

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5562038号
(P5562038)

(45) 発行日 平成26年7月30日(2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日(2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 37/00 (2006. 01)

B O 1 J 37/00 Z

B O 1 J 23/88 (2006. 01)

B O 1 J 23/88 Z

C O 1 G 49/00 (2006. 01)

C O 1 G 49/00 A

C O 1 G 51/00 (2006. 01)

C O 1 G 51/00 B

C O 7 C 45/35 (2006. 01)

C O 7 C 45/35

請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-545195 (P2009-545195)
 (86) (22) 出願日 平成20年1月14日 (2008. 1. 14)
 (65) 公表番号 特表2010-515564 (P2010-515564A)
 (43) 公表日 平成22年5月13日 (2010. 5. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/050341
 (87) 国際公開番号 W02008/087115
 (87) 国際公開日 平成20年7月24日 (2008. 7. 24)
 審査請求日 平成23年1月11日 (2011. 1. 11)
 (31) 優先権主張番号 102007003076. 4
 (32) 優先日 平成19年1月16日 (2007. 1. 16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 60/885, 037
 (32) 優先日 平成19年1月16日 (2007. 1. 16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100156812
 弁理士 篠 良一

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄元素を酸化された形で含む、多元素酸化物材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多元素酸化物材料の元素成分の供給源を用いて、元素成分を含む乾燥混合物を前駆体材料として生成し、そしてこの前駆体材料をそのまま、または成形体に成形して上昇させた温度で熱処理し、この際に鉄元素成分のための供給源として硝酸鉄水溶液を併用する、鉄元素、および酸素とは異なる少なくとも1の他の元素成分を酸化物の形で含む、多元素酸化物材料の製造方法において、前記多元素酸化物材料が、Mo、Bi、およびFeの元素を含み、かつ、前記硝酸鉄水溶液の調製が、25 の温度で、かつ1 barの圧力で固体の状態が存在する硝酸鉄水和物の溶融を含む（ただし、硝酸鉄水和物を付加的な水の存在下で溶融する場合を除く）ことを特徴とする、多元素酸化物材料の製造方法。

10

【請求項 2】

前記硝酸鉄水溶液が、25 の温度で、かつ1 barの圧力下で固体の状態が存在する硝酸鉄水和物の溶融体であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記硝酸鉄水溶液が、鉄元素成分の唯一の供給源であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

25 の温度で、かつ1 barの圧力下で固体の状態が存在する前記硝酸鉄水和物が、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および/または $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

有機化合物の不均一系接触気相部分酸化法において、触媒活性物質が、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法により得られた多元素酸化物材料であることを特徴とする方法。

【請求項 6】

前記有機化合物がプロピレン、またはイソブテンであることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多元素酸化物材料の元素成分の供給源を用いて、元素成分を含む乾燥混合物を前駆体材料として生成し、そしてこの前駆体材料をそのまま、または成形体に成形して上昇させた温度で熱処理し、この際に鉄元素成分のための供給源として硝酸鉄の水溶液を併用する、鉄元素、および酸素とは異なる少なくとも 1 の元素成分を酸化された形で含む、多元素酸化物材料の製造方法に関する。

【0002】

鉄元素、および酸素とは異なる少なくとも 1 の元素を酸化された形で含む多元素酸化物材料は、公知である（例えば、US 2005/0131253 A1、US - A3, 825, 600、EP - A1080781、および DE - A102005035978 参照）。これらとはとりわけ、様々な出発有機化合物を不均一系接触気相部分酸化することができる触媒のための活性物質として使用される（例えばプロピレンからアクロレインへ、イソブテンからメタクロレインへ、n - ブタンから無水マレイン酸へ、プロピレンからアクリロニトリルへ、またはイソブテンからメタクリロニトリルへ）。

【0003】

ここで酸素分子による有機化合物の完全な酸化とは、酸素分子の反応作用下、すべての有機化合物を反応させ、その結果有機化合物中に含まれるすべての炭素が炭素酸化物に反応し、かつ有機化合物中に含まれるすべての水素が水素酸化物に反応することと理解される。これとは異なる、酸素分子による反応作用下での有機化合物の反応はすべて、ここでは有機化合物の部分酸化という言葉でまとめる。

【0004】

ここで部分酸化とはとりわけ、酸素分子による反応作用下での有機化合物の反応のことであると理解され、この反応では部分酸化させる有機化合物が、反応終了後に少なくとも 1 の酸素原子を部分酸化の実施前よりも化学結合された形で含む（本願で「部分酸化」という言葉はまた、部分アンモ酸化、すなわちアンモニア存在下での部分酸化を含む）。

【0005】

不均一系接触気相部分酸化では触媒床において、所望の気相部分酸化が完全酸化に進行がちであるという問題点があった。この化学反応が起こるのは、反応ガス混合物が触媒床を貫流し、触媒床中で反応ガス混合物が滞留する間である。

【0006】

反応ガス混合体中の反応体は通常、基本的に不活性の希釈ガスにより希釈され、そしてこのガス成分は不均一系接触気相部分酸化条件下で各成分についてそれぞれ、95 mol % 超、好適には 99 mol % 超、化学的に不変のままである。

