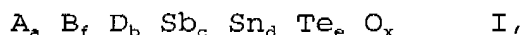


Patentansprüche

1. Halogenfreie katalytische Zusammensetzung der allgemeinen Summenformel I,



worin

- A ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Kupfer (Cu), Vanadium (V), Molybdän (Mo) und/oder Wolfram (W), bedeutet,
- B ein Alkalimetall bedeutet,
- D ein oder mehrere metallische Aktivatorelemente bedeutet, wobei Ni, Fe, As und Se ausgeschlossen sind,

wobei

a	0,001 bis 10,	b	0 bis 10,
c	10,	d	0,1 bis 10,
e	0,001 bis 10	f	0 bis 0,02,
sowie			

$$a + b + d + e \leq 11 \text{ ist, und}$$

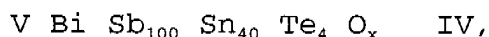
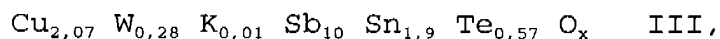
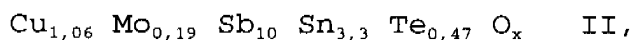
- x die Zahl der Sauerstoffatome bedeutet, die notwendig sind, um die freien Valenzen der anderen vorhandenen Elemente abzusättigen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A mindestens zwei Elemente bedeutet, von denen eines Cu oder V ist.
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß a (oder die Gesamtmenge a, sofern mehr als ein Element A enthalten ist) von 0,05 bis 5 beträgt.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß A die beiden Elemente Cu und W bedeutet.
5. Verfahren zur Herstellung der katalytischen Zusammensetzungen der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen

.../...

Formel I, wobei vorzugsweise As- und Se-freie Ausgangsmetallverbindungen unter der Bildung der Hydroxide oder Oxidhydrate erhitzt werden und anschließend durch Calcinieren bei einer Temperatur von 550 bis 950°C zu den Oxiden umgesetzt werden.

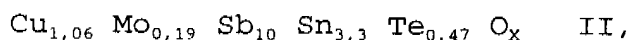
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Calcinieren eine Imprägnierung der getrockneten Hydroxide oder Oxidhydrate mit Ammoniak durchgeführt wird.
7. Katalysator, bestehend aus einer katalytischen Zusammensetzung und einer wasserunlöslichen, inerten Trägersubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Zusammensetzung der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Summenformel I entspricht.
8. Katalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägersubstanz Aluminiumoxid verwendet wird.
9. Katalysator nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Zusammensetzung einer der Formeln II bis IV,



entspricht.

10. Katalysator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Zusammensetzung der Formel III entspricht.
11. Verwendung der katalytischen Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 4, gegebenenfalls zusammen mit einer wasserunlöslichen, inerten Trägersubstanz in Verfahren zur katalysierten Oxidation oder Ammoxidation von Kohlenwasserstoffen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das katalysierte Verfahren, die Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril ist.
13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das katalysierte Verfahren, die oxidative Dehydrogenierung von 1-Buten zu Butadien ist.
14. Katalytisch aktive Mischungen aus frischen und regenerierten katalytischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß die frische und die regenerierte katalytische Zusammensetzung gleich oder verschieden voneinander sind und der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 entsprechen.
15. Katalytisch aktive Mischungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von regenerierter zu frischer katalytischer Zusammensetzung zwischen 95:5 und 70:30 liegt.
16. Katalytisch aktive Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die frische und die regenerierte katalytische Zusammensetzung jeweils der Formel II,



entsprechen.

17. Verfahren zur Behandlung von katalytischen Zusammensetzungen der allgemeinen Formel I, die vorzugsweise bereits gebraucht sind, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Zusammensetzung mit wäßrigem Ammoniak oder einer wäßrigen Lösung eines Ammoniumsalzes, das bei Erhitzung zerfällt, imprägniert, getrocknet und bei Temperaturen von 550 bis 950°C calciniert werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Zusammensetzung bereits gebraucht war.

Anmerkungen:

Zu Anspruch 1:

Aus dem Schreiben des Mandanten ergibt sich für f:f 0 bis 0,01; da die Zusammensetzung des Katalysators II einem f-Wert von

.../...

