

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1993

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------|
| • Anweisungen an die Bewerber | 93/A(C)/d/1 |
| • Schreiben des Mandanten | 93/A(C)/d/2-11 |
| • Dokument I (Stand der Technik) | 93/A(C)/d/12-13 |
| • Dokument II (Stand der Technik) | 93/A(C)/d/14-16 |

ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte davon aus, daß Sie von Ihrem Mandanten das beigefügte Schreiben bekommen haben, das eine Beschreibung einer Erfindung, für die er ein europäisches Patent erhalten möchte, sowie Bezugnahmen auf den Ihrem Mandanten bekannten einschlägigen Stand der Technik enthält.

Sie sollten die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraussetzen und bei der Beantwortung von diesen Tatsachen ausgehen. Ob und inwieweit Sie diese Tatsachen verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht darin, einen unabhängigen Anspruch oder unabhängige Ansprüche abzufassen, die dem Anmelder den größtmöglichen Schutz bieten und dabei gute Aussichten haben, vor dem EPA zu bestehen. Bei der Abfassung des Anspruchs oder der Ansprüche sind das Erfordernis der erfinderischen Tätigkeit gegenüber dem angegebenen Stand der Technik, die Vorschriften des Übereinkommens, insbesondere hinsichtlich der Form der Ansprüche sowie die Empfehlungen in den Richtlinien für die Prüfung im EPA zu berücksichtigen. Abhängige Ansprüche sollten ebenfalls abgefaßt werden, sodaß Sie für den Fall, daß der unabhängige Anspruch oder die unabhängigen Ansprüche nicht gewährt sein sollten, darauf zurückgreifen können; ihre Anzahl sollte sich in vertretbaren Grenzen halten.

Sie sollen auch eine Einleitung ausarbeiten, das heißt, denjenigen Teil der Beschreibung, der vor den Beispielen oder vor der Erläuterung der Zeichnungen steht. Die Einleitung sollte so abgefaßt sein, daß der unabhängige Anspruch oder die unabhängigen Ansprüche ausreichend gestützt werden. Sie sollten insbesondere erwägen, ob es ratsam ist, vorteilhafte Wirkungen der Erfindung in die Einleitung aufzunehmen.

Sie sollen Ansprüche und Beschreibungseinleitung nur für eine europäische Patentanmeldung abfassen. Diese Anmeldung sollte die Erfordernisse des Übereinkommens hinsichtlich der Einheitlichkeit erfüllen. Würden Sie in der Praxis um den Schutz weiterer Erfindungen durch die Einreichung einer oder mehrerer gesonderter Patentanmeldungen nachsuchen, dann sollten Sie den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs einer solchen gesonderten Anmeldung oder solcher gesonderter Anmeldungen in einer Anmerkung genau angeben. Es ist jedoch nicht nötig, den Wortlaut des unabhängigen Anspruchs für die oder jede gesonderte Anmeldung auszuformulieren.

Zusätzlich zu der von Ihnen gewählten Lösung können Sie – dies ist jedoch nicht obligatorisch – in einer Anmerkung die Gründe für Ihre Wahl der Lösung angeben, z. B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben, oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht verwendet oder bevorzugt haben. Jede derartige Anmerkung sollte jedoch kurz sein.

Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die – nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung – ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

Unterschiedliche Anspruchssätze für Staaten, die Vorbehalte nach Artikel 167 (2) EPÜ gemacht haben, sind nicht erforderlich.

Schreiben des Mandanten

Wir haben neue katalytische Zusammensetzungen zur Durchführung von Oxidationsreaktionen gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Olefinen, entwickelt. Beispiele für solche Reaktionen sind die Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril und die oxidative Dehydrogenierung von 1-Buten zu Butadien.

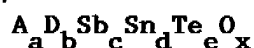
Unsere Erfindung ermöglicht die Herstellung der gewünschten Produkte, insbesondere von Acrylnitril und Butadien, in guten Ausbeuten mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß sich unsere katalytischen Zusammensetzungen ohne weiteres in Verfahrensschritten, mit denen der Chemiker oder Chemieingenieur vertraut ist, aus bekannten Ausgangsverbindungen herstellen lassen.

