



(10) **DE 10 2011 109 816 B4** 2017.04.06

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 109 816.3**

(22) Anmeldetag: **09.08.2011**

(43) Offenlegungstag: **14.02.2013**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **06.04.2017**

(51) Int Cl.: **B01J 27/057 (2006.01)**
B01J 23/84 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 65929
Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:

**Hagemeyer, Alfred, Dr., Sunnyvale, CA 94086,
US; Mestl, Gerhard, Dr., 80935 München, DE;
Neumann, Silvia, 83109 Großkarolinenfeld, DE;
Tompos, András, Dr., Tata, HU; Margitfalvi, Josef,
Dr., 1221 Budapest, HU; Végvári, Lajos István,
2623 Kismaros, HU**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	101 45 958	A1
DE	10 2009 054 229	A1
WO	2003/ 045 886	A2
WO	2004/ 033 090	A1
JP	H07- 53 448	A

(54) Bezeichnung: **Katalysatormaterial für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen**

(57) Hauptanspruch: Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, umfassend

- Molybdän (Mo),
- Vanadium (V),
- Niob (Nb),
- Tellur (Te),
- Mangan (Mn) und
- Kobalt (Co),

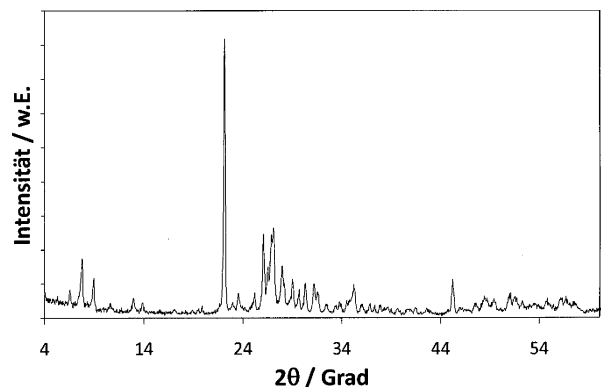
das frei von Gold (Au) ist, bei dem das jeweilige molare Verhältnis der Elemente Mangan und Kobalt zu Molybdän im Bereich von 0,01 bis 0,2 liegt und mit einem Röntgendiffraktogramm, das Beugungsreflexe h, i, k und l aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 θ) $26,0 \pm 0,5$ (h), $27,1 \pm 0,5$ (i), $7,8 \pm 0,5$ (k) und $28,0 \pm 0,5$ (l) liegen; und bei dem die Intensitäten P_h , P_i , P_k , P_l der Beugungsreflexe h, i, k und l die folgenden Beziehungen erfüllen, mit R_x ($x = 1$ bis 3) als das durch die Beziehungen definierte Intensitätsverhältnis:

$R_1 = P_h/(P_h + P_i) > 0,3$, bevorzugt $> 0,33$ und besonders bevorzugt $> 0,36$; und

$R_2 = P_i/(P_i + P_l) > 0,5$, bevorzugt $> 0,6$ und besonders bevorzugt $> 0,63$; und

$R_3 = P_i/(P_i + P_k) < 0,8$, bevorzugt $< 0,7$, besonders bevorzugt $< 0,67$; und

bei dem im Röntgendiffraktogramm der Beugungsreflex i die zweithöchste Intensität besitzt und der Beugungsreflex h die dritthöchste Intensität besitzt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, einen Katalysator zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, eine Verwendung des Katalysatormaterials oder des Katalysators und ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen.

[0002] MOVNbTeO_x-Mischoxide zur Oxidation von Propan zu Acrylsäure sind Stand der Technik. Mehr als 200 Patente und zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen behandeln Katalysatoren auf Basis von MoVNB-TeO_x-Mischoxiden. Die Promotierung dieser Mischoxide mit anderen Metallen des Periodensystems ist bekannt. Dabei liegen die höchsten vorbeschriebenen Acrylsäure-Ausbeuten bei 50%.

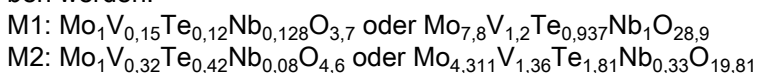
[0003] Das auf vier Elementen beruhende MOVNbTe-Basissystem für einen Katalysator wurde zuerst von Mitsubishi für die Ammoxidation von Propan zu Acrylnitril (1991) und die Oxidation zu Acrylsäure vorgeschlagen (1994). Zahlreiche weitere Publikationen beschäftigten sich seitdem mit der Verbesserung dieses Katalysators beispielsweise durch Promotierung, Trägerung und „Spiking“ mit Edelmetallen.

[0004] Die bisher erreichten Ausbeuten von 50% sind für eine Kommerzialisierung des Prozesses nicht ausreichend. Erwünscht sind Ausbeuten von ungefähr 60 bis 65% Acrylsäure. Derartige Ausbeuten sind aber bisher mit auf vier oder fünf Elementen beruhenden Multimetallsystemen nicht erreicht worden.

[0005] Katalysatoren für die Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Alkanen sind üblicherweise komplexe Multimetalloxide, basierend auf Molybdän- und Vanadiumoxiden. Wie zuvor erläutert, sind besonders Katalysatoren für die selektive Oxidation von Propan zu Acrylsäure von Interesse, wobei mit gemischten Oxiden von Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur lediglich Ausbeuten von ungefähr 50% Acrylsäure erzielt wurden.

[0006] MoVNBTeO_x-Katalysatoren bestehen hauptsächlich aus zwei orthorhombischen Phasen, die „M1“ und „M2“ genannt werden (T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, Studies in Surface Science and Catalysis 112, (1997), 473). Die Phase M1 scheint bei der Propanaktivierung als ein Beispiel einer oxidativen Dehydrogenierung eine Rolle zu spielen, während die Phase M2 aktiv und selektiv bei der Oxidation von Propan zu Acrylsäure sein könnte. Die M2-Phase besitzt mehr Tellur als die Phase M1. Es wird angenommen, dass Te ein aktives Element in der Propan-Umwandlung ist. Es wird zusätzlich angenommen, dass Te eine stabilisierende Wirkung auf die M1-Phase ausübt.

[0007] Gemäß P. De Santo et al., Z. Kristallogr. 219 (2004) 152 können die Hauptphasen M1 und M2 in Multimetalloxid-Katalysatoren für die Oxidation von Propan beispielsweise mit folgenden Strukturformeln beschrieben werden:



[0008] Es wurden auch Versuche unternommen, Tellur teilweise durch Cäsium in der M2-Struktur zu ersetzen. Mit einem derartigen Katalysator wurde eine verbesserte Aktivität für die Ammoxidation von Propan zu Acrylnitril beobachtet (H. Hibst, F. Rosowski, G. Cox, Catal. Today 2006, 117, 234–241).

[0009] Es wurden ferner, wie oben erwähnt, Promotierungen des MOVNbTe-Basissystems mit anderen Metallen getestet. Beispielsweise beschreibt die WO 2008/046843 A1 Mischoxidkatalysatoren, die Bismut enthalten. Weiterer relevanter Stand der Technik ist den Druckschriften WO 2004/033 090 A1 und DE 101 45 958 A1 zu entnehmen.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Katalysatormaterial bereitzustellen, das die Ausbeute und/oder Selektivität der Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere der selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, fördert.

