage)) wurden mit dem gemahlenen feinteiligen Pulver P beschichtet. Die Beschichtung erfolgte in einem HiCoater LHC 25/36 (Fa. Lödige, D-33102 Paderborn). Dieser HiCoater war modifiziert, um eine kontinuierliche Pulverdosierung zu ermöglichen. Diese bestand aus einer trichterförmigen Pulvervorlage, welche über einen Tygon Schlauch (Innendurchmesser: 8 mm, Außendurchmesser 11,1 mm; Fa. Saint-Gobain Performance, 89120 Charny, Frankreich) mit der Trommel des
35 HiCoaters verbunden war. Der Trommelradius beträgt dabei 18 cm. Die Tiefe der Trommel ist 20 cm. Die Achse, um die sich die Trommel drehte, war horizontal ausgerichtet. Für die Beschichtung wurden 600 g des gemahlenen katalytisch aktiven Oxidmassenpulvers in die Pulvervorlage gefüllt. Die Pulverdosierung erfolgte durch kontinuierliche Druckdosierung. Das Pulszeitventil wurde auf 50 ms eingestellt und der eingestellte Druck betrug 0,7 bar über Umgebungsdruck (~1 atm). Das Pulver in der trichter-

40

förmigen Pulvervorlage wurde während der Beschichtung kontinuierlich gerührt, um eine gleichmäßige Dosierung zu gewährleisten (Laufzeit Rührer: 2 s, Pausenzeit Rührer 1 s, modifizierter V-förmiger Ankerrührer, Eigenbau der Fa. BASF SE). Das Bindemittel war eine wässrige Lösung aus 75 Gew.-% Wasser und 25 Gew.-% Glycerin.

5 Dieses wird separat über eine Flüssigkeitsdosierung in die Trommel gesprüht. Die Flüssigkeit wurde mit einer HPLC Pumpe der Fa. Watson-Marlow (Typ 323) in den Dosierarm, der sich in der Trommel befindet, gepumpt (Sprühdruk 3 bar, Formierdruck 2 bar, Mengenstrom: 3 g Glycerin-, Wasserlösung (1:3)/min). Die Pulverdosierung und die Flüssigkeitsdosierung sind parallel zueinander angeordnet. Die am Dosierarm angebrachte Düse der Fa. Schlick (DE) vom Typ 570/0 S75 sowie die ebenfalls am Dosierarm unterhalb befestigte Austrittsöffnung der Feststoffdosierung wurden parallel im Abstand von 6 cm und mit Hilfe eines Winkelmessgerätes im Winkel von 40° zur Waagrechten ausgerichtet. Die Pulverdosierung erfolgt außerhalb des Sprühkegels der Düse. Die Düsen- und Austrittsöffnung der Feststoffdosierung zeigen dabei in

10 Drehrichtung der Trommel. Die Trommel rotierte während der Beschichtung mit 15 U/min im Uhrzeigersinn. Die Beschichtung erfolgte bei 25 °C über einen Zeitraum von 40min. Danach wurde die beschichteten Trägermaterialien 27 min lang bei 130 °C Zulufttemperatur und 81 °C Ablufttemperatur getrocknet. Danach wurden sie in der ruhenden Trommel über einen Zeitraum von 30 min auf 25 °C abgekühlt. Während der

15 Beschichtung wurde das zugeführte Pulver größtenteils auf der Oberfläche des Trägers aufgenommen. Die nicht aufgenommenen Teile wurden in einem Filter nach der Trommel aufgefangen.

