

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
09. August 2018 (09.08.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2018/141653 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 37/03 (2006.01) C07C 5/48 (2006.01)  
B01J 35/00 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/052012

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Januar 2018 (26.01.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2017 000 865.5  
31. Januar 2017 (31.01.2017) DE

(71) Anmelder: CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH [DE/DE]; Brüningstr. 50, 65929 Frankfurt

am Main (DE). TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN [DE/DE]; Arcisstr. 21, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: MESTL, Gerhard; Ebereschenstr. 71, 80935 München (DE). WANNINGER, Klaus; Am Eglsee 2, 83059 Kolbermoor (DE). MELZER, Daniel; Geroltstr. 30a, 80339 München (DE). CRUZ SANCHEZ-SANCHEZ, Maria; Dreimuehlenstr. 4, 80469 München (DE). TSEGLAKOVA, Julia; Heidestrasse 93, 45476 München (DE). LERCHER, Johannes; Adalbert-Stifter-Str. 39, 85521 Ottobrunn (DE).

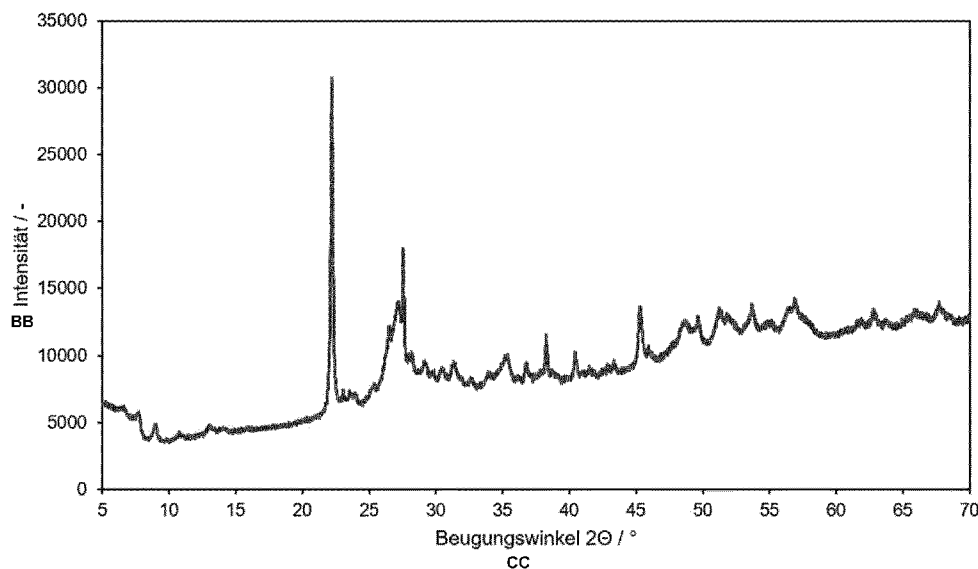
(74) Anwalt: KUBA, Stefan; Arabellastr. 4a, 81925 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,

(54) Title: SYNTHESIS OF A MOVNBTE CATALYST HAVING A REDUCED SPECIFIC SURFACE AND HIGHER ACTIVITY FOR THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE TO ETHYLENE

(54) Bezeichnung: SYNTHESE EINES MOVNBTE-KATALYSATORS MIT ERHÖHTER SPEZIFISCHER OBERFLÄCHE UND HÖHERER AKTIVITÄT FÜR DIE OXIDATIVE DEHYDRIERUNG VON ETHAN ZU ETHYLEN

AA Figur 1: Röntgendiffraktogramm Beispiel 1



AA Figure 1: X-ray diffractogram Example 1  
BB Intensity / -  
CC Diffraction angle 2θ / °

(57) Abstract: The invention relates to a mixed oxide material comprising the elements molybdenum, vanadium, niobium and tellurium, which, when using the Cu-K $\alpha$  radiation, has diffraction reflections h, i, k and l in the XRD spectrum, said diffraction reflexes having their apex points at the diffraction angles (2 $\cdot$ ) 26.2 $\pm$ 0.5 $\circ$  (h), 27.0 $\pm$ 0.5 $\circ$  (i), 7.8 $\pm$ 0.5 $\circ$  (k) and 28.0 $\pm$ 0.5 $\circ$  (l), characterized in that the mixed oxide material has a pore volume of > 0.1 cm<sup>3</sup>/g. The mixed oxide material according to the invention is produced by a method comprising the



WO 2018/141653 A1

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

---

steps of: a) producing a mixture of starting compounds containing molybdenum, vanadium, niobium and tellurium dioxide as a tellurium-containing starting compound as well as oxalic acid and a further oxoligand selected from the group consisting of dicarboxylic acids and diols, b) hydrothermally treating the mixture of starting compounds at a temperature of 100 to 300 °C, c) separating and drying the mixed oxide material which is contained in the suspension resulting from step b).

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Mischoxidmaterial, umfassend die Elemente Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur, das, bei Verwendung der Cu-K $\alpha$ -Strahlung, im XRD Beugungsreflexe h, i, k und l aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 $\cdot$ )  $26,2^\circ \pm 0,5^\circ$  (h),  $27,0^\circ \pm 0,5^\circ$  (i),  $7,8^\circ \pm 0,5^\circ$  (k) und  $28,0^\circ \pm 0,5^\circ$  (l) liegen, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischoxidmaterial ein Porenvolumen von  $> 0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$  aufweist. Das erfindungsgemäße Mischoxidmaterial wird hergestellt durch ein Verfahren umfassend die Schritte: a) Herstellen eines Gemisches aus Ausgangsverbindungen, das Molybdän, Vanadium, Niob und Tellurdioxid als Tellur enthaltende Ausgangsverbindung enthält sowie Oxalsäure und einen weiteren Oxoliganden, ausgewählt aus der Gruppe von Dicarbonsäuren und Diolen, b) hydrothermale Behandlung des Gemisches aus Ausgangsverbindungen bei einer Temperatur von 100 bis 300°C, c) Abtrennen und Trocknen des Mischoxidmaterials, das in der aus Schritt b) resultierenden Suspension enthalten ist.

**Synthese eines MoVNbTe-Katalysators mit erhöhter spezifischer Oberfläche und höherer Aktivität für die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen**

Die Erfindung betrifft ein neues Mischoxidmaterial, das Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob enthält und die Verwendung des Mischoxidmaterials als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethen oder die Oxidation von Propan zu Acrylsäure und ein Verfahren zur Herstellung des Mischoxidmaterials.

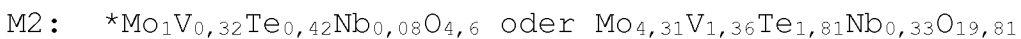
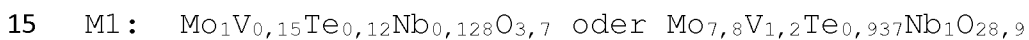
MoVNbTe-Mischoxide zur Oxidation von Propan zu Acrylsäure oder zur oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen sind Stand der Technik. Mehr als 200 Patente und zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen behandeln Katalysatoren auf Basis von MoVNbTe-Mischoxiden. Die Promotierung dieser Mischoxide mit anderen Metallen des Periodensystems ist bekannt. Dabei liegen die höchsten vorbeschriebenen Acrylsäure-Ausbeuten bei 60% und die von Ethen bei ca. 80%.

Das auf vier Elementen beruhende MoVNbTe-Basissystem für einen Katalysator wurde zuerst von Mitsubishi für die Ammoxidation von Propan zu Acrylnitril (1989, EP 318295 A1) und die Oxidation zu Acrylsäure vorgeschlagen (1994, EP 608838 A2). In JP H07-053414 (Mitsubishi) wird ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Ethylen durch die oxidative Hydrogenierung von Ethan bei tiefer Temperatur, mit einer hohen Ausbeute und mit einer hohen Selektivität, offenbart. Dieses Verfahren zur Herstellung von Ethylen durch das in Kontakt bringen von Ethan mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in der Anwesenheit einer Katalysatorzusammensetzung bei erhöhter Temperatur, umfasst, dass die Katalysatorzusammensetzung ein Mischmetalloxid enthält, welches als wesentliche Komponenten Molybdän, Vanadium, Tellur und Sauerstoff aufweist und welches

ein Pulver-Röntgendiffraktogramm zeigt, das im Wesentlichen die folgenden relativen Peak-Intensitäten aufweist:  $2\theta$  ( $\pm 0.4^\circ$ ), rel. Int.:  $22.1^\circ$  (100),  $28,2^\circ$  (400~3),  $36,2^\circ$  (80~3),  $45.1^\circ$  (40~3),  $50^\circ$  (50~3).

- 5 MoVNbTe-Katalysatoren bestehen hauptsächlich aus zwei orthorhombischen Phasen, die „M1“ und „M2“ genannt werden (T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, Studies in Surface Science and Catalysis 112, (1997), 473). Die M1-Phase scheint bei den selektiven Oxidationsreaktionen die wesentliche Rolle  
10 zu spielen.

Gemäß P. De Santo et al., Z. Kristallogr. 219 (2004) 152 können die Hauptphasen M1 und M2 in MoVNbTe-Mischoxiden für die selektive Oxidation beispielsweise mit folgenden Strukturformeln beschrieben werden:



- Die beiden Hauptphasen können auch mit etwas anderer Stöchiometrie auftreten. Sowohl Vanadium, als auch Molybdän sind im Zentrum eines Oktaeders aus Sauerstoffatomen und daher  
20 in der Struktur teilweise austauschbar, so dass die gleiche Struktur, z.B. die M1-Phase, auch mit einem höheren Vanadiumgehalt möglich ist. Eine detaillierte Untersuchung dieser Zusammenhänge findet sich bei P. Botella et al., Solid State Science 7 (2005) 507-519. Speziell die M2-Phase ist für  
25 die oxidative Dehydrierung von Ethan nicht aktiv (Siehe J.S. Valente et al., ACS Catal. 4(2014), 1292-1301 speziell S.1293). Für die oxidative Dehydrierung von Ethan ist daher ein Katalysator, der aus einer möglichst reinen M1-Phase besteht, erwünscht. Es wird daher versucht, diese

Kristallphasen auch sauber und getrennt herzustellen.