[0011] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen nach Anspruch 1, einen Katalysator zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen nach Anspruch 12, eine Verwendung des Katalysatormaterials oder des Katalysators nach Anspruch 14 und ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen nach Anspruch 15.

[0012] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, umfassend

- a) Molybdän (Mo)
- b) Vanadium (V)
- c) Niob (Nb)
- d) Tellur (Te)
- e) Mangan (Mn)
- f) Kobalt (Co)

[0013] Das frei von Gold (Au) ist, bei dem das jeweilige molare Verhältnis der Elemente Mangan und Kobalt, zu Molybdän im Bereich von 0,01 bis 0,2 liegt und mit einem Röntgendiffraktogramm, das Beugungsreflexe h, i, k und l aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ) $26,0 \pm 0,5$ (h), $27,1 \pm 0,5$ (i), $7,8 \pm 0,5$ (k) und $28,0 \pm 0,5$ (l) liegen; und

bei dem die Intensitäten P_h, P_i, P_k, P_l der Beugungsreflexe h, i, k und l die folgenden Beziehungen erfüllen, mit R_x ($x = 1$ bis 3) als das durch die Beziehungen definierte Intensitätsverhältnis:

$R_1 = P_h/(P_h + P_i) > 0,3$, bevorzugt $> 0,33$ und besonders bevorzugt $> 0,36$; und

$R_2 = P_i/(P_i + P_l) > 0,5$, bevorzugt $> 0,6$ und besonders bevorzugt $> 0,63$; und

$R_3 = P_i/(P_i + P_k) < 0,8$, bevorzugt $< 0,7$, besonders bevorzugt $< 0,67$; und

bei dem im Röntgendiffraktogramm der Beugungsreflex i die zweithöchste Intensität besitzt und der Beugungsreflex h die dritthöchste Intensität besitzt.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform wird ein Katalysator zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen bereitgestellt, umfassend ein Katalysatormaterial nach der vorstehenden Ausführungsform.

[0015] Eine andere Ausführungsform betrifft eine Verwendung eines Katalysatormaterials nach der oben erstgenannten Ausführungsform oder eines Katalysators der vorstehenden Ausführungsform zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen oder zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen bereitgestellt, insbesondere zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, umfassend Bereitstellen eines Katalysatormaterials als Katalysatorvorläufermaterial als wässrige Mischung, und thermisches Behandeln der wässrigen Mischung bei Temperaturen von 100 bis 250°C oder 150 bis 200°C für mindestens 1 Stunde, und/oder bei einem Druck im Bereich von 3 bis 35 bar, bevorzugt 5 bis 30 bar, bevorzugter 10 bis 27 bar.

[0017] Alle hier beschriebenen und sich nicht gegenseitig ausschließenden Merkmale von Ausführungsformen und Beispielen können miteinander kombiniert werden. Elemente einer Ausführungsform können in den anderen Ausführungsformen genutzt werden ohne weitere Erwähnung. Ausführungsformen und Beispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand von Figuren genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Es zeigt

[0018] Fig. 1 ein Röntgendiffraktogramm des Beispiels 1; und

[0019] Fig. 2 ein Röntgendiffraktogramm des Beispiels 2.

[0020] Ausführungsformen und Beispiele der Erfindung werden hier anhand eines Katalysatormaterials mit einem durch Mangan und Kobalt dotierten MOVNbTe-Basissystem beschrieben, bei dem das molare Verhältnis von Vanadium, Niob und Tellur zu Molybdän im Bereich von 0,1:1 bis 0,3:1 oder von 0,13:1 bis 0,27:1 liegt und bei dem das molare Verhältnis von Mangan und Kobalt zu Molybdän im Bereich von 0,01 bis 0,2, bevorzugter 0,02 bis 0,15 und besonders bevorzugt von 0,03:1 bis 0,1:1 liegt, ohne die Erfindung darauf zu begrenzen.

[0021] Der Begriff „hydrothermal“ bezieht sich vorwiegend auf Reaktionsbedingungen zur Herstellung eines Katalysatormaterials in Gegenwart von Wasser und unter erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck, beispielsweise im Autoklaven. Insbesondere bezieht sich der Begriff „hydrothermal“ auf die Reaktionsbedingungen eines Verfahrens zur Herstellung eines Katalysatormaterials, in dem ein Katalysatorvorläufermaterial als wässrige Mischung bereitgestellt wird, und anschließend bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 150 bis 200°C für mindestens 1 Stunde, thermisch behandelt wird, ohne die Erfindung darauf einzuschränken.

[0022] Der Begriff „umfassend“ beinhaltet in Ausführungsformen „im Wesentlichen bestehend aus“ oder „bestehend aus“ und kann durch diese ersetzt werden. Für grammatikalische Abwandlungen des Wortes „umfassend“ gilt dies entsprechend. Ferner gilt hier für die Beschreibung von Wertebereichen, dass die Angabe eines breiten Bereichs mit engeren alternativen oder bevorzugten Bereichen auch Bereiche offenbart, die durch eine beliebige Kombination angegebener unterer Bereichsgrenzen mit angegebenen oberen Bereichsgrenzen gebildet werden können.

[0023] Zudem bedeutet in Ausführungsformen der Erfindung der Begriff „frei von“, beispielsweise frei von bestimmten Elementen des Periodensystems, im Wesentlichen frei von diesen Elementen. Zum Beispiel liegen die betreffenden Elemente im Katalysatormaterial in nicht messbar niedrigen Konzentrationen vor oder in Bereichen von weniger als 500 ppm.

[0024] Wie oben erläutert, betrifft eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, umfassend a) Molybdän (Mo), b) Vanadium (V), c) Niob (Nb), d) Tellur (Te), e) Mangan (Mn) und f) Kobalt (Co), das frei von Gold (Au) ist, bei dem das jeweilige molare Verhältnis der Elemente Mangan und Kobalt, zu Molybdän im Bereich von 0,01 bis 0,2, bevorzugter 0,02 bis 0,15 und besonders bevorzugt von 0,03:1 bis 0,1:1 liegt. In dieser Ausführungsform des Katalysatormaterials kann optional Nickel enthalten sein, beispielsweise in einem molaren Verhältnis zu Molybdän im Bereich von 0 bis 0,04, bevorzugt 0,005 bis 0,035.

[0025] Ferner kann das molare Verhältnis mindestens eines Elementes, das ausgewählt ist aus Vanadium, Niob und Tellur, zu Molybdän im Bereich von 0,1:1 bis 0,3:1 oder 0,13:1 bis 0,27:1 liegen. Beispielsweise kann das molare Verhältnis von Vanadium zu Molybdän im Bereich von 0,18:1 bis 0,28:1 liegen und/oder das molare Verhältnis von Niob und/oder Tellur zu Molybdän kann im Bereich von 0,13:1 bis 0,25:1 oder 0,15:1 bis 0,2:1 liegen.