【0007】

触媒活性の酸化材料は酸素と鉄に加えて、他の元素を 1 つだけ、または 1 より多く含んでいてよい（多元素酸化物材料）。鉄のほかにしばしば用いられる活性酸化物材料はとりわけ、少なくとも 1 の他の金属元素、とりわけ遷移金属元素を含むものである。この場合、多金属酸化物材料についても言及される。多元素酸化物材料（特に多金属酸化物材料）は通常、元素成分の酸化物の物理的な混合物ではなく、むしろこれらの元素のポリオキシ錯化合物の異質のおよび/または同質の混合物である。

【0008】

多元素酸化物材料の製造は通常、これらの元素成分の適切な供給源を用いて、その化学量論に相応する組成を有する（好ましくはできる限り完全に、かつ適用技術に即して微粉碎された）乾燥混合物が生じるように行い、そしてそのまま、または成形体に成形して上昇させた温度で熱処理する（しばしば150～650）。

【0009】

この際に所望の多元素酸化物の活性混合体の元素成分のための供給源として適切なのは、基本的にすでに酸化物である化合物であり、および/または加熱（熱処理）により（少なくとも気体状酸素分子の存在下で）酸化物に反応させることができる化合物である。しかしながら酸素供給源はまた、例えば過酸化物の形態で前駆体混合物の成分であってもよい。

10

【0010】

酸化物に加えて、供給源（出発化合物）として適切なのはとりわけ、ハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、錯体アミン、アンモニウム塩、および/または水酸化物である。熱処理の過程で上記成分のように分解および/または分解可能であり、基本的に気体状で消散する、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 BH_4NO_3 、 NH_4CHO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、および/またはシュウ酸アンモニウムのような化合物を、前駆体化合物に付加的に添加混合することができる。

【0011】

前駆体乾燥混合物（乾燥した前駆体混合体）は付加的に、微粉碎した補強助剤、例えばガラス製マイクロファイバー、アスベスト、炭化ケイ素、および/またはチタン酸カリウムを含むことができる。成形助剤、例えば窒化ホウ素、グラファイト、カーボンブラック、ポリエチレングリコール、ステアリン酸、デンプン、ポリアクリル酸、鉱油もしくは植物油、水、三塩化ホウ素、グリセリン、およびセルロースエーテルを添加してよい（例えばDE102005037678.9参照）。

20

【0012】

乾燥した前駆体材料の製造のための出発化合物（供給源）の、好適には完全な混合は、適用技術に適った、湿った状態で行う。通常は出発化合物を、少なくとも部分的に水溶液の形、および/または懸濁液の形で相互に混合する。しかしながらまた、溶媒および/または懸濁媒体として適切なのは、水とは異なる液体、例えばメタノール、エタノール、イソブタノール、ベンゼン、ジエチルエーテル、および他の有機溶媒である。

30

【0013】

引き続き、湿った調製物を乾燥により、ならびに場合により乾燥に引き続いた微粉碎により乾燥混合物にし、該混合物からそのまま、または成形体に成形後、熱処理することによって多元素酸化物の活性物質が得られる。

【0014】

本発明に関連する多元素酸化物材料の製造の範囲において従来技術の方法では、鉄元素成分のための供給源として通常、硝酸鉄（II）、および/または硝酸鉄（III）（この際、ローマ数字は鉄の酸化状態を示す）を使用し、かつ前駆体材料製造のために使用される様々な供給源を可能な限り完全に湿式混合するという理由から、適用技術的に好ましくは水溶液を使用する（例えば、US-A3,825,600、US-2005/0131253A1、およびEP-A1080781）。

40

【0015】

硝酸鉄の水溶液は、硝酸鉄（II）（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ）、または硝酸鉄（III）（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ）、または25の温度で、かつ1barの圧力下で、上記硝酸鉄の水和物（例えば、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、または $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、または $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、または $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、または異なる上記塩の混合物を水もしくは水溶液（該溶液は他の化学成分を溶解された形ですでに含んでいてもよい）に溶解することによって調製する。

【0016】

しかしながらこのような手法は、工業的に製造を行う際には、特に不利である。その原

50

因はとりわけ、硝酸鉄とその水和物が吸湿性であり、従って凝集しやすいことにある。従ってこのような工業的供給形態は一般的に、目の粗い、不規則な大きさの比較的硬い塊である。

【0017】

これはすなわち、ほとんど流動性がなく、従って輸送性が限られており、そしてその硬度が原因で微粉碎によってさえ輸送可能な形態にするのが比較的難しい、目の粗いものである。従って水溶液調製工程の間に正確な量を添加することは、工業的には比較的難しく、しばしば不正確になる。

【0018】

本発明の課題は、硝酸鉄水溶液の工業的な製造のためにより適した硝酸鉄の形態を提供することであり、これは第一に比較的たやすく手に入り、かつ第二に容易な方法で運ぶことができ、かつ正確な量で供給できる。