Daher bitten wir Sie, für diese Erfindung eine europäische Patentanmeldung auszuarbeiten und einzureichen. Wir sind an einem starken, möglichst umfassenden Schutz interessiert, dem die in diesem Schreiben enthaltenen Angaben zugrunde liegen. Wie Sie sicherlich wissen, ist die Zusammensetzung solcher Katalysatoren kritisch und schon deren geringfügige Änderung kann zu unzureichender Aktivität oder völligem Versagen führen.

Unser Hauptinteresse gilt den katalytischen Zusammensetzungen (Katalysatoren) als solchen, die wir an Kunden verkaufen wollen, und - im Hinblick auf deren Propen- und 1-Buten-Rohstoffe - auch den beiden vorstehend genannten Reaktionen.

Anbei finden Sie Kopien zweier Veröffentlichungen des Standes der Technik, die bei der Erstellung der Anmeldung von Bedeutung sein sollten.

Unsere 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,

wobei

a 0,001 bis 10,

b 0 bis 10,

c 10,

d 0,1 bis 10,

e 0,001 bis 10 sowie

$a + b + d + e \leq 11$ 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.

Gewisse Mengen sogenannter Aktivatorelemente können auch in unsere katalytischen Zusammensetzungen als Komponente D eingebracht werden. Es kann auf Dokument I verwiesen werden, das solche Aktivatorelemente (Aktivator-Elemente X) nennt.

Es ist notwendig, daß sich die Ausgangsmetallverbindungen durch starkes Erhitzen zu den Hydroxiden oder Oxidhydraten und durch Calcinieren (d. h. starkes Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff) zu den Oxiden umsetzen lassen. So kann Antimon- oder Zinnchlorid zum Oxid umgesetzt werden.

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.

Eine Möglichkeit, solch entsprechend reine Zusammensetzungen zu erhalten, besteht in der Verwendung von Ausgangsverbindungen, die diese Erfordernisse selbst schon erfüllen. Solche hinreichend reinen Verbindungen sind in der Regel auf dem Markt erhältlich. Zum anderen lassen sich geeignete Ausgangsverbindungen auch nach allgemein bekannten Verfahrensweisen herstellen. Ein Beispiel für die Herstellung unserer katalytischen Zusammensetzungen finden Sie in diesem Schreiben. Die in diesem Beispiel angegebenen Verfahrensschritte eignen sich auch für die Herstellung der anderen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Unsere Zusammensetzungen können als solche oder aufgebracht auf einer geeigneten wasserunlöslichen inerten Trägersubstanz verwendet werden. In beiden Fällen werden die calcinierten Zusammensetzungen in der üblichen Weise zerkleinert und zur gewünschten Teilchengröße gemahlen oder granuliert oder, z. B. zu Pellets, geformt.

Geeignete, aus dem Stand der Technik bekannte Trägersubstanzen sind feinteilige feuerfeste Materialien wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkon oder Aluminiumoxid-Siliciumdioxid. Sie können in Mengen von bis zu 500 Gew.-%, bezogen auf unsere Zusammensetzungen, eingesetzt werden, ohne daß dies merklichen Einfluß auf die Aktivität der katalytischen Zusammensetzungen hätte. Weitere diesbezügliche Einzelheiten erscheinen uns nicht erforderlich.

Die genauen Arbeitsbedingungen, die bei der Herstellung der katalytischen Zusammensetzungen erfüllt sein müssen, hängen weitgehend von den beteiligten Verbindungen ab. Diese Bedingungen können von einem Fachmann auf diesem Gebiet ohne weiteres ermittelt und optimiert werden.

Unsere katalytischen Zusammensetzungen können bei Oxidationsreaktionen, die aus dem Stand der Technik, z. B. aus dem Dokument I, bereits bekannt sind, vorzugsweise bei der oxidativen Dehydrogenierung von 1-Buten zu Butadien und der Ammonoxidation (Ammonoxidation) von Propen mit Ammoniak zu Acrylnitril, verwendet werden.

Diese von unseren neuen katalytischen Zusammensetzungen katalysierten Reaktionen werden unter denselben oder ähnlichen Bedingungen wie bisher bei diesen Reaktionen üblich (vgl. z. B. Dokument I) durchgeführt. Daher erübrigen sich spezifische Angaben zu den Reaktionsparametern wie Temperaturen, Drücken, stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktanten usw., die der fachkundige Chemieingenieur in der üblichen Weise nach seinen speziellen Erfordernissen variieren und optimieren kann.