[0026] Überraschenderweise hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass der Einsatz eines MOVNbTe-Basissystems, das gleichzeitig mit Mn und Co und optional mit Ni dotiert ist, als Katalysatormaterial zu bisher unerreichten Ausbeuten an Produkten der Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere bei der selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, führt. Es wurde ferner gefunden, dass dabei auch überraschend hohe Selektivitäten erreicht werden können.

[0027] Liegen dabei das molare Verhältnis mindestens eines Elementes, das ausgewählt ist aus Mangan und Kobalt, zu Molybdän im Bereich von 0,01 bis 0,2, bevorzugter 0,02 bis 0,15 und besonders bevorzugt von 0,03:1 bis 0,1:1 und das molare Verhältnis mindestens eines Elementes, das ausgewählt ist aus Vanadium, Niob und Tellur, zu Molybdän im Bereich von 0,1:1 bis 0,3:1 oder 0,13:1 bis 0,27:1, können besonders geeignete Ausbeuten und/oder Selektivitäten bei der Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen erzielt werden.

[0028] Das Katalysatormaterial kann als Aktivmassenmaterial oder in einem Aktivmassenmaterial für die Herstellung von Katalysatoren eingesetzt werden.

[0029] In Ausführungsformen des Katalysatormaterials kann Nickel in einem molaren Verhältnis zu Molybdän im Bereich von 0 bis 0,04 enthalten sein.

[0030] In Ausführungsformen kann das Katalysatorvorläufermaterial mindestens einen Hilfsstoff enthalten, mit einem molaren Verhältnis mindestens einen der Hilfsstoffe zu Molybdän im Bereich von 0,05:1 bis 0,15:1 oder von 0,06:1 bis 0,1:1. Der mindestens eine Hilfsstoff kann ferner ausgewählt sein aus Polyolen, Polyetherolen, insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Butylenglykol, und/oder aus Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glykolsäure, Glyoxalsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Oxamsäure, Oxalessigsäure, Tricarallylsäure, Glycerinsäure, Tartronsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sorbitol, Mannitol, Maleinsäure, Fumarsäure, Nitrilotriessigsäure, oder eine beliebigen Mischung davon.

[0031] Das Katalysatorvorläufermaterial kann Zitronensäure und/oder Ethylenglykol enthalten, mit einem molaren Verhältnis von Zitronensäure und/oder Ethylenglykol zu Molybdän im Bereich von 0,05:1 bis 0,15:1, bevorzugt im Bereich von 0,06:1 bis 0,1:1. Speziell bevorzugt kann es sein, wenn Zitronensäure und/oder Ethylenglykol mit einem molaren Verhältnis zu Molybdän von 0,05:1, 0,075:1 oder 0,1:1 enthalten ist.

[0032] In weiteren Ausführungsformen kann das Katalysatormaterial der vorstehenden Ausführungsformen und Beispiele derartige Mengen an Vanadium, Niob, Tellur, Kobalt, Mangan, Nickel, Ethylenglykol und/oder Zitronensäure enthalten, dass diese folgende molare Verhältnisse zu Molybdän besitzen:

V: 0,22 oder 0,23

Nb: 0,18 oder 0,195

Te: 0,18 oder 0,196

Mn: 0,07 oder 0,08

Co: 0,0375

Ni: 0 oder 0,02

Ethylenglykol: 0,075 und/oder

Zitronensäure: 0,075.

[0033] Diese molaren Verhältnisse der genannten Metalle zu Molybdän führen zu besonders geeigneten Katalysatorvorläufermaterialien bzw. Katalysatormaterialien und damit zu besonders hohen Ausbeuten an Acrylsäure und/oder einer besonders hohen Selektivität bei der Oxidation von Propan zu Acrylsäure.

[0034] In Ausführungsformen ist das Katalysatormaterial ein Mischoxid mit der Formel



und bei dem mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

a = 0,22 oder 0,23

b = 0,18 oder 0,195

c = 0,18 oder 0,196

d = 0,07 oder 0,08

e = 0,0375

f = 0 oder 0,02 und

x = 2,635 oder Molzahl, die von der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

[0035] Das Mischoxid von Ausführungsformen kann beispielsweise durch eine Hydrothermalsynthese und/oder nach einer Aktivierung und/oder Kalzinierung des vorstehenden Katalysatorvorläufermaterials erhalten werden.

[0036] In Ausführungsformen des Katalysatormaterials, insbesondere eines als Mischoxid vorliegenden Katalysatormaterials, liegt das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Metall im Bereich von 2 bis 3, bevorzugt von 2,5 bis 2,7. In weiteren Ausführungsformen weist das Katalysatormaterial einen Reduktionsgrad zwischen 2 und 3, insbesondere von 2,635, auf.

[0037] Zum Beispiel zeigt eine thermogravimetrische Oxidation eines in Ausführungsformen erhaltenen Mischoxids eine integrale Gewichtszunahme von ca. 0,79 Gew.-% + 0,12 Gew.-% nach Erhitzen auf 500°C für 290 min. bis zur Gewichtskonstanz, d. h. die Gewichtszunahme beträgt insgesamt ca. 0,91 Gew.-%. Aus der durch Analytik des Mischoxids von Ausführungsformen mittels ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) erhaltenen Elementzusammensetzung der metallischen Kationen und dieser Gewichtszunahme errechnet sich ein molares Verhältnis von Sauerstoff zu Metall im eingesetzten Pulver des aktivierten Mischoxids von ungefähr 2,635 unter Annahme der vollständigen Oxidation aller konstituierenden Metallionen. Dies ergibt einen Reduktionsgrad des Mischoxids von Ausführungsformen von ungefähr 2,635 aus Gewichtszunahme unter Annahme der vollständigen Oxidation aller Metallionen.

[0038] In einer Abwandlung der vorstehenden Ausführungsform enthält das als Mischoxid vorliegende Katalysatormaterial auch Kohlenstoff, der bei der Hydrothermalsynthese und/oder Aktivierung und/oder Kalzinierung aus den vorstehend genannten Hilfsstoffen entstehen kann.

[0039] Anstelle oder zusätzlich zu der vorstehend erwähnten Zitronensäure und Ethylenglykol kann in Ausführungsformen als Hilfsstoff eingesetzt werden: Polyole, Polyetherole, insbesondere Propylenglykol, Glycerin, Butylenglykol, und/oder Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glykolsäure, Glyoxalsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Oxamsäure, Oxalessigsäure, Tricarallylsäure, Glycerinsäure, Tartronsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sorbitol, Mannitol, Maleinsäure, Fumarsäure, Nitrilotriessigsäure, oder eine beliebigen Mischung davon. In diesen Fällen kann das Katalysatormaterial als Misch-

oxid Kohlenstoff in geringen Restmengen enthalten. Die Mengen an Kohlenstoff sind in einigen Beispielen vernachlässigbar klein, z. B. wenn das Material bei $\sim 300^{\circ}\text{C}$ in Luft kalziniert wird.