EP 529853 A2 offenbart einen Katalysator, der zur Herstellung eines Nitrils aus einem Alkan geeignet ist, wobei der Katalysator die empirische Formel  $\text{MoV}_b\text{Te}_c\text{X}_x\text{O}_n$  hat, worin X  
5 mindestens eines von Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B und Ce ist, b 0,01 bis 1,0 ist, c 0,01 bis 1,0 ist; x 0,01 bis 1,0 ist und n eine Zahl ist, gemäß der die Gesamtwertigkeit der Metallelemente erfüllt ist und der Katalysator Röntgenstrahlbeugungspeaks bei den  
10 folgenden  $2\theta$ -Winkeln in seinem Röntgenbeugungsmuster aufweist: Beugungswinkel bei  $2\theta$  ( $22,1^\circ \pm 0,3^\circ$ ,  $28,2^\circ \pm 0,3^\circ$ ,  $36,2^\circ \pm 0,3^\circ$ ,  $45,2^\circ \pm 0,3^\circ$ ,  $50,0^\circ \pm 0,3^\circ$ ).

JP H07-232071 offenbart ein katalytisches Verfahren zur Herstellung eines Nitrils, bei einer relativ niedrigen  
15 Temperatur und mit einer hohen Ausbeute, unter Verwendung eines Alkans als Rohmaterial und eines bestimmten Katalysators. Die Hauptkomponente des Katalysators ist ein Mischmetalloxid aus Molybdän, Vanadium, Tellur, Sauerstoff und X (X ist eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe  
20 aus Niob, Tantal etc.), wobei das Verhältnis der Hauptkomponenten, d.h. ausgenommen Sauerstoff, ausgedrückt wird, durch die Formeln I bis IV: I)  $0,25 < r_{\text{Mo}} < 0,98$ , II)  $0,003 < r_{\text{V}} < 0,50$ , III)  $0,003 < r_{\text{Te}} < 0,50$ , IV)  $0 \leq r_{\text{X}} < 0,5$ , ( $r_{\text{Mo}}$ ,  $r_{\text{V}}$ ,  $r_{\text{Te}}$  und  $r_{\text{X}}$  sind jeweils die molaren Teile an  
25 Molybdän, Vanadium, Tellur und X) und sich im XRD, XRD-Banden dieses Mischoxides bei den verschiedenen  $2\theta$ -Winkeln  $9.0^\circ \pm 0.3^\circ$ ,  $22.1^\circ \pm 0.3^\circ$ ,  $27.3^\circ \pm 0.3^\circ$ ,  $29.2^\circ \pm 0.3^\circ$  und  $35.4^\circ \pm 0.3^\circ$  zeigen. Demnach kann ein Nitril hergestellt werden, indem ein Alkan ohne die Anwesenheit einer halogenierten Substanz, z.B. mit  
30 Wasser etc., im Reaktionssystem, bei einer tiefen Temperatur mit einer hohen Ausbeute umgesetzt wird.

Andere erfolgreiche Versuche eine reine M1-Phase herzustellen, basieren darauf die M2-Phase aus dem Phasengemisch herauszulösen. Diese Versuche sind z.B. in EP 1301457 A2, EP 1558569 A1 oder WO 2009106474 A2 beschrieben.

- 5 A.C. Sanfiz et al., Top. Catal. 50 (2008) 19-32, beschreiben Hydrothermalsynthesen von MoVNbTe-Oxid. In diesen Synthesen wird ausschließlich von löslichen Verbindungen ausgegangen. Als lösliche Verbindung des Tellurs wird in der Regel Tellursäure  $\text{Te}(\text{OH})_6$  eingesetzt. In der gängigsten oxidischen
- 10 Tellurverbindung  $\text{TeO}_2$  hat Tellur die Oxidationsstufe +4. Leider ist Tellurdioxid ( $\text{TeO}_2$ ) schlecht wasserlöslich. In der Tellursäure aber hat das Tellur die Oxidationsstufe +6. Tellur muss also bei der Herstellung der Tellursäure hoch oxidiert werden. Die gängige Synthese erfolgt durch Oxidation von
- 15 Telluroxid mit Wasserstoffperoxid, was im großen Maßstab Sicherheitsprobleme mit sich bringt, denn Wasserstoffperoxid kann in Selbstzersetzung zu Wasser und Sauerstoff disproportionieren. Deshalb ist Tellursäure nur schwer in großen Mengen herzustellen.
- 20 Die in der Synthese von MoVNbTe-Mischoxiden eingesetzte Nb-Komponente ist in der Regel Ammoniumnioboxalat. Nioboxid dagegen ist schwerlöslich und eignet sich daher nur bedingt als Ausgangsverbindung.

- Watanabe (Applied Catal. A General, 194-195 (2000) 479-485)
- 25 beschreibt unter anderem die hydrothermale Synthese aus den wenig löslichen Vorstufen  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{TeO}_2$ . Die Hydrothermalsynthese ergibt eine Vorstufe für einen Amoxidations-Katalysator, der im Vergleich zu einem Katalysator, der durch die bekannte trockene Methode
- 30 hergestellt wird, die doppelt so hohe Aktivität nach der Kalzinierung aufweist. Die Mischoxide, die durch die

Feststoffreaktion hergestellt werden, zeigen eine eher geringe Aktivität. Es wurde vorgeschlagen, dass die höhere Aktivität des durch die Hydrothermalsynthese hergestellten Katalysators vor allem mit der höheren Oberfläche zu tun hat.

- 5 Eine Synthese des MoVNbTe-Mischoxids ohne Einsatz von Tellursäure hat also das Potential deutlich kostengünstiger zu sein.

WO 2005120702 A1 beschreibt ein Verfahren zur hydrothermalen Herstellung von Multimetallmassen, bestehend aus Mo und V, im  
10 Wesentlichen unter der ausschließlichen Verwendung von Ausgangsstoffen aus der Gruppe der Oxide, Oxidhydrate, Oxyssäuren und Hydroxide für die Element-Bestandteile der oxidischen Multimetall-Massen, wobei eine Teilmenge der in den Ausgangsstoffen enthaltenen Element-Bestandteile eine  
15 Oxidationszahl unterhalb der maximalen Oxidationszahl aufweist.

WO 2013021034 A1 bezieht sich auf ein Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur selektiven Oxidation von  
20 Propan zu Acrylsäure, umfassend a) Molybdän (Mo), b) Vanadium (V), c) Niob (Nb), d) Tellur (Te), e) Mangan (Mn) und Kobalt bei dem das molare Verhältnis mindestens eines Elementes, das ausgewählt ist aus Mangan und Kobalt, zu Molybdän im Bereich 0,01 bis 0,2, bevorzugter 0,02 bis 0,15 und besonders bevorzugt  
25 von 0,03:1 bis 0,1:1 liegt. Ferner wird ein Katalysator zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, eine Verwendung des Katalysatormaterials oder des Katalysators, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials zur Oxidation und/oder oxidativen  
30 Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und ein Verfahren zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrylsäure angegeben.

WO 2008068332 A1 betrifft neue mesoporöse Mischmetalloxid-Katalysatoren und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Katalysator zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen. Insbesondere bezieht sich die Offenbarung auf mesoporöse Mischoxidkatalysatoren, die mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei verschiedene Metallspezies enthalten, wobei mindestens eine davon zu der Gruppe der Übergangsmetalle gehört, auf ein Verfahren zur Herstellung, eines solchen Katalysators umfassend einen Herstellungsschritt über die „Neutral-Templat“-Route und einen Kalzinierungsschritt in einer im wesentlichen sauerstofffreien Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen 300 bis 700 °C und auf die Verwendung solcher Katalysatoren als Oxidationskatalysatoren zur Herstellung von oxidierten Kohlenwasserstoffen und insbesondere zur selektiven Oxidation oder Ammoxidation von Propan zu Acrylsäure und Acrylnitril. Ein bevorzugter Katalysator umfasst die Elemente Mo, V, Te und Nb.

Den im Stand der Technik beschriebenen Synthesen der M1-Phase ist gemein, dass nach der Umsetzung der Ausgangsmaterialien sich die M1-Phase erst im Rahmen einer Hochtemperaturbehandlung, typischerweise oberhalb 500 °C unter Inertgas, ausbildet („Aktivierung“). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde eine Synthesemethode zur Darstellung einer hochreinen M1-Phase gefunden, die auf die abschließende Hochtemperaturbehandlung verzichtet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Mischoxidmaterial enthaltend Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob („MoVTenNb-Mischoxid“), das die M1-Phase und eine möglichst große spezifische Oberfläche aufweist, zu finden. Aufgabe der Erfindung war es weiterhin, ein MoVTenNb-Mischoxid

zu finden, das als Katalysatormaterial für die Oxidation von Alkanen eine möglichst hohe Aktivität aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Mischoxidmaterial, umfassend die Elemente Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur, das im XRD, bei Verwendung der Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Beugungsreflexe h, i, k und l aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 $\theta$ ) 26,2°  $\pm$  0,5° (h), 27,0°  $\pm$  0,5° (i), 7,8°  $\pm$  0,5° (k) und 28,0°  $\pm$  0,5° (l) liegen, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischoxidmaterial ein Porenvolumen von > 0,1 cm<sup>3</sup>/g aufweist.

Das erfindungsgemäße MoVTenNb-Mischoxid wird hergestellt, durch ein Verfahren zur Herstellung eines Mischoxidmaterials umfassend die Schritte:

- a) Herstellen eines Gemisches aus Ausgangsverbindungen, das Molybdän, Vanadium, Niob und eine Tellur enthaltende Ausgangsverbindung, in der Tellur in der Oxidationsstufe +4 vorliegt, enthält sowie Oxalsäure und mindestens einen weiteren Oxoliganden,
- b) hydrothermale Behandlung des Gemisches aus Ausgangsverbindungen bei einer Temperatur von 100 bis 300 °C, um eine Produktsuspension zu erhalten,
- c) Abtrennen und Trocknen des Mischoxidmaterials, das in der aus Schritt b) resultierenden Produktsuspension enthalten ist.

Die Ausgangsverbindungen sind die Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob enthaltenden Edukte der Hydrothermalsynthese

(Vorläuferverbindungen). Diese enthalten jeweils eines oder mehrere der Elemente Molybdän, Vanadium, Tellur oder Niob.