Es kann gesagt werden, daß sich mit unseren katalytischen Zusammensetzungen die gewünschten Produkte über lange Zeiträume mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit und ausgezeichneten Selektivitäten in hervorragenden Ausbeuten herstellen lassen. Eines der hervorstechenden Merkmale unserer katalytischen Zusammensetzungen, insbesondere bei Aufbringung auf einen inerten Aluminiumoxidträger, ist ihre kurze Induktionsperiode und gegenüber bekannten Katalysatoren ihre längere Standzeit bei im wesentlichen gleichbleibender Aktivität.

Als Oxidationsmittel kommt aus wirtschaftlichen und technischen Gründen im allgemeinen Luft zum Einsatz. Luft bietet nämlich den Vorteil, daß Sauerstoff bereits mit inerten Verdünnungsmitteln gemischt ist. Bei der Ammoxidation wird Ammoniak zusammen mit dem Oxidationsmittel verwendet.

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.

Wie bereits erwähnt, enthält Luft inerte Verdünnungsmittel, die eine Überhitzung des Reaktors und das Auftreten sogenannter "hot spots" innerhalb der Reaktionszone verhindern. Solche nachteiligen Reaktionsbedingungen verringern die Selektivität und können sogar zur Bildung teerähnlicher Zersetzungsprodukte führen, die die Aktivität der katalytischen Zusammensetzungen sehr rasch vermindern oder sogar zerstören, auf diese Weise ihre Standzeit verkürzen und ein häufiges Abstellen der Anlage erforderlich machen. Außerdem wird dann die häufige komplizierte und kostspielige Reinigung derjenigen Teile der Produktionsanlage, die in Berührung mit dem austretenden Reaktionsgemisch kommen, darunter auch der Reaktor selbst, in kurzen Abständen unvermeidlich. Die durch solche Zersetzungsprodukte inaktivierten katalytischen Zusammensetzungen sind deutlich schwerer zu regenerieren als Katalysatoren, die nicht auf diese Weise kontaminiert sind.

Unsere katalytischen Zusammensetzungen lassen sich ohne weiteres fast bis oder bis zu ihrer ursprünglichen Aktivität regenerieren und erlauben somit ihren mehrmaligen Gebrauch in vorzugsweise bis zu 10 Gebrauchs/Regenerationszyklen. Auffallend gute Ergebnisse erzielten wir bei Mischung regenerierter und frischer katalytischer Zusammensetzungen in Gewichtsverhältnissen von 95:5 bis 70:30. Zusammensetzungen unterschiedlicher chemischer Konstitution sollten vorzugsweise nicht miteinander gemischt werden, da die Ergebnisse dann mitunter weniger vorteilhaft ausfallen.

Die katalytischen Zusammensetzungen werden in der Regel bei einem Abfall ihrer Aktivität um etwa 10 %, manchmal auch früher, aus dem Oxidationsprozeß entfernt. Zeigt das katalytische Material eine durch Kohlenstoffrückstände bedingte Grauverfärbung, so können diese Rückstände durch anfängliches Calcinieren entfernt werden.

Das katalytische Material wird mit wäßrigem Ammoniak (oder einer wäßrigen Lösung eines Ammoniumsalzes, das bei Erhitzung zerfällt, z. B. Hirschhornsalz) imprägniert, getrocknet und calciniert. Die Verfahrensbedingungen beim Trocknen und Calcinieren scheinen nicht besonders kritisch zu sein, und sie sind im allgemeinen dieselben wie bei der Herstellung der frischen Katalysatoren. So erfolgt das Trocknen bei einer Temperatur von bis zu 150°C und das Calcinieren bei Temperaturen von über 550 bis 950°C. Eine Erhitzung auf über 550°C ist zwingend notwendig, um eine gute katalytische Aktivität zu erzielen, während andererseits ein Calcinieren bei über 950°C den Wirkungsgrad, wahrscheinlich bedingt durch Sinterung oder Rekristallisation, drastisch verringert. Die für die Calcinierung erforderliche Zeitspanne kann in weitem Bereich von 0,5 Stunden und einem Tag variiert werden.

Damit eine befriedigende Aktivität erreicht wird, sollte das katalytische Material vorzugsweise mit Ammoniak oder der Ammoniumverbindung gesättigt werden.