[0040] Das Katalysatormaterial kann in Abwandlungen von Ausführungsformen frei sein von mindestens einem Element ausgewählt aus Ta, In, Cu, Ce, Cr, Bi, Fe, P, Sb, Sn, Si, Ti, Zr, W, optional Ni, Edelmetalle, wie Rh, Pd, Ag, Ir, und Pt. Dies führt zu einer besonders günstigen Struktur des Mischoxides im Hinblick auf die bei Einsatz als katalytisch aktives Material während der Oxidation von Propan zu Acrylsäure erzielbaren Ausbeuten an Acrylsäure und/oder Selektivitäten.

[0041] Das Katalysatormaterial kann in Ausführungsformen hydrothermal erhältlich oder erhalten sein, beispielsweise durch eine der hier beschriebenen hydrothermalen Synthesen. Alternativ oder zusätzlich kann das Katalysatormaterial aktiviert sein, beispielsweise durch eine thermische Behandlung in einem Strom aus Inertgas. Ferner kann das Katalysatormaterial pulverförmig vorliegen.

[0042] Was die Phasenzusammensetzung des Katalysatormaterials angeht, so kann in Ausführungsformen, bezogen auf das Katalysatormaterial, überwiegend die M1-Phase vorliegen, z. B. > 70 Gew.-% M1, bevorzugt > 80 Gew.-% M1, besonders bevorzugt > 90 Gew.-% M1, wobei der verbleibende Rest überwiegend oder im Wesentlichen aus der M2-Phase bestehen kann. Der verbleibende Rest kann beispielsweise mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, mehr bevorzugt mehr als 98 Gew.-% M2-Phase enthalten. Das Katalysatormaterial kann in Ausführungsformen der Erfindung auch phasenreines M1 enthalten oder im Wesentlichen daraus bestehen. Beispielsweise ergibt eine Rietveld-Analyse des Röntgendiffraktogramms von Ausführungsformen für das Katalysatormaterial einen Anteil größer als 99 Gew.-% M1, also nahezu 100 Gew.-% M1, mit sehr geringen Anteilen von unbekanntem Phasen, z. B. mit einem weit unter 1 Gew.-% liegenden Anteil unbekannter Phasen.

[0043] Ferner kann in Ausführungsformen der röntgenamorphe Anteil des Katalysatormaterials kleiner als 40% sein, insbesondere kleiner als 37%, wobei % jeweils als Vol.-% zu verstehen ist. Unter röntgenamorph wird hier ein Material verstanden, dessen Struktur mit der üblichen XRD (Röntgendiffraktometrie) nicht mehr erfasst werden kann. Dabei kann es sich um sehr kleine geordnete Bereiche (mikrokristallin) als auch statistisch ungeordnete Bereiche handeln. Eine Abschätzung des röntgenamorphen Materialanteils kann durchgeführt werden, indem aus dem Flächenanteil der Röntgenreflexe und der Gesamtintensität des Diffraktogramms der prozentuale Anteil berechnet wird, unter Berücksichtigung des instrumentellen Untergrunds. Diese Abschätzung folgt dem Vorgehen einer Rietveld-Rechnung (Rietveld, H. M.; A profile refinement method for molecular and magnetic structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) Seiten 65 bis 71) und basiert auf der Annahme, dass in einem Röntgendiffraktogramm die Kristallinität des gemessenen Materials ermittelt werden kann durch Bestimmung des Verhältnisses der Intensität der Beugungsreflexe zur Gesamtintensität.

[0044] Ferner kann das Katalysatormaterial in Ausführungsformen eine spezifische Oberfläche gemäß BET, auch BET-Oberfläche genannt, im Bereich von 1 bis $40\text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt $3\text{--}30\text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $5\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Eine Ausführungsform besitzt eine BET-Oberfläche von $8,8\text{ m}^2/\text{g}$, eine andere Ausführungsform besitzt eine BET-Oberfläche von $12\text{ m}^2/\text{g}$.

[0045] Wie vorstehend angegeben, betrifft die vorliegende Erfindung auch einen Katalysator zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, der ein Katalysatormaterial nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst. Dabei kann das Katalysatormaterial auf einem Träger des Katalysators aufgebracht sein. Beispielsweise kann das pulverförmige Katalysatormaterial in einem sogenannten Wash-Coat suspendiert und/oder gelöst auf einen Katalysatorträger, der ringförmig ausgebildet sein kann, durch Tauchen, Sprühen oder auf eine andere Art aufgebracht sein. Das Material des Trägers bzw. Katalysatorträgers kann beispielsweise Keramik, Steatit, Duranit, Siliziumoxid, Silikate, Aluminiumoxid, Aluminate, Siliziumcarbid, Raschigringe aus Keramik oder Metall, oder Mischungen davon enthalten oder daraus im Wesentlichen bestehen.

[0046] Das Katalysatormaterial gemäß Ausführungsformen oder der Katalysator von Ausführungsformen können zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen oder zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure eingesetzt werden. Wie oben erläutert, können dabei Ausbeuten an Acrylsäure über 50%, z. B. bis zu 59%, erzielt werden.

[0047] Das erfindungsgemäße Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure kann durch ein Verfahren hergestellt werden, das umfasst: Bereitstellen eines Katalysatorvorläufermaterials als wässrige Mischung,

und thermisches Behandeln der wässrigen Mischung bei Temperaturen von 100 bis 250°C oder 150 bis 200°C für mindestens 1 Stunde. Bevorzugte Temperaturen sind 160 bis 190°C oder 170 bis 180°C. Dabei kann der Druck im Bereich von 3 bis 35 bar, bevorzugt von von 5 bis 30 bar liegen. Beispielhafte Druckbereiche sind 11 bis 15 bar, 17 bar und 22 bis 25 bar.

[0048] Die wässrige Mischung kann als Suspension oder als Lösung erzeugt werden.

[0049] Das Verfahren kann einen oder mehrere Schritte des Waschens, der Filtration, z. B. des Abfiltrierens von der Mutterlauge, des Trocknens, des Aktivierens, des Mahlens, Verformens, z. B. des Extrudierens, Tabletierens und/oder Beschichtens beinhalten.

[0050] Nach dem thermischen Behandeln der wässrigen Mischung kann die thermisch behandelte Mischung z. B. in einer Inertgasatmosphäre bei 500 bis 700°C für mindestens 1 Stunde aktiviert werden. Bevorzugt ist es, wenn das thermische Behandeln bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C oder 150 bis 200°C und/oder das Aktivieren im Bereich von 550 bis 650°C erfolgt. Z. B. kann die thermische Behandlung bei 175°C für 3 Stunden durchgeführt werden und/oder das Aktivieren bei 600°C für 2 Stunden erfolgen.

[0051] Eine Ausführungsform der Erfindung gibt ein Katalysatormaterial an, das durch ein Verfahren nach einer Ausführungsform erhältlich oder erhalten ist.