Die Molybdän enthaltende Ausgangsverbindung kann z.B. ein Ammoniumheptamolybdat oder Molybdäntrioxid sein, die Vanadium enthaltende Ausgangsverbindung kann z.B. ein Ammoniummetavanadat, Vanadylsulfat oder Vanadiumpentoxid sein, die Niob enthaltende Ausgangsverbindung kann z.B. Ammoniumnioboxalat oder Nioboxalat oder Nioboxid sein. Die Tellur enthaltende Ausgangsverbindung gemäß der Erfindung ist eine, in der Tellur in der Oxidationsstufe +4, d.h. als Tellur(IV)-Kation vorliegt, wie in Tellurdioxid oder einer Verbindung der Formel  $M_x^{n+}TeO_3$  (mit  $n = 1$  oder  $2$  und  $x = 2/n$ ), wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist, wie z.B.  $Na_2TeO_3$ . Besonders bevorzugt ist die Tellur enthaltende Ausgangsverbindung Tellurdioxid, das in einem beliebigen Hydratisierungs-Grad vorliegen kann.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens ist es, dass eine Synthese der M1-Phase aus den unlöslichen und preisgünstigen Oxiden, z.B.  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  und  $TeO_2$  und einer Kombination von Oxalsäure mit mindestens einem weiteren Oxoliganden gelingt. Als weitere Oxoliganden (d.h. neben der Oxalsäure) haben sich besonders Dicarbonsäuren und Dirole als geeignet herausgestellt sowie organische Verbindungen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, die jeweils eine Hydroxy-Gruppe aufweisen. Besonders bevorzugt als weiterer Oxoligand ist die Verwendung eines Gemisches aus Zitronensäure und Glykol.

Die Oxalsäure sollte vorzugsweise im Gemisch der Ausgangsverbindungen in einem Mo/Oxalsäure-Verhältnis von 1:0,01 bis 1:1, bevorzugt 1:0,08 bis 1:0,4, stärker bevorzugt 1:0,15 bis 1:0,25 vorliegen.

Der mindestens eine weitere Oxoligand, bzw. alle weiteren Oxoliganden zusammen, sollten vorzugsweise im Gemisch der Ausgangsverbindungen in einem Mo/Oxoliganden-Verhältnis von 1:0,01 bis 1:1, bevorzugt 1:0,025 bis 1:0,2, stärker bevorzugt 1:0,05 bis 1:0,1 vorliegen.

Die erfindungsgemäße Synthese liefert außerdem überraschenderweise schon nach der hydrothermalen Synthese und der Trocknung die M1-Phase, ohne dass eine energieintensive Hochtemperaturbehandlung bei einer Temperatur oberhalb 400° C notwendig wäre. Entscheidend bei der erfindungsgemäßen Synthese ist, dass bei diesem Verfahren die Kalzinierung unter Stickstoff nach der hydrothermalen Synthese im Gegensatz zur Literatur nicht erforderlich ist.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Synthese der M1-Phase ist die hohe Effizienz der Umsetzung der Ausgangsstoffe durch die Hydrothermalsynthese. Sofern sich die Stöchiometrie der Edukte im Bereich  $\text{Mo/V/Nb/Te} = 1:0,22:0,1:0,1$  bis  $1:0,3:0,17:0,17$  bewegt, werden Mo, V, Nb und Te fast vollständig zur M1-Phase umgesetzt, sodass weniger als 100 ppm aller Metalle in der Mutterlauge verbleiben.

Die mögliche Stöchiometrie der M1-Phase ist aus der Literatur hinreichend bekannt und lässt sich durch die Formel  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Te}_x\text{O}_y$  mit  $a = 0,2$  bis  $0,3$ ,  $b = 0,1$  bis  $0,2$ ,  $c = 0,1$  bis  $0,25$  und  $x$  abhängig von der Oxidationsstufe der Metalle (Mo, V, Nb und Te) eine Größe die zum Ladungsausgleich führt.

Vorzugsweise sind während der Synthese keine Ammoniumionen anwesend. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erlaubt die Synthese eines MoVNbTe-Mischoxids das die M1-Phase aufweist. Dabei entsteht nach der Trocknung ein MoVNbTe-Mischoxid mit einem Porenvolumen von mehr als  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$  und

einer hohen spezifischen Oberfläche von mehr als 20 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt von mehr als 30 m<sup>2</sup>/g. Das erfindungsgemäße MoVNbTe-Mischoxid ist daher besonders als Katalysatormaterial geeignet, denn für katalytische Anwendungen ist generell ein  
5 hohes Porenvolumen und eine hohe spezifische Oberfläche gewünscht.

Das Gemisch aus Ausgangsverbindungen liegt vorzugsweise als wässrige Suspension vor und wird anschließend hydrothermal behandelt. Der Begriff „hydrothermal“ bezieht sich vorwiegend  
10 auf Reaktionsbedingungen zur Herstellung eines Katalysator-  
materials in Gegenwart von Wasser und unter erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck, beispielsweise im Autoklaven. Dabei kann der Druck im Bereich von 5 bis 30 bar, bevorzugt von 10 bis 27 bar liegen. Beispielhafte  
15 Druckbereiche sind 11 bis 20 bar.

Durch die hydrothermale Behandlung (Schritt b)) wird eine Produktsuspension erhalten, die das MoVNbTe-Mischoxid als Feststoff enthält. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Abtrennen des Feststoffs der Suspension in Schritt c), der das  
20 erfindungsgemäße MoVNbTe-Mischoxid darstellt, in einen oder mehreren Schritten der Filtration, z.B. durch Abfiltrieren von der Mutterlauge, erfolgen. Das Trocknen kann in einem Schritt durchgeführt werden oder in zwei Schritten in strömender oder statischer Luft. Dabei ist der erste Trocknungsschritt  
25 bevorzugt bei 60 bis 150 °C (besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C) ein zweiter Trocknungsschritt kann bei 200 bis 400°C durchgeführt werden. Zusätzlich kann Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einen oder mehrere Schritte des Waschens, des Kalzinierens (thermische Behandlung), und/oder  
30 des Mahlens beinhalten. Das Kalzinieren kann bei 200 bis 500 °C bevorzugt 250 °C bis 350 °C an Luft erfolgen.

Das erfindungsgemäße MoVNbTe-Mischoxid kann als Katalysatormaterial zur Oxidation und/oder oxidativen Dehydrierung („ODH“) von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethylen verwendet werden.

- 5 Der Katalysator oder das Katalysatormaterial ist ein MoVNbTe-Mischoxid, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird und kann auf verschiedene Art in einem kommerziellen Katalysator eingesetzt werden. Z.B. kann es durch Tablettieren zu Katalysatortabletten verarbeitet werden,  
10 die dann in einen Reaktor eingefüllt werden können.

Bevorzugterweise wird das MoVTenb-Mischoxid, das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhalten wird, ohne weitere Kalzinierung, d.h. unmittelbar nach der Trocknung, als Katalysatormaterial, eingesetzt.

- 15 Das Katalysatormaterial kann auch zusammen mit einem geeigneten Bindemittel zu einem Extrudat (Tabletten, Formkörper, Honigwabenkörper und dergleichen) verarbeitet werden. Als Bindemittel kann jedes dem Fachmann geläufige und geeignet erscheinende Bindemittel verwendet werden. Bevorzugte  
20 Bindemittel sind unter anderem Pseudoböhmit sowie silicatische Bindemittel wie kolloidales Siliciumoxid oder Silicasol.

- Das Katalysatormaterial kann ferner zusammen mit anderen Komponenten, vorzugsweise mit einem Bindemittel, besonders bevorzugt mit einem organischen Bindemittel, beispielsweise  
25 einem organischen Kleber, Polymeren, Harzen oder Wachsen, zu einem Washcoat verarbeitet werden, der auf einen metallischen oder keramischen Träger aufgebracht werden kann. Gegebenenfalls können zusätzliche Imprägnierschritte oder Kalzinierschritte erfolgen.

Das erfindungsgemäße MoVNbTe-Mischoxid wird in den Beispielen als Katalysatormaterial eingesetzt und bei den experimentellen Angaben daher teilweise als Katalysator bezeichnet.

Figur 1: Röntgendiffraktogramm des erfindungsgemäßen Katalysators aus Beispiel 1.

Figur 2: Röntgendiffraktogramm des Vergleichskatalysators aus Vergleichsbeispiel 1.

Figur 3: Röntgendiffraktogramm des Vergleichskatalysators aus Vergleichsbeispiel 2, nach der Aktivierung.

Figur 4: Röntgendiffraktogramm des Vergleichskatalysators aus Vergleichsbeispiel 2, vor der Aktivierung.

Figur 5: Porenverteilung des Katalysators nach Beispiel 1.

Figur 6: Porenverteilung des Katalysators nach Vergleichsbeispiel 1.

Figur 7: Porenverteilungen der Katalysatoren nach Vergleichsbeispiel 2.

Figur 8: Aktivität der Katalysatoren in der ODH-Reaktion von Ethan.

Figur 9: Porenverteilung des Katalysators nach Beispiel 2.

Figur 10: Aktivität des Katalysators aus Beispiel 2 in der ODH-Reaktion

Es ist zu erkennen, dass das Röntgendiffraktogramm (XRD) des erfindungsgemäßen Katalysators in Figur 1 die typischen Reflexe der M1-Phase bei  $(2\theta=)$   $26,2^\circ \pm 0,5^\circ$  (h),  $27,0^\circ \pm 0,5^\circ$  (i),  $7,8^\circ \pm 0,5^\circ$  (k) und  $28,0^\circ \pm 0,5^\circ$  (l) aufweist (bei Verwendung der Cu-K $\alpha$ -Strahlung). Diese sind breiter, als in den durch Aktivierung behandelten Vergleichsbeispielen (Figur 2 und 3). Die größere Breite erklärt sich dadurch, dass die

Kristallitgröße kleiner ist, was mit der größeren spezifischen Oberfläche einhergeht. In Figur 4 ist zu sehen, dass ohne die Aktivierung nur der Reflex bei  $22,5^\circ$ , der den Schichtabstand wiedergibt, klar zu identifizieren ist. Erst nach der  
5 Aktivierung (Figur 3) zeigt auch dieser Katalysator die typischen Reflexe der M1-Phase.

### **Charakterisierungsmethoden:**

10

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

#### 1. BET-Oberfläche:

15

Die Bestimmung erfolgt nach der BET-Methode gemäß DIN 66131; eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J. Am. Chem. Soc. 60,309 (1938). Die Messungen wurden an einem Sorptomatic 1990 Gerät bei 77 K durchgeführt. Vor der  
20 Messung wurde die Probe für 2 h bei 523 K evakuiert. Die lineare Regression der Isothermen nach der BET-Methode wurde in einem Druckbereich von  $p/p_0 = 0,01 - 0,3$  ( $p_0 = 730$  Torr) durchgeführt.