Dabei gilt es aber andererseits zu beachten, daß eine der Komponenten ausgewaschen und dadurch die Aktivität der katalytischen Zusammensetzungen

unzureichend werden kann, wenn die Zusammensetzungen mit zuviel wäßriger Lösung behandelt werden. Auch die frischen katalytischen Zusammensetzungen können vor dem Calcinieren mit Ammoniak oder Ammoniumverbindung behandelt werden, wodurch ihre Aktivität häufig noch verbessert wird, obwohl sich Zusammensetzung und Struktur des katalytischen Materials bei dieser Behandlung offenbar nicht ändern.

Beigefügt finden Sie einige Beispiele und Tabellen, die die hervorragenden Ergebnisse bei der Umsetzung von Propen zu Acrylnitril und von 1-Buten zu Butadien belegen. Die Beispiele und Tabellen geben auch Aufschluß über die Verwendung einiger bekannter Katalysatoren A, B und C.

Diese nachstehenden Beispiele sollen außerdem etwaige noch offene Fragen klären. Die Ausbeute bezieht sich auf das Verhältnis der Molmenge des Produkts zur Molmenge des als Ausgangsmaterial zugeführten Kohlenwasserstoffs. Die Tabellen geben auch Aufschluß über die Standzeit der Katalysatoren. Dies ist die Zeit bis zu einer 5%igen Abnahme der Aktivität des Katalysators.

Beispiel 1

$\text{Cu}_{1,06}\text{Mo}_{0,19}\text{Sb}_{10}\text{Sn}_{3,3}\text{Te}_{0,47}\text{O}_x$ (Katalysator I)

74,96 g Sb_2O_3 wurde durch Zugabe seiner etwa dreifachen Gewichtsmenge an

konzentrierter Salpetersäure unter etwa 5-stündigem Rühren und Erhitzen unter Rückfluß oxidiert. Der mit 400 ml Wasser verdünnten Lösung wurden dann über 2,5h verteilt nach und nach unter Erhitzen und Rühren 20,35 g granuliertes Zinn zugesetzt, bis kein metallisches Zinn mehr vorhanden war. Nach Filterung der so entstandenen Aufschlammung wurde den zurückgebliebenen Feststoffen erneut etwas Wasser zur Bildung einer weiteren Aufschlammung zugesetzt.

Anschließend wurden 1,76 g Ammoniumparamolybdat und 13,12 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst und der Aufschlammung zugegeben, gefolgt von einer Suspension von 3,88 g TeO_2 in HNO_3 . Der pH-Wert wurde mittels konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 6±2 eingestellt. Danach wurde die Aufschlammung zu einer Paste eingedampft und in einem Trockenofen bei 130°C ungefähr 20 Stunden lang unter häufigem Rühren während der ersten 4 Stunden getrocknet. Das so erhaltene Trockenpulver wurde wiederum mit Ammoniak imprägniert, getrocknet und schließlich durch Erhitzung auf 290°C in Luft und durch weiteres Erhitzen auf 435°C während weiterer 3 Stunden denitrifiziert. Anschließend wurde die Zusammensetzung in Luft bei 820°C 3 Stunden lang calciniert, dann abgekühlt, zerkleinert und auf eine durchschnittliche Teilchengröße zwischen 500 und 850 µm gemahlen.

In ähnlicher Weise wurden auch Zusammensetzungen mit den Summenformeln

$\text{Cu}_{2,07}\text{W}_{0,28}\text{K}_{0,01}\text{Sb}_{10}\text{Sn}_{1,9}\text{Te}_{0,57}\text{O}_x$ auf Al_2O_3 (Katalysator II) und

$\text{VBiSb}_{100}\text{Sn}_{40}\text{Te}_4\text{O}_x$ auf SiO_2 (Katalysator III) hergestellt.

