

## EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1993

### PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

#### Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- Anweisungen an die Bewerber 93/B(C)/d/1
- Beschreibung der Anmeldung 93/B(C)/d/2-11
- Patentansprüche 93/B(C)/d/12-13
- Bescheid 93/B(C)/d/14-15
- Dokument III (Stand der Technik) 93/B(C)/d/16
- Dokument IV (Stand der Technik) 93/B(C)/d/17-18
- Dokument V (Stand der Technik) 93/B(C)/d/19-20
- Dokument I (Stand der Technik) 93/B(C)/d/21-22
- Dokument II (Stand der Technik) 93/B(C)/d/23-25

## **ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER**

Gehen Sie bitte bei dieser Prüfungsaufgabe davon aus, daß eine europäische Patentanmeldung für alle Vertragsstaaten mit den beigefügten Unterlagen \* eingereicht worden ist, und daß das Europäische Patentamt den beigefügten amtlichen Bescheid erlassen hat.

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 nun darin, eine vollständige Erwiderung auf den amtlichen Bescheid auszuarbeiten. Die Erwiderung sollte als Schreiben an das EPA abgefaßt sein und gegebenenfalls als Anlage einen geänderten Anspruchssatz enthalten. Die Beschreibung sollte allerdings nicht geändert werden.

Die Ansprüche sollten den größtmöglichen Schutz bieten und gleichzeitig den Vorschriften des Übereinkommens gerecht werden. In Ihrer Erwiderung sollten Sie Ihre Argumente für die Patentierbarkeit des unabhängigen Anspruchs oder der unabhängigen Ansprüche angeben.

Falls Ihre Erwiderung den Vorschlag enthält, einen Teil der Anmeldung zum Gegenstand einer oder mehrerer Teilanmeldungen zu machen, sollten Sie den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs einer solchen Teilanmeldung oder solcher Teilanmeldungen und die Begründung dafür in einer Anmerkung genau angeben. Es ist jedoch nicht nötig, den Wortlaut des unabhängigen Anspruchs für die oder jede Teilanmeldung 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.

---

\* Diese Unterlagen stellen nicht notwendigerweise die einzige und beste Lösung der in Prüfungsaufgabe A (Chemie) gestellten Aufgabe dar.

## Patentanmeldung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf katalytische Zusammensetzungen und ihre Verwendung in einem Verfahren zur Durchführung von Oxidationsreaktionen gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Olefinen. Die katalytischen  
5 Zusammensetzungen werden vorzugsweise bei der Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril und bei der oxidativen Dehydrogenierung von 1-Buten zu Butadien verwendet.

Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen ermöglichen  
10 die Herstellung der gewünschten Produkte in guten Ausbeuten mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß sich diese katalytischen Zusammensetzungen ohne weiteres in Verfahrensschritten, mit denen der Chemiker oder Chemieingenieur vertraut ist, aus bekannten  
15 Ausgangsverbindungen herstellen lassen.

Die Oxidationsreaktionen von Olefinen sind im Prinzip bekannt. Daher kann auf das Dokument I Bezug genommen werden, in dem eine spezielle katalytische Zusammensetzung auf der Basis von  
20 Antimonoxid zur oxidativen Dehydrogenierung von Olefinen zu Diolefinen und aromatischen Verbindungen offenbart ist. Der bekannte Katalysator, der wahlweise auf feuerfestem Material aufgebracht sein kann, enthält zusätzlich Eisen und weitere Aktivator-Elemente. Das Dokument verweist auch auf den Einsatz des  
25 Katalysators bei der Ammonoxidation von Olefinen oder bei der Oxidation von Alkoholen, z. B. der Butanole, zu den entsprechenden Aldehyden und Carbonsäuren. Es gibt ferner Aufschluß über die Reaktionsbedingungen, unter denen diese Reaktionen in der Regel durchgeführt werden.