#### 25 2. N<sub>2</sub>-Porenverteilung

Die Porengrößenverteilung wurde mittels Stickstoffsorptionsmessungen an einem Sorptomatic Gerät oder einem TriStar 3000 Gerät bei 77 K durchgeführt. Vor der  
Messung wurde die Probe für 2 h bei 523 K evakuiert. Es  
30 wurden sowohl Ad- als auch Desorptionsisothermen bestimmt und zur Auswertung nach der Barrett-Joyner-Halenda Methode (BJH) herangezogen.

### 3. Pulverröntgendiffraktometrie (XRD)

Das Röntgendiffraktogramm wurde durch Pulverröntgen-  
diffraktometrie (XRD) und Auswertung nach der Scherrerformel  
5 erstellt.

Die Diffraktogramme wurden auf einem PANalytical Empyrean,  
ausgestattet mit einem Medipix PIXcel 3D Detektor, in  $\theta$ - $\theta$   
Geometrie in einem Winkelbereich von  $2\theta = 5 - 70^\circ$   
10 aufgenommen. Die Röntgenröhre erzeugte Cu-K-Strahlung. Die  
Cu-K $\beta$ -Strahlung wurde durch Verwendung eines Ni-Filters im  
Strahlengang es einfallenden Röntgenstrahls unterdrückt, so  
dass an der Probe ausschließlich Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit einer  
Wellenlänge von 15,4 nm ( $E = 8,04778$  keV) gebeugt wurde.  
15 Die Höhe des quellenseitigen Strahlenganges wurde mittels  
automatischem Divergenzschlitz (programmable divergence  
slit - PDS) so angepasst, dass die Probe über den gesamten  
Winkelbereich auf einer Länge von 12 mm bestrahlt wurde. Die  
Breite des detektorseitigen Röntgenstrahls wurde durch eine  
20 feste Blende auf 10 mm begrenzt. Horizontale Divergenz wurde  
durch Verwendung eines 0.4 rad Soller Slits minimiert.  
Die Höhe des detektorseitigen Strahlenganges wurde analog  
zum quellenseitigen Strahlengang mittels automatischem Anti-  
brechungsschlitz (programmable anti-scatter slit - PASS) so  
25 angepasst, dass über den gesamten Winkelbereich der auf  
einer Länge von 12 mm auf der Probe reflektierten  
Röntgenstrahl detektiert wurde.  
Die Proben wurden, je nach vorhandener Menge, entweder auf  
einem amorphen Siliziumprobenteller oder tablettiert als  
30 Flachbettproben präpariert.

**Ausführungsbeispiele:**

## Beispiel 1:

In einem 100 mL PTFE-Becher wurden 75 mL bidestilliertes Wasser vorgelegt, 177,8 mg Monoethylenglykol zugetropft und  
5 anschließend 5397,9 mg MoO<sub>3</sub>, 1023,9 mg V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 599,1 mg TeO<sub>2</sub>,  
549,5 mg Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O (Nb = 63,45 Gew.-%), 540,9 mg  
Zitronensäure und 338,3 mg Oxalsäure aufgeschlämmt. Der  
Teflonbecher wurde verschlossen und in eine  
Edelstahlautoklavenbombe überführt. Diese wurde druckdicht  
10 verschlossen und in einem auf 190 °C vorgeheizten Ofen auf  
eine horizontale drehende Welle gespannt. Nach 48 Stunden  
wurde die Autoklavenbombe aus dem Ofen entnommen und sofort  
unter fließendem Wasser abgeschreckt und anschließend in  
einem Eisbad für 45 Minuten abgekühlt.

15 Die entstandene Produktsuspension wurde über Filterpapier  
(Porenweite 3 µm) abfiltriert und der Feststoff mit 200 mL  
bidestilliertem Wasser gewaschen.

Das so gewonnene Produkt wurde für 16 h in einem  
Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und danach in einem  
20 Handmörser zermahlen.

Es wurde eine Feststoff-Ausbeute von 6,2 g erreicht. Die  
BET-Oberfläche des Produkts betrug 83,3 m<sup>2</sup>/g, das Produkt  
wies ein Porenvolumen von 0,2 cm<sup>3</sup>/g und eine Porenverteilung,  
die in Figur 5 gezeigt wird, auf.

## 25 Beispiel 2:

Die Synthese erfolgte wie unter Beispiel 1 beschrieben, mit  
der Ausnahme, dass nach 16 h Trocknung bei 80 °C ein  
weiterer Trocknungsschritt für 3 h bei 400 °C erfolgte. Die  
BET-Oberfläche des Produkts betrug 59,0 m<sup>2</sup>/g, das Produkt

wies ein Porenvolumen von 0,176 cm<sup>3</sup>/g und eine Porenverteilung, die in Figur 9 gezeigt wird, auf.

Aus Figur 10 ist zu erkennen, dass bei 420 °C der Katalysator mit einer Ethylenbildungsrate von  $9 \times 10^{-6}$  mol g<sup>-1</sup><sub>Kat</sub> s<sup>-1</sup> etwa die gleiche Aktivität besaß, wie der nur bei 80°C getrocknete Katalysator aus Beispiel 1 (Figur 8). Der Aktivitätsverlust tritt also erst im Temperaturbereich oberhalb von 400°C ein.

#### 10 Vergleichsbeispiel 1:

Der Katalysator, der in Beispiel 1 beschrieben ist, wurde in einem Rohrofen einer thermischen Behandlung (Aktivierung) unterzogen. Dazu wurde 1 g des getrockneten Feststoffes in ein Porzellanschiffchen überführt, so dass dessen Boden ca. 15 2 mm hoch mit Pulver bedeckt ist.

Die Aktivierung erfolgte bei 600 °C für 2 h (Heizrate 10°C/min N<sub>2</sub>: 100 mL/min). Nach dieser Behandlung betrug die BET-Oberfläche 7,3 m<sup>2</sup>/g, das Produkt wies ein Porenvolumen von 0,013 cm<sup>3</sup>/g und eine Porenverteilung, die in Figur 6 20 gezeigt wird, auf.

#### Vergleichsbeispiel 2:

Im Autoklaven (40 L) wurden 3,3 L dest. H<sub>2</sub>O vorgelegt und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Währenddessen wurde 725,58 g Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (von HC Starck) 25 hineingegeben und gelöst (AHM-Lösung). In drei 5 L Bechergläsern wurden jeweils 1,65 L dest. H<sub>2</sub>O unter Rühren auf einem Magnetprüher mit Temperaturregelung ebenfalls auf 80 °C erhitzt. In diese Bechergläser wurden dann jeweils 405,10 g Vanadylsulfathydrat (von GfE, V-Gehalt: 21,2%), 30 185,59 g Ammoniumnioboxalat (HC Starck- Nb-Gehalt: 20,6%)

und 94,14 g Tellursäure (V-Lösung, Te-Lösung und Nb-Lösung) zugegeben und gelöst.

Anschließend wurden die V-Lösung, dann die Te-Lösung und zum Schluss die Nb-Lösung in die AHM-Lösung mittels einer  
5 Schlauchpumpe gepumpt (Pumpzeit: V-Lösung: 4,5 min mit 190 rpm, Schlauchdurchmesser: 8x5 mm, Nb-Lösung: 6 min mit 130 rpm Schlauchdurchmesser: 8x5 mm).

Die entstandene Suspension wurde nun 10 min bei 80 °C weitergerührt. Die Geschwindigkeit des Rührers bei der  
10 Fällung betrug 90 rpm.

Anschließend wurde mit Stickstoff überlagert, indem im Autoklaven mit Stickstoff ein Druck bis ca. 6 bar aufgebaut und das Ablassventil so weit geöffnet wurde, dass der Autoklav unter Druck von N<sub>2</sub> durchströmt wird (5 min). Am Ende  
15 wurde der Druck, über das Entlüftungsventil, bis auf 1 bar Restdruck wieder abgelassen.

Die Hydrothermalsynthese wurde im 40 L Autoklaven bei 175 °C für 20 h (Aufheizzeit: 3 h) mit einem Ankerrührer bei einer Rührergeschwindigkeit von 90 rpm durchgeführt.

20 Nach der Synthese wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe mit Blaubandfilter abfiltriert und der Filterkuchen mit 5 L dest. H<sub>2</sub>O gewaschen.

Die Trocknung erfolgte bei 80 °C im Trockenschrank für 3 Tage und anschließend wurde in einer Schlagmühle gemahlen,  
25 wobei eine Feststoff-Ausbeute von 0,8 kg erhalten wurde.

Die Kalzinierung erfolgte bei 280 °C für 4 h (Heizrate 5 °C/min Luft: 1 L/min).

Die Aktivierung erfolgte in einer Retorte bei 600 °C für 2 h im N<sub>2</sub>-Durchfluss (Heizrate 5°C/min N<sub>2</sub>: 0,5 L/min).

Das Produkt wies eine BET-Oberfläche von 13 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,055 cm<sup>3</sup>/g, mit einer Porenverteilung, die in Figur 7 gezeigt wird, auf.

Vergleichsbeispiel 3:

- 5 Der Katalysator aus Vergleichsbeispiel 2 wurde direkt nach der Kalzinierung bei 280 °C für 4 h verwendet. Die Aktivierung bei 600°C unter Stickstoff für 2 h wurde nicht durchgeführt.

Beispiel 3:

- 10 Die katalytische Aktivität in der oxidativen Dehydrierung („ODH“) von Ethan der Katalysatoren aus Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurde in einem Rohrreaktor bei Atmosphärendruck im Temperaturbereich 330 bis 420 °C untersucht. Dazu wurden je 25 mg (Beispiel 1 und
- 15 Vergleichsbeispiel 1) oder 200 mg (Vergleichsbeispiel 2) Katalysator (Partikelgröße 150 - 212 µm) mit Siliziumcarbid (Partikelgröße 150 - 212 µm) im Massenverhältnis 1 : 5 verdünnt. Unter- und oberhalb des Katalysatorbettes wurde eine Schicht aus jeweils 250 mg Siliziumcarbid der gleichen
- 20 Partikelgröße eingefüllt und die Enden des Rohrreaktors wurden durch Quarzwollepfropfen verschlossen.

- Der Reaktor wurde vor Beginn des Experiments mit Inertgas gespült und anschließend unter einem Heliumfluss von 50 sccm auf 330 °C aufgeheizt. Nachdem die gewünschte Temperatur
- 25 erreicht wurde und für eine Stunde stabil war, wurde auf das Reaktionsgasgemisch umgeschaltet.

Die Eingangsgaszusammensetzung war C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/He = 9,1/9,1/81,8 (v/v) bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 sccm.