0,01 entspricht, erschien die Erweiterung der Obergrenze auf 0,02 vertretbar.

Titel:

Katalytische Zusammensetzungen für die Oxidation oder Ammoxidation von Kohlenwasserstoffen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft katalytische Zusammensetzungen für die Oxidation oder Ammoxidation von Kohlenwasserstoffen, Verfahren zu ihrer Herstellung, die entsprechenden Trägersubstanzen enthaltenden Katalysatoren und die Verwendung dieser katalytischen Zusammensetzungen.

Katalytische Zusammensetzungen zur Durchführung von Oxidationsreaktionen gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Olefinen, sind bekannt.

Es sei hierzu auf die Dokumente I und II verwiesen.

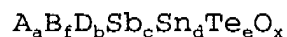
Hierbei ist die Herstellung der gewünschten Produkte, insbesondere von Acrylnitril und Butadien, in guten Ausbeuten mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten erwünscht.

Die Zusammensetzung solcher Katalysatoren ist jedoch kritisch und schon deren geringfügige Änderung kann zu unzureichender Aktivität oder völligem Versagen führen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, katalytische Zusammensetzungen bzw. Katalysatoren bereitzustellen, die hohe Ausbeuten, Selektivitäten bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ermöglichen.

Diese Aufgabe wird durch die katalytischen Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Ansprüchen 2 bis 4 wiedergegeben.

Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen lassen sich am besten durch die allgemeine Summenformel I definieren:



.../...

worin

- A ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Kupfer (Cu), Vanadium (V), Molybdän (Mo) und/oder Wolfram (W), bedeutet,
- D ein oder mehrere sogenannte Aktivatorelemente bedeutet,
- B ein Alkalimetall bedeutet,

wobei

a	0,001 bis 10,	b	0 bis 10
c	10,	d	0,1 bis 10
e	0,001 bis 10 sowie	f	0 bis 0,02

$$a + b + d + e \leq 11 \text{ ist und}$$

- x die Zahl der Sauerstoffatome bedeutet, die notwendig sind, um die freien Valenzen der anderen vorhandenen Elemente abzusättigen.

Der Einfachheit halber werden die vorstehenden Komponenten A, D, Sb, Sn und Te als Metalle und ihre Verbindungen als Metallverbindungen bezeichnet, sofern sie nicht in anderer Weise näher spezifiziert werden.

Die vielversprechendsten Zusammensetzungen sind diejenigen, in denen mindestens zwei Elemente A aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems enthalten sind. Sehr gute Ergebnisse werden erzielt, wenn a (oder die Gesamtmenge a, sofern mehr als ein Element A enthalten ist) von 0,05 bis 5 beträgt, wobei sich im Bereich von 0,1 bis 2,5 die besten Ergebnisse einstellen. Die Werte der übrigen Indizes der Formel I können innerhalb der oben angegebenen Bereiche variieren.

Elemente, die auf jeden Fall in den endgültigen katalytischen Zusammensetzungen abwesend sein müssen, sind Arsen (As), Selen (Se) und Halogene. Geringe Mengen an Alkalimetallen, d. h. bis zu 0,1 Mol %, bezogen auf Antimon, können toleriert werden. Abgesehen davon sollten die katalytischen Zusammensetzungen im wesentlichen frei sein von anderen, in welcher Form auch immer vorliegenden Komponenten. Solche Verunreinigungen sind unbedingt zu vermeiden oder, soweit vorhanden, spätestens beim Calcinieren zu entfernen.

.../...

Niedere Olefine, vorzugsweise α -Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, sind das bevorzugte Ausgangsmaterial der durch unsere Zusammensetzungen katalysierten Reaktionen. Grundsätzlich lassen sich mit unseren Zusammensetzungen aber alle Kohlenwasserstoffe teilweise oxidieren. Aus praktischen Gründen sollte der als Ausgangsmaterial dienende Kohlenwasserstoff - der entweder rein oder als Gemisch solcher Verbindungen vorliegen kann - unter Reaktionsbedingungen flüssig oder besser noch gasförmig sein, so daß eine zuverlässige Steuerung der Konzentration, Verweilzeit und Selektivität möglich ist.