



(10) **DE 101 61 318 B4** 2010.09.23

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 61 318.0**
(22) Anmeldetag: **13.12.2001**
(43) Offenlegungstag: **25.07.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **23.09.2010**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/28** (2006.01)
C07C 253/24 (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)

Innerhalb von drei 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).

(30) Unionspriorität:
00-378530 13.12.2000 JP

(73) Patentinhaber:
Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, Osaka, JP

(74) Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(72) Erfinder:
Hinago, Hidenori, Kurashiki, JP; Watanabe, Mamoru, Okayama, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
siehe Folgeseite

(54) Bezeichnung: **Oxidkatalysator für die Oxidation oder Ammonoxidation**

(57) Hauptanspruch: Oxidkatalysator für die katalytische Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase, der eine durch die folgende Formel (I) dargestellte Zusammensetzung umfasst:



worin

Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Wismut, Yttrium, Gallium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium (V), Antimon (Sb), Niob (Nb), Z und Sauerstoff (O), bezogen auf Molybdän (Mo) sind, wobei:

$$0,15 \leq a \leq 0,28,$$

$$0,2 \leq b \leq 0,33,$$

$$0,05 \leq c \leq 0,15,$$

$$0,5 \leq a + b + c \leq 0,69,$$

$$0 \leq d \leq 1;$$

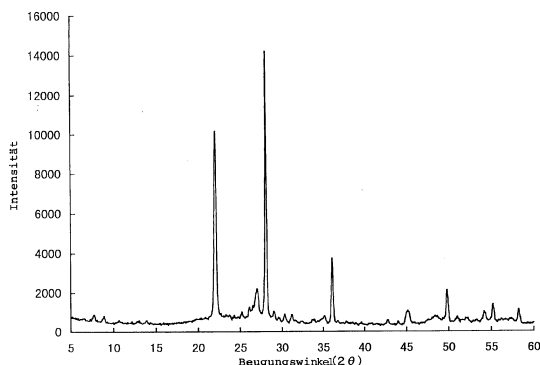
und die Atomverhältnisse a, b und c so eingestellt sind, dass sie folgende Beziehungen erfüllen:

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,23; \quad \text{und}$$

$$0,59 - \frac{0,528a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,7 - \frac{0,524a}{a + b + c},$$

mit der Maßgabe, dass a <...



(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	26 26 887	B2
DE	198 47 656	A1
DE	43 35 973	A1
US	61 43 916	A
US	61 43 690	A
US	60 43 185	A
US	60 36 880	A
US	59 94 580	A
US	57 50 760	A
EP	02 93 859	B1
EP	10 20 433	A2
EP	07 67 164	A1
WO	00/59 869	A1
JP	2000-0 70 714	AA
JP	11-0 57 479	AA
JP	10-0 28 862	AA

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Oxidkatalysator zur Verwendung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase. Speziell bezieht sich die Erfindung auf einen Oxidkatalysator zur Verwendung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase, der Molybdän (Mo), Vanadium (V), Antimon (Sb), Niob (Nb) und Sauerstoff (O) enthält und mindestens ein Element enthalten kann, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Wismut, Yttrium, Gallium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, in einem spezifischen Verhältnis enthält, wobei das Atomverhältnis Sb/Mo (b) größer als das Atomverhältnis V/Mo (a) ist und das Atomverhältnis Sb/Mo (b) 0,33 nicht überschreitet. Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidkatalysators für die Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase kann (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure mit hoher Selektivität hergestellt werden und diese hohe Selektivität kann während langer Dauer beibehalten werden, so daß (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure wirkungsvoll während langer Dauer hergestellt werden können.

[0002] Die Erfindung bezieht sich außerdem auf ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend erwähnten Oxidkatalysators.

Stand der Technik

[0003] Ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril durch Ammonoxidation von Propylen oder Isobutylen und ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch Oxidation von Propylen oder Isobutylen sind im Stand der Technik gut bekannt. In neuerer Zeit hat als Alternative für diese Verfahren zur Ammonoxidation oder Oxidation von Propylen oder Isobutylen ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure durch katalytische Ammonoxidation oder Oxidation in der Gasphase Aufmerksamkeit erregt, bei dem Propan oder Isobutan als Ausgangsmaterial anstelle von Propylen oder Isobutylen verwendet wird. Als Katalysatoren zur Verwendung bei diesen Verfahren wurden zahlreiche Katalysatoren vorgeschlagen.

[0004] Unter den vorgeschlagenen Katalysatoren hat speziell ein Oxidkatalysator, der Mo-V-Sb-Nb enthält, Aufmerksamkeit erregt, da dieser Oxidkatalysator den Vorteil hat, daß er Elemente mit relativ niedriger Flüchtigkeit enthält, daß der Katalysator für die katalytische Ammonoxidation oder Oxidation in der Gasphase bei niedriger Reaktionstemperatur verwendet werden kann und (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure mit relativ hoher Selektivität und in relativ hoher Ausbeute hergestellt werden kann.

[0005] Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril in Gegenwart des Mo-V-Sb-Nb enthaltenden Oxidkatalysators (nachstehend häufig als "Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysator" bezeichnet) sind in verschiedenen Patentdokumenten offenbart, wie in den offengelegten ungeprüften japanischen Patentanmeldungen Nr. 9-157241 (entsprechend US 5,750,760 A und EP 0 767 164 A1), 10-28862, 10-81660, 10-310539, 10-330343, 11-42434, 11-43314, 11-57479, 11-263745, 2000-1464, 2000-143244, WO 00/12209 A1 (entsprechend DE 19983250 T5) und US 6,043,185 A.

[0006] Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure in Gegenwart des Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysators sind außerdem in verschiedenen Patentdokumenten offenbart, wie den ungeprüften offengelegten japanischen Patentanmeldungen 9-316023, 10-118491, 10-120617 (entsprechend US 5,994,580 A und 6,060,422), 10-137585, 11-285637, 11-343261, 2000-51693, 11-343262, 10-36311, 10-45664, 9-278680 und 10-128112).

[0007] Jeder der oben erwähnten Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysatoren, die zur Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure verwendet werden, enthält ein durch die folgende Formel (a) dargestelltes Oxid:



worin p, q, r und m jeweils die Atomverhältnisse von V, Sb, Nb und O, bezogen auf Mo, bedeuten.

[0008] Die vorstehend erwähnten konventionellen Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysatoren können in folgende zwei Gruppen eingeteilt werden:

- (i) Katalysatoren, in denen das Atomverhältnis V/Mo gleich dem oder größer ist als das Atomverhältnis Sb/Mo, d. h. daß p und q in der obigen Formel (a) den Zusammenhang: $p \geq q$ erfüllen, und
- (ii) Katalysatoren, in denen das Atomverhältnis Sb/Mo größer ist als das Atomverhältnis V/Mo, d. h., daß p und q in der obigen Formel (a) dem Zusammenhang $p < q$ genügen,

wobei das Atomverhältnis Sb/Mo gleich oder größer ist als 0,5, d. h. q in der obigen Formel (a) erfüllt den Zusammenhang: $q \geq 0,5$.

[0009] Wenn die vorstehend erwähnten konventionellen Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysatoren verwendet werden, wird manchmal (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure mit relativ hoher Selektivität hergestellt (nachstehend wird (Meth)acrylnitril und (Meth)acrylsäure häufig als das "gewünschte Produkt" bezeichnet. Die Selektivität für das gewünschte Produkt, die mit diesen konventionellen Katalysatoren erreicht wird, ist jedoch nicht zufriedenstellend.

[0010] Unter den Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysatoren der obigen Gruppe (i) zeigen die zum Erzielen einer relativ hohen Selektivität für das gewünschte Produkt befähigten Katalysatoren eine nachteilig niedrigere Stabilität. Speziell dann, wenn die katalytische Oxidation oder Ammonoxidation in der Gasphase in Gegenwart jedes dieser Oxidkatalysatoren im Kreislaufverfahren unter Verwendung eines gasförmigen Beschickungsgemisches, das einen hohen Propan-Partialdruck hat, durchgeführt wird, vermindert sich die Selektivität für das gewünschte Produkt im Lauf der Zeit.

[0011] Im Bestreben, die Stabilität der Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysatoren der obigen Gruppe (i) so zu verbessern, daß die Selektivität für das gewünschte Produkt in hohem Maß aufrechterhalten wird, wurden die folgenden beiden Methoden vorgeschlagen:

eine erste Methode, bei der unter Verwendung eines Reaktors mit einer Zone, in der ein Gasgemisch, das eine höhere Sauerstoffkonzentration als das hergestellte gasförmige Reaktionsgemisch aufweist, mit dem Oxidkatalysator in Kontakt gebracht wird, der Oxidkatalysator kontinuierlich oxidiert wird, um den Oxidkatalysator zu regenerieren, (ungeprüfte offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. 11-263745) und

eine zweite Methode, bei der ein Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysator der obigen Gruppe (i), der mit Hilfe eines Verfahrens hergestellt wurde, welches die Herstellung eines flüssigen Ausgangsgemisches für den Katalysator und nachfolgendes Sprühtrocknen und Calcinieren umfaßt, mit einer Mo und Co enthaltenden wässrigen Lösung unter Bildung eines wässrigen Gemisches vermischt wird und das erhaltene wässrige Gemisch sprühtrocknet und calciniert wird, wobei ein modifizierter Katalysator erhalten wird, der einen hohen Anteil eines Mo-Co-Verbundoxids enthält (ungeprüfte offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. 11-57479).

[0012] Unter den vorstehend erwähnten beiden Methoden ist die erste Methode darin nachteilig, daß das Verfahren für die katalytische Ammonoxidation oder Oxidation in der Gasphase unvermeidlich schwierig wird. Andererseits ist die zweite Methode nicht nur deshalb auch nachteilig, weil das Verfahren zur Herstellung des Oxidkatalysators zu schwierig wird, sondern auch deshalb, weil selbst dann, wenn Siliciumdioxid zur Erhöhung der Festigkeit des Katalysators eingesetzt wird, da der bei der zweiten Methode hergestellte Oxidkatalysator einen hohen Anteil eines Mo-Co-Verbundoxids enthält, es schwierig ist, dem Oxidkatalysator eine ausreichende Menge an Siliciumdioxid einzuverleiben, die notwendig ist, um die Festigkeit des Oxidkatalysators zufriedenstellend zu erhöhen. Daher ist es speziell schwierig, die zweite Methode zur Herstellung eines Oxidkatalysators zu verwenden, der für eine Fluidbettreaktion eingesetzt werden soll und daher hohe Festigkeit besitzen muß.

[0013] Die Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysatoren der obigen Gruppe (ii) haben den Nachteil, daß die Selektivität für das gewünschte Produkt niedrig ist.

[0014] Aus dem vorstehenden ist ersichtlich, daß es mit Hilfe der konventionellen Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysatoren für die katalytische Ammonoxidation oder Oxidation schwierig ist, in stabiler Weise die gewünschte Verbindung mit hoher Selektivität während langer Dauer herzustellen.

[0015] EP 1020433 A2 offenbart einen Bi-Mo-V-Sb-Nb-Katalysator mit Bi als notwendigem Bestandteil.

[0016] US 6143690 A, DE 19847656 A1, US 6036880 A und US 6143916 A offenbaren Mo-V-Nb-X-Katalysatoren, worin X mindestens ein Element ist, das aus der aus Te und Sb bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und Herstellungsverfahren hierfür.

[0017] WO 00/59869 A1 offenbart einen Mo-V-Sb-Ga-Katalysator.

[0018] DE 4335973 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Mo-V-Katalysators mit einer spezifischen Calciniierungsstufe.

[0019] US 5750760 A1 und US 5994580 A1 offenbaren Mo-V-Sb-Katalysatoren mit Nb als optionalem Element.