Die beschichteten Trägerformkörper wurden im Umlufttrockenschrank Fa. Memmert GmbH + Co. KG (Typ UM 400; Innenvolumen = 53 l; Luftstrom = 800 l/h) behandelt,

25 um das noch in der Probe vorhandene Glycerin zu entfernen. Dazu wurde der Umlufttrockenschrank in 2 h auf 300 °C (einschließlich der Lufttemperatur) aufgeheizt und dann für 2 h bei 300 °C gehalten. Das Trockengut befand sich während der Trocknung auf einem im Trockenschrank zentriert platzierten Lochblech (der Lochdurchmesser der über das Lochblech gleichmäßig verteilten Durchtrittsöffnungen = 0,5 cm; das Öffnungsverhältnis des Lochblechs war 60%; die Gesamtquerschnittsfläche des Lochblechs war 35 cm x 26 cm = 910 cm²) geschichtet (Schichthöhe = 2 cm). Danach wurde der Umlufttrockenschrank innerhalb von 2 bis 3 h auf 40 bis 50 °C abgekühlt und die Probe wurde entnommen. Die dem Umlufttrockenschrank entnommenen hohlzy-

30 lindrischen Schalenkatalysatoren C1 wiesen, bezogen auf ihre Gesamtmasse, einen oxidischen Schalenanteil von 19,9 Gew.-% auf.

C2 (Beispiel) Berl-Sattel 6 mm

- Die Formgebung des Katalysators C2 erfolgte wie bei C1, wobei jedoch **im Unterschied** zu C1 keine hohlzylindrischen Trägerformkörper (7 mm Außendurchmesser, 3 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Steatit C220) der Fa. Ceramtec sondern 1600 g **Berl-Sattelkörper** (Acidur Spezialsteinzeug, ca. 70% SiO₂, min 20% Al₂O₃, 2-3% Fe₂O₃ und TiO₂, 2,5-3,5% K₂O und Na₂O, 0,5-1% MgO und CaO, Materialdichte 2,6 g/cm³, BET Oberfläche < 0,1 m²/g) mit 6 mm charakteristischer Länge (spezifisches Gewicht: 900 kg/m³, spezifische Oberfläche 1150 m²/m³, freies Volumen 63%) der Fa. Vereinigte Füllkörper-Fabriken GmbH & Co. KG in D-56225 Ransbach-Baumbach eingesetzt wurden. Nach der wie bei C1 durchgeführten Wärmebehandlung im Umlufttrockenschrank wiesen die dem Umlufttrockenschrank entnommenen beschichteten Berl-Sattelkörper, bezogen auf ihre Gesamtmasse, einen oxidischen Schalenanteil von 19,8 Gew.-% auf.

C3 (Beispiel) Berl-Sattel 8 mm

- Die Formgebung des Katalysators C3 erfolgte wie bei C1, wobei jedoch **im Unterschied** zu C1 keine hohlzylindrischen Trägerformkörper (7 mm Außendurchmesser, 3 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Steatit C220) der Fa. Ceramtec sondern 1600 g **Berl-Sattelkörper** (Acidur Spezialsteinzeug, ca. 70% SiO₂, min 20% Al₂O₃, 2-3% Fe₂O₃ und TiO₂, 2,5-3,5% K₂O und Na₂O, 0,5-1% MgO und CaO, Materialdichte 2,6 g/cm³, BET Oberfläche < 0,1 m²/g) mit 8 mm charakteristischer Länge der Fa. Vereinigte Füllkörper-Fabriken GmbH & Co. KG in D-56225 Ransbach-Baumbach eingesetzt wurden. Nach der wie bei C1 durchgeführten Wärmebehandlung im Umlufttrockenschrank wiesen die dem Umlufttrockenschrank entnommenen beschichteten Berl-Sattelkörper, bezogen auf ihre Gesamtmasse, einen oxidischen Schalenanteil von 19,6 Gew.-% auf.

Beschichtung von Berl-Sattelkörpern im Vergleich zur Beschichtung mit hohlzylindrischen Ringtabletten

5 Zwillingsbildung bezeichnet das Aneinanderkleben zweier Trägerformkörper während der Beschichtung. Erhöhte Zwillingsbildung führt zu einem unbrauchbaren Produkt und deshalb zu Produktionsverlusten. Bei der Beschichtung von hohlzylindrischen Ringtabletten wurde in 5% der Fälle erhöhte Zwillingsbildung festgestellt, während bei der Beschichtung von Berl-Sattelkörpern keine Produktionsverluste aufgrund von Zwillingsbildung verzeichnet wurden.