- Die Analyse des Produktgasstromes wurde in einem
- 30 Gaschromatographen ausgerüstet mit Haysep N- und Haysep Q-

Säulen, einer Molsiebsäule 5A und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt.

Die Ethylenbildungsraten unter den oben beschriebenen Bedingungen sind in Figur 8 dargestellt.

- 5 Die Katalysatoraktivität wurde auf die Katalysatormasse normiert, der Katalysator nach dem Stand der Technik aus den löslichen Vorläuferverbindungen (Vergleichsbeispiel 2) zeigt die geringste Aktivität. Vergleichsbeispiel 1 ist nach dem neuen Verfahren dieses Patents hergestellt, wurde aber noch  
 10 bei 600 °C kalziniert. Die höchste katalytische Aktivität zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren ohne abschließende Hochtemperaturbehandlung.

Tabelle 1:

	BET [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
Beispiel 1	83,3	0,2
Beispiel 2	59,0	0,176
Vergleichsbeispiel 1	7,3	0,013
Vergleichsbeispiel 2	13	0,055
Vergleichsbeispiel 3	(69) (fast amorph)	

15

Tabelle 1 vergleicht die BET-Oberflächen, und die Porenvolumina des erfindungsgemäßen Katalysators mit Vergleichsbeispielen.

**Patentansprüche:**

1. Mischoxidmaterial, umfassend die Elemente Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur, das im XRD, bei Verwendung der Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Beugungsreflexe h, i, k und l aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 $\cdot$ ) 26,2°  $\pm$  0,5° (h), 27,0°  $\pm$  0,5° (i), 7,8°  $\pm$  0,5° (k) und 28,0°  $\pm$  0,5° (l) liegen, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischoxidmaterial ein Porenvolumen von größer 0,1 cm<sup>3</sup>/g aufweist.
2. Mischoxidmaterial nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass es eine BET-Oberfläche von mehr als 30 m<sup>2</sup>/g aufweist.
3. Mischoxidmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Volumen der Poren, die kleiner sind als 10 nm, von mehr als 0,2 cm<sup>3</sup>/g aufweist.
4. Mischoxidmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Mo:Te  $\leq$  11 ist und das Molverhältnis Mo:Nb  $\leq$  11 ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Mischoxidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte:
- a) Herstellen eines Gemisches aus Ausgangsverbindungen, das Molybdän, Vanadium, Niob und eine Tellur enthaltende Ausgangsverbindung, in der Tellur in der Oxidationsstufe +4 vorliegt, enthält sowie Oxalsäure und mindestens einen weiteren Oxoliganden,
  - b) hydrothermale Behandlung des Gemisches aus Ausgangsverbindungen bei einer Temperatur von 100 °C bis 300 °C, um eine Produktsuspension zu

erhalten,

- c) Abtrennen und Trocknen des Mischoxidmaterials, das in der aus Schritt b) resultierenden Produktsuspension enthalten ist.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Tellur enthaltende Ausgangsverbindung Tellurdioxid oder eine Verbindung der Formel  $M_x^{n+}TeO_3$  mit  $n = 1$  oder  $2$  und  $x = 2/n$  ist, wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist.

10

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Ausgangsverbindungen als wässrige Suspension vorliegt.

15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Ausgangsverbindungen eine Dicarbonsäure, ein Diol, oder eine sonstige Verbindung mit zwei Hydroxy-Gruppen in benachbarter Stellung als weiteren Oxoliganden enthält.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Ausgangsverbindungen Molybdäntrioxid enthält.

25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Ausgangsverbindungen Vanadiumpentoxid enthält.

30

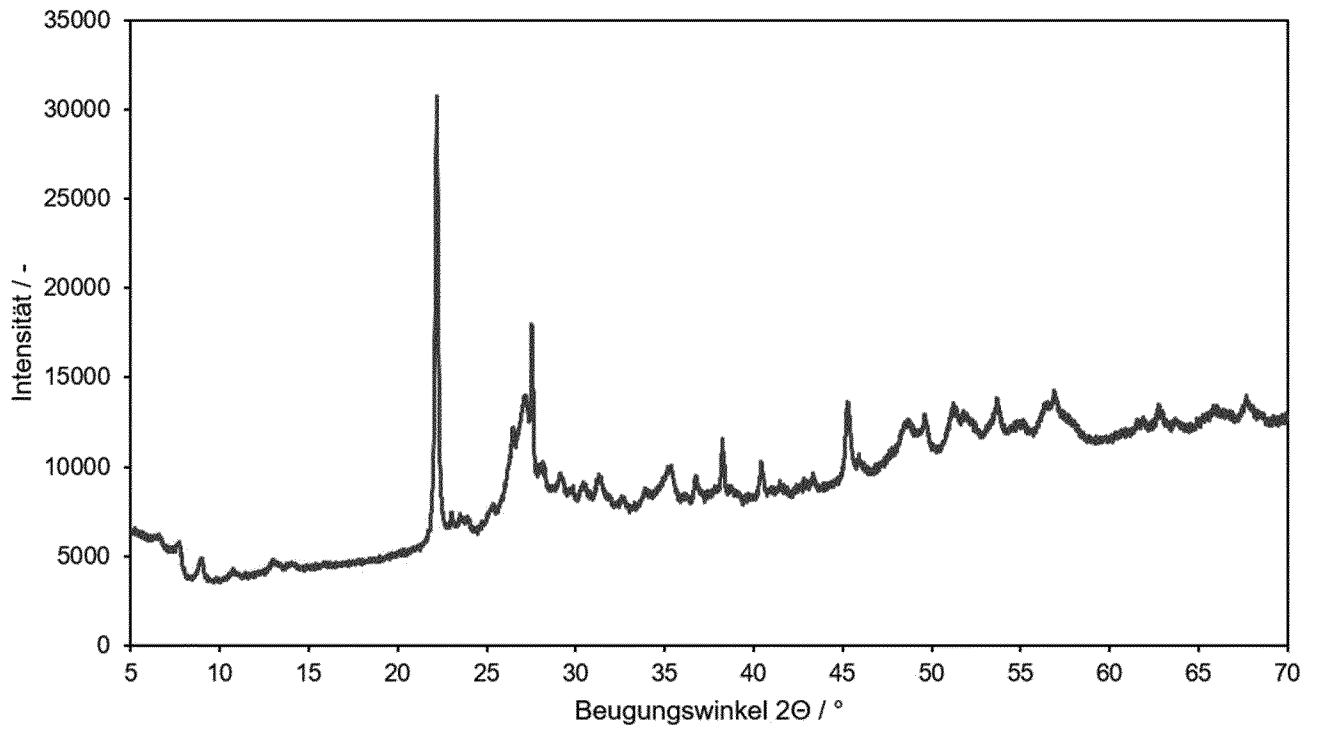
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Ausgangsverbindungen Zitronensäure als weiteren Oxoliganden enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch

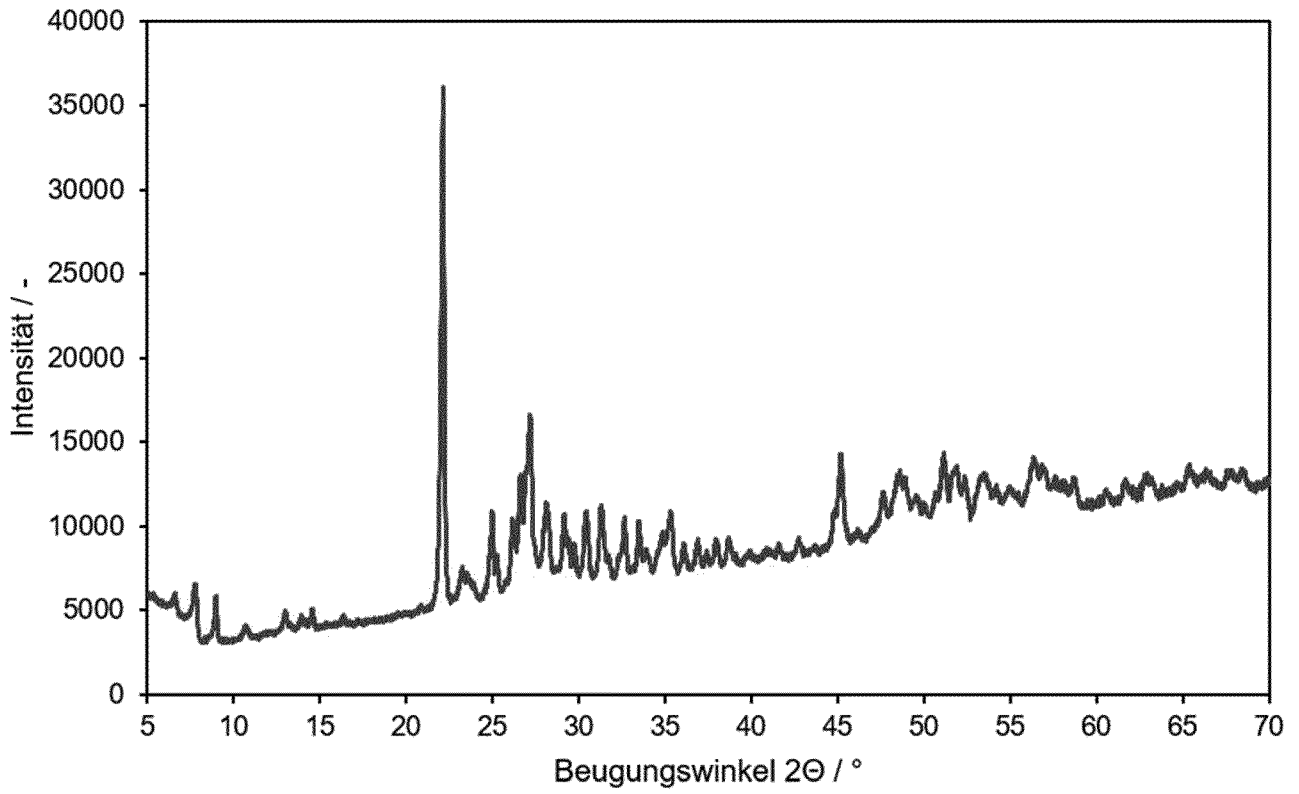
gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Ausgangsverbindungen Zitronensäure und Glykol als weitere Oxoliganden enthält.

13. Verwendung eines Mischoxidmaterials nach Anspruch 1 bis  
5 4 als Katalysatormaterial zur oxidativen Dehydrierung von  
Ethan zu Ethen.
14. Verwendung eines Mischoxidmaterials nach Anspruch 1 bis  
10 4 als Katalysatormaterial zur Oxidation von Propen zu  
Acrylsäure.