[0020] JP 2000/070714 A offenbart einen Mo-V-Sb-X-Oxidkatalysator, worin X unter anderem Nb sein kann.

[0021] EP 0293859 B1 offenbart einen M-V-Katalysator der eine Vielzahl weiterer Elemente enthalten kann.

[0022] DE 2626887 A1 offenbart einen Mo sowie V und/oder W enthaltenden Katalysator.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0023] In dieser Situation haben die Erfinder weitreichende und intensive Untersuchungen für die Entwicklung eines Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysators durchgeführt, der während langer Dauer für die beständige Herstellung von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure mit hoher Selektivität eingesetzt werden kann. Als Ergebnis wurde unerwarteterweise gefunden, daß durch Verwendung eines Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysators, der eine spezielle Zusammensetzung aufweist, bei der Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure mit hoher Selektivität hergestellt werden kann und daß diese hohe Selektivität während langer Dauer aufrechterhalten werden kann. Der vorstehend erwähnte Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysator mit spezifischer Zusammensetzung enthält in einem speziellen Verhältnis Molybdän (Mo), Vanadium (V), Antimon (Sb), Niob (Nb) und Sauerstoff (O) und kann mindestens ein Element enthalten, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Wismut, Yttrium, Gallium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei das Atomverhältnis Sb/Mo (b) größer als das Atomverhältnis V/Mo (a) ist und das Atomverhältnis Sb/Mo (b) 0,33 nicht überschreitet. Zudem weist der Oxidkatalysator ein bestimmtes Intensitätsverhältnis von Röntgenbeugungsmusterpeaks auf. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde die vorliegende Erfindung fertiggestellt.

[0024] Es ist somit Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Mo-V-Sb-Nb-Oxidkatalysator bereitzustellen, der vorteilhaft für die stabile Produktion von (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure mit hoher Selektivität und während langer Dauer verwendet werden kann.

[0025] Die vorstehenden und andere Gegenstände, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind aus der nachstehenden ausführlichen Beschreibung und den beigefügten Patentansprüchen in Zusammenhang mit den beigefügten Zeichnungen ersichtlich.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0026] In den Zeichnungen bedeuten:

[0027] [Fig. 1](#) ein Röntgenbeugungsmuster des in Beispiel 1 erhaltenen Oxidkatalysators und

[0028] [Fig. 2](#) eine vergrößerte Ansicht des Röntgenbeugungsmusters gemäß [Fig. 1](#), welche den Bereich von 25 bis 30° für den Beugungswinkel (2θ) zeigt, um zu erläutern, wie das Intensitätsverhältnis der Peaks erhalten wird.

Beschreibung der Bezugszeichen

- A₁: Scheitelpunkt des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $27,1 \pm 0,3^\circ$ in dem Röntgenbeugungsmuster des Oxidkatalysators beobachtet wird, das unter Verwendung von CuK_α als Röntgenstrahlenquelle erhalten wurde,
- A₂: Scheitelpunkt des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $28,1 \pm 0,3^\circ$ in dem Röntgenbeugungsmuster des Oxidkatalysators beobachtet wird, das unter Verwendung von CuK_α als Röntgenstrahlenquelle erhalten wurde,
- B₁: Punkt, an dem die Kurve des Röntgenbeugungsmusters ein Intensitätsminimum bei dem Beugungswinkel (2θ) im Bereich von $26,4 \pm 0,3^\circ$ zeigt,

- B₂: Punkt, an dem die Kurve des Röntgenbeugungsmusters ein Intensitätsminimum bei dem Beugungswinkel (2θ) im Bereich von $27,6 \pm 0,3^\circ$ zeigt,
 B₃: Punkt, an dem die Kurve des Röntgenbeugungsmusters ein Intensitätsminimum bei dem Beugungswinkel (2θ) im Bereich von $28,8 \pm 0,3^\circ$ zeigt,
 C₁: Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt des Peaks A₁ vertikal zur 2θ -Achse gezogene gerade Linie eine gerade Linie schneidet, welche die Punkte B₁ und B₂ verbindet, und
 C₂: Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt des Peaks A₂ nach unten vertikal zur 2θ -Achse gezogene gerade Linie eine gerade Linie schneidet, welche die Punkte B₂ und B₃ verbindet.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0029] Erfindungsgemäß wird ein Oxidkatalysator zur Verwendung für die katalytische Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase zur Verfügung gestellt, der eine durch die folgende Formel (I) dargestellte Zusammensetzung umfaßt:



worin

Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Wismut, Yttrium, Gallium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und

a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium (V), Antimon (Sb), Niob (Nb), Z und Sauerstoff (O), bezogen auf Molybdän (Mo) sind,

wobei:

$$0,15 \leq a \leq 0,28,$$

$$0,2 \leq b \leq 0,33,$$

$$0,05 \leq c \leq 0,15,$$

$$0,5 \leq a + b + c \leq 0,69,$$

$$0 \leq d \leq 1;$$

und die Atomverhältnisse a, b und c so eingestellt sind, dass sie folgende Beziehungen erfüllen:

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,23; \quad \text{und}$$

$$0,59 - \frac{0,528a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,7 - \frac{0,524a}{a + b + c},$$

mit der Maßgabe, daß $a < b$ ist und n eine Zahl ist, die durch die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorliegenden Elemente bestimmt ist und mit diesen übereinstimmt, und

wobei das Intensitätsverhältnis R, das durch folgende Formel definiert ist:

$$R = I^{27,1} / (I^{27,1} + I^{28,1}),$$

0,03 bis < 0,40 beträgt, wobei $I^{27,1}$ die Intensität des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $27,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt, und $I^{28,1}$ die Intensität des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $28,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt, ist, jeweils bestimmt anhand eines Röntgenbeugungs-Musters des Oxidkatalysators, das unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung als Röntgenstrahlenquelle erhalten wurde.

[0030] Zum leichteren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden die wesentlichen Merkmale und verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung nachstehend aufgezählt.

1. Oxidkatalysator zur Verwendung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase, wobei der Katalysator die folgende Formel (I) aufweist:



worin

Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Wismut, Yttrium, Gallium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und

a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium (V), Antimon (Sb), Niob (Nb), Z und Sauerstoff (O), bezogen auf Molybdän (Mo) sind,

wobei:

$$0,15 \leq a \leq 0,28,$$

$$0,2 \leq b \leq 0,33,$$

$$0,05 \leq c \leq 0,15,$$

$$0,5 \leq a + b + c \leq 0,69,$$

$$0 \leq d \leq 1;$$

und die Atomverhältnisse a, b und c so eingestellt sind, dass sie folgende Beziehungen erfüllen:

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,23; \quad \text{und}$$

$$0,59 - \frac{0,528a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,7 - \frac{0,524a}{a + b + c},$$

mit der Maßgabe, daß $a < b$ ist und n eine Zahl ist, die durch die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorliegenden Elemente bestimmt ist und mit diesen übereinstimmt, und

wobei das Intensitätsverhältnis R, das durch folgende Formel definiert ist:

$$R = I^{27,1} / (I^{27,1} + I^{28,1}),$$

0,03 bis < 0,40 beträgt, wobei $I^{27,1}$ die Intensität des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $27,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt, und $I^{28,1}$ die Intensität des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $28,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt, ist, jeweils bestimmt anhand eines Röntgenbeugungs-Musters des Oxidkatalysators, das unter Verwendung von CuK_α -Strahlung als Röntgenstrahlenquelle erhalten wurde.

2. Oxidkatalysator nach Punkt 1, wobei a, b und c in Formel (I) die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0,16 \leq a \leq 0,28;$$

$$0,24 \leq b \leq 0,33;$$

$$0,07 \leq c \leq 0,15;$$

$$0,53 \leq a + b + c \leq 0,67;$$

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,26; \quad \text{und}$$

$$0,63 - \frac{0,549a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,68 - \frac{0,529a}{a + b + c}.$$

3. Oxidkatalysator nach einem der vorstehenden Punkte 1 oder 2, wobei a, b und c in Formel (I) die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0,16 \leq a \leq 0,26;$$

$$0,24 \leq b \leq 0,30;$$

$$0,08 \leq c \leq 0,12;$$

$$0,57 \leq a + b + c \leq 0,60;$$

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,28; \text{ und}$$

$$0,67 - \frac{0,5975a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,67 - \frac{0,5352a}{a + b + c}.$$

4. Oxidkatalysator nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 3, welcher im Röntgenbeugungsmuster, das unter Verwendung von CuK α -Strahlung als Röntgenstrahlenquelle erhalten wurde, Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2 θ) zeigt:

7,8 \pm 0,3°, 8,9 \pm 0,3°, 22,1 \pm 0,3°, 27,1 \pm 0,3°, 28,1 \pm 0,3°, 35,2 \pm 0,3°, 36,1 \pm 0,3° und 45,1 \pm 0,3°.

5. Oxidkatalysator nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 4, der außerdem einen Siliciumdioxid-Träger aufweist, auf dem der Oxidkatalysator aufgetragen ist, wobei der Siliciumdioxid-Träger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, angegeben als SiO₂, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Oxidkatalysator und Siliciumdioxid-Träger als SiO₂, vorliegt.

6. Verfahren zur Herstellung des Oxidkatalysators nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 5, welches die Bereitstellung eines wässrigen Ausgangsgemisches, das Verbindungen von Molybdän, Vanadium, Antimon und Niob enthält, und Trocknen des wässrigen Ausgangsgemisches und das anschließende Calcinieren umfasst.

7. Verfahren nach Punkt 6, wobei das Calcinieren bei 500 bis 700°C in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird, die im wesentlichen frei von molekularem Sauerstoff ist.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte 6 oder 7, wobei das wässrige Ausgangsgemisch weiterhin Oxalsäure enthält und wobei das Molverhältnis von Oxalsäure zu der Niobverbindung, angegeben als Niob, im Bereich von 1 bis 10 liegt.

9. Verwendung eines Katalysators nach einem der Punkte 1 bis 8 für die katalytische Oxidation der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan.

[0031] Nachstehend wird die Erfindung ausführlich beschrieben.

[0032] Der erfindungsgemäße Aktivkatalysator wird für katalytische Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase verwendet und enthält eine Zusammensetzung, die durch die nachstehende Formel (I) dargestellt wird.



[0033] In Formel (I) ist Z mindestens ein Element, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Wismut, Yttrium, Gallium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

[0034] Vorzugsweise ist Z mindestens ein Element, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Eisen, Bor, Indium, Germanium und Zinn bestehenden Gruppe ausgewählt ist. Stärker bevorzugt ist es, dass Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Titan, Aluminium, Eisen und Bor bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

[0035] In Formel (I) bedeuten a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium (V), Antimon (Sb), Niob (Nb), Z und Sauerstoff (O), bezogen auf Molybdän (Mo). Die Atomverhältnisse a, b, c und d werden durch die Einsatzverhältnisse der nachstehend beschriebenen Ausgangsverbindungen festgelegt, die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Oxidkatalysators verwendet werden.

[0036] In Formel (I) erfüllt a den Zusammenhang 0,15 \leq a \leq 0,28.

[0037] In Formel (I) erfüllt b den Zusammenhang 0,2 \leq b \leq 0,33.

[0038] In Formel (I) erfüllt c den Zusammenhang $0,05 \leq c \leq 0,15$.

[0039] In Formel (I) erfüllt d den Zusammenhang: $0 \leq d \leq 1$, vorzugsweise $0 \leq d \leq 0,4$, stärker bevorzugt $0 \leq d \leq 0,1$.

[0040] Wenn A1 als Element Z verwendet wird, erfüllt vorzugsweise d den Zusammenhang $0 \leq d \leq 0,1$, vorteilhafter $0,01 \leq d \leq 0,05$.