10

II. Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure unter Verwendung eines Katalysatorfestbetts mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen

15 Beispiel 1

Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser; 464 cm Länge) enthielt, von oben nach unten:

20

Abschnitt 1: 79 cm Länge, Leerrohr;

Abschnitt 2: 62 cm Länge, Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser; Steatit C 220 der Fa. CeramTec);

25

Abschnitt 3: 100 cm Länge, Katalysatorfestbett aus einem homogenen Gemisch bestehend aus 20 Gew.-% des jeweiligen bei der Beschichtung des Katalysators eingesetzten Trägermaterials und 80 Gew.-% des jeweiligen Katalysators;

30

Abschnitt 4: 200 cm Länge, Katalysatorfestbett ausschließlich bestehend aus dem in Abschnitt 3 jeweils verwendeten Katalysator;

35

Abschnitt 5: 10 cm Länge, Nachschüttung aus denselben Steatit-Ringen wie in Abschnitt 2;

Abschnitt 6: 14 cm Länge, Katalysatorstuhl aus V2A Stahl zur Aufnahme des Katalysatorfestbetts.

40

Durch das jeweilige Reaktionsrohr wurde von oben nach unten durch das Reaktionsrohr strömend ein Reaktionsgasgemisch geführt, das bei Eintritt in das Reaktionsrohr folgende Gehalte aufwies:

- 5 4,3 Vol.-% Acrolein,
 0,2 Vol.-% Propen,
 0,2 Vol.-% Propan,
 0,3 Vol.-% Acrylsäure,
 5,4 Vol.-% O₂,
10 7,0 Vol.-% H₂O,
 0,4 Vol.-% CO und CO₂
 82,2 Vol.-% N₂.

Die Belastung des Katalysatorfestbetts mit Acrolein betrug jeweils 75 NI/(lh).

15

Das Reaktionsrohr war über seine Länge (bis auf die letzten 10 cm des Leerrohres im Abschnitt 1 und die letzten 3 cm des Rohres im Abschnitt 6) jeweils von einem gerührten und von außen elektrisch beheizten Salzbad (Gemisch aus 53 Gew.-% Kaliumnitrat, 40 Gew.-% Natriumnitrit und 7 Gew.-% Natriumnitrat, 50 kg Salzschnmelze) umspült (die Strömungsgeschwindigkeit am Rohr war 3 m/s (in der Ebene senkrecht zur Längsachse des Rohres)).

20

Der Druckverlust Δp (in mbar) entspricht der Differenz des am Reaktoreingang und -ausgang gemessenen Drucks.

25

Die Salzbadtemperatur T^B entspricht der Temperatur, mit der die Salzschnmelze in das Salzbad geführt wurde. Sie wurde in allen Fällen so eingestellt, dass ein auf den einfachen Durchgang des Reaktionsgemischs durch das Katalysatorfestbett bezogener Acroleinumsatz U^A von 99,3 mol-% resultierte. Entlang des Reaktionsrohres änderte sich die Temperatur des Salzbadetes infolge Zuheizung nicht (es wurde vom Salzbad mehr Wärme abgestrahlt als vom Reaktionsrohr an das Salzbad abgegeben wurde). Am Eingang des Reaktionsrohres entsprach die Temperatur des Reaktionsgases der jeweiligen Salzbadtemperatur T^B . Die höchste lokale Temperatur T^H wurde durch eine Punktmessung in dem Reaktionsrohr bestimmt. Die unter Verwendung verschiedener Katalysatoren erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

30

35

Unter der Selektivität der Acrylsäurebildung (S^{AS} (mol-%)) wird in dieser Schrift verstanden:

$$S^{AS} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl Acrolein insgesamt umgesetzt}} \times 100.$$

(die Umsatzzahlen jeweils bezogen auf einen einmaligen Durchgang des Reaktionsgasgemischs durch das Katalysatorfestbett).