30

Das Dokument II beschreibt die Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie  $\alpha$ -Olefinen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen sowie von tert.-Butanol mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart eines Katalysators zu den entsprechenden  
35 ungesättigten Aldehyden, Säuren und/oder konjugierten Dienen. Offenbart wird die Herstellung von Butadien aus 1-Buten und die Herstellung von Methacrolein und Methacrylsäure aus Isobuten.

Der Katalysator in diesem Dokument, auf oder ohne Träger, besteht im wesentlichen aus Mischoxiden verschiedener Hauptgruppen- und Übergangselemente. Zwingend notwendig ist in jedem Fall die Gegenwart von Mo, Bi, Ni und Sb, mindestens eines Metalls aus der Gruppe K, Rb, Cs und Tl sowie mindestens eines Elements aus der Gruppe Se, Te, V, Ru und Nb in bestimmten Mengen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, noch bessere katalytische Zusammensetzungen bereitzustellen und die bekannten katalysierten Oxidationsverfahren insbesondere im Hinblick auf die Induktionszeit, den Olefin-Umsatz, die Produkt-Ausbeute, die Selektivität der Reaktion und die Standzeit der katalytischen Zusammensetzungen zu verbessern.

Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen sind durch die allgemeine Summenformel I definiert:



worin

A ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Kupfer (Cu), Vanadium (V), Molybdän (Mo) und/oder Wolfram (W), bedeutet,

D ein oder mehrere Aktivator-Elemente ausgewählt aus Kobalt (Co) und/oder Wismut (Bi) bedeutet,

Y Alkalimetall bedeutet und 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 0,01 sowie

a + b + d + e ≤ 11 ist und

x die Zahl der Sauerstoffatome bedeutet, die notwendig sind, um

die freien Valenzen der anderen vorhandenen Elemente abzusättigen.

Diese Zusammensetzungen eignen sich besonders gut für Oxidationsreaktionen ungesättigter und gesättigter Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise von Olefinen.

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  
5 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.

10 Es sollte beachtet werden, daß - wie aus dem Stand der Technik bekannt ist - die Zusammensetzung solcher Katalysatoren kritisch ist und schon die geringfügige Änderung der obigen katalytischen Zusammensetzungen zu unzureichender Aktivität oder völligem  
Versagen führen kann.

15 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  
20 Oxid umgesetzt werden. So kann Antimon- oder Zinnchlorid zum

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  
25 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.

30 Eine Möglichkeit, solch 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  
35 anderen lassen sich geeignete Ausgangsverbindungen auch nach allgemein bekannten Verfahrensweisen herstellen. Ein Beispiel für die Herstellung erfindungsgemäßer katalytischer Zusammensetzungen ist in der vorliegenden Anmeldung enthalten. Die in diesem Beispiel

angegebenen Verfahrensschritte eignen sich auch für die Herstellung der anderen in den Umfang der vorliegenden Anmeldung fallenden Zusammensetzungen, wie ein Fachmann ohne weiteres erkennen wird.

5 Diese 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.

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

Die genauen Arbeitsbedingungen, die bei der Herstellung der kataly-  
20 tischen 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.

25 Die erfindungsgemäßen 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 (Amnoxidation) von Propen mit Ammoniak zu Acrylnitril, verwendet  
30 werden.

35

Diese von den 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  
5 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.

10 Es kann gesagt werden, daß sich mit den erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen die gewünschten Produkte über lange Zeiträume mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit und ausgezeichneten Selektivitäten in hervorragenden Ausbeuten herstellen lassen. Eines  
15 der hervorstechenden Merkmale der erfindungsgemäßen 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.

20 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.

25

Niedere Olefine, vorzugsweise  $\alpha$ -Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, sind das bevorzugte Ausgangsmaterial der durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen katalysierten Reaktionen. Grundsätzlich lassen sich mit diesen katalytischen

30 Zusammensetzungen 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  
35 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 in dieser Weise kontaminiert sind.