Methoden

[0052] Zur Bestimmung der Parameter der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden die nachstehenden Methoden eingesetzt:

1. BET-Oberfläche:

[0053] Die Bestimmung erfolgt nach der BET-Methode gemäß DIN 66131; eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J. Am. Chem. Soc. 60,309 (1938). Die zu bestimmende Probe wurde in einem U-förmigen Quarzreaktor bei 200°C unter Ar-Atmosphäre getrocknet (F = 50 ml(min) für 1,5 h). Der Reaktor wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, evakuiert und in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht. Die Stickstoff-Adsorption wurde bei 77 K mit einem RXM 100 Sorptionssystem (Advanced Scientific Design, Inc.) durchgeführt.

[0054] Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte bezüglich der jeweiligen Proben des Katalysatormaterials an dem bei 200°C im Vakuum getrockneten, unkalzinierten Material. Auch die Angaben in der vorliegenden Beschreibung bezüglich der BET-Oberflächen des Katalysatormaterials beziehen sich auf die BET-Oberflächen des jeweils eingesetzten Katalysatormaterials (getrocknet in Vakuum bei 200°C, unkalziniert).

2. Pulverröntgendiffraktometrie (XRD)

[0055] Das Röntgendiffratogramm wurde durch Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) und Auswertung nach der Scherrerformel erstellt. Die XRD-Spektren wurden an den bei 600°C in Stickstoff aktivierten Katalysatormaterialien gemessen. Gemessen wurde in einem Philips Modell PW 3710-basierenden PW 1050 Bragg-Brentano Parafokussierungs Goniometer bei 40 kV und 35 mA unter Verwenden einer Cu Ka Strahlung ($\lambda = 0.15418$ nm), einem Graphit Monochromator und einem Proportional-Zähler. Die XRD-Scans wurden digital mit einer Schrittweite von 0.04° (2 theta) aufgenommen.

[0056] Die Abschätzung des röntgenamorphen Anteils des Katalysatormaterials folgte, wie oben bereits erwähnt, dem Vorgehen einer Rietveld-Rechnung (Rietveld, H. M.; A profile refinement method for molecular and magnetic structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) Seiten 65 bis 71) und basierte auf der Annahme, dass in einem Röntgendiffraktogramm die Kristallinität des gemessenen Materials ermittelt werden kann durch Bestimmung des Verhältnisses der Intensität der Beugungsreflexe zur Gesamtintensität. Dabei wurde der instrumentelle Untergrund des Röntgendiffraktogramms von der Gesamtintensität abgezogen. Für diese Phasenanalyse wurde die Software DIFFRAC^{plus} TOPAS 4.2 eingesetzt.

3. Elementanalytik

[0057] Die ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) zur Ermittlung der Elementzusammensetzung wurde mit dem Gerät ICP Spectro Modula durchgeführt. Als Chemikalien wurden dabei

eingesetzt: HF 40% pA., HCl 37% pA. Die Probe war fein gemahlen. 50 mg Probe wurden in einen 50 ml Plastiktube eingewogen und mit 2 ml Flusssäure und 2 ml Salzsäure versetzt. Im Heizblock wurde bei 85°C aufgeschlossen bis eine klare Lösung entstand. Nun wurde temperiert, aufgefüllt und geschüttelt. Alle Elemente wurden am ICP gemessen: Mo: Wellenlänge: 202,030 nm, Standards: 300, 400, 500 ppm; V: Wellenlänge: 290,882 nm, Standards: 20, 50, 100 ppm; Nb: Wellenlänge: 316,340 nm, Standards: 20, 50, 100 ppm; Te: Wellenlänge: 214,281 nm, Standards: 50, 100, 150 ppm.

[0058] Alle Standards waren angepasst mit HF und HCl. Die Auswertung folgte folgender Berechnung: $w(E^*$ in Prozent) = $\beta(E^*$ -Messwert in mg/l) $\times V$ (Messkolben in l) $\times 100/m$ (Einwaage in mg) (E^* = jeweiliges Element).

4. Thermogravimetrie

[0059] Die Thermogravimetrie-Analyse wurde mit dem Gerät NETZSCH STA 409 PG durchgeführt. Als Einwaage der Probe wurden 530,490 mg in einem Tiegel aus Al_2O_3 vorgelegt. Zunächst wurde die Probe vorge-trocknet in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft SynLuft 80/20 mit einem Durchfluss von 100 ml/min. Das Temperaturprogramm bestand aus 30 min Halten bei Raumtemperatur (30°C), Aufheizen auf 120°C mit 5°C/min und 180 min Halten bei 120°C. Massenkonstanz der Restmasse war nun erreicht. Die Einwaage für die nun folgende Oxidation wurde aus der Restmasse berechnet. Zur Vorbehandlung wurde die Messzelle vorevakuiert und mit reinem Sauerstoff geflutet. Das Temperaturprogramm bestand aus 30 min Halten bei 120°C, Aufheizen auf 500°C mit 5°C/min und 180 min halten bei 500°C, Massenkonstanz war nun erreicht.

Beispiele

[0060] Es wurden zwei Beispiele durchgeführt, bei denen verschiedene molare Verhältnisse von Vanadium, Niob, Tellur, Mangan, Kobalt und optional Nickel zu Molybdän zugrunde gelegt wurden. Als Reduktionsmittel und/oder Chelatbildner wurden zusätzlich Zitronensäure und Ethylenglykol eingesetzt.

[0061] Tabelle 1 zeigt die in den Beispielen 1 bis 2 gewählten und schließlich mit ICP-AES gemessenen Kombinationen der Komponenten der Zusammensetzung in Bezug auf das molare Verhältnis zu Molybdän.

Tabelle 1

	Mo	V	Nb	Te	Mn	Co	Ni	Zitronensäure	Ethylenglykol
Bsp. 1	1	0,22	0,18	0,18	0,08	0,0375	0,02	0,075	0,075
Bsp. 2	1	0,22	0,18	0,18	0,07	0,0375	0	0,075	0,075

[0062] In Tabelle 2 sind die entsprechenden Mengen der verwendeten Verbindungen der jeweiligen Metalle aufgelistet, die für die Beispiele 1 und 2 zu den jeweiligen Katalysatorvorläufer-Material-Mischungen kombiniert wurden. Dabei wurden in jedem Beispiel ca. 0,025 mol Molybdän eingesetzt.

Tabelle 2

	MoO ₃ [g]	V ₂ O ₅ [g]	Nb- Oxa- lat* [ml]	Te(OH) ₆ [g]	Mn(NO ₃) ₂ x 4H ₂ O [g]	Ni(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O [g]	Co(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O [ml]	Zitro- nen- säure [g]	Ethy- len- glykol [ml]	H ₂ O [ml]
Bsp. 1	3,6	0,5	11,25	1,033	0,5020	0,1454	0,2728	0,3602	0,105	39
Bsp. 2	3,6	0,5	11,25	1,033	0,4393	0	0,2728	0,3602	0,105	39

* 0,4 M Nb-Lösung von (NH₄) (NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂) x 3H₂O

[0063] Nb-Oxalat wurde als ca. 0,4 M Nb-Lösung bereitgestellt, die ein Gesamtvolumen von 200 ml hatte, in dem 34,8 g der zur Tabelle genannten Nb-Oxalat-Verbindung gelöst waren.