5

Die folgende Tabelle 1 zeigt die in Abhängigkeit vom eingesetzten Schalenkatalysator nach jeweils 100 Betriebsstunden resultierenden Ergebnisse:

Tabelle 1

Beispiel	Δp ¹⁾ [mbar]	T^B ²⁾ [°C]	S^{AS} ³⁾ [mol%]
C1*	170	259	97,2
C2	120	263	97,5
C3	120	266	97,5

10 *: nicht erfindungsgemäß

¹⁾ Reaktordruckverlust; ²⁾ Salzbadtemperatur; ³⁾ Selektivität der Acrylsäurebildung

Bei den erfindungsmäßigen Katalysatoren ist die Selektivität der Acrylsäurebildung mit 97,5 mol% signifikant höher als beim nicht erfindungsgemäßen Katalysator C1.

15

Beispiel 2

Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure unter Verwendung eines Katalysatorfestbetts mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen, welche mit erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren beschickt sind.

Ein Reaktionsrohr (Edelstahl Typ 1.4541 (EU Normnummer EN 10088-3; 33,7 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 29,7 mm Innendurchmesser; 400 cm Länge, 4 mm Thermohülse) wurde von unten nach oben wie folgt beschickt:

Abschnitt 1: 70 cm Länge
Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser; Steatit C220 der Fa. CeramTec);

30

- Abschnitt 2: 100 cm Länge
Katalysatorfestbettschüttung aus einem homogenen Gemisch bestehend aus 30 Gew.-% des jeweiligen bei der Beschichtung des Katalysators eingesetzten Trägermaterials und 80 Gew.-% des jeweiligen Katalysators; 70 Gew.-% des jeweiligen Schalenkatalysators
- Abschnitt 3: 200 cm Länge
Katalysatorfestbettschüttung aus dem jeweiligen Schalenkatalysator;
- Abschnitt 4: 8 cm Länge
Nachschüttung aus denselben Steatit-Ringen wie in Abschnitt 1;
- Abschnitt 5: 23 cm Länge
Leerrohr
- Das Reaktionsrohr wurde unter zwei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen betrieben, die sich durch die Zusammensetzung des Reaktionsgasgemischs, der Belastung des Katalysatorfestbetts (wie in der DE-A 19927624 definiert) mit Acrolein sowie dem am Reaktorausgang eingestellten und geregelten Druck unterscheiden. Durch das jeweilige wie vorstehend beschrieben beschickte Reaktionsrohr wurde von oben nach unten durch das Reaktionsrohr strömend ein Reaktionsgasgemisch geführt, das folgende Gehalte aufwies:

Tabelle 2:

		Reaktionsbedingung	
		1	2
Gaszusammensetzung			
Acrolein	Vol.%	4,5	5,1
Propen	Vol.%	0,1	0,2
Propan	Vol.%	0,07	0,07
Acrylsäure	Vol.%	0,5	0,8
O ₂	Vol.%	5,4	5,8
H ₂ O	Vol.%	7	8
CO und CO ₂	Vol.%	1,6	1,6
Rest		N ₂	N ₂
Belastung des Katalysator-festbetts mit Acrolein	(h ⁻¹)	75	103
Druck am Reaktorausgang	(bar ü)	0,42	0,62

Das Reaktionsrohr war über seine Länge jeweils von einem gerührten und von außen elektrisch beheizten Salzbad (Gemisch aus 53 Gew.-% Kaliumnitrat, 40 Gew.-% Natriumnitrit und 7 Gew.-% Natriumnitrat; 50 kg Salzschnmelze) umspült (die Strömungsgeschwindigkeit am Rohr war 3 m³/h (in der Ebene senkrecht zur Längsachse des Rohres)).