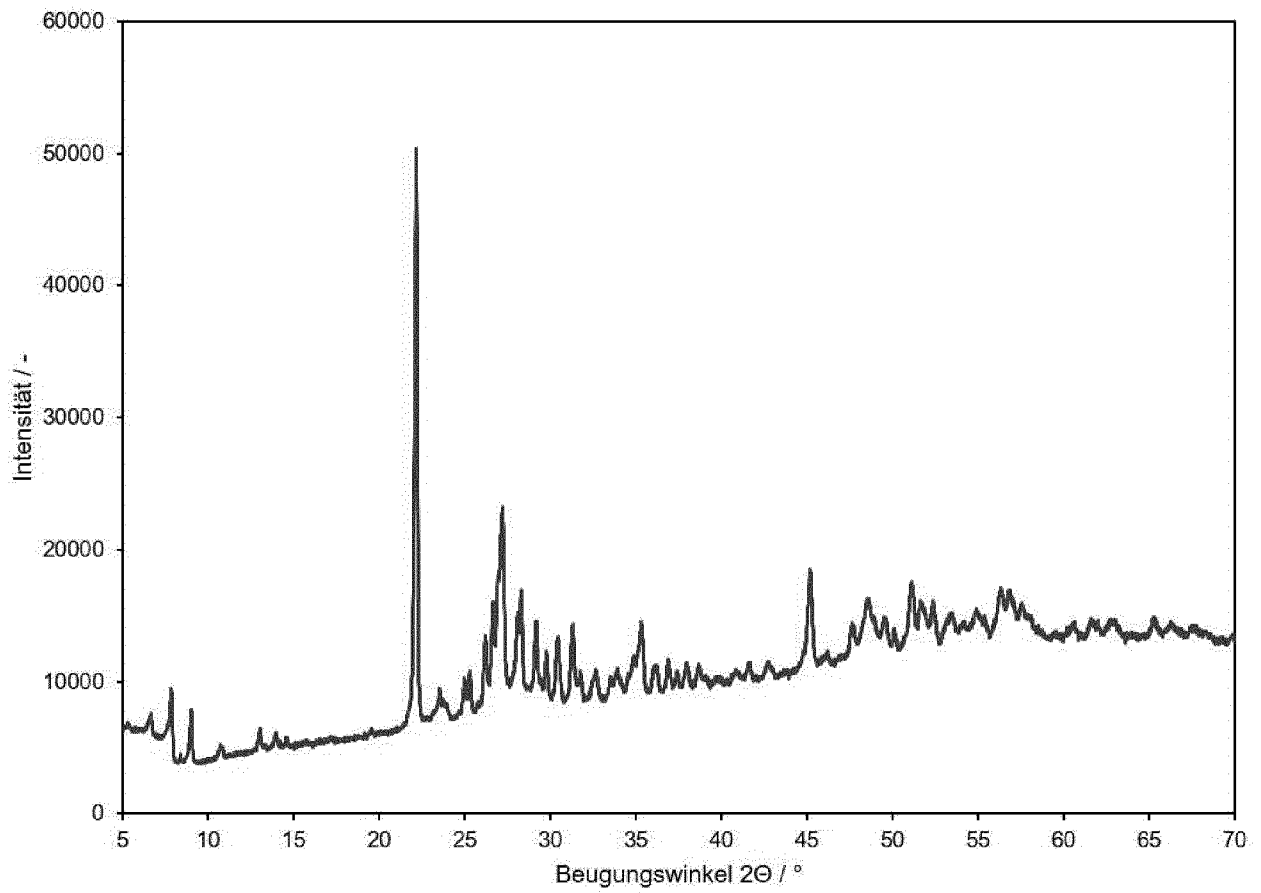
Figur 1: Röntgendiffraktogramm Beispiel 1



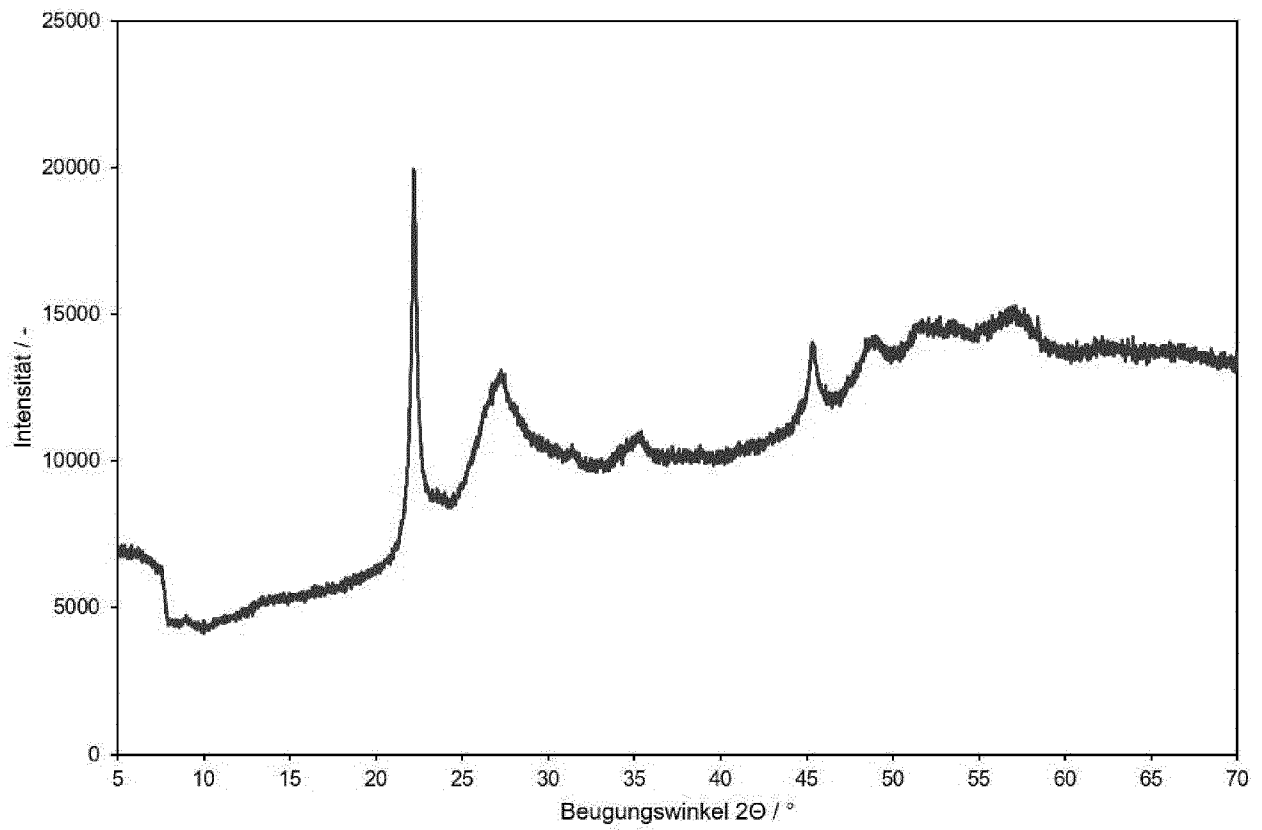
Figur 2: Röntgendiffraktogramm Vergleichsbeispiel 1



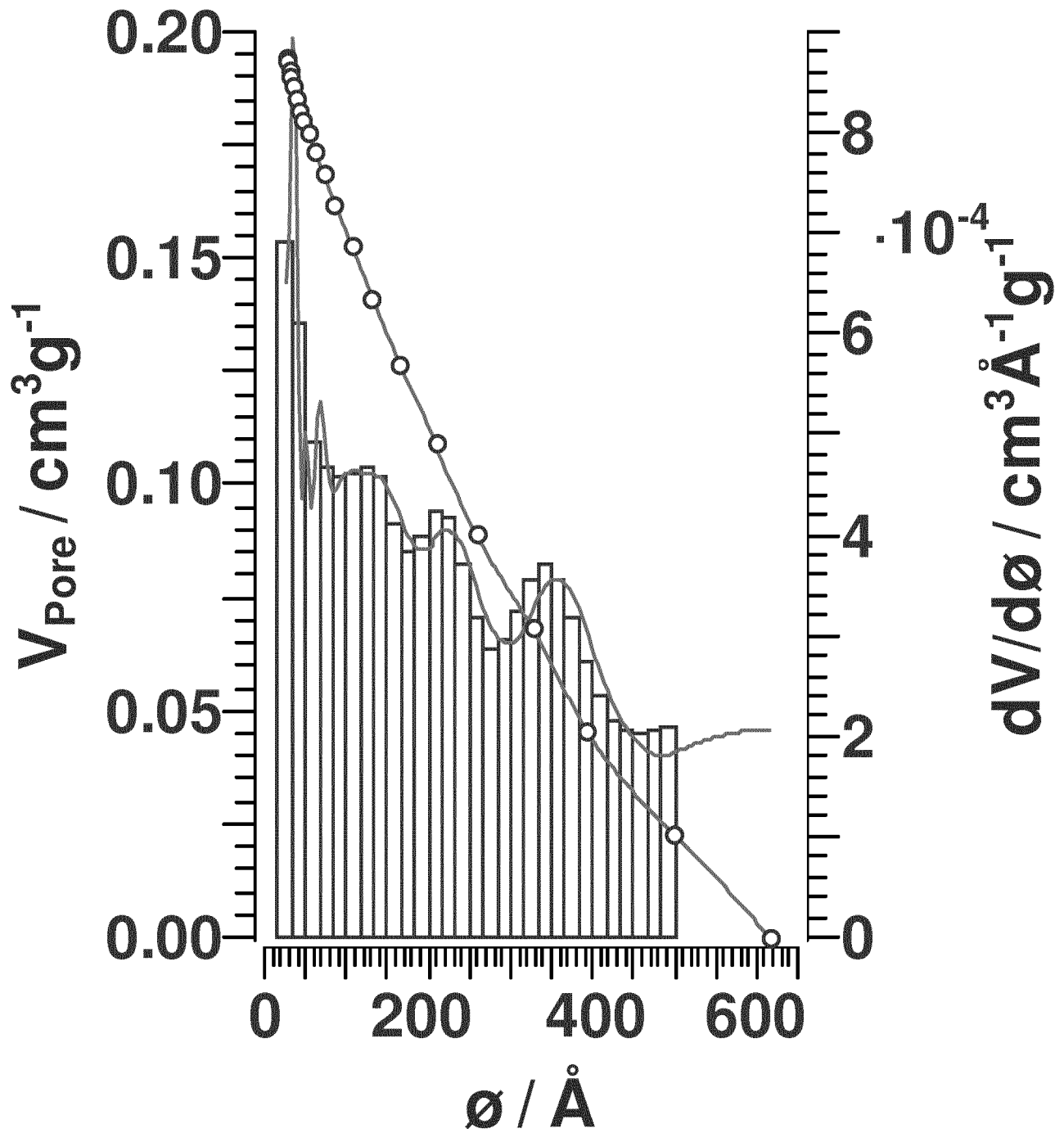
Figur 3: Röntgendiffraktogramm Vergleichsbeispiel 2