[0064] Die Herstellung der Katalysatormaterialien der Beispiele 1 und 2 wurde jeweils folgendermaßen durchgeführt:

MoO₃, V₂O₅, Te(OH)₆, Co(NO₃)₂ x 6H₂O und wurden in den in Tabelle 2 genannten Mengen mit einem Mörser in einer Achatreibschale vermischt. Für Beispiel 1 wurde dabei zusätzlich Ni(NO₃)₂ x 6H₂O zugemischt. Anschließend wurde, wie oben beschrieben, die 0,4 M-wässrige Lösung von Nb-Oxalat hergestellt. Nun wurde Zitronensäure, dann Mn(NO₃)₂ x 4H₂O und Ethylenglykol zu der Nb-Oxalat-Lösung gegeben. Die so erhaltenen festen und flüssigen Phasen wurden in einem Reaktionsgefäß aus Teflon gemischt und dazu wurde destilliertes Wasser gegeben in der in Tabelle 2 genannten Menge. Dann wurden die Teflonautoklaven mit Stickstoff für ca. 2 Minuten mit einer Flussrate von 100 ml/min gespült. Anschließend erfolgte eine hydrothermale Synthese im Mikrowellenofen bei einer Temperatureinstellung von 175°C für 3 Stunden bei einem anfänglichen Druck von 3 bis 6 bar und einem maximalen Druck von 30 bar unter Rühren, wobei kreuzförmige Magnetrührstäbchen eingesetzt wurden. Die Temperatur schwankte während der Hydrothermalsynthese zwischen 175 und 203°C. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und durch dreimaliges Waschen mit 50 ml destilliertem Wasser aufbereitet. Nun wurde über Nacht bei 120°C getrocknet und anschließend wurde die erhaltene Masse

in einer Achatreibschale vermahlen. Schließlich wurde das erhaltene Reaktionsprodukt im N₂-Strom bei 200°C 2 Stunden lang geheizt und dann im N₂-Strom bei 600°C für 2 Stunden aktiviert.

[0065] Für die Katalysatormaterialien der Beispiele 1 und 2 wurde die spezifische Oberfläche wie oben erläutert bestimmt und als Ergebnis eine BET-Oberfläche von 8,8 m²/g für das Beispiel 1 und von 12 m²/g für das Beispiel 2 erhalten.

[0066] Auf Mo = 1 bezogen ergaben sich aus der zugehörigen Elementanalytik mittels ICP-AES für das Katalysatormaterials des Beispiels 1 folgende Werte der Zusammensetzung (in Bezug auf das molare Verhältnis zu Molybdän):

Tabelle 3

Bsp. 1	Mo	V	Nb	Te	Mn	Co	Ni
experimentell	1	0,231	0,195	0,196	0,071	0,035	0,018
nominal	1	0,220	0,180	0,180	0,080	0,038	0,020

[0067] Diese gute Übereinstimmung der experimentellen und nominalen Zusammensetzung des in Beispiel 1 erhaltenen Katalysatormaterials wurde mittels ICP-AES durch eine Elementanalytik der Mutterlauge und des Waschwassers bestätigt, das auch geringfügige Reste des Filtrückstandes enthalten hatte, und die folgende Werte ergab:

Bsp. 1	Mutterlauge	Waschwasser
Mo Gehalt	0,088%	0,082%
V Gehalt	0,245%	0,088%
Te Gehalt	0,003%	0,006%
Nb Gehalt	< 0,002%	0,002%

[0068] Dies bedeutet, dass im Verfahren zur Herstellung des Katalysatormaterials gemäß Ausführungsformen der Erfindung eine quantitative Umsetzung der eingesetzten Verbindungen erfolgt.

[0069] Zur Bewertung der Effektivität der Katalysatormaterialien, die in den Beispielen 1 und 2 erhalten wurden, wurde eine Oxidation von Propan durchgeführt. Dazu wurde ein Mehrfach-Kanal-Durchflussreaktor eingesetzt, über dessen Kanäle das zu testende Propan gleichmäßig eingelassen wurde. Die zu testenden Katalysatormaterialien der Beispiel 1 und 2 waren jeweils in unterschiedliche Kanäle gefüllt. Dabei enthielt jeder Kanal ca. 500 mg des jeweiligen Katalysatormaterials. Die Durchflussrate betrug 20 ml/min/Kanal, was einer GHSV von 2400 h⁻¹ entspricht. Die Reaktionstemperatur betrug 400°C. Die Zusammensetzung des Gases war Propan:Kr:O₂:He:H₂O = 3:1:6:70:20. Die Oxidation wurde ca. 6 h lang durchgeführt. Für die Produktanalyse wurde das Quadrupolmassenspektrometer Prisma QMS 2000, Pfeiffer Vacuum Technology eingesetzt.

[0070] Tabelle 4 gibt die mit den Katalysatormaterialien der Beispiele 1 und 2 erreichten Umwandlungsgrade für Propan, sowie die Ausbeuten und die Selektivität für Acrylsäure wieder.

Tabelle 4

	Umwandlung Propan [%]	Acrylsäureausbeute [%]	Acrylsäureselektivität [%]
Bsp. 1	73	58	80
Bsp. 2	72	53	73

[0071] Es ist aus Tabelle 4 erkennbar, dass die Ausbeute an Acrylsäure Werte über 50% erreichte. Zusätzlich zeigt Tabelle 4, dass die Katalysatormaterialien der Beispiele 1 und 2 gleichzeitig eine hohe Selektivität für die Bildung von Acrylsäure aus Propan besaßen.

[0072] Die erfindungsgemäßen Katalysatormaterialien bewirken somit bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen hohe Ausbeuten und/oder eine hohe Selektivität, insbesondere bei der Oxidation von Propan zu Acrylsäure.

[0073] Fig. 1 zeigt ein XRD-Diffraktogramm des Beispiels 1, aufgenommen wie oben beschrieben. Im Diffraktogramm sind Beugungsreflexe mit folgenden charakteristischen Beugungswinkeln, bzw. deren Scheitelpunkte, mit hoher Intensität zu sehen: P1 = (2 θ) 6,52 mit einer Intensität von 166 (willkürliche Einheiten (w. E.)); P2 = (2 θ) 7,76 (gerundet 7,8) mit Intensität von 348 (w. E.); P3 = (2 θ) 8,96 mit Intensität 231 (w. E.). Diese Beugungsreflexe lassen darauf schließen, dass in der Probe des Beispiels 1 die M1-Phase mit über 70 Gew.-% bis zu 100 Gew.-% vorhanden ist. Zusätzlich sind noch ausgeprägte Beugungsreflexe, bzw. Scheitelpunkte der zugehörigen Beugungswinkel, P4 = (2 θ) 26,04 (gerundet 26,0) mit Intensität 492 (w. E.), P5 = (2 θ) 27,08 (gerundet 27,1) mit Intensität 529 (w. E.), P6 = (2 θ) 27,96 (gerundet 28,0) mit Intensität 304 (w. E.), sowie P7 = (2 θ) 35,2 mit Intensität 194 (w. E.) und P8 = (2 θ) 48,4 mit Intensität 126 (w. E.) zu erkennen. Für die Scheitelpunkte aller Beugungswinkel können Abweichungen von $\pm 0,5$ gelten. Daraus ergeben sich beispielsweise folgende charakteristische Intensitätsverhältnisse:

$$R1 = P4/(P4 + P5) = 0,48$$

$$R2 = P5/(P5 + P6) = 0,64$$

$$R3 = P5/(P5 + P2) = 0,60$$

[0074] Der röntgenamorphe Anteil des Katalysatormaterials des Beispiels 1 wurde als 37% bestimmt.