[0041] In Formel (I) gilt für a und b der Zusammenhang $a < b$. Wenn $a \geq b$ ist, wird die Selektivität für (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure unvorteilhaft niedrig oder vermindert sich um Lauf der Zeit während der Reaktion.

[0042] In Formel (I) ist n eine Zahl, die durch die Wertigkeitserfordernisse der vorliegenden anderen Elemente bestimmt wird und mit diesen in Übereinstimmung steht.

[0043] Weiterhin sind a, b und c nicht nur innerhalb ihrer jeweiligen oben erwähnten Bereiche, sondern erfüllen auch folgende spezielle Zusammenhänge.

$$0,15 \leq a \leq 0,28;$$

$$0,2 \leq b \leq 0,33;$$

$$0,05 \leq c \leq 0,15;$$

$$0,5 \leq a + b + c \leq 0,69;$$

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,23; \text{ und}$$

$$0,59 - \frac{0,528a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,7 - \frac{0,524a}{a + b + c}.$$

[0044] Stärker bevorzugt wird, dass a, b und c in Formel (I) die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0,16 \leq a \leq 0,28;$$

$$0,24 \leq b \leq 0,33;$$

$$0,07 \leq c \leq 0,15;$$

$$0,53 \leq a + b + c \leq 0,67;$$

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,26; \text{ und}$$

$$0,63 - \frac{0,549a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,68 - \frac{0,529a}{a + b + c}.$$

[0045] Noch stärker bevorzugt wird, dass a, b und c in Formel (I) die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0,16 \leq a \leq 0,26;$$

$$0,24 \leq b \leq 0,30;$$

$$0,08 \leq c \leq 0,12;$$

$$0,57 \leq a + b + c \leq 0,60;$$

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,28; \text{ und}$$

$$0,67 - \frac{0,5975a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,67 - \frac{0,5352a}{a + b + c} .$$

[0046] Vorzugsweise zeigt der erfindungsgemäße Oxidkatalysator im Röntgenbeugungsmuster, das unter Verwendung der CuK α -Strahlung als Röntgenstrahlenquelle erhalten wird, Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von:

$7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$.

[0047] Erfindungsgemäß wird die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Röhrenspannung	: 40 kV
Röhrenstrom	: 190 mA
Divergenzspalt	: 1°
Beugungsspalt	: 1°
Empfangsspalt	: 0,3 mm
Scanninggeschwindigkeit	: $5^\circ/\text{min.}$
Probeentnahme-Intervall	: $0,02^\circ$

[0048] Der Oxidkatalysator, der im Röntgenbeugungsmuster (XRD) Peaks bei den vorstehend erwähnten Beugungswinkeln zeigt, besitzt vorteilhafterweise hohe katalytische Aktivität und hohe Selektivität für die gewünschte Verbindung. Der Grund, warum ein solcher Oxidkatalysator hohe katalytische Aktivität und hohe Selektivität für die gewünschte Verbindung zeigt, wurde noch nicht aufgeführt.

[0049] Der erfindungsgemäße Oxidkatalysator kann im XRD-Muster zusätzlich zu den erwähnten Peaks einen Peak mit hoher Intensität aufweisen, solange die Leistung des Oxidkatalysators nicht beeinträchtigt wird.

[0050] Nachstehend wird ein Peak, der bei einem bestimmten Beugungswinkel (2θ) von $x \pm 0,3^\circ$ auftritt, als „P x “ bezeichnet (beispielsweise wird ein Peak, der bei dem Beugungswinkel (2θ) $7,8 \pm 0,3^\circ$ auftritt, als P 7,8).

[0051] Erfindungsgemäß wird bevorzugt, daß, wenn die Intensität von P 22,1 als 100 angenommen wird, die Intensität von P 7,8 0,5 bis 30, die Intensität von P 8,9 0,5 bis 30, die Intensität von P 27,1 3 bis 90, die Intensität von P 28,1 10 bis 300, die Intensität von P 35,2 0,5 bis 30, die Intensität von P 36,1 5 bis 50 und die Intensität von P 45,2 3 bis 30 beträgt.

[0052] Die Intensität eines im XRD-Muster auftretenden Peaks kann in folgender Weise erhalten werden. So wird beispielsweise eine Methode zum Bestimmen der Intensitäten von P 27,1 und P 28,1 nachstehend unter Bezugnahme auf [Fig. 2](#) erläutert, die eine vergrößerte Ansicht des XRD-Musters nach [Fig. 1](#) (XRD-Muster des Oxidkatalysators, erhalten in Beispiel 1) darstellt und den Bereich des Beugungswinkels (2θ) von etwa 25° bis etwa 30° zeigt.

[0053] In [Fig. 2](#) bezeichnen die Buchstaben A $_1$ und A $_2$ die Scheitelpunkte von P 27,1 beziehungsweise P 28,1 .

[0054] Die Buchstaben B $_1$, B $_2$ und B $_3$ bezeichnen jeweils Punkte, in denen die Kurve des XRD-Musters Intensitätsminima in den Beugungswinkelbereichen (2θ) von $26,4 \pm 0,3^\circ$, $27,6 \pm 0,3^\circ$ und $28,8 \pm 0,3^\circ$ zeigt (diese Beugungswinkel (2θ) sind so gewählt, daß eine geeignete Basislinie (d. h. die Linie, welche B $_1$, B $_2$ und B $_3$ ver-

bindet) erhalten wird, um die Intensitäten der Peaks zu bestimmen). Erfindungsgemäß entspricht gewöhnlich jeder dieser "Punkte, in denen die Kurve des XRB-Musters ein Intensitätsminimum zeigt" einem Punkt, in welchem der Gradient einer Tangente der Kurve aus dem Negativen ins Positive übergeht, oder einen Punkt, bei dem der Gradient sich an Null annähert, wobei der Gradient in den Koordinaten der 2θ -Achse und der Intensitätsachse angenommen wird.

[0055] Buchstabe C_1 bezeichnet einen Punkt, in dem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt A_1 nach unten gezogen wird, eine Gerade schneidet, welche die Punkte B_1 und B_2 verbindet.

[0056] Der Buchstabe C_2 bezeichnet einen Punkt, in welchem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt A_2 nach unten gezogen wird, eine gerade Linie schneidet, welche die Punkte B_2 und B_3 verbindet.

[0057] Die Intensität von $P^{27,1}$ wird definiert als die Länge des Segments der geraden Linie A_1C_1 , die sich von dem Scheitelpunkt A_1 (von $P^{27,1}$) zum Punkt C_1 erstreckt und die Intensität von $P^{28,1}$ wird definiert als die Länge des Segments der geraden Linie A_2C_2 , die sich von dem Scheitelpunkt A_2 (von $P^{28,1}$) zum Punkt C_2 erstreckt.

[0058] Die Intensitäten der anderen im XRD-Muster auftretenden Peaks können im wesentlichen in gleicher Weise erhalten werden, wie sie oben erwähnt ist. Insbesondere können die Intensitäten der anderen Peaks wie folgt erhalten werden.

[0059] Die Intensität von $P^{7,8}$ ist definiert als die Länge des Segments der geraden Linie $A^{7,8}C^{7,8}$, die sich vom Scheitelpunkt $A^{7,8}$ (von $P^{7,8}$) zum Punkt $C^{7,8}$ erstreckt, wobei Punkt $C^{7,8}$ ein Punkt ist, in dem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt $A^{7,8}$ nach unten gezogen wird, eine gerade Linie schneidet, welche die Punkte $B^{7,1}$ und $B^{9,1}$ verbindet, wobei die Punkte $B^{7,1}$ und $B^{9,1}$ Punkte sind, in denen die Kurve des Röntgenbeugungsmusters Intensitätsminima im Bereich der Beugungswinkel (2θ) von $7,1 \pm 0,3^\circ$ beziehungsweise $9,1 \pm 0,3^\circ$ zeigt.

[0060] Die Intensität von $p^{8,9}$ ist definiert als die Länge des Segments der geraden Linie $A^{8,9}C^{8,9}$, die sich vom Scheitelpunkt $A^{8,9}$ (von $P^{8,9}$) zu dem Punkt $C^{8,9}$ erstreckt, wobei Punkt $C^{8,9}$ ein Punkt ist, in dem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt $A^{8,9}$ nach unten gezogen wird, eine gerade Linie schneidet, welche die Punkte $B^{7,1}$ und $B^{9,1}$ verbindet, wobei die Punkte $B^{7,1}$ bzw. $B^{9,1}$ Punkte sind, in denen die Kurve des Röntgenbeugungsmusters Intensitätsminima im Bereich der Beugungswinkel (2θ) von $7,1 \pm 0,3^\circ$ bzw. $9,1 \pm 0,3^\circ$ zeigt.

[0061] Die Intensität von $p^{22,1}$ ist definiert als die Länge des Segments der geraden Linie $A^{22,1}C^{22,1}$, die sich vom Scheitelpunkt $A^{22,1}$ (von $P^{22,1}$) zu dem Punkt $C^{22,1}$ erstreckt, wobei Punkt $C^{22,1}$ ein Punkt ist, in dem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt $A^{22,1}$ nach unten gezogen wird, eine gerade Linie schneidet, welche die Punkte $B^{22,1}$ und $B^{22,9}$ verbindet, wobei die Punkte $B^{21,1}$ bzw. $B^{22,9}$ Punkte sind, in denen die Kurve des Röntgenbeugungsmusters Intensitätsminima im Bereich der Beugungswinkel (2θ) von $21,1 \pm 0,3^\circ$ bzw. $22,9 \pm 0,3^\circ$ zeigt.

[0062] Die Intensität von $p^{35,2}$ ist definiert als die Länge des Segments der geraden Linie $A^{35,2}C^{35,2}$, die sich vom Scheitelpunkt $A^{35,2}$ (von $P^{35,2}$) zu dem Punkt $C^{35,2}$ erstreckt, wobei Punkt $C^{35,2}$ ein Punkt ist, in dem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt $A^{35,2}$ nach unten gezogen wird, eine gerade Linie schneidet, welche die Punkte $B^{34,5}$ und $B^{35,7}$ verbindet, wobei die Punkte $B^{34,5}$ bzw. $B^{35,7}$ Punkte sind, in denen die Kurve des Röntgenbeugungsmusters Intensitätsminima im Bereich der Beugungswinkel (2θ) von $34,5 \pm 0,3^\circ$ bzw. $35,7 \pm 0,3^\circ$ zeigt.

[0063] Die Intensität von $p^{36,1}$ ist definiert als die Länge des Segments der geraden Linie $A^{36,1}C^{36,1}$, die sich vom Scheitelpunkt $A^{36,1}$ (von $P^{36,1}$) zu dem Punkt $C^{36,1}$ erstreckt, wobei Punkt $C^{36,1}$ ein Punkt ist, in dem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt $A^{36,1}$ nach unten gezogen wird, eine gerade Linie verbindet, welche die Punkte $B^{35,7}$ und $B^{36,5}$ verbindet, wobei die Punkte $B^{35,7}$ bzw. $B^{36,5}$ Punkte sind, in denen die Kurve des Röntgenbeugungsmusters Intensitätsminima im Bereich der Beugungswinkel (2θ) von $35,7 \pm 0,3^\circ$ bzw. $36,5 \pm 0,3^\circ$ zeigt.