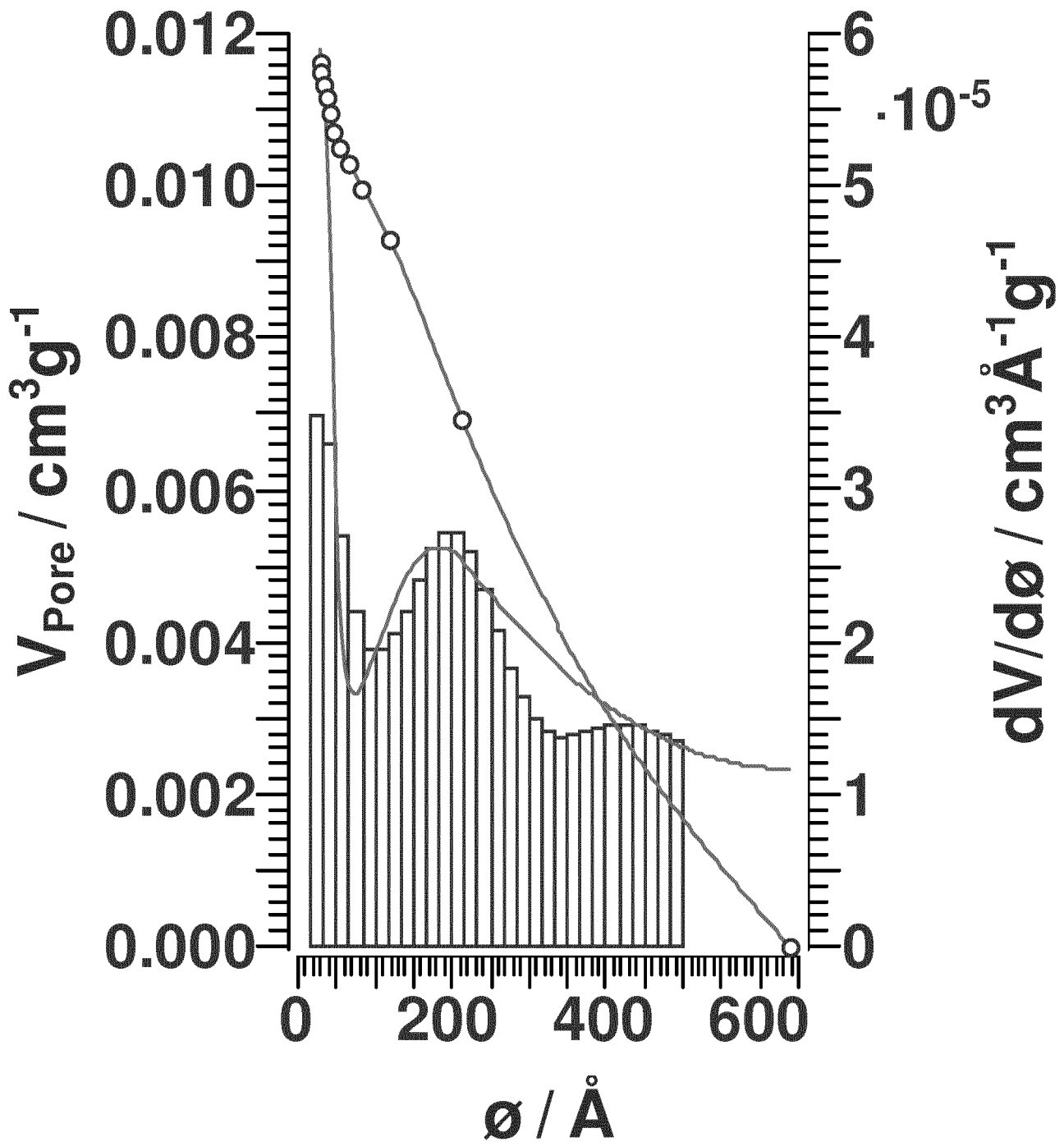
Figur 4: Röntgendiffraktogramm Vergleichsbeispiel 2, vor der Aktivierung



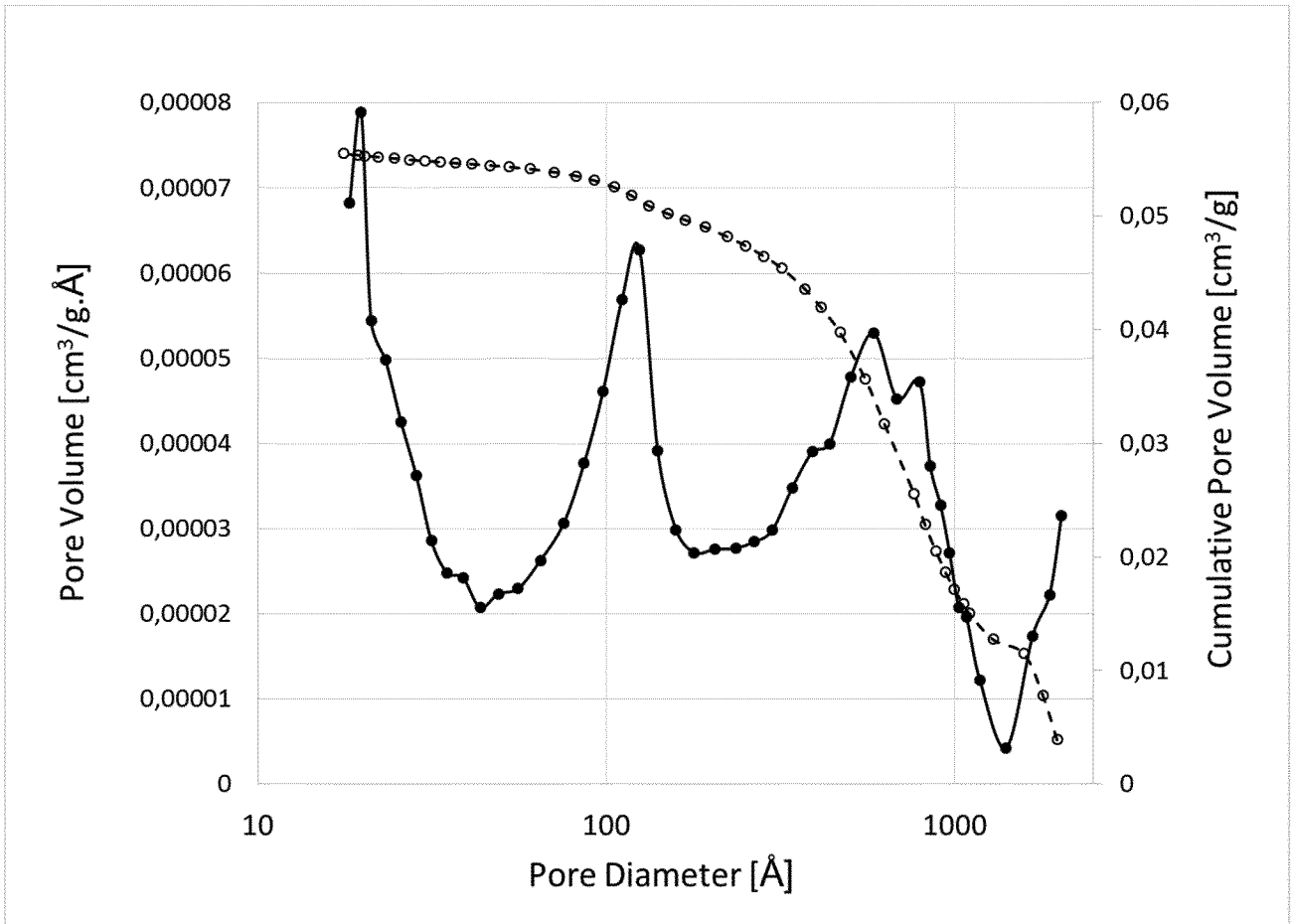
Figur 5: Porenverteilung Beispiel 1



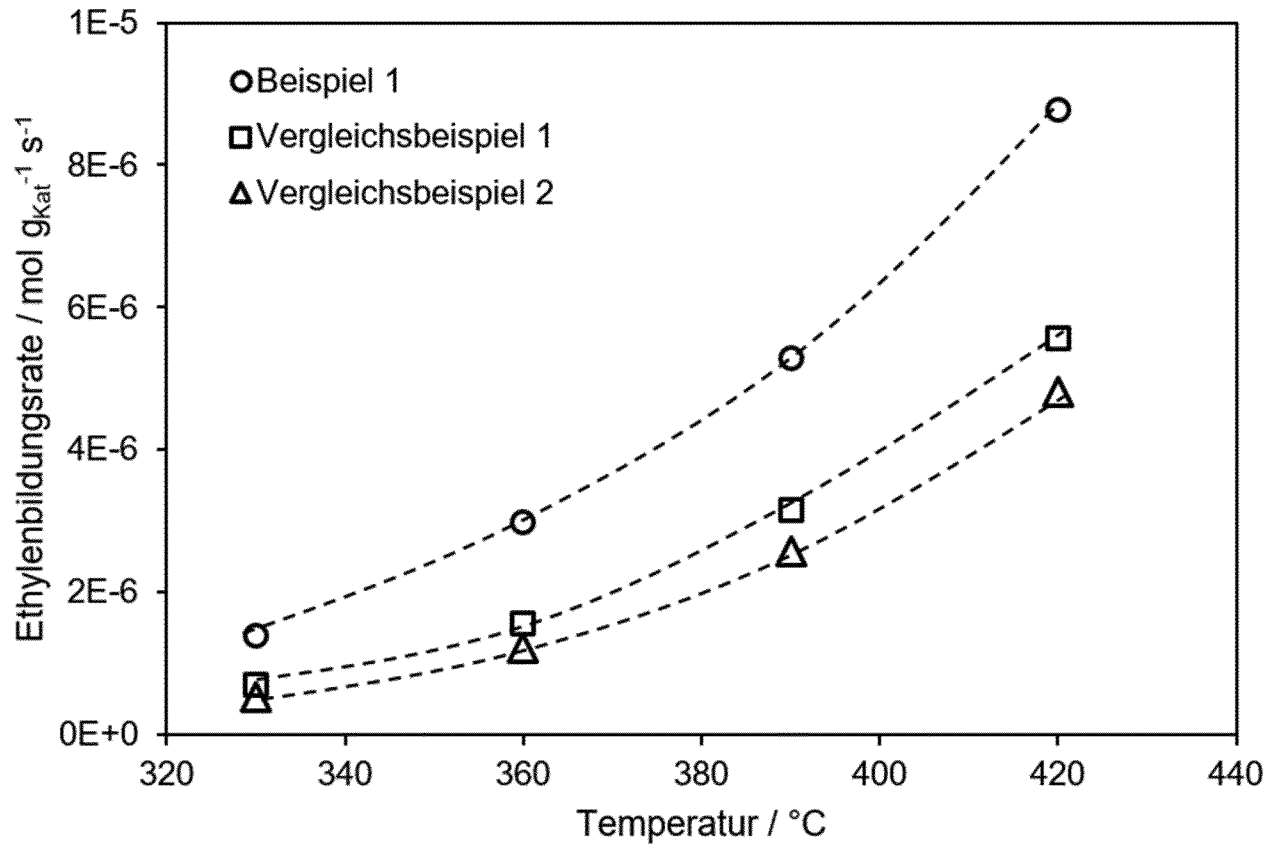
Figur 6: Porenverteilung Vergleichsbeispiel 1