Beispiel 2

Ein Festbett-Reaktor mit einem inneren Durchmesser von 16 mm und einer Länge von 500 mm wurde mit 30 ml eines der vorstehenden Katalysatoren I, II, oder III oder eines der bekannten Katalysatoren A ($\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$), B ($\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$ auf SiO_2) oder C

($\text{Cu}_{1,27}\text{Mo}_{0,23}\text{Sn}_4\text{Sb}_{10}\text{O}_x$) gepackt und im Bad einer Salzschmelze aus einem zu

gleichen Teilen aus Natriumnitrit und Kaliumnitrat bestehenden Gemisch erhitzt. Dem Reaktor wurde in einer Menge von 7,5 l pro Stunde ein Gasgemisch aus Luft, 1-Buten und Wasserdampf mit den Molverhältnissen Luft/1-Buten = 5 und Wasser/1-Buten = 1,5 zugeführt. Der Druck im Reaktionsgefäß betrug etwa 0,1 MPa. Die Reaktionstemperaturen, der Buten-Umsatz und die Butadien-Ausbeute sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 3

Der Katalysator I, dessen Aktivität um 7 % abgenommen hatte, wurde aus dem Reaktor entnommen und wie folgt regeneriert: Der gerührte gebrauchte Katalysator (Porenvolumen: 0,38 ml/g) wurde bei Raumtemperatur mit einer 34%igen wäßrigen Ammoniaklösung besprüht und imprägniert, bis kein weiteres Ammoniak absorbiert wurde. Danach wurde die Temperatur allmählich erhöht und der Katalysator bei 120°C 16 Stunden lang getrocknet. Dieses Verfahren wurde dann ein weiteres Mal wiederholt. Anschließend wurde der Katalysator bei 800°C 5 Stunden lang in Luft calciniert. Dieser regenerierte Katalysator (als Katalysator IV bezeichnet) wurde erneut unter denselben Bedingungen wie vorstehend angegeben in der beschriebenen Dehydrogenierungsreaktion eingesetzt. Der Buten-Umsatz und die Butadien-Ausbeute sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4

Beispiel 2 wurde in abgewandelter Form wiederholt, wobei der regenerierte Katalysator IV aus Beispiel 3 im Gewichtsverhältnis 9:1 mit zusätzlichem frischem Katalysator I aus Beispiel 1 gemischt wurde. In Tabelle 1 ist dieser Katalysator als Katalysator V bezeichnet.

Beispiel 5

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, wurden die - wie in Tabelle 1 bezeichneten - Katalysatoren aus den vorhergehenden Beispielen zur Ammoxidation von Propen (AN = Acrylnitril) verwendet. Das Molverhältnis des Sauerstoffs in der Luft zum Propen in der dem Reaktionsgefäß zugeführten Beschickung betrug 2,7:1, das Molverhältnis des Ammoniaks zum Propen in der dem Reaktionsgefäß zugeführten Beschickung 4,6:1. Der Beschickung wurde Wasserdampf zugefügt, dessen Molverhältnis zum Propen 1,4:1 betrug.

Tabelle 1

Kataly- sator	Calcinie- rung (°C)	Reaktion (°C)	Umsatz (% Buten)	Ausbeute (%Butadien)	Standzeit (Tage)
A	800	380	83	78,0	79
B	820	380	84	81,2	76
C	800	370	88	82,1	99
I	820	370	93	87,5	108
I	820	370	96	88,9	109
III	800	370	90	84,4	101
IV	800	370	92	86,9	106
V	370	370	93	86,9	108

Tabelle 2

Kataly- sator	Reaktion (°C)	Umsatz (%Propen)	Ausbeute (%AN)	Ausbeute (%HCN)	Standzeit (Tage)
A	430	87	51,1	6,2	74
B	460	89	61,5	7,3	72
C	460	90	59,1	4,3	75
I	460	96	73,7	5,2	92
II	460	92	71,4	5,4	89
III	460	92	69,7	6,1	89
IV	460	95	73,5	5,1	91
V	460	96	73,6	4,7	94

DOKUMENT I (Stand der Technik)

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Katalysator-Zusammensetzung auf der Basis von Antimonoxid zur oxidativen Dehydrogenierung von Olefinen zu Diolefinen und zu aromatischen Verbindungen.

Der Katalysator läßt sich durch folgende Summenformel definieren



worin α einen Wert von 50 bis 98, β einen Wert von >0 bis <50 , δ einen Wert von 0,001 bis 25 und ϵ einen Wert hat, der die durchschnittlichen Valenzen von Antimon und Eisen im Katalysator absättigt, wobei $\alpha + \beta + \delta$ zusammen 100 ergeben.