[0064] Die Intensität von $p^{45,2}$ ist definiert als die Länge des Segments der geraden Linie $A^{45,2}C^{45,2}$, die sich vom Scheitelpunkt $A^{45,2}$ (von $P^{45,2}$) zu dem Punkt $C^{45,2}$ erstreckt, wobei Punkt $C^{45,2}$ ein Punkt ist, in dem eine Linie, die vertikal zur 2θ -Achse von dem Scheitelpunkt $A^{45,2}$ nach unten gezogen wird, eine gerade Linie verbindet, welche die Punkte $B^{44,5}$ und $B^{45,8}$ verbindet, wobei die Punkte $B^{44,5}$ bzw. $B^{45,8}$ Punkte sind, in denen die

Kurve des Röntgenbeugungsmusters Intensitätsminima im Bereich der Beugungswinkel (2θ) von $44,5 \pm 0,3^\circ$ bzw. $45,8 \pm 0,3^\circ$ zeigt.

[0065] Erfindungsgemäß ist das Intensitätsverhältnis R 0,03 bis $< 0,40$, bevorzugt 0,05 bis 0,20, wobei R durch folgende Formel definiert ist:

$$R = I^{27,1} / (I^{27,1} + I^{28,1})$$

worin:

$I^{27,1}$ die Intensität von $P^{27,1}$ (dem Peak, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $27,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt) und $I^{28,1}$ die Intensität von $P^{28,1}$ (dem Peak, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $28,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt), bedeuten.

[0066] Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Oxidkatalysator außerdem einen Siliciumdioxid-Träger, auf dem der Oxidkatalysator aufgetragen ist. Es wird bevorzugt, daß der erfindungsgemäße Oxidkatalysator ein auf Siliciumdioxid aufgetragener Katalysator ist. Gemäß der Erfindung wird bevorzugt, daß der Siliciumdioxid-Träger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, stärker bevorzugt 25 bis 55 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Oxidkatalysators und des Siliciumdioxid-Trägers vorhanden ist.

[0067] Der Anteil des Siliciumdioxid-Trägers in Gewichtsprozent ist durch folgende Formel definiert:

$$\begin{aligned} &\text{Anteil des Siliciumdioxid-Trägers (Gew.-%)} \\ &= (W2 / (W1 + W2)) \times 100 \end{aligned}$$

wobei $W1$ das Gewicht des Oxidkatalysators bedeutet, das aus der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und den Oxidationszahlen der in dem Ausgangsmaterial als Komponenten enthaltenen Elemente errechnet wird und $W2$ das Gewicht des Siliciumdioxid-Trägers, angegeben als SiO_2 , bedeutet.

[0068] Wenn die Menge des Siliciumdioxid-Trägers weniger als 20 Gew.-% ist, besteht die Neigung zum Auftreten von Nachteilen, bei denen die Festigkeit des Oxidkatalysators vermindert wird und die Selektivität für und die Ausbeute an (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure, die mit Hilfe des Oxidkatalysators hergestellt werden, niedrig werden. Wenn andererseits die Menge des Siliciumdioxid-Trägers mehr als 60 Gew.-% beträgt, wird die Festigkeit des Oxidkatalysators erhöht, jedoch wird die Selektivität für und die Ausbeute an (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure, die unter Verwendung des Oxidkatalysators hergestellt werden, erniedrigt.

[0069] Nachfolgend werden die Verbindungen erläutert, die in dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Oxidkatalysators als Ausgangsquellen der Element-Komponenten des Oxidkatalysators verwendet werden, d. h. der Verbindungen, die als Quellen für Molybdän, Vanadium, Antimon, Niob und die Wahlkomponente Z eingesetzt werden.

[0070] Zu Beispielen für Molybdänquellen gehören Ammoniumheptamolybdat, Molybdänoxide, Molybdänsäure, Molybdänoxychloride, Molybdänalkoxide und dergleichen. Unter diesen wird Ammoniumheptamolybdat bevorzugt.

[0071] Zu Beispielen für Vanadiumquellen gehören Ammoniummetavanadat, Vanadium(V)-oxid, Vanadiumoxychloride und Vanadiumalkoxide. Unter diesen werden Ammoniummetavanadat und Vanadium(V)-oxid bevorzugt.

[0072] Zu Beispielen für Antimonquellen gehören Antimon(III)-oxid, Antimon(IV)-oxid, Antimon(V)-oxid, Metaantimonsäuren (III), Antimonsäuren (V), Ammoniumantimonat (V), Antimon(III)-chlorid, Antimon(III)-oxychlorid, Antimon(III)-nitratoxid, Antimonalkoxide, Antimonsalze organischer Säuren, wie Antimontartrat und metallisches Antimon. Unter diesen wird Antimon(III)-oxid bevorzugt.

[0073] Zu Beispielen für Niobquellen gehören Niobsäure, Nioboxid, Niobchlorid, Niobalkoxide (wie $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$) und organische Salze von Niob. Unter diesen wird Niobsäure bevorzugt.

[0074] Beispiele für Quellen der Elemente Z umfassen Oxalsäuresalze, Hydroxide, Oxide, Nitrate, Acetate, Ammoniumsalze, Carbonate und Alkoxide der Elemente Z .

[0075] Die geeigneten Mengen der vorstehend erwähnten Verbindungen als Quellen für die Elementkomponenten variieren in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Verbindungen und die Mengen werden in geeigneter Weise so ausgewählt, daß ein Oxidkatalysator der Zusammensetzung der Formel (I) erhalten wird.

[0076] Wenn beabsichtigt ist, Siliciumdioxid zur Herstellung eines auf einem Siliciumdioxid-Träger aufgetragenen Oxidkatalysators zu verwenden, kann als Siliciumdioxidquelle vorteilhaft Kieselsäuresol verwendet werden. Es wird besonders bevorzugt, ein Kieselsäuresol einzusetzen, das mit Ammoniumionen stabilisiert ist.

[0077] Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Oxidkatalysators umfasst die folgenden drei Stufen:

Eine Stufe zum Bereitstellen eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien, das Verbindungen von Molybdän, Vanadium, Antimon, Niob und gegebenenfalls der Elementkomponente Z enthält (d. h. die Stufe zur Herstellung des wässrigen Ausgangsmaterial-Gemisches), eine Stufe zum Trocknen des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien und eine Stufe, in der das erhaltene getrocknete wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien calciniert wird.

[0078] In dem wässrigen Gemisch der Ausgangsmaterialien können die vorstehend erwähnten Verbindungen, die als Quellen für Molybdän, Vanadium, Antimon, Niob und die Wahlkomponente Z verwendet werden, wie sie sind verbleiben oder sie können in modifizierten Formen vorliegen, die durch chemische Reaktionen gebildet wurden (zum Beispiel chemische Reaktionen zwischen den als Ausgangsmaterialien verwendeten Verbindungen).

[0079] Nachstehend werden Erläuterungen im Hinblick auf die Stufe des Bereitstellens eines wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien (d. h. die Stufe zur Herstellung des wässrigen Ausgangsmaterial-Gemisches), die Stufe zum Trocknen des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien und die Stufe zum Calcinieren des gebildeten getrockneten wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien gegeben, wobei die spezifischen Ausführungsformen des vorstehend erwähnten Verfahrens zur Herstellung des Oxidkatalysators gemäß der Erfindung als Beispiele angeführt sind.

Herstellungsstufe für das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien

[0080] Ein wässriges Gemisch, das Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Antimon(III)-oxid enthält, wird unter Rühren während 1 bis 5 Stunden einer Reaktion, vorzugsweise bei 70 bis 100°C, unterworfen. Das resultierende, Molybdän, Vanadium und Antimon enthaltende Gemisch wird einer Luftoxidation oder einer Oxidation in flüssiger Phase mit Hilfe von Wasserstoffperoxid oder dergleichen unterworfen, wobei ein wässriges Gemisch (A) erhalten wird. Vorzugsweise wird die Oxidation soweit durchgeführt, daß visuell eine Änderung der Farbe des wässrigen Gemisches von dunkelblau nach orange oder braun beobachtet wird. Wenn die Oxidation in einer flüssigen Phase mit Hilfe von Wasserstoffperoxid durchgeführt wird, beträgt das Molverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Antimon vorzugsweise 0,5 bis 2. Die Molybdänkonzentration des wässrigen Gemisches (A) beträgt vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr.

[0081] Alternativ werden zu einer wässrigen Lösung, in der Ammoniumheptamolybdat gelöst ist, Antimon(III)-oxid und wässriges Wasserstoffperoxid mit einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%) gegeben, wonach bei 50 bis 80°C gerührt wird. Das Molverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Antimon beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5. Zu der gebildeten wässrigen Lösung wird Ammoniummetavanadat gegeben, wobei ein wässriges Gemisch (A') erhalten wird. Die Molybdänkonzentration des wässrigen Gemisches (A') beträgt vorzugsweise 0,2 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,5 Mol/kg oder mehr.

[0082] Andererseits wird ein Niob enthaltendes wässriges Gemisch (B) hergestellt, indem eine Niobsäure in einer wässrigen Lösung von Oxalsäure aufgelöst wird. Die Niobkonzentration des Niob enthaltenden wässrigen Gemisches (B) beträgt vorzugsweise 0,05 Mol/kg oder mehr, stärker bevorzugt 0,15 Mol/kg oder mehr. Das Molverhältnis Oxalsäure/Niob in dem Niob enthaltenden wässrigen Gemisch (B) ist vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10, stärker bevorzugt im Bereich von 2 bis 6 und am stärksten bevorzugt von 2 bis 4. Um den vorstehend genannten bevorzugten Oxidkatalysator zu erhalten, der im Röntgenbeugungsmuster Peaks bei spezifischen Beugungswinkeln zeigt, wird besonders bevorzugt, ein Molverhältnis von Oxalsäure/Niob im Bereich von 2 bis 4 einzustellen. Wenn jedoch vor der nachstehend beschriebenen Calciniierungsstufe eine Vorcalciniierung durchgeführt wird, kann der angegebene bevorzugte Oxidkatalysator selbst dann erhalten werden, wenn das Molverhältnis Oxalsäure/Niob nicht im Bereich von 2 bis 4 liegt; das Molverhältnis ist jedoch

vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10.

[0083] Zu dem erhaltenen Niob enthaltenden wässrigen Gemisch (B) kann wässriges Wasserstoffperoxid zugesetzt werden. Die Zugabe von wässrigem Wasserstoffperoxid ermöglicht die Verbesserung der Leistung des Oxidkatalysators, d. h. es wird möglich, die Raum-Zeit-Ausbeute und die Selektivität für die gewünschte Verbindung bei der katalytischen Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase zu verbessern. Wenn wässriges Wasserstoffperoxid zu dem Niob enthaltenden wässrigen Gemisch (B) gegeben wird, liegt das Molverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Niobsäure (bezogen auf Niobatome) vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10, stärker bevorzugt von 2 bis 6.

[0084] Durch Vermischen des so erhaltenen wässrigen Gemisches (A) oder (A') mit dem so erhaltenen, Niob enthaltenden wässrigen Gemisch (B) kann das wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien erhalten werden. Das erhaltene wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien wird der nachstehend beschriebenen Trocknungsstufe unterworfen.

[0085] Wenn beabsichtigt ist, einen auf einen Siliciumdioxid-Träger aufgetragenen Oxidkatalysator herzustellen, kann ein Kieselsäuresol zu jedem Zeitpunkt während der oben beschriebenen Verfahrensschritte zugesetzt werden, um so ein Kieselsäuresol enthaltendes wässriges Gemisch der Ausgangsmaterialien herzustellen und das gebildete, Kieselsäuresol enthaltende wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien wird dann der nachstehend beschriebenen Trocknungsstufe unterworfen.

[0086] Wenn beabsichtigt ist, einen Oxidkatalysator herzustellen, der das Element Z als Wahlkomponente enthält, kann eine das Element Z enthaltende Verbindung zu jedem Zeitpunkt während der vorstehend beschriebenen Verfahrensschritte zugesetzt werden, um so ein wässriges Gemisch der Ausgangsmaterialien, welches das Element Z enthält, herzustellen und das erhaltene wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien, welches das Element Z enthält, wird dann der nachstehend beschriebenen Trocknungsstufe unterworfen.