Als weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Verbesserungen bei der Regenerierung des verbrauchten katalytischen Materials zu nennen. Die erfindungsgemäßen 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 wurden bei Mischung regenerierter und frischer katalytischer Zusammensetzungen in Gewichtsverhältnissen von 95:5 bis 70:30 erzielt. Katalytische Zusammensetzungen unterschiedlicher chemischer Konstitution sollten vorzugsweise nicht miteinander gemischt werden, da die Ergebnisse dann mitunter weniger vorteilhaft ausfallen.

Die katalytische 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 katalytischen Zusammensetzungen.

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 Aktivität zu erzielen, während andererseits ein Calcinieren bei  
5 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 bis einem Tag variiert werden.

10 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  
15 kann, wenn die katalytischen 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  
20 katalytischen Materials bei dieser Behandlung offenbar nicht ändern.

Die nachstehenden Beispiele und Tabellen belegen die hervorragenden Ergebnisse, die sich bei der Umsetzung von Propen zu Acrylnitril  
25 und von 1-Buten zu Butadien erzielen lassen, und dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Die Beispiele und Tabellen geben auch Aufschluß über die Verwendung einiger bekannter Katalysatoren A, B und C. Die Ausbeute bezieht sich auf das Verhältnis der Molmenge des Produkts zur Molmenge des als Ausgangsmaterial  
30 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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurde durch Zugabe seiner etwa dreifacher Gewichts-  
5 menge an konzentrierter Salpetersäure unter etwa 5-stündigem Rühren  
und Erhitzen unter Rückfluß oxidiert. Der mit 400 ml Wasser ver-  
dünnten 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  
10 entstandenen Aufschlämmung wurde den zurückgebliebenen Feststoffen  
erneut etwas Wasser zur Bildung einer weiteren Aufschlämmung  
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 Aufschlämmung  
zugegeben, gefolgt von einer Suspension von 3,88 g  $\text{TeO}_2$  in  $\text{HNO}_3$ .  
15 Der pH-Wert wurde mittels konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf  $6 \pm 2$   
eingestellt. Danach wurde die Aufschlämmung zu einer Paste einge-  
dampft und in einem Trockenofen bei  $130^\circ\text{C}$  ungefähr 20 Stunden lang  
unter häufigem Rühren während der ersten 4 Stunden getrocknet. Das  
so erhaltene Trockenpulver wurde wiederum mit Ammoniak imprägniert,  
20 getrocknet und schließlich durch Erhitzung auf  $290^\circ\text{C}$  in Luft und  
durch weiteres Erhitzen auf  $435^\circ\text{C}$  während weiterer 3 Stunden  
denitrifiziert. Anschließend wurde die Zusammensetzung in Luft bei  
 $820^\circ\text{C}$  3 Stunden lang calciniert, dann abgekühlt, zerkleinert und  
auf eine durchschnittliche Teilchengröße zwischen 500 und  $850 \mu\text{m}$   
25 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$

(Katalysator II) und  $\text{VBiSb}_{100}\text{Sn}_{40}\text{Te}_4\text{O}_x$  auf  $\text{SiO}_2$  (Katalysator III)  
30 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  
5 Katalysatoren A ( $\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$ ), B ( $\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$  on  $\text{SiO}_2$ ) oder C ( $\text{Cu}_{1,27}\text{Mo}_{0,23}\text{Sn}_4\text{Sb}_{10}\text{O}_x$ ) gepackt und im Bad einer Salzschnmelze aus einem zu gleichen Teilen aus Natriumnitrit und Kaliumnitrat bestehenden Gemisch erhitzt. Dem Reaktor wurde in einer Menge von  
10 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.

15

### Beispiel 3

Der Katalysator I, dessen Aktivität um 7% abgenommen hatte, wurde aus dem Reaktor entnommen und wie folgt regeneriert: Der gerührte  
20 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  
25 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  
30 Butadien-Ausbeute sind in Tabelle 1 angegeben.