[0075] Ein in Fig. 2 gezeigtes XRD-Diffraktogramm des Beispiels 2 ergab folgende charakteristische Beugungsreflexe, bzw. Scheitelpunkte P1 bis P8 der zugehörigen Beugungswinkel, mit hoher Intensität:

	2 θ	Int. (w. E.)
P1	6,56	66
P2	7,78	130
P3	8,92	76
P4	26,08	154
P5	27,04	262
P6	27,94	146
P7	35,20	88
P8	48,48	66

[0076] Für die Scheitelpunkte aller Beugungswinkel können Abweichungen von $\pm 0,5$ gelten. Wie im Beispiel 1 lassen die Beugungsreflexe P1, P2, und P3 darauf schließen, dass in der Probe des Beispiels 2 die M1-Phase mit über 70 Gew.-% bis zu 100 Gew.-% vorhanden ist, insbesondere in einem Anteil größer als 99 Gew.-%.

[0077] Aus den vorstehenden Beugungswinkeln des Beispiels 2 ergeben sich beispielsweise folgende charakteristische Intensitätsverhältnisse:

$$R1 = P4/(P4 + P5) = 0,37$$

$$R2 = P5/(P5 + P6) = 0,64$$

$$R3 = P5/(P5 + P2) = 0,66.$$

[0078] Durch Elementanalytik mittels ICP-AES wurde für das in Beispiel 2 erhaltene Pulver folgende Zusammensetzung erhalten:

	Soll	Ist	
Mo	42,76	42,6	Gew.-%
V	5,00	5,5	Gew.-%

Te	10,24	9,0	Gew.-%
Nb	7,45	8,0	Gew.-%
Mn	1,71	1,53	Gew.-%
Co	0,98	0,95	Gew.-%

[0079] Die thermogravimetrische Oxidation des Katalysatormaterials des Beispiels 2 ergab eine integrale Gewichtszunahme von ca. 0,79 Gew.-% + 0,12 Gew.-% nach Erhitzen auf 500°C für 290 min. bis zur Gewichtskonstanz, d. h. die Gewichtszunahme beträgt insgesamt ca. 0,91 Gew.-%. Aus der durch Analytik des Beispiels 2 mittels ICP-AES erhaltenen oben angegebenen Elementzusammensetzung der metallischen Kationen und der ermittelten Gewichtszunahme errechnet sich ein molares Verhältnis von Sauerstoff zu Metall in der Probe des Beispiels 2 von ungefähr 2,635 unter Annahme der vollständigen Oxidation aller konstituierenden Metallionen. Dies ergibt einen Reduktionsgrad des Katalysatormaterials des Beispiels 2 von ungefähr 2,635 aus der Gewichtszunahme unter Annahme der vollständigen Oxidation aller Metallionen.

Patentansprüche

1. Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, umfassend

- Molybdän (Mo),
- Vanadium (V),
- Niob (Nb),
- Tellur (Te),
- Mangan (Mn) und
- Kobalt (Co),

das frei von Gold (Au) ist, bei dem das jeweilige molare Verhältnis der Elemente Mangan und Kobalt zu Molybdän im Bereich von 0,01 bis 0,2 liegt und mit einem Röntgendiffraktogramm, das Beugungsreflexe h, i, k und l aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 θ) 26,0 \pm 0,5 (h), 27,1 \pm 0,5 (i), 7,8 \pm 0,5 (k) und 28,0 \pm 0,5 (l) liegen; und

bei dem die Intensitäten P_h , P_i , P_k , P_l der Beugungsreflexe h, i, k und l die folgenden Beziehungen erfüllen, mit R_x ($x = 1$ bis 3) als das durch die Beziehungen definierte Intensitätsverhältnis:

$R_1 = P_h / (P_h + P_i) > 0,3$, bevorzugt $> 0,33$ und besonders bevorzugt $> 0,36$; und

$R_2 = P_i / (P_i + P_l) > 0,5$, bevorzugt $> 0,6$ und besonders bevorzugt $> 0,63$; und

$R_3 = P_i / (P_i + P_k) < 0,8$, bevorzugt $< 0,7$, besonders bevorzugt $< 0,67$; und

bei dem im Röntgendiffraktogramm der Beugungsreflex i die zweithöchste Intensität besitzt und der Beugungsreflex h die dritthöchste Intensität besitzt.

2. Katalysatormaterial nach Anspruch 1,

bei dem das molare Verhältnis mindestens eines Elementes, das ausgewählt ist aus Vanadium, Niob und Tellur, zu Molybdän im Bereich von 0,1:1 bis 0,3:1 oder 0,13:1 bis 0,27:1 liegt; und

bei dem Nickel in einem molaren Verhältnis zu Molybdän im Bereich von 0 bis 0,04 enthalten ist.

3. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem Kobalt, Mangan und Nickel, folgende molare Verhältnisse zu Molybdän besitzen:

Mn: 0,07 oder 0,08

Co: 0,0375

Ni: 0 oder 0,02.

4. Katalysatormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Katalysatormaterial ein Mischoxid ist mit der Formel



und bei dem mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

a = 0,22 oder 0,23

b = 0,18 oder 0,195

c = 0,18 oder 0,196

d = 0,07 oder 0,08

e = 0,0375

f = 0 oder 0,02 und

$x = 2,635$ oder Molzahl, die von der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

5. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Katalysatormaterial Kohlenstoff enthält.

6. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Metall im Bereich von 2 bis 3 liegt, bevorzugt von 2,5 bis 2,7.

7. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Katalysatormaterial frei ist von einem Element ausgewählt aus Ta, In, Cu, Ce, Cr, Bi, Fe, P, Sb, Sn, Si, Ti, Zr, W, Ni, Edelmetalle, Rh, Pd, Ag, Ir und Pt.

8. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Katalysatormaterial hydrothermal erhalten und/oder aktiviert ist.

9. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Katalysatormaterial eine phaseneine orthorombische M1-Phase enthält.

10. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Katalysatormaterial mehr als 70 Gew.-% M1-Phase, bevorzugt mehr als 80 Gew.-% M1-Phase, bevorzugter mehr als 90 Gew.-% M1-Phase enthält.

11. Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Katalysatormaterial eine spezifische Oberfläche gemäß BET im Bereich von 1 bis 40 m²/g oder im Bereich von 3 bis 30 m²/g oder von 5 bis 20 m²/g besitzt.

12. Katalysator zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, umfassend ein Katalysatormaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche.

13. Katalysator nach Anspruch 12, bei dem das Katalysatormaterial auf einem Träger aufgebracht ist.

14. Verwendung eines Katalysatormaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eines Katalysators nach Anspruch 12 oder 13 zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen oder zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure.

15. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure, umfassend
Bereitstellen eines Katalysatorvorläufermaterials als wässrige Mischung, und
thermisches Behandeln der wässrigen Mischung bei Temperaturen von 100 bis 250°C oder 150 bis 200°C für mindestens 1 Stunde, und bei 3 bis 35 bar, 5 bis 30 bar oder 10 bis 27 bar.

16. Verfahren nach Anspruch 15, umfassend Aktivieren der thermisch behandelten Mischung in einer Inertgasatmosphäre bei 500 bis 700°C oder 550 bis 650°C für mindestens 1 Stunde.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, bei dem das thermische Behandeln bei 200°C für 2 Stunden durchgeführt wird und/oder bei dem das Aktivieren bei 600°C für 2 Stunden durchgeführt wird.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

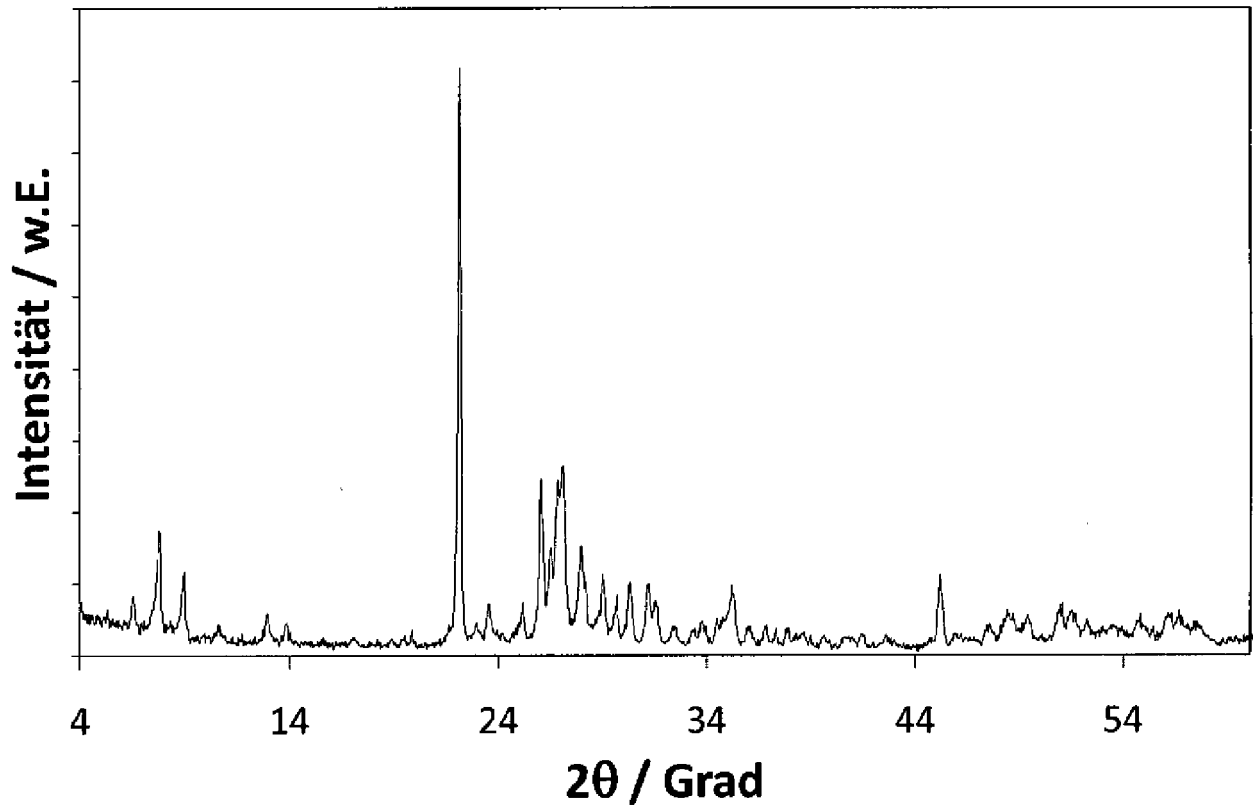


Fig. 1

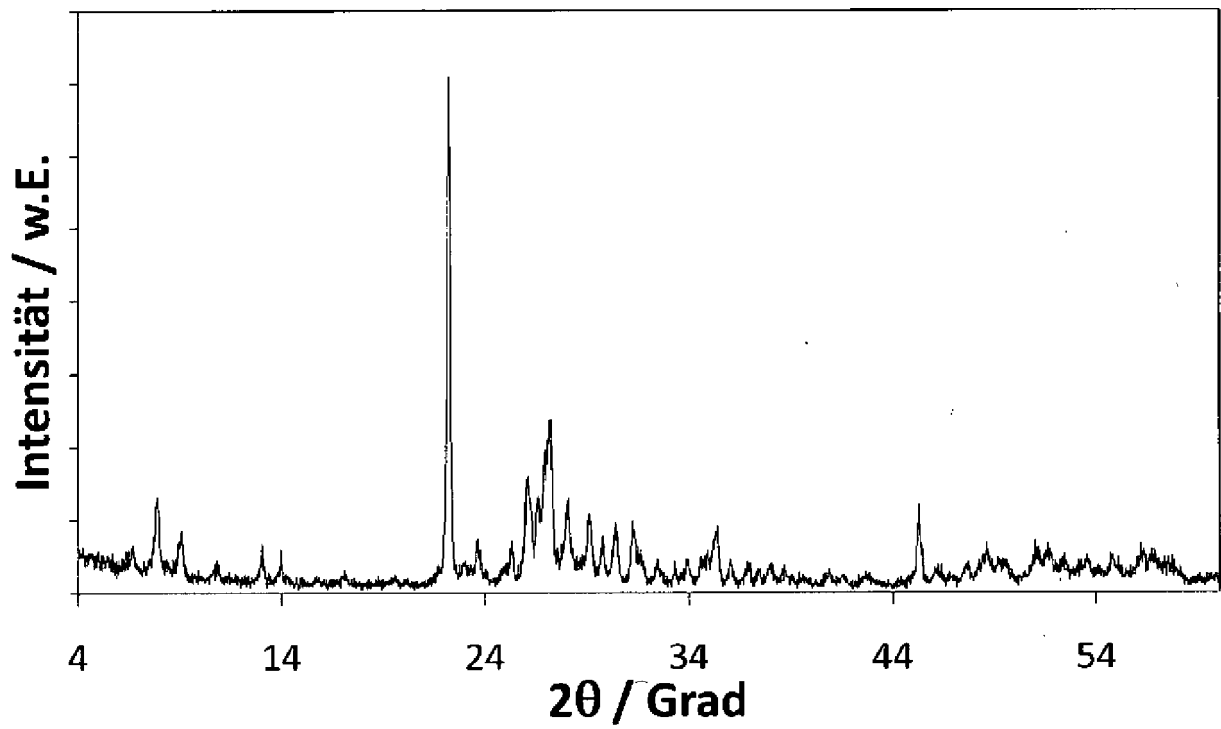


Fig. 2