Die Salzbadtemperatur T^B (°C) (mit der das Salzbad zugeführt wurde) wurde in allen Fällen so eingestellt, dass ein auf den einfachen Durchgang des Reaktionsgasgemischs durch das Katalysatorfestbett bezogener Acroleinumsatz von 99,3 mol-% resultierte. Entlang des Reaktionsrohres änderte sich die Salzbadtemperatur infolge Zuheizung nicht (es wurde vom Salzbad mehr Wärme abgestrahlt wie vom Reaktionsrohr an das Salzbad abgegeben). Die Zuführtemperatur des Reaktionsgasgemischs (am Eingang in das Reaktionsrohr) war jeweils auf die jeweilige Salzbadtemperatur eingestellt.

Die Temperatur im Katalysatorbett wurde durch ein Thermoelement, welches in einer Thermohülse, die sich im Inneren des Reaktorrohres befand, platziert war und mit Hilfe einer Zugmaschine von unten nach oben im Reaktorbett geschoben wurde, kontinuierlich gemessen. Die maximale Temperatur dieser Messung entsprach der Heißpunkttemperatur T^H.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die nach 100 Betriebsstunden resultierenden Ergebnisse, die sich je nach Beschickung des Reaktorabschnitts 2 und 3 mit unterschiedlichen erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren einstellen.

Tabelle 3

Katalysator	Reaktionsbedingung	Δp ¹⁾ [bar]	T ^B ²⁾ [°C]	T ^H ³⁾ [°C]	S ^{AS} ⁴⁾ [mol %]
C1*	1	0,17	264	313	97,4
C2	1	0,14	267	310	98,0
C1*	2	0,23	266	331	97,1
C2	2	0,16	269	313	97,8

*: nicht erfindungsgemäß

¹⁾ Reaktordruckverlust; ²⁾ Salzbadtemperatur; ³⁾ Heißpunkttemperatur; ⁴⁾ Selektivität der Acrylsäurebildung

Der Vergleich der Acrylsäureselektivität S^{AS} des erfindungsgemäßen Katalysators C2 (98,0 bzw. 97,8 mol%) im Vergleich zur Referenz (97,1 bzw. 97,4 mol%) zeigt, dass Sattelformkörper als Katalysatorträger im Hinblick auf die Selektivität der Acrylsäurebildung vorteilhaft sind. Weiterhin ist der Druckverlust des Reaktors beim Einsatz der

erfindungsgemäßen Sattelformkörper deutlich niedriger als beim Einsatz der hohlzylindrischen Trägerformkörper.

5 Beispiel 3

Ferner wurde der Druckverlust für die Katalysatorschüttungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

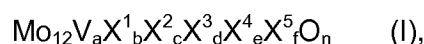
Tabelle 4

		geometrische Oberfläche/Stück mm ² /Stück	Anzahl der Formkörper für 20 cm Schüt- tungslänge in Rohr di=26 mm	Gewicht von 100 Stück in Gramm	Schüttdichte in Rohr mit di=26 mm in g/cm ³	geometrische Füllkör- peroberfläche/m Schüttung in 26 mm Rohr in m ² /m	spez. Oberfläche bezogen auf Ring ohne In- nenfläche	Messwerte Druckverlust (mbar/m)	Schüttdichte in Rohr mit di=26 mm in g/cm ³
Beispiel									
C2	Berl-Sattel 6 mm	223	262	26	0,642	0,292	1,09	22,4	0,747
C3	Berl-Sattel 8 mm	379	110	66	0,684	0,209	0,78	13,2	0,733
C1	Ring 7 x 3 x 4 mit Innen- fläche	156	455	19	0,814	0,354	1,32	41,0	0,966

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren führen zu einem deutlich verringerten Druckverlust bei der Anwendung

Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator, umfassend mindestens einen anorganischen oxidischen oder keramischen Trägerformkörper mit einer BET-Oberfläche von weniger als 0,5 m²/g, bezogen auf den Träger, der mindestens teilweise beschichtet ist mit einem katalytisch aktiven Multielementoxid, wobei der Katalysator edelmetallfrei ist und der Trägerformkörper die Form eines Sattels hat, dessen Sattelfläche in den beiden Hauptrichtungen entgegengesetzt gekrümmt ist.
2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator frei von Metallen mit Oxidationsstufe Null ist.
3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerformkörper als Intalox- oder Berl-Sattel ausgebildet ist.
4. Oxidationskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerformkörper in Form eines Sattels auf der Sattelfläche eine oder mehrere Rippen aufweist.
5. Oxidationskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Ausdehnung des Trägerformkörpers 20 mm beträgt.
6. Oxidationskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Multielementoxid, bezogen auf den gesamten Oxidationskatalysator, 2 bis 50 Gew.-% beträgt.
7. Oxidationskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Multielementoxidmasse der allgemeinen Formel (I) entspricht



worin

X¹ für W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce steht,

X² für Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn steht,

X³ für Sb und/oder Bi steht,

X⁴ für eines oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder N steht,

X⁵ für Si, Al, Ti und/oder Zr steht,

a für eine Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht,

b für eine Zahl im Bereich von 0,2 bis 4 steht,

c für eine Zahl im Bereich von 0 bis 18, vorzugsweise von 0,5 bis 3, steht

d für eine Zahl im Bereich von 0 bis 40 steht,

e für eine Zahl im Bereich von 0 bis 4 steht,

f für eine Zahl im Bereich von 0 bis 40 steht, und

n für den stöchiometrischen Koeffizienten des Elements Sauerstoff steht, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in (I) bestimmt wird.

- 5 8. Oxidationskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Multielementoxidmasse der allgemeinen Formel (III) entspricht



10 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^1 = Kalium, Rubidium und/oder Cäsium,

X^2 = Kupfer und/oder Silber,

X^3 = Cer, Bor, Zirkonium, Mangan und/oder Wismut,

15 a = 0,5 bis 3,

b = 0,01 bis 3,

c = 0,2 bis 3,

d = 0,01 bis 2,

e = 0 bis 2,

20 f = 0,01 bis 2,

g = 0 bis 1,

h = 0,001 bis 0,5 und

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

- 25 9. Oxidationskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Multielementoxidmasse

1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid, berechnet als V_2O_5 ,

30 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid, berechnet als TiO_2 ,

0 bis 1 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs,

0 bis 1 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P,

0 bis 10 Gew.-% Antimonoxid, berechnet als Sb_2O_3 ,

35 enthält, deren Gesamtmenge 100 Gew.-% ergibt.

10. Oxidationskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Multielementoxidmasse der allgemeinen Formel (IV) entspricht



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

$X^1 =$ W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd und/oder Mg;

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

a = 0,1 bis 7, vorzugsweise 0,3 bis 1,5;

b = 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4;

5 c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10;

d = 0 bis 10;

e = 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2;

f = 0 bis 24, vorzugsweise 0,1 bis 2;

g = 0 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1; und

10 x = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines Oxidkatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische oxidische oder keramische Träger, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Bindemittels, mit einem Pulver des Multielementoxids beschichtet wird.

15

12. Verwendung eines Oxidationskatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, von Propen oder Acrolein zu Acrylsäure, von tert.-Butanol, Isobutan, Isobuten oder tert.-Butylmethylether zu Methacrolein, von Methacrolein oder Isobutyraldehyd zu Methacrylsäure, von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder von Alkenen zu Alkadienen.

20

13. Verfahren zur Herstellung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure durch Gasphasenoxidation eines α,β -ungesättigten Aldehyds mit molekularem Sauerstoff an einem Katalysatorfestbett, das eine Schüttung eines Katalysators nach Anspruch 7 oder 8 umfasst.

25

14. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin mit molekularem Sauerstoff an einem Katalysatorfestbett, das eine Schüttung eines Katalysators nach Anspruch 9 umfasst.

30

15. Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, bei dem ein n-Butene enthaltendes Ausgangsgasgemisch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas, gegebenenfalls mit zusätzlichem Inertgas oder Wasserdampf gemischt, in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 220 bis 490°C mit einem in einem Katalysatorfestbett angeordneten Katalysator nach Anspruch 10 in Kontakt gebracht wird.

35