Die Aktivitorelemente X sind gewisse Übergangs- und/oder Hauptgruppenelemente, die in mehr als einem Oxidationszustand Verbindungen bilden. Diese Elemente sind Arsen (As), Wismut (Bi), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Selen (Se), Zinn (Sn), Tellur (Te), Wolfram (W), und Vanadium (V). Diese Aktivatoren liegen vorzugsweise in Form ihrer Oxide vor, und zwar in Mengen zwischen etwa 0,01 und etwa 20 Gew.-%, noch besser zwischen 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Katalysators ohne etwaige Trägersubstanz.

Das Aktivitorelement kann in den Grundkatalysator durch Mitfällung, Imprägnierung oder andere Verfahren eingebracht werden.

Der Katalysator, der auf Feuerfestmaterialien wie Siliciumdioxid, Ilmenit oder Aluminiumoxid aufgebracht werden kann, fördert in äußerst wirkungsvoller Weise die Reaktion von Olefinen, z. B. Butenen, mit Luft zu Alkadienen, z. B. Butadien, oder zu Aldehyden und Carbonsäuren wie Methacrolein und Methacrylsäure. Auch bei der Ammonoxidation von Olefinen oder bei der Oxidation von Alkoholen, z. B. Butanolen, zu den entsprechenden Aldehyden und Carbonsäuren hat sich der Katalysator als hochwirksam erwiesen.

Der Katalysator wird unter Reaktionsbedingungen eingesetzt, die aus dem Stand der Technik allgemein bekannt sind. Daher erübrigen sich nähere Angaben zu diesen Reaktionsparametern wie Temperaturen, Drücken, Oxidationsmitteln, stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktanten, Gegenwart oder Fehlen von Verdünnungsmitteln, Form und Größe des Reaktors (z. B. Rührkessel, Festbett- oder Fließbett-Gasphasenreaktoren, Rohrreaktoren, Schleifenreaktoren, Reaktor-Kaskaden), Zuführung der Reaktanten, Kontaktzeit, Verarbeitung des austretenden Reaktionsgemisches und Gewinnung der Produkte; sie können vom fachkundigen Chemieingenieur in der üblichen Weise bedarfsgerecht variiert und optimiert werden.

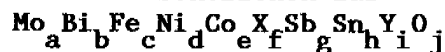
Beispiel

Ein Festbett-Reaktor mit einem inneren Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 1000 mm wurde mit 50 ml eines Katalysators der Formel $\text{Sb}_{30} \text{Fe}_{13} \text{Co}_{0,23} \text{O}_{23}$ gepackt und im Bad einer Salzschnmelze aus einem zu gleichen Teilen aus Natriumnitrit und Kaliumnitrat bestehenden Gemisch erhitzt. Dem Reaktor wurde in einer Menge von 10 l pro Stunde ein Gasgemisch aus Luft, 1-Buten und Wasserdampf zugeführt, so daß das Molverhältnis von Luft zu 1-Buten 6:1 und das von Wasser zu 1-Buten 1,7 betrug. Der Druck im Reaktor lag bei ungefähr 0,1 MPa. Die Reaktionstemperatur wurde bei 410°C gehalten. Der Buten-Umsatz betrug 76 %, die Butadien-Ausbeute 72 %.

DOKUMENT II (Stand der Technik)

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie α -Olefine mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen sowie tert.-Butanol lassen sich mit Sauerstoff oder Gasgemischen, die Sauerstoff enthalten, in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 200 bis 450°C zu den entsprechenden ungesättigten Aldehyden, Säuren und/oder konjugierten Dienen umsetzen. So kann aus 1-Buten Butadien und aus Isobuten Methacrolein und Methacrylsäure in hoher Ausbeute hergestellt werden.

Der Katalysator besteht im wesentlichen aus



worin

- X mindestens ein Metall aus der Gruppe K, Rb, Cs und Tl bedeutet,
Y mindestens ein Element aus der Gruppe Se, Te, V, Ru und Nb bedeutet,
a bis j die Atomverhältnisse der einzelnen Komponenten sind,
wobei
- | | | | |
|---|-------------------|---|--------------------------------|
| a | 0,5 bis 50, | b | 0,01 bis 60, |
| c | 0 bis 60, | d | 0,01 bis 60, |
| e | 0 bis 100, | f | 0,0005 bis 20, |
| g | 1, | h | 0 bis 100, |
| i | 0,0005 bis 20 und | j | ein Wert ist, der den Valenzen |
- der im Katalysator enthaltenen Elemente entspricht, wobei e den Wert 0 hat, wenn Y mindestens ein Metall aus der Gruppe V, Ru und Nb ist.