### Beispiel 4

Beispiel 2 wurde in abgewandelter Form wiederholt, wobei der  
35 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

Katalysator	Calciniertung (°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
II	820	370	96	88,9	109
III	800	370	90	84,4	101
IV	800	370	92	86,9	106
V		370	93	86,9	108

Table 2

Katalysator	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



5. Verfahren zu Regenerierung der bei den Reaktionen gemäß Anspruch 4 verwendeten katalytischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Zusammensetzungen aus dem Reaktor entfernt, dann bis zur Sättigung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak imprägniert, bei einer Temperatur von bis zu 150°C getrocknet und bei Temperaturen zwischen 550 und 950°C calciniert werden.

## Bescheid

1. Dokument III nimmt den Katalysator I vorweg. Der bekannte Katalysator wurde durch Mischen der Oxide der beteiligten Elemente in wäßriger Aufschlämmung und anschließendes Trocknen und Calcinieren des festen Rückstands bei 650 bis 850°C hergestellt. Er wurde in einer Oxidationsreaktion gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen verwendet. Das Dokument verweist ausdrücklich auf die oxidative Dehydrogenierung von  $\alpha$ -Olefinen zu den entsprechenden Dienen durch diesen oder leicht abgewandelte Katalysatoren. Daher ist der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 4 nicht neu (Art. 54(1) und (2) EPÜ).
2. Dokument IV beschreibt ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Butadien durch oxidative Dehydrogenierung von 1-Buten mittels eines oxidischen Katalysators. Es verweist auch auf die Verwendung des Katalysators bei der Ammoxidation von  $\alpha$ -Olefinen zu ungesättigten Nitrilen. Die Reaktionen werden unter den in Ihrer Anmeldung angegebenen Bedingungen durchgeführt. Der im Beispiel dieses Dokuments beschriebene Katalysator und die dortige Vorgangsweise scheinen Ihrem Katalysator III und seiner Herstellung zu entsprechen. Daher nimmt der Gegenstand dieser Dokumentes die Ansprüche 1 bis 4 vorweg (Art. 54(1) und (2) EPÜ).
3. Dokument V bezieht sich auf einen weiteren Katalysator für die Ammoxidation von Propen. Der Katalysator scheint dem Ihren zumindest ähnlich. Dies wird insbesondere durch die Passage ab Absatz 2 auf Seite 2 des Dokuments offenbar. Dort wird auf einen spezifischen Katalysator und dessen Verwendung hingewiesen. Dieser spezifische Katalysator scheint identisch mit Ihrem Katalysator II zu sein. Vor dem Hintergrund dieses Dokuments erfüllen die Ansprüche 1 bis 4 nicht die Erfordernisse der Artikel 52(1) und 54(1) und (2) EPÜ.

4. Das Beispiel des Dokuments IV und der Absatz des Dokuments V, in dem die Verwendung eines spezifischen Katalysators angesprochen wird, offenbaren beide die Regenerierung solcher Katalysatoren nach dem Verfahren gemäß Ihrem Anspruch 5 (Behandlung mit Ammoniak oder Ammoniumsalz und anschließendes Calcinieren). Somit erfüllt auch der Anspruch 5 nicht das Erfordernis der Neuheit gemäß den Artikeln 52(1) und 54(1) und (2) EPU.
  
5. Die Dokumente I und II, auf die in Ihrer Anmeldung Bezug genommen wird, scheinen beide darauf hinzuweisen, daß die Beschleunigung von Oxidationsreaktionen mittels oxidischer Katalysatoren der jetzt in Ihrer Anmeldung beanspruchten Art allgemein bekannt ist.
  
6. Gegenwärtig ist nicht erkennbar, welcher Teil der Anmeldung die Grundlage für einen neuen, gewährbaren Anspruch bilden könnte. Sollte der Anmelder dennoch in irgendeiner Einzelheit etwas Patentfähiges sehen, so sollte ein diese Einzelheit berücksichtigender, im Einklang mit Regel 29(1) EPÜ abgefaßter unabhängiger Anspruch eingereicht werden. Im entsprechenden Antwortschreiben sollte zusätzlich einerseits der Unterschied zwischen dem Stand der Technik und dieser Einzelheit und andererseits deren Bedeutung angegeben werden. So sollte die Erfindung so erklärt werden, daß die Aufgabe, die durch jeden unabhängigen Anspruch im Hinblick auf den nächstliegenden Stand der Technik gelöst werden soll, und die gefundene Lösung verstanden werden können (vgl. die Erfordernisse der Regel 27(1) (b) und (c) EPÜ).