Trocknungsstufe

[0087] Das vorstehend gebildete wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien wird durch Sprühtrocknung oder Trocknen durch Eindampfen getrocknet, wobei ein getrocknetes Pulver erhalten wird. Das Sprühtrocknen kann durch Zentrifugieren, mit Hilfe einer Methode unter Verwendung einer Zweiphasen-Strömungsdüse oder unter Verwendung einer Hochdruck-Düse durchgeführt werden. Als Wärmequelle für das Trocknen wird vorzugsweise Luft verwendet, die mit Hilfe von Dampf, einer elektrischen Heizvorrichtung und dergleichen erhitzt wurde. Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Heißluft am Eingang des Trocknungsabschnitts 150 bis 300°C. Das Sprühtrocknen kann auch bequem durch Aufsprühen des wässrigen Gemisches der Ausgangsmaterialien auf eine Eisenplatte erfolgen, die auf eine Temperatur von 100 bis 300°C erhitzt wurde.

[0088] Zur Herstellung des vorstehend genannten bevorzugten Oxidkatalysators, der im Röntgenbeugungsmuster Peaks bei spezifischen Beugungswinkeln zeigt, wird besonders bevorzugt, die Trocknungsstufe durch Sprühtrocknen durchzuführen.

Calcinierungsstufe

[0089] In der Calcinierungsstufe wird das in der Trocknungsstufe erhaltene getrocknete Pulver calciniert, so daß der erfindungsgemäße Oxidkatalysator erhalten wird. Das Calcinieren kann unter Verwendung eines Ofens, wie eines Drehrohrofens, einen Tunnelofens, eines Muffelofens oder eines Fluidbett-Ofens durchgeführt werden. Die Calcinierung wird in einer Atmosphäre von Inertgas, wie gasförmigem Stickstoff, durchgeführt, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist oder alternativ in einer Atmosphäre, die ein oxidierendes Gas (wie ein Sauerstoff enthaltendes Gas) in Kombination mit einem reduzierenden Gas (wie eine gasförmige organische Verbindung (zum Beispiel Propan oder Isobutan) oder gasförmiges Ammoniak) enthält. Die Calcinierung wird vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wie im wesentlichen von Sauerstoff freiem Stickstoff und vorzugsweise unter einem Inertgasstrom bei einer Temperatur von 400 bis 700°C, vorzugsweise 570 bis 670°C. Die Calcinierungsdauer beträgt im allgemeinen 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden. Es wird bevorzugt, dass die Sauerstoffkonzentration des erwähnten Inertgases 1000 ppm (tausend Teile pro eine Million Teile oder weniger), stärker bevorzugt 100 ppm oder weniger und am vorteilhaftesten 10 ppm oder weniger, gemessen durch Gaschromatographie oder mit Hilfe einer Sauerstoff-Spurenanalysevorrichtung, beträgt. Vor dem Calcinieren kann das getrocknete Pulver einer Vorcalcinierung in einer Atmosphäre von Luft oder unter einem Luftstrom bei 200 bis 420°C, vorzugsweise 250 bis 350°C während 10 Minuten bis 5 Stunden unterworfen werden. Der durch die Calcinierung erhaltene Katalysator kann einem weiteren Calcinie-

ren an der Luft bei einer Temperatur von 200 bis 400°C während 5 Minuten bis 5 Stunden unterworfen werden.

[0090] Der so hergestellte Oxidkatalysator gemäß der Erfindung kann als Katalysator zur Herstellung von (Meth)acrylnitril durch Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase verwendet werden. Der erfindungsgemäße Oxidkatalysator kann auch als Katalysator zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch Oxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase eingesetzt werden. Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Oxidkatalysator als Katalysator zur Herstellung von (Meth)acrylnitril, stärker bevorzugt als Katalysator zur Herstellung von Acrylnitril, verwendet.

[0091] Das zur Herstellung von (Meth)acrylsäure verwendete Propan oder Isobutan und das zur Herstellung von (Meth)acrylnitril verwendete Propan oder Isobutan und Ammoniak müssen keine sehr hohe Reinheit besitzen, sondern können Handelsqualität haben.

[0092] Beispiele für Quellen für molekularen Sauerstoff, der dem Reaktionssystem zugeführt wird, umfassen Luft, sauerstoffreiche Luft und reinen Sauerstoff. Außerdem kann eine solche Quelle für molekularen Sauerstoff mit Wasserdampf, Helium, Argon, Kohlendioxid, Stickstoff oder dergleichen verdünnt sein.

[0093] In Fall der Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase liegt das Molverhältnis von Ammoniak zu Propan oder Isobutan für die Ammonoxidation im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,2. Wenn die Ammonoxidation unter Kreislaufführung durchgeführt wird, liegt das Molverhältnis von Ammoniak zu Propan oder Isobutan am Eintritt des verwendeten Reaktors vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,0, stärker bevorzugt von 0,5 bis 0,8.

[0094] Das für die Ammonoxidation angewendete Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propan oder Isobutan ist vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 6, stärker bevorzugt von 0,4 bis 4. Wenn die Ammonoxidation unter Kreislaufführung vorgenommen wird, wird bevorzugt, dass das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propan oder Isobutan am Eintritt des verwendeten Reaktors im Bereich von 0,8 bis 2,2, stärker bevorzugt von 1,5 bis 1,9, liegt.

[0095] Im Fall einer Oxidationsreaktion in der Gasphase liegt das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propan oder Isobutan für die Oxidation im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,1 bis 5. Vorzugsweise wird Wasserdampf in das Reaktionssystem eingeleitet. Das für die Oxidation angewendete Molverhältnis von Dampf zu Propan oder Isobutan liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 70, vorzugsweise von 3 bis 40.

[0096] Sowohl bei der Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase, als auch der Oxidationsreaktion in der Gasphase ist der Reaktionsdruck im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 1 MPa, vorzugsweise von 0,1 bis 0,3 MPa, angegeben als absoluter Druck.

[0097] Bei der Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase ist die Reaktionstemperatur im allgemeinen im Bereich von 300 bis 600°C, vorzugsweise 380 bis 470°C. Bei der Oxidationsreaktion in der Gasphase ist die Temperatur im allgemeinen im Bereich von 300 bis 600°C, vorzugsweise von 350 bis 440°C.

[0098] Sowohl in der Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase, als auch der Oxidationsreaktion in der Gasphase, liegt die Zeit des Kontakts (Kontaktzeit) zwischen den gasförmigen Ausgangsmaterialien (die Propan oder Isobutan, molekularen Sauerstoff und dergleichen enthalten) und dem Katalysator im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 30 (g·sec/ml), vorzugsweise 0,5 bis 10 (g·sec/ml). Erfindungsgemäß wird die Kontaktzeit nach der folgenden Formel bestimmt:

$$\text{Kontaktzeit (g·sec/ml)} = \frac{W}{F} \times 60 \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P + 0,101}{0,101}$$

worin:

W das Gewicht (g) des in dem Reaktor vorliegenden Oxidkatalysators darstellt,

F die Fließrate (ml/min) der gasförmigen Beschickungsmaterialien darstellt,

T die Reaktionstemperatur (°C) darstellt und

P den Reaktionsdruck (MPa) (Manometerdruck) darstellt.

[0099] Sowohl die Ammonoxidationsreaktion in der Gasphase, als auch die Oxidationsreaktion in der Gasphase, kann in einem konventionellen Reaktor, wie einem Festbettreaktor, einem Fluidbettreaktor oder einem Fließbettreaktor durchgeführt werden, wobei ein Fluidbettreaktor bevorzugt wird. Die Art der Reaktion kann

entweder anteilweise Durchführung oder Kreislaufführung sein. Unter diesen beiden Möglichkeiten wird die Kreislaufführung bevorzugt.

BESTE AUSFÜHRUNGSART DER ERFINDUNG

[0100] Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, auf die sie jedoch nicht beschränkt sein soll.

(1) Umsatz von Propan, Selektivität für Acrylnitril und Selektivität für Acrylsäure:

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die Ergebnisse der Oxidation oder Ammonoxidation im Hinblick auf den Umsatz (%) von Propan, die Selektivität (%) für Acrylnitril und die Selektivität (%) für Acrylsäure bewertet, welche wie nachstehend definiert sind:

Umsatz (%) von Propan =

$$\frac{\text{umgesetzte Mol Propan}}{\text{zugeführte Mol Propan}} \times 100$$

Selektivität (%) für Acrylnitril =

$$\frac{\text{gebildete Mol Acrylnitril}}{\text{umgesetzte Mol Propan}} \times 100$$

Selektivität (%) für Acrylsäure =

$$\frac{\text{gebildete Mol Acrylsäure}}{\text{umgesetzte Mol Propan}} \times 100$$

(2) Röntgenbeugungsanalyse des Oxidkatalysators:

Ein Röntgenbeugungs(XRD)-Muster des Oxidkatalysators wurde erhalten, indem der Oxidkatalysator unter Verwendung eines Röntgen-Diffraktometers MXP-18 (hergestellt und vertrieben von MAC Science Co., Ltd., Japan) der Röntgenbeugungsmessung unterworfen wurde. Das Verfahren zur Herstellung einer Probe und die Bedingungen der Messung des XRD-Musters sind wie folgt.

Herstellung einer Probe

[0101] Etwa 0,5 g des Katalysators wurde in einen Achat-Mörser gegeben und 2 Minuten manuell mit Hilfe eines Pistills vermahlen. Das gebildete Pulver des Katalysators wurde gesiebt, wobei ein pulverförmiger Katalysator mit einer Teilchengröße von 53 µm oder weniger erhalten wurde. Der erhaltene pulverförmige Katalysator wurde auf einen Probetisch für die Messung eines XRD-Musters gelegt. Der Tisch hatte eine rechtwinkelige Ausnehmung in seiner Oberfläche (mit folgenden Dimensionen: Länge 20 mm, Breite 16 mm und Tiefe 0,2 mm) und der pulverförmige Katalysator wurde mit Hilfe eines Flachspatels aus rostfreiem Stahl in der Ausnehmung gepreßt, so daß die Oberfläche des pulverförmigen Katalysators flach wurde.

Bedingungen der Messung des XRD-Musters

[0102] Die Messung eines XRD-Musters wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

Quelle für die Röntgenstrahlung	$\text{CuK}_{\alpha 1} + \text{CuK}_{\alpha 2}$
Detektor	Szintillationszähler
als Monochromator verwendeter	Graphit
Einkristall	
Röhrenspannung	40 kV
Röhrenstrom	190 mA
Divergenzspalt	1°
Beugungsspalt	1°
Empfängerspalt	0,3 mm
Scanning-Geschwindigkeit	5°/min.
Probenname-Intervall	0,02°
Scanning-Methode	2 θ / θ Methode

[0103] Die Korrektur des Beugungswinkels (2θ) erfolgte durch Kalibration mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten, die für Siliciumpulver erhalten wurden. Außerdem wurde eine Glättungsbehandlung des XRD-Musters durchgeführt.

[0104] Für das erhaltene XRD-Muster ist das Intensitätsverhältnis R durch folgende Formel definiert:

$$R = I^{27,1} / (I^{27,1} + I^{28,1})$$

worin:

$I^{27,1}$ die Intensität von $P^{27,1}$ (der Peak, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $27,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt) und $I^{28,1}$ die Intensität von $P^{28,1}$ (der Peak, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $28,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt) bedeutet.