Die Herstellung des Katalysators kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Als Ausgangsmaterial kann jedes Oxid der im Katalysator enthaltenen Elemente oder jede sonstige Verbindung dieser Elemente eingesetzt werden, die beim Calcinieren zu einem Oxid umgesetzt wird. Geeignete Quellen für Mo umfassen Ammoniummolybdat, Molybdänsäure oder Molybdäntrioxid. Geeignete Quellen für Sb umfassen seine Oxide, Oxidhydrate und Chloride.

Die Katalysatorkomponenten können als solche verwendet werden oder auf bekannten Trägersubstanzen wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Siliciumcarbid aufgebracht sein.

Die Reaktion kann im Fließbett oder Festbett, in Rührkesseln oder statischen Mischern entweder in Gas- oder in Flüssigphase, z. B. in einem inerten Lösungsmittel, durchgeführt werden. Das Oxidationsmittel kann Sauerstoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch sein. Aus wirtschaftlichen Gründen wird vorzugsweise Luft verwendet. Die Beschickung wird vorzugsweise mit einem inerten Gas wie Stickstoff, Dampf oder Kohlendioxid verdünnt. Die Reaktion kann bei Umgebungsdruck oder auch bei Über- oder Unterdruck, vorzugsweise bei etwa 0,1 MPa, durchgeführt werden.

Beispiele

Sb_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$ und SnCl_2 wurden in wässriger Dispersion mit mindestens einigen der Verbindungen $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CsNO_3 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, VOCl_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und SiO_2 homogen gemischt. Die Gemische wurden bei erhöhten Temperaturen getrocknet und anschließend unter Rühren bei 560 bis 950°C in einer Luftatmosphäre calciniert. Das Produkt wurde dann auf eine Teilchengröße von 0,6 bis 0,8 mm gemahlen und zu Pellets geformt, um die in Tabelle 1 bezeichneten Katalysatoren zu ergeben. (Die Katalysatoren A bis F sind zu Vergleichszwecken aufgeführt).

Die erhaltenen Katalysatoren wurden in ein Festbett-Reaktionsgefäß gepackt und bei einer Temperatur von 360°C gehalten. Dem Reaktor wurde dann ein Gasgemisch aus 5 Vol.-% Isobuten, 12 Vol.-% Sauerstoff, 48 Vol.-% Stickstoff und 35 Vol.-% Dampf zugeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse einer Umsetzung von 1-Buten zu Butadien unter ähnlichen Bedingungen.

Wie diese Beispiele belegen, hängt die Ausbeute der verschiedenen Produkte in hohem Maße von der Zusammensetzung des Katalysators ab.

Tabelle 1

Katalysator	Zusammensetzung
A	$\text{Mo}_3\text{Bi}_5\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ auf SiO_2
B	$\text{Mo}_4\text{Bi}_6\text{Cs}_1\text{Sb}_4\text{Sn}_3\text{Te}_1\text{V}_1\text{O}_j$
C	$\text{Mo}_4\text{Bi}_1\text{Ni}_2\text{Cs}_1\text{Sb}_5\text{Sn}_4\text{Te}_5\text{O}_j$ auf Al_2O_3
D	$\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ auf SiO_2
E	$\text{Mo}_{0,5}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ auf SiO_2
F	$\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$
1	$\text{Mo}_{20}\text{Bi}_1\text{Ni}_8\text{Cs}_{0,4}\text{Sb}_1\text{Sn}_{24}\text{Te}_{1,4}\text{O}_j$ auf SiO_2
2	$\text{Mo}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ auf SiO_2
3	$\text{Mo}_2\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{1,2}\text{Cs}_{0,16}\text{Sb}_1\text{Sn}_{1,8}\text{Te}_{0,5}\text{V}_{0,1}\text{O}_j$ auf SiO_2

Tabelle 2

Katalysator	Calcinierung (°C)	Gesamtausbeute (%) an Methacrolein and Methacrylsäure
A	860	75,7
B	860	71,3
C	880	77,1
D	850	74,7
E	840	72,9
F	850	74,6
1	840	83,7
2	900	84,3
3	860	82,9

Tabelle 3

Katalysator	Reaktion (°C)	Butadienausbeute (%)
D	340	67
E	340	72
F	345	70
1	350	75
2	340	78
3	350	76