### DOKUMENT III (Stand der Technik)

Ein Katalysator aus Mischoxiden von Cu, Mo, Sb, Sn und Te im Atomverhältnis 106:19:1000:330:47 kommt als Katalysator bei der Gasphasenoxidation von n-Butanol zu Buttersäure zum Einsatz. Die  
5 Reaktion wird bei Temperaturen von 380 bis 425°C in einem Fließbett-Reaktor durchgeführt. Die Ausbeute beträgt je nach Arbeitsbedingungen etwa 87% bei einer Selektivität von rund 64%.

Der Katalysator wird hergestellt, indem die Oxide der Komponenten  
10 mit soviel Wasser gemischt werden, daß eine Aufschlammung entsteht. Nach Filtration wird der feste Rückstand getrocknet und dann 12 Stunden lang bei 650 bis 850°C calciniert (wobei die Temperatur während dieses Vorgangs allmählich erhöht wird). Das calcinierte Material wird gemahlen und dann zu Pellets geformt.

15

Es sind auch ähnliche Zusammensetzungen aus denselben Elementen mit etwas anderen Mengenverhältnissen getestet worden; die Zusammensetzung der vorstehenden Formel hat jedoch innerhalb einer Schwankungsbreite der Verhältniszahlen von weniger als  $\pm 0,1\%$  am  
20 besten abgeschnitten, da sie über längere Zeiträume ohne bedeutsame Abnahme ihrer Aktivität verwendet werden kann.

Ähnliche Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Standzeit konnten auch gefunden werden, der obige Katalysator als solcher oder auf  
25 Aluminiumoxid aufgebracht auch bei der oxidativen Dehydrogenierung von  $\alpha$ -Olefinen zu den entsprechenden konjugierten Dienen verwendet wurde.

Der Katalysator kann durch Abbrennen der Ablagerungen regeneriert  
30 werden, die sich während der obengenannten Oxidationsreaktion unweigerlich auf dem Katalysator bilden und in der Regel die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen. Die Regenerierung erfolgt bei Temperaturen um 900°C.

35

DOKUMENT IV (Stand der Technik)

Ein Olefin mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen kann in Gegenwart eines Katalysators mit molekularem Sauerstoff, der in der Regel in Form von Luft zugesetzt wird, dehydrogeniert werden. Sauerstoff wird vorzugsweise in Mengen von etwa 0,2 bis 6 Mol pro Mol Olefin  
5 eingesetzt, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Die Molverhältnisse können auch ohne weiteres außerhalb dieses Bereichs liegen. Die Reaktanten können, z. B. mit Dampf, verdünnt werden.

Bevorzugte Reaktanten sind 1-Buten, das zu Butadien, oder  
10 Isopenten, das zu Isopren umgesetzt wird. Es ist darauf hinzuweisen, daß der Katalysator auch bei anderen Oxidationsreaktionen von Olefinen verwendet werden kann, so bei der Ammoxidation von  $\alpha$ -Olefinen, aus der ungesättigte Nitrile hervorgehen.

15 Die Reaktionen erfolgen in der Regel bei Temperaturen zwischen etwa 200 und etwa 600°C, wobei Temperaturen zwischen etwa 300 und etwa 500°C bevorzugt werden. Die Reaktanten können mit einer mittleren Kontaktzeit von Sekundenbruchteilen bis zu 20 Sekunden oder mehr über den Katalysator geleitet werden. Die Reaktion kann bei  
20 Atmosphären-Druck, Über- oder Unterdruck in einem Fließbett- oder Festbett-Reaktor durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen liefert die vorliegende Erfindung hohe Ausbeuten an Diolefinen aus dem entsprechenden Olefin.