Beispiel 1

(Herstellung eines Katalysators)

[0105] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0106] Zu 1000 g Wasser wurden 250 g Ammoniumheptamolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 38,1 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und 53,6 g Antimon(III)-oxid (Sb_2O_3) gegeben und das erhaltene Gemisch wurde 2 Stunden lang bei 100°C in einem Ölbad an der Luft unter Rückfluß umgesetzt, wonach es auf 50°C gekühlt wurde. Danach wurde zu dem resultierenden Reaktionsgemisch 829 g Kieselsäuresol mit einem SiO_2 -Gehalt von 30 Gew.-% gegeben, wonach 30 Minuten gerührt wurde. Zu dem resultierenden Gemisch wurden weiterhin 250 g 5 gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid gegeben und das gebildete Gemisch wurde 1 Stunde bei 50°C gerührt, um eine Oxidationsbehandlung durchzuführen, wobei ein wässriges Gemisch (A) erhalten wurde. Durch die Oxidationsbehandlung veränderte sich die Farbe des Gemisches von dunkelblau in braun.

[0107] Andererseits wurden zu 150 g Wasser 22,3 g Niobsäure (Nb_2O_5 -Gehalt: 76 Gew.-%) und 43,4 g Oxalsäure-dihydrat $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ gegeben und das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt, um die Niobsäure und das Oxalsäure-Dihydrat in dem Wasser zu lösen, wonach es auf 30°C gekühlt wurde, wobei eine wässrige Niob-Oxalsäure-Lösung (B) erhalten wurde.

[0108] Die so gebildete Niob-Oxalsäure-Lösung (B) wurde zu dem vorstehend erhaltenen wässrigen Gemisch (A) gegeben und die gebildete Mischung wurde 30 Minuten an der Luft bei 50°C gerührt, wobei ein wässriges Gemisch der Ausgangsmaterialien erhalten wurde.

[0109] Das erhaltene wässrige Gemisch der Ausgangsmaterialien wurde mit Hilfe eines Sprühtrockners vom Zentrifugaltyp dem Sprühtrocknen unterworfen, wobei die Eintrittstemperatur und die Austrittstemperatur des Trockners der Sprühtrocknungsvorrichtung 230°C bzw. 120°C betrugen. Dabei wurde ein getrocknetes Pulver aus kugeligen Teilchen erhalten. 100 g des erhaltenen getrockneten Pulvers wurden in einen Quarzbehälter gegeben und 2 Stunden unter einem Stickstoffstrom mit einer Fließrate von 600 Nml/min. 2 Stunden lang bei 640°C calciniert (Nml bedeutet ml, gemessen unter Normaldruck und Normaltemperatur, d. h. bei 0°C unter 1 Atm.), während der Quarzbehälter rotierte, so daß ein Oxidkatalysator erhalten wurde. Die Sauerstoffkonzentration des zur Calcinierung verwendeten gasförmigen Stickstoffs wurde mit Hilfe einer Sauerstoff-Spurenana-

lysevorrichtung (Modell 306 WA, hergestellt und vertrieben von Teledyne Analytical Instruments, USA) bestimmt, wobei gefunden wurde, daß die Sauerstoffkonzentration des gasförmigen Stickstoffes 1 ppm betrug.

[0110] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0111] Das Röntgenbeugungs(XRD)-Muster, das für den erhaltenen Oxidkatalysator unter Verwendung von CuK_α als Quelle für die Röntgenstrahlung erhalten wurde, ist in [Fig. 1](#) gezeigt.

[0112] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,08$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0113] 0,35 g des erhaltenen Oxidkatalysators ($W = 0,35$ g) wurde in ein Festbett-Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gefüllt. Ein gasförmiges Ausgangsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan:Ammoniak:Sauerstoff:Helium von 1:0,7:1,7:5,3 wurde in einer Fließrate (F) von 3,6 (ml/min.) in das Reaktionsrohr geleitet. Die Reaktionstemperatur (T) (Außentemperatur) betrug 420°C und der Reaktionsdruck (P) war 0 MPa als Manometerdruck. Die Kontaktzeit zwischen dem Oxidkatalysator und dem gasförmigen Gemisch der Ausgangsmaterialien betrug 2,3 (g-sec/ml). Die Kontaktzeit wurde durch folgende Formel erhalten:

$$\text{Kontaktzeit} = \frac{W}{F} \times 60 \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{P + 0,101}{0,101}$$

[0114] Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe einer Online-Gaschromatographievorrichtung analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

(Herstellung eines Katalysators)

[0115] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Sb}_{0,25}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0116] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Antimon(III)-oxid (Sb_2O_3) von 53,6 g in 51,6 g geändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids von 250 g in 241 g geändert wurde und die Menge des Kieselsäuresols von 829 g in 823 g geändert wurde.

[0117] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0118] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,09$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0119] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

(Herstellung eines Katalysators)

[0120] Ein Oxidkatalysator der Formel

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,24}\text{Sb}_{0,25}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0121] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) von 38,1 g in 39,7 g geändert wurde, die Menge des Antimon(III)-oxids (Sb_2O_3) von 53,6 g in 51,6 g geändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen Was-

serstoffperoxids von 250 g in 241 g geändert wurde und die Menge des Kieselsäuresols von 829 g in 827 g geändert wurde.

[0122] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0123] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,09$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0124] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 4

(Herstellung eines Katalysators)

[0125] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,24}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0126] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) von 38,1 g in 39,7 g und die Menge des Kieselsäuresols von 829 g in 833 g geändert wurden.

[0127] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0128] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,10$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0129] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5

(Herstellung eines Katalysators)

[0130] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0131] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) von 38,1 g in 41,4 g geändert wurde und die Menge des Kieselsäuresols von 829 g in 836 g geändert wurde.

[0132] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0133] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,10$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0134] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 6

(Herstellung eines Katalysators)

[0135] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,20}\text{Sb}_{0,29}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0136] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit folgenden Abänderungen:

bei der Herstellung eines wässrigen Gemisches (A) wurde die Menge an Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) von 38,1 g in 33,1 g geändert, die Menge des Antimon(III)-oxids (Sb_2O_3) wurde von 53,6 g in 59,8 g geändert, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids wurde von 250 g in 279 g geändert und die Menge des Kieselsäuresols wurde von 829 g in 846 g geändert, und

bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) wurde die Wassermenge von 150 g in 180 g geändert, die Menge der Niobsäure wurde von 22,3 g in 27,2 g geändert und die Menge an Oxalsäure-Dihydrat wurde von 43,4 g in 53,0 g geändert.

[0137] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0138] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,14$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0139] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches von 3,6 (ml/min.) in 3,3 (ml/min.) geändert wurde und die Kontaktzeit von 2,3 (g·sec/ml) in 2,5 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 7

(Herstellung eines Katalysators)

[0140] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,22}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0141] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) von 38,1 g in 36,4 g geändert wurde und die Menge des Kieselsäuresols von 829 g in 825 g geändert wurde. Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0142] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,08$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0143] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 8

(Herstellung eines Katalysators)

[0144] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,22}\text{Sb}_{0,27}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0145] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit folgenden Ausnahmen:

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) wurde die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 36,4 g geändert, die Menge des Antimon(III)-oxids von 53,6 g in 55,7 g geändert, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids wurde von 250 g in 260 g geändert und die Menge des Kieselsäuresols wurde von 829 g in 836 g geändert, und

bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) wurde die Wassermenge von 150 g in 165 g geändert, die Menge der Niobsäure von 22,3 g in 24,7 g und die Menge des Oxalsäure-Dihydrats von 43,4 in 48,2 g geändert.

[0146] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0147] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,12$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0148] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches von 3,6 (ml/min.) in 3,4 (ml/min.) geändert wurde und die Kontaktzeit von 2,3 (g·sec/ml) in 2,4 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 9

(Herstellung eines Katalysators)

[0149] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_{1,0,17}\text{Sb}_{0,30}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0150] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit folgenden Ausnahmen:

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) wurde die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 28,2 g geändert, die Menge des Antimon(III)-oxids von 53,6 g in 61,9 g geändert, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids wurde von 250 g in 289 g geändert und die Menge des Kieselsäuresols wurde von 829 g in 846 g geändert, und

bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) wurde die Wassermenge von 150 g in 200 g geändert, die Menge der Niobsäure von 22,3 g in 29,7 g und die Menge des Oxalsäure-Dihydrats von 43,4 in 57,8 g geändert.

[0151] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0152] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,16$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0153] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches von 3,6 (ml/min.) in 3,2 (ml/min.) geändert wurde und die Kontaktzeit von 2,3 (g·sec/ml) in 2,6 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 10

(Herstellung eines Katalysators)

[0154] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Sb}_{0,25}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (40 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0155] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Antimon(III)-oxid (Sb_2O_3) von 53,6 g in 51,6 g geändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids von 250 g in 241 g geändert wurde und die Menge des Kieselsäuresols wurde von 829 g in 671 g geändert wurde.

[0156] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der

Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0157] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,10$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0158] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches von 3,6 (ml/min.) in 4,0 (ml/min.) geändert wurde und die Kontaktzeit von 2,3 (g-sec/ml) in 2,1 (g-sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 11

(Herstellung eines Katalysators)

[0159] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0160] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß zu der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) weiterhin 173 g 5 gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden.

[0161] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0162] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,08$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0163] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Beschickungsgemisches von 3,6 (ml/min) in 4,7 (ml/min) abgeändert wurde und daß die Kontaktzeit von 2,3 (g-sec/ml) in 1,7 (g-sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

(Herstellung eines Katalysators)

[0164] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,30}\text{Sb}_{0,23}\text{Nb}_{0,07}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0165] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit folgenden Abänderungen:

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) wurde die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 49,7 g geändert, die Menge an Antimon(III)-oxid wurde von 53,6 g in 47,5 g geändert, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids wurde von 250 g in 221 g geändert und die Menge an Kieselsäure-resol wurde von 829 g in 826 g geändert, und

bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) wurde die Wassermenge von 150 g in 116 g geändert, die Menge der Niobsäure von 22,3 g in 17,3 g geändert und die Menge an Oxalsäure-Dihydrat von 43,4 g in 33,7 g geändert.

[0166] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0167] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,18$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0168] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

(Herstellung eines Katalysators)

[0169] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,30}\text{Sb}_{0,15}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0170] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 49,7 g geändert wurde, die Menge des Antimon(III)-oxids von 53,6 g in 30,9 g geändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen Wasserstoffperoxids von 250 g in 144 g geändert wurde und die Menge des Kieselsäuresols von 829 g in 771 g geändert wurde, und daß

bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) die Wassermenge von 150 g in 83 g geändert wurde, die Menge an Niobsäure von 22,3 g in 12,4 g verändert wurde und die Menge an Oxalsäure-Dihydrat von 43,4 g in 24,1 g abgeändert wurde.

[0171] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0172] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ): $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,10$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0173] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Ausgangsgemisches von 3,6 (ml/min) in 3,7 (ml/min) verändert wurde und daß die Kontaktzeit von 2,3 (g·sec/ml) in 2,2 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

(Herstellung eines Katalysators)

[0174] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,30}\text{Sb}_{0,20}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0175] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 49,7 g geändert wurde, die Menge an Antimon(III)-oxid von 53,6 g in 41,3 g verändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids von 250 g in 192 g abgeändert wurde und die Menge an Kieselsäuresol von 829 g in 800 g geändert wurde, und

daß bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) die Wassermenge von 150 g in 83 g geändert wurde, die Menge an Niobsäure von 22,3 g in 12,4 g geändert wurde und die Menge an Oxalsäure-Dihydrat von 43,4 g in 24,1 g abgeändert wurde.