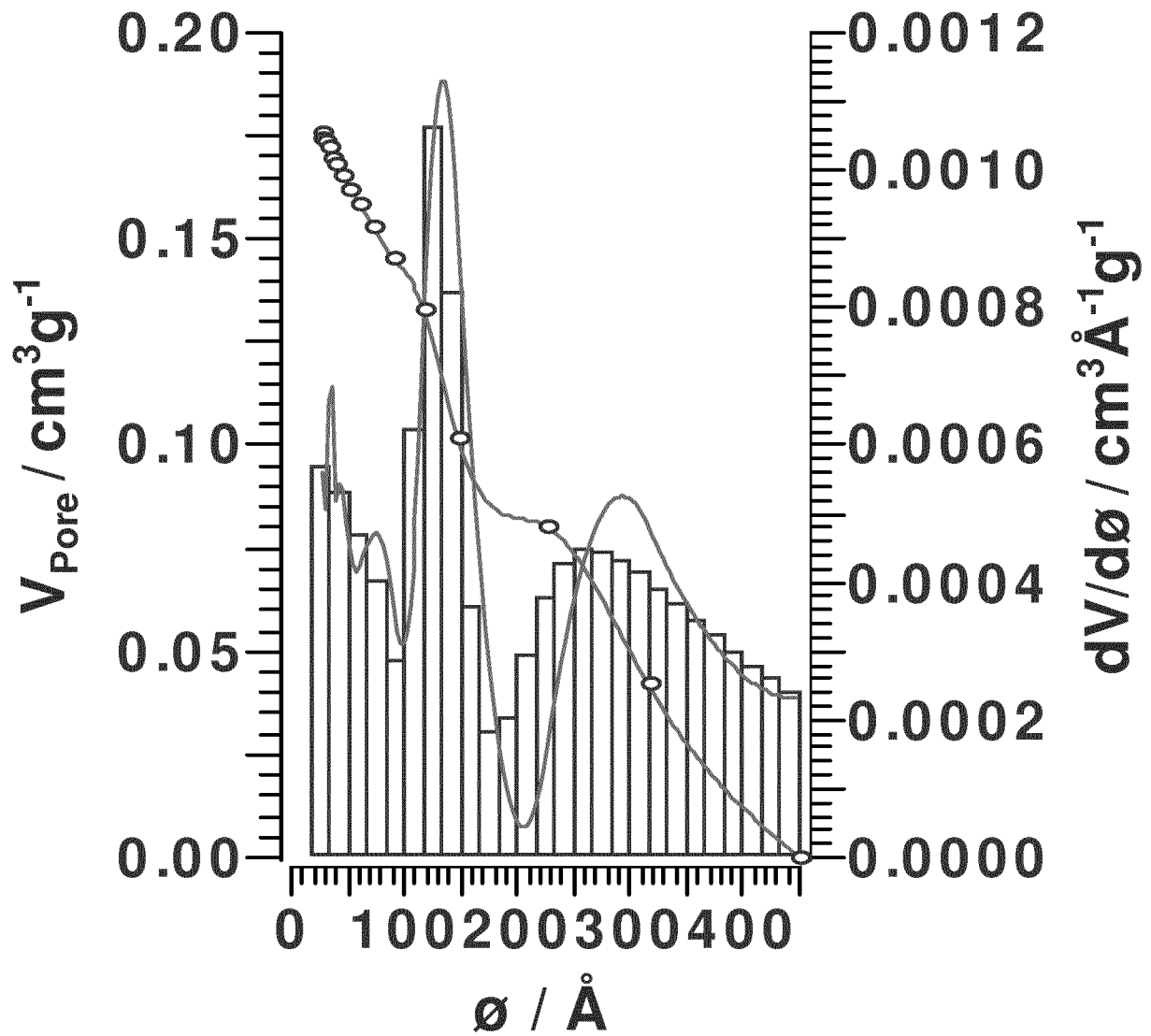
Figur 7: Porenverteilung Vergleichsbeispiel 2:



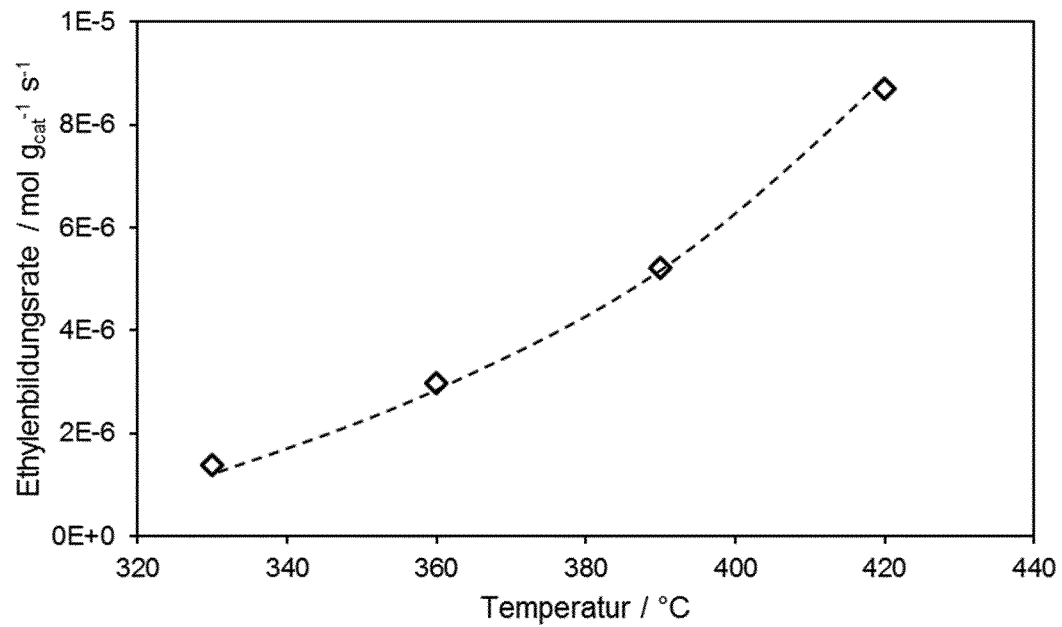
Figur 8: Aktivität der Katalysatoren bei der ODH-Reaktion von Ethan



Figur 9: Porenverteilung von Beispiel 2:



Figur 10: Aktivität des Katalysators aus Beispiel 2 in der ODH-Reaktion



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2018/052012

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B01J37/03      B01J35/00      B01J35/10      C07C5/48      C07C51/25  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 19 933 A1 (BASF AG [DE]) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph [0100]; figure 4 -----	1-4,13
X	DE 10 2011 109774 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 14 February 2013 (2013-02-14) paragraphs [0025], [0030] -----	1-4,13
X	US 2014/336411 A1 (HAGEMeyer ALFRED [US] ET AL) 13 November 2014 (2014-11-13) -----	1
Y	paragraph [0078] -----	5-14
Y	EP 1 598 112 A2 (ROHM & HAAS [US]) 23 November 2005 (2005-11-23) paragraph [0042] -----	5-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search  28 June 2018	Date of mailing of the international search report  19/07/2018
-------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Zieba, Roman
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2018/052012
---------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10119933	A1	24-10-2002	NONE
DE 102011109774	A1	14-02-2013	DE 102011109774 A1 14-02-2013
			US 2015148563 A1 28-05-2015
			WO 2013021020 A1 14-02-2013
US 2014336411	A1	13-11-2014	DE 102011109816 A1 14-02-2013
			TW 201318699 A 16-05-2013
			US 2014336411 A1 13-11-2014
			WO 2013021034 A1 14-02-2013
EP 1598112	A2	23-11-2005	NONE

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2018/052012

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B01J37/03      B01J35/00      B01J35/10      C07C5/48      C07C51/25 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) B01J C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 19 933 A1 (BASF AG [DE]) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Absatz [0100]; Abbildung 4 -----	1-4,13
X	DE 10 2011 109774 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 14. Februar 2013 (2013-02-14) Absätze [0025], [0030] -----	1-4,13
X	US 2014/336411 A1 (HAGEMeyer ALFRED [US] ET AL) 13. November 2014 (2014-11-13) Absatz [0078] -----	1
Y		5-14
Y	EP 1 598 112 A2 (ROHM & HAAS [US]) 23. November 2005 (2005-11-23) Absatz [0042] -----	5-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Juni 2018		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 19/07/2018
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zieba, Roman

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/052012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10119933	A1	24-10-2002	KEINE
-----			
DE 102011109774	A1	14-02-2013	DE 102011109774 A1 14-02-2013
			US 2015148563 A1 28-05-2015
			WO 2013021020 A1 14-02-2013
-----			
US 2014336411	A1	13-11-2014	DE 102011109816 A1 14-02-2013
			TW 201318699 A 16-05-2013
			US 2014336411 A1 13-11-2014
			WO 2013021034 A1 14-02-2013
-----			
EP 1598112	A2	23-11-2005	KEINE
-----			