25 Beispiel

Es wurde eine wäßrige Aufschlämmung hergestellt, die 1,17 g  $(\text{NH}_4)_4\text{VO}_3$ , 2,60 g  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , 1652 g 40%iges Nalco<sup>(R)</sup>-Kieselöl und 291,5 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthielt. Getrennt davon wurden 90,25 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
30 und 9,11 g  $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$  in Wasser gelöst. Anschließend wurden die Aufschlämmung und die Lösung innig miteinander gemischt und das

Wasser über Nacht in einem Ofen bei 110°C verdampft. Das so erhaltene Trockenmaterial wurde zweimal mit einer wäßrigen Lösung von Ammoniumcarbonat gesättigt, wobei auf jede Imprägnierung ein Trockenvorgang folgte. Danach wurde das gewonnene feste Material 3  
5 Stunden lang auf 290°C und weitere 16 Stunden lang auf 570°C erhitzt. Der auf SiO<sub>2</sub>-Träger aufgebraachte Katalysator mit der Summenformel V<sub>0,1</sub>Bi<sub>0,1</sub>Sn<sub>4</sub>Sb<sub>10</sub>Te<sub>0,4</sub>O<sub>x</sub>, wurde gemahlen und zu Pellets geformt.

10 Bei Verwendung einer Luft/Buten-Beschickung mit einem Molverhältnis von Sauerstoff zu Olefin von 31, einer Temperatur von 350°C und einer Kontaktzeit von 1 Sekunde betrug die Umsetzung 71,2%, die Selektivität 97% und die Butadien-Ausbeute 68,9%. Der Katalysator ließ sich durch Behandlung mit wäßrigem Ammoniak und Calcinieren  
15 ohne weiteres regenerieren, so daß praktisch dieselben Ergebnisse wie mit einem frischen Katalysator erzielt wurden.

Der Katalysator lieferte auch ausgezeichnete Ergebnisse bei der Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril (bis zu 70%) bei niedrigem  
20 Blausäuregehalt (nur 6%).

25

30

35

DOKUMENT V (Stand der Technik)

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Oxidkatalysators mit der Formel



worin

- 5 X K, Rb, Cs, Cu und/oder Tl bedeutet,  
Y B, Sn, P, As, Mo und/oder W bedeutet,  
Z Selen und/oder Tellur bedeutet,  
Sp eine inerte Trägersubstanz ist,  
a - j jeweils Atomverhältnisse sind, wobei  
10 a 100, b 0 bis 50, c 0 bis 50, d 0 bis 50, e 0 bis 30, f 0 bis 6,  
g 0,1 bis 40, h 0 bis 50, i 0 bis 50, j 0 bis 500 und x eine Zahl  
entsprechend den Oxidationsstufen der anderen Elemente ist, mit dem  
Vorbehalt, daß  $b + c + d + e + f + h + i > 0$  und  $\leq 50$  ist,  
und auf die Verwendung des Katalysators in der Ammoxidation von  
15 Propen zur Herstellung von Acrylnitril.

Im folgenden wird die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators genauer beschrieben.

- 20 Oxide wie z. B. Wismutoxid, Wismutoxidcarbonat, Antimonoxid und/oder inerte Trägersubstanzen wie Siliciumdioxid und Aluminiumoxid in feinpulvriger Form werden in einer kleinen Menge Wasser suspendiert, so daß eine rührfähige Suspension entsteht. Mit dieser werden dann wäßrige Lösungen von Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Natrium-,  
25 Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Kupfer-, Zinn- und/oder Thalliumsalzen, vorzugsweise -nitraten, gemischt. Des weiteren werden Bor-, Phosphor-, Arsen-, Molybdän-, Wolfram-, Selen- und/oder Tellurver-

30

35

bindungen, vorzugsweise in Form wäßriger Lösungen, zugesetzt. Die so erhaltene Aufschlammung wird gut gerührt und dann getrocknet. Das in körniger Form oder als Kuchen vorliegende Trockenprodukt wird einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 270 bis 350°C unterzogen, um die Salze in die entsprechenden Oxide zu überführen.