[0176] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0177] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,12$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0178] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

(Herstellung eines Katalysators)

[0179] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,125}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0180] Die Herstellung des Oxidkatalysators wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt, mit der Ausnahme, daß

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 41,74 g geändert wurde, die Menge an Antimon(III)-oxid von 53,6 g in 103,2 g verändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids von 250 g in 481 g abgeändert wurde und die Menge an Kieselsäuresol von 829 g in 989 g geändert wurde, und

daß bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) die Wassermenge von 150 g in 210 g geändert wurde, die Menge an Niobsäure von 22,3 g in 30,9 g geändert wurde und die Menge an Oxalsäure-Dihydrat von 43,4 g in 60,3 g abgeändert wurde.

[0181] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0182] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von $22,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, jedoch nicht bei Beugungswinkeln (2θ) von $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 3^\circ$ und $35,2 \pm 0,3^\circ$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0183] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Ausgangsgemisches von 3,6 (ml/min) in 2,0 (ml/min) geändert wurde und daß die Kontaktzeit von 2,3 (g·sec/ml) in 4,2 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

(Herstellung eines Katalysators)

[0184] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Sb}_{0,3}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0185] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 49,7 g geändert wurde, die Menge an Antimon(III)-oxid von 53,6 g in 61,9 g verändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids von 250 g in 289 g abgeändert wurde und die Menge an Kieselsäuresol von 829 g in 881 g geändert wurde, und

daß bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) die Wassermenge von 150 g in 166 g geändert wurde, die Menge an Niobsäure von 22,3 g in 24,7 g geändert wurde und die Menge an Oxalsäure-Dihydrat von 43,4 g in 48,2 g geändert wurde.

[0186] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0187] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,06$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0188] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 6

(Herstellung eines Katalysators)

[0189] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Sb}_{0,3}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0190] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 49,7 g geändert wurde, die Menge an Antimon(III)-oxid von 53,6 g in 61,9 g geändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxids von 250 g in 289 g geändert wurde und die Menge an Kieselsäuresol von 829 g in 855 g geändert wurde, und daß

bei der Herstellung der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B) die Wassermenge von 150 g in 84 g geändert wurde, die Menge an Niobsäure von 22,3 g in 12,4 g geändert wurde und die Menge an Oxalsäure-Dihydrat von 43,4 g in 24,1 g geändert wurde.

[0191] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0192] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,12$.

(Ammonoxidation von Propan)

[0193] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Ausgangsgemisches von 3,6 (ml/min) in 2,0 (ml/min) geändert wurde und daß die Kontaktzeit von 2,3 (g·sec/ml) in 4,2 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

(Herstellung eines Katalysators)

[0194] Ein Oxidkatalysator der Formel:

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0195] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß

bei der Herstellung des wässrigen Gemisches (A) die Menge an Ammoniummetavanadat von 38,1 g in 49,7 g geändert wurde, die Menge an Antimon(III)-oxid von 53,6 g in 61,9 g geändert wurde, die Menge des 5 gew.-%igen Wasserstoffperoxids von 250 g in 289 g geändert wurde und die Menge an Kieselsäuresol von 829 g in 830 g geändert wurde, und daß

eine wässrige Niob-Oxalsäure-Lösung (B) nicht verwendet wurde.

[0196] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0197] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, jedoch nicht bei Beugungswinkeln (2θ) von $7,8 \pm 0,3^\circ$ und $8,9 \pm 0,3^\circ$.

[0198] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Ausgangsgemisches von 3,6 (ml/min) in 2,0 (ml/min) geändert wurde und daß die Kontaktzeit von 2,3 (g·sec/ml) in 4,2 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

	Zusammensetzung	Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung (*1)			Ammonoxidation von Propan (*2)		
		H ₂ C ₂ O ₄ /Nb	H ₂ O ₂ /Sb	H ₂ O ₂ /Nb	Kontaktzeit (s)	Umsatz von Propan (%)	Selektivität für Acrylnitril (%)
Bei. 1	Mo ₁ V _{0,23} Sb _{0,26} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,5	66,4
Bei. 2	Mo ₁ V _{0,23} Sb _{0,25} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,4	66,4
Bei. 3	Mo ₁ V _{0,24} Sb _{0,25} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,6	66,1
Bei. 4	Mo ₁ V _{0,24} Sb _{0,26} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,2	66,2
Bei. 5	Mo ₁ V _{0,25} Sb _{0,26} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,1	66,0
Bei. 6	Mo ₁ V _{0,20} Sb _{0,29} Nb _{0,11} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,5	48,9	64,8
Bei. 7	Mo ₁ V _{0,22} Sb _{0,26} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,7	65,8
Bei. 8	Mo ₁ V _{0,22} Sb _{0,27} Nb _{0,10} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,4	48,7	65,5
Bei. 9	Mo ₁ V _{0,17} Sb _{0,30} Nb _{0,12} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,6	48,2	64,8
Bei. 10	Mo ₁ V _{0,23} Sb _{0,25} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (40 Gew.%)	2,7	1	0	2,1	49,0	66,8
Bei. 11	Mo ₁ V _{0,23} Sb _{0,26} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	2	1,7	49,5	68,0

Tabelle 2

	Zusammensetzung	Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung (*1)			Ammonoxidation von Propan (*2)		
		H ₂ C ₂ O ₄ /Nb	H ₂ O ₂ /Sb	H ₂ O ₂ /Nb	Kontaktzeit (S)	Umsatz von Propan (%)	Selektivität für Acrylnitril (%)
Vgl. Bei. 1	Mo ₁ V _{0.30} Sb _{0.23} Nb _{0.07} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,3	63,3
Vgl. Bei. 2	Mo ₁ V _{0.30} Sb _{0.15} Nb _{0.05} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,2	48,8	61,3
Vgl. Bei. 3	Mo ₁ V _{0.30} Sb _{0.20} Nb _{0.05} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	48,6	62,8
Vgl. Bei. 4	Mo ₁ V _{0.25} Sb _{0.5} Nb _{0.125} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	4,2	9,0	23,0
Vgl. Bei. 5	Mo ₁ V _{0.3} Sb _{0.3} Nb _{0.1} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	2,3	40,0	53,0
Vgl. Bei. 6	Mo ₁ V _{0.3} Sb _{0.3} Nb _{0.05} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	4,2	34,0	49,1
Vgl. Bei. 7	Mo ₁ V _{0.3} Sb _{0.3} O _n /SiO ₂ (45 Gew.%)	2,7	1	0	4,2	4,5	5,2

Fußnoten für Tabellen 1 und 2:

- *1 H₂C₂O₄/Nb: Molverhältnis Oxalsäure/Niob in der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B)
H₂O₂/Sb: Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Antimon bei der Oxidationsbehandlung des wässrigen Gemisches (A)
H₂O₂/Nb: Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Niob in der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B)

*2 Die Reaktionsbedingungen für die katalytische Ammonoxidation von Propan in der Gasphase sind wie folgt:

Zusammensetzung des gasförmigen Ausgangsgemisches: Molverhältnis [Propan:Ammoniak: molekularer Sauerstoff:Helium] = 1:0,7:1,7:5,3
Reaktionstemperatur: 420°C

Beispiel 12

(Ammonoxidation von Propan)

[0199] 30 g des in Beispiel 1 erhaltenen Oxidkatalysators wurden in ein Fluidbett-Reaktionsrohr aus Vy-

cor-Glas mit einem Innendurchmesser von 25 mm gegeben. Ein gasförmiges Ausgangsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan:Ammoniak:molekularem Sauerstoff:Helium von 1:0,70:1,68:5,32 wurde in einer Fließrate von 420 (ml/min) in das Reaktionsrohr eingeleitet. Die Reaktionstemperatur betrug 440°C (Innentemperatur), der Reaktionsdruck betrug 0,049 MPa, angegeben als Manometerdruck, und die Kontaktzeit betrug 2,4 (g·sec/ml).

[0200] 24 Stunden, 240 Stunden, 400 Stunden und 1000 Stunden nach Beginn der Reaktion wurde das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch mit Hilfe einer Online-Gaschromatographie-Vorrichtung analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 13

[0201] Die Ammonoxidationsreaktion von Propan wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 12 durchgeführt, ausgenommen, daß anstelle der 30 g des in Beispiel 1 erhaltenen Oxidkatalysators 25 g des in Beispiel 11 erhaltenen Oxidkatalysators verwendet wurden, daß die Fließrate (F) des gasförmigen Ausgangsgemisches von 420 (ml/min) in 460 (ml/min) geändert wurde und daß die Kontaktzeit von 2,4 (g·sec/ml) in 1,8 (g·sec/ml) geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0202] Wie aus den Ergebnissen der Beispiele 12 und 13 ersichtlich ist, wird durch Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidkatalysators selbst bei der kontinuierlichen katalytischen Ammonoxidation von Propan in der Gasphase unter Verwendung eines gasförmigen Ausgangsmaterials mit einem hohen Partialdruck von Propan die Selektivität für das gewünschte Produkt (Acrylnitril) während langer Dauer auf einem hohen Niveau gehalten.

Vergleichsbeispiel 8

[0203] Die Ammonoxidationsreaktion von Propan wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 12 durchgeführt, ausgenommen, daß 30 g des in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Oxidkatalysators (der in der Ammonoxidationsreaktion von Propan unter den Oxidkatalysatoren der Vergleichsbeispiele die höchste Selektivität für Acrylnitril besitzt) anstelle von 30 g des in Beispiel 1 erhaltenen Oxidkatalysators verwendet wurden und daß die Kontaktzeit von 2,4 (g·sec/ml) in 2,8 (g·sec/ml) geändert wurde.

[0204] Da festgestellt wurde, daß der verwendete Oxidkatalysator sich im Verlauf der Zeit verschlechterte, wurde die Fließrate (F) des gasförmigen Ausgangsgemisches in geeigneter Weise geregelt, so daß der Umsatz von Propan bei ungefähr 50% aufrechterhalten wurde. 240 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Fließrate 380 (ml/min). 400 Stunden nach Beginn der Reaktion war die Fließrate 360 (ml/min).

[0205] Da jedoch die Selektivität für Acrylnitril merklich vermindert war, wurde die Reaktion 400 Stunden nach Beginn der Reaktion beendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Zusammensetzung	Ammonoxidation von Propan (*1)							
		24 Std. nach Beginn der Reaktion		240 Std. nach Beginn der Reaktion		400 Std. nach Beginn der Reaktion		1000 Std. nach Beginn der Reaktion	
		Umsatz von Propan (%)	Selektivität für Acrylnitril (%)	Umsatz von Propan (%)	Selektivität für Acrylnitril (%)	Umsatz von Propan (%)	Selektivität für Acrylnitril (%)	Umsatz von Propan (%)	Selektivität für Acrylnitril (%)
Bei. 12	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n / \text{SiO}_2 (45 \text{ Gew.-%})$	50,2	60,1	50,0	59,6	50,0	59,7	49,9	59,7
Bei. 13	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n / \text{SiO}_2 (45 \text{ Gew.-%})$	50,1	61,8	50,2	61,4	50,0	61,4	49,8	61,4
Vgl. Bei. 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,30}\text{Sb}_{0,23}\text{Nb}_{0,07}\text{O}_n / \text{SiO}_2 (45 \text{ Gew.-%})$	50,0	57,6	50,0	54,5	50,0	52,7		

Fußnote:

*1 Die Reaktionsbedingungen für die katalytische Ammonoxidation von Propan in der Gasphase sind wie folgt.

Zusammensetzung des gasförmigen Ausgangsgemisches:

Molverhältnis [Propan:Ammoniak:molekularem Sauerstoff:Helium] = 1:0,7:1,68:5,32

Reaktionstemperatur: 440°C

Beispiel 14

(Herstellung eines Katalysators)

[0206] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Sb}_{0,26}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_n / \text{SiO}_2 (41 \text{ Gew.-%})$ wurde wie folgt hergestellt.

[0207] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Kieselsäuresol von 829 g in 704 g geändert wurde.

[0208] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 4 gezeigt.

[0209] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,08$.

(Oxidation von Propan)

[0210] 0,35 g des erhaltenen Oxidkatalysators ($W = 0,35$ g) wurde in ein Festbett-Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gefüllt. Ein gasförmiges Ausgangsgemisch mit einem Molverhältnis von Propan:molekularem Sauerstoff:Wasserdampf:Helium von 1:3:14:10 wurde in einer Fließrate (F) von 4,5 (ml/min) in das Reaktionsrohr geleitet. Die Reaktionstemperatur (T) betrug 380°C (Außentemperatur) und der Reaktionsdruck (P) war 0 MPa, angegeben als Manometerdruck. Die Kontaktzeit betrug 2,0 (g·sec/ml).

[0211] Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 9

(Herstellung eines Katalysators)

[0212] Ein Oxidkatalysator der Formel $\text{Mo}_{1,30}\text{V}_{0,30}\text{Sb}_{0,23}\text{Nb}_{0,07}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (41 Gew.-%) wurde wie folgt hergestellt.

[0213] Die Herstellung des Oxidkatalysators erfolgte im wesentlichen in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Menge an Kieselsäuresol von 829 g in 702 g geändert wurde.

[0214] Die Zusammensetzung des Oxidkatalysators und die wesentlichen Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung sind in Tabelle 4 gezeigt.

[0215] Der erhaltene Oxidkatalysator zeigte im XRD-Muster Peaks bei Beugungswinkeln (2θ) von $7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$, wobei $R = 0,18$.

(Oxidation von Propan)

[0216] Unter Verwendung des erhaltenen Oxidkatalysators wurde die Oxidation von Propan im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 14 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Zusammensetzung	Bedingungen des Verfahrens der Katalysatorherstellung (*1)			Oxidation von Propan (*2)		
		H ₂ C ₂ O ₄ /Nb	H ₂ O ₂ /Sb	H ₂ O ₂ /Nb	Kontaktzeit (s)	Umsatz von Propan (%)	Selektivität für Acrylsäure (%)
Bei. 14	Mo ₁ V _{0,23} Sb _{0,26} Nb _{0,09} O _n /SiO ₂ (41 Gew.%)	2,7	1	0	2,0	63,8	51,5
Vgl. Bei. 9	Mo ₁ V _{0,30} Sb _{0,23} Nb _{0,07} O _n /SiO ₂ (41 Gew.%)	2,7	1	0	2,0	63,5	48,1

Fußnoten:

- *1 H₂C₂O₄/Nb: Molverhältnis Oxalsäure/Niob in der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B)
H₂O₂/Sb: Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Antimon bei der Oxidationsbehandlung des wässrigen Gemisches (A)
H₂O₂/Nb: Molverhältnis Wasserstoffperoxid/Niob in der wässrigen Niob-Oxalsäure-Lösung (B)
- *2) Die Reaktionsbedingungen für die katalytische Oxidation von Propan in der Gasphase sind wie folgt:
Zusammensetzung des gasförmigen Ausgangsgemisches: Molverhältnis [Propan:molekularer Sauerstoff : Wasserdampf : Helium] = 1:3:14:10
Reaktionstemperatur: 380 °C

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0217] Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidkatalysators für die Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase können (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure mit hoher Selektivität hergestellt werden und diese hohe Selektivität kann während langer Dauer aufrechterhalten werden, so daß (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure wirksam während langer Dauer hergestellt werden können.

Patentansprüche

1. Oxidkatalysator für die katalytische Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase, der eine durch die folgende Formel (I) dargestellte Zusammensetzung umfasst:



worin

Z mindestens ein Element ist, das aus der aus Wolfram, Chrom, Titan, Aluminium, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Bor, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Wismut, Yttrium, Gallium, Seltenerdelementen und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und

a, b, c, d und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium (V), Antimon (Sb), Niob (Nb), Z und Sauerstoff (O), bezogen auf Molybdän (Mo) sind, wobei:

$$0,15 \leq a \leq 0,28,$$

$$0,2 \leq b \leq 0,33,$$

$$0,05 \leq c \leq 0,15,$$

$$0,5 \leq a + b + c \leq 0,69,$$

$$0 \leq d \leq 1;$$

und die Atomverhältnisse a, b und c so eingestellt sind, dass sie folgende Beziehungen erfüllen:

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,23; \quad \text{und}$$

$$0,59 - \frac{0,528a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,7 - \frac{0,524a}{a + b + c},$$

mit der Maßgabe, dass $a < b$ ist und n eine Zahl ist, die durch die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorliegenden Elemente bestimmt ist und mit diesen übereinstimmt, und wobei das Intensitätsverhältnis R, das durch folgende Formel definiert ist:

$$R = I^{27,1}/(I^{27,1} + I^{28,1}),$$

0,03 bis < 0,40 beträgt, wobei $I^{27,1}$ die Intensität des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $27,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt, und $I^{28,1}$ die Intensität des Peaks, der bei einem Beugungswinkel (2θ) von $28,1 \pm 0,3^\circ$ auftritt, ist, jeweils bestimmt anhand eines Röntgenbeugungs-Musters des Oxidkatalysators, das unter Verwendung von Cu-K_α -Strahlung als Röntgenstrahlenquelle erhalten wurde.

2. Oxidkatalysator nach Anspruch 1, wobei a, b und c in Formel (I) die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0,16 \leq a \leq 0,28;$$

$$0,24 \leq b \leq 0,33;$$

$$0,07 \leq c \leq 0,15;$$

$$0,53 \leq a + b + c \leq 0,67;$$

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,26; \quad \text{und}$$

$$0,63 - \frac{0,549a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,68 - \frac{0,529a}{a + b + c}.$$

3. Oxidkatalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei a, b und c in Formel (I) die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0,16 \leq a \leq 0,26;$$

$$0,24 \leq b \leq 0,30;$$

$$0,08 \leq c \leq 0,12;$$

$$0,57 \leq a + b + c \leq 0,60;$$

$$\frac{a}{a + b + c} \geq 0,28; \text{ und}$$

$$0,67 - \frac{0,5975a}{a + b + c} \leq \frac{b}{a + b + c}$$

$$\leq 0,67 - \frac{0,5352a}{a + b + c}.$$

4. Oxidkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der verwendete Katalysator im Röntgenbeugungsmuster, das unter Verwendung von CuK_α -Strahlung als Röntgenstrahlenquelle erhalten wurde, Peaks bei folgenden Beugungswinkeln (2θ) zeigt:

$7,8 \pm 0,3^\circ$, $8,9 \pm 0,3^\circ$, $22,1 \pm 0,3^\circ$, $27,1 \pm 0,3^\circ$, $28,1 \pm 0,3^\circ$, $35,2 \pm 0,3^\circ$, $36,1 \pm 0,3^\circ$ und $45,2 \pm 0,3^\circ$.

5. Oxidkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der verwendete Katalysator außerdem einen Siliciumdioxid-Träger aufweist, auf dem der Oxidkatalysator aufgetragen ist, wobei der Siliciumdioxid-Träger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% angegeben als SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht aus Oxidkatalysator und Siliciumdioxid-Träger als SiO_2 , vorliegt.

6. Verfahren zur Herstellung des Oxidkatalysators nach Anspruch 1, welches die Bereitstellung eines wässrigen Ausgangsgemisches, das Verbindungen von Molybdän, Vanadium, Niob und gegebenenfalls Z enthält, und Trocknen des wässrigen Ausgangsgemisches und das anschließende Calcinieren umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Calcinieren bei 500 bis 700°C in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird, die im wesentlichen frei von molekularem Sauerstoff ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei das wässrige Ausgangsgemisch weiterhin Oxalsäure enthält und wobei das Molverhältnis von Oxalsäure zu der Niobverbindung, angegeben als Niob, im Bereich von 1 bis 10 liegt.

9. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für die katalytische Oxidation oder Ammonoxidation von Propan oder Isobutan.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

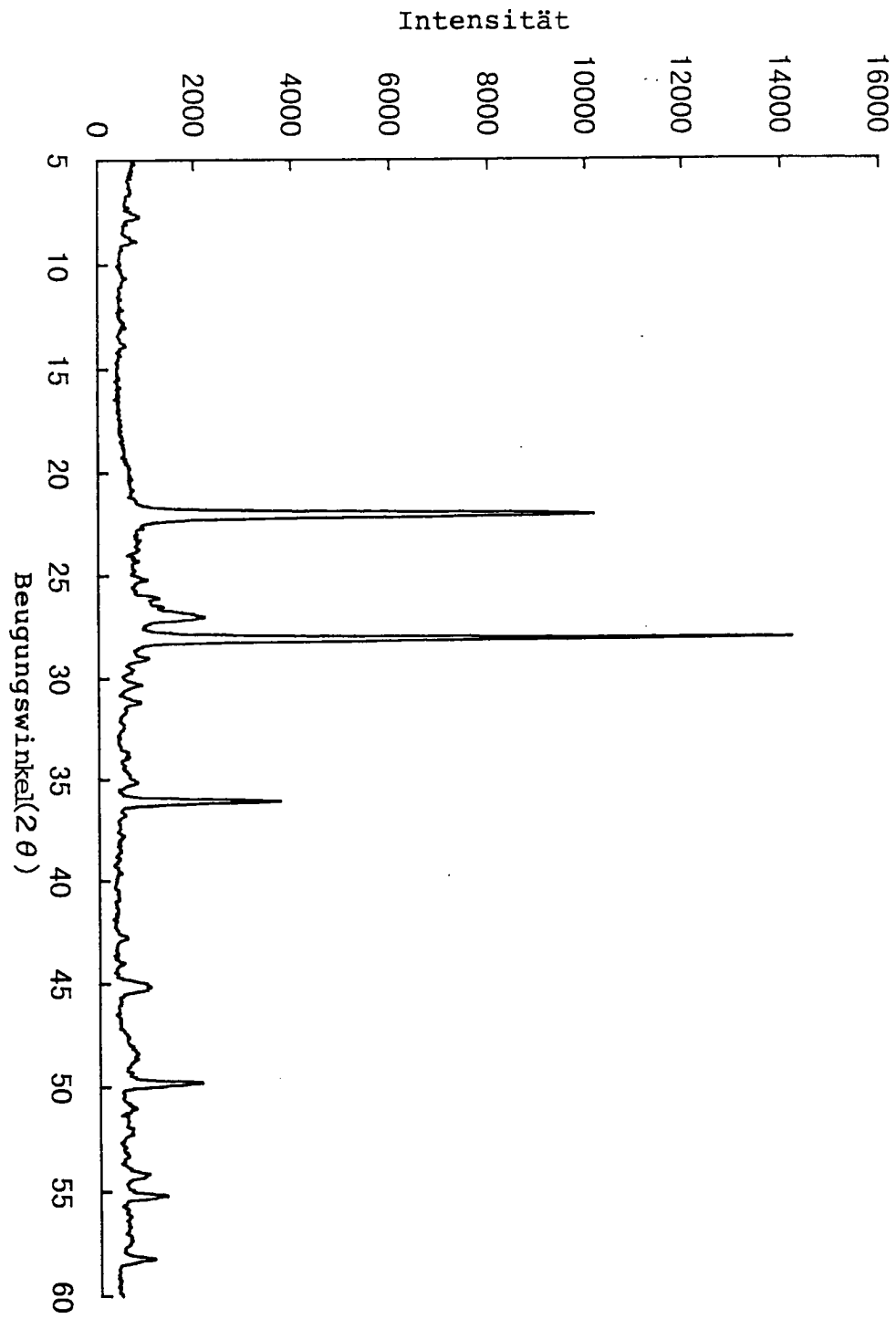


FIG.1

FIG.2