In einer weiteren Wärmebehandlung wird das Produkt 1 bis 16 Stunden lang in nichtreduzierender Atmosphäre, vorzugsweise in Gegenwart von molekularem Sauerstoff, insbesondere in Luft, Temperaturen von 450 bis 650°C ausgesetzt. Der daraus resultierende Katalysator kann nach Wunsch gemahlen und/oder zu Pellets geformt werden.

Beispielsweise wird ein auf  $Al_2O_3$  aufgebracht Katalysator aus Sb:Sn:Cu:W:K:Te im Atomverhältnis 100:19:20,7:2,8:0,1:5,7 in einen Edelstahl-Rohrreaktor mit einem inneren Durchmesser von 15 mm eingebracht und Propen oxidiert, indem eine Gasbeschickung aus 10 Vol.-% Propen, 17 Vol.-% Dampf, 19 Vol.-% Ammoniak und 54 Vol.-% Luft bei Atmosphären-Druck mit einer Kontaktzeit von 4,8 Sekunden durch den Rohrreaktor geführt wird.

Bei einer Reaktionstemperatur von 440°C wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Propen-Umsetzung: 91%

Acrylnitril-Ausbeute 70,8%.

Nach Regenerierung des gebrauchten Katalysators durch Imprägnierung mit Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz) und Calcinieren bei 600°C ergab sich eine Umsetzung von 89%, eine Selektivität von 87% und eine Acrylnitril-Ausbeute von 68,3%.

DOKUMENT I (Stand der Technik)

(Dieses Dokument ist identisch mit Dokument I von Prüfungsaufgabe A)

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

Der Katalysator läßt sich durch folgende Summenformel definieren



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

15 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  
20 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.

25 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  
30 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.

5 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  
10 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  
15 Produkte; sie können vom fachkundigen Chemieingenieur in der üblichen Weise bedarfsgerecht variiert und optimiert werden.

#### Beispiel

20 Ein Festbett-Reaktor mit einem inneren Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 1000 mm wurde mit 50 ml eines Katalysators der Formel  $Sb_{30}Fe_{13}Co_{0,23}O_6$  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  
25 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 %.

30

35

DOKUMENT II (Stand der Technik)

(Dieses Dokument ist identisch mit Dokument II von Prüfungsaufgabe A)

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie  $\alpha$ -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  
5 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.

10 Der Katalysator besteht im wesentlichen aus



worin

- X mindestens ein Metall aus der Gruppe K, Rb, Cs und Tl  
15 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  
20 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  
25 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  
30 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 Katalysatoren können als solche verwendet werden oder auf  
5 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  
10 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  
15 kann bei Umgebungsdruck oder auch bei Über- oder Unterdruck, vorzugsweise bei etwa 0,1 MPa, durch geführt werden.

### Beispiele

20  $Sb_2O_3$ ,  $(NH_4)_2TeO_4$  und  $SnCl_2$  wurden in wäßriger Dispersion mit mindestens einigen der Verbindungen  $BiONO_3 \cdot H_2O$ ,  $CsNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $(NH_4)_2MoO_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  und  $SiO_2$  homogen gemischt. Die Gemische wurden bei erhöhten Temperaturen getrocknet und anschließend unter Rühren bei 560 bis 950°C in einer Luftatmosphäre  
25 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).

30 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.

35

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

5	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 $\text{SiO}_2$
	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 $\text{Al}_2\text{O}_3$
10	D	$\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ auf $\text{SiO}_2$
	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 $\text{SiO}_2$
	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 $\text{SiO}_2$
15	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 $\text{SiO}_2$
	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 $\text{SiO}_2$

20

Tabelle 2

	Kataly- sator	Calcinierung (°C)	Gesamtausbeute (%) an Methacrolein and Methacrylsäure
	A	860	75,7
25	B	860	71,3
	C	880	77,1
	D	850	74,7
	E	840	72,9
	F	850	74,6
30	1	840	83,7
	2	900	84,3
	3	860	82,9

Tabelle 3

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