【0019】

これに従って、多元素酸化物材料の元素成分の供給源を用いて、元素成分を含む乾燥混合物を前駆体材料として生成し、そしてこの前駆体材料をそのまま、または成形体に成形して上昇させた温度で熱処理し、この際に鉄元素成分のための供給源として硝酸鉄水溶液を併用する、鉄元素、および酸素とは異なる少なくとも1の元素成分を酸化された形で含む、多元素酸化物材料を製造するための方法が判明し、該方法はこの際、硝酸鉄水溶液の調製が25の温度で、かつ1 barの圧力下で固体のアグリゲート状態で存在する硝酸鉄水和物の溶解を含むことを特徴とする。

【0020】

本発明による手法の基盤は、25の温度で、かつ1 barの圧力下で固体の状態で存在する硝酸鉄水和物の融点が、標準気圧(1 bar)で比較的低いという状況である。例えばCRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 64th Edition, 1984年によると例えば、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の融点は常圧で60.5、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の融点は常圧で35、および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の融点は常圧で47.2である。

【0021】

従って、比較的低温での(すなわち比較的穏やかな条件下)上記硝酸鉄水和物の溶解により、とりわけ容易な方法で、硝酸鉄水溶液が直接得られる。このような水溶液は付加的に、単純な方法で運ぶことができ、かつ正確な量で供給することができる。これらは例えば、本発明に従ってそのまま使用される硝酸鉄の供給源であってよい。しかしながら例えば、本発明に従った工程において硝酸鉄供給源として使用される前に、水もしくは水と混合可能な有機溶媒(および/または多元素酸化物材料の1またはそれ以上の他の元素成分(場合により溶液の形で))を、これらに加えることも可能である。

【0022】

適用技術に適った方法で、適切な硝酸鉄水和物をジャケット付き容器(タンク)にほぼ常圧で装入し、そして必要に応じて2つの壁で閉鎖された中間空間を通じて温水を導く(こうした必要がない場合、水は中間空間に存在する)。この際適切には、水は温水循環に接続されている。循環水の温度は一般的に、硝酸鉄水和物の融点以上(好ましくは10、硝酸鉄の融点以上)だが、通常は98の値である。必要な場合(容器内部温度が硝酸鉄水和物の融点以下に低下し始めた時)は、温水循環における制御弁の開口部により温水が2つの壁で閉鎖された中間空間に導かれ、硝酸鉄水和物のちょうど適切な融点を有する容器内部温度に再度調節し、これによって容器内に存在する溶融体を液体に保つ。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の溶融の場合であれば、容器内部の温度はこうして60.5の値に保たれるだろう。有利には、溶融体(硝酸鉄水溶液)を含む容器は、秤の上に配置されている。この方法により適用技術に合わせて、本発明による工程での使用のために(水溶液の)溶融体の所望の量をいつでも放出することができる。引き続き固体の硝酸鉄水和物を残りの溶融体に補充して溶融し、こうして硝酸鉄水溶液を再び補充する。その他の箇

10

20

30

40

50

所では、硝酸鉄溶融体を含む容器は、基本的に閉鎖されている。周辺で場合により僅かに形成される気体状の分解生成物のための排出口として、この容器は有利には、排気システムと比較的小さい断面で接続する。一般的に、上記の断面積は 50 cm^2 以下である。溶液の濃度上昇を避けるために、この場合の排気システムにおける圧力は、好ましくは 950 mbar (絶対圧力)、より好ましくは 980 mbar (絶対圧力)、および最も好ましくは 995 mbar (絶対圧力) である。

【0023】

しかしながら一般的にこの圧力は、 1100 mbar (絶対圧力) 以下である。大気圧に比べて僅かな減圧下が好ましい。

【0024】

特に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶融体の場合、溶融は有利には不活性ガス雰囲気下で行う。このような不活性ガスとしては例えば、 N_2 、 CO_2 、および/または希ガスを使用することができる。

【0025】

本発明によれば有利には、固体の硝酸鉄水和物の再溶融は、ジャケット付き容器内に残っている硝酸鉄中で攪拌しながら行う。しかし基本的には、攪拌せずに行うこともできる。固体の硝酸鉄水和物の正確な Fe 含分は通常、最初に溶融した試料量の分析測定によって求める。この分析測定は例えば、滴定(すなわち質量分析)により行うことができる。

【0026】

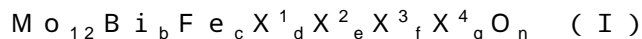
その他の点では、本発明による工程における手法は、従来技術のように行うことができる。

【0027】

すなわち、本発明に従って得られる硝酸鉄水溶液を併用して、所望の多元素酸化物材料の異なる元素成分の残りの出発化合物を、例えば水溶液の形、および/または懸濁液の形で相互に混合する。とりわけ、溶解された形で存在する元素成分の供給源のみから出発する時には、完全な乾燥混合物が得られる。溶媒(もしくは分散液)として好ましくは、水を使用する。引き続き、生成した、例えば水性の組成物を乾燥させ、この際、乾燥工程は工業的に有利には、例えば水性混合物を、例えば $100 \sim 150$ の出口温度でスプレー乾燥することによって行う。乾燥はまた基本的に、フリーズドライによって、慣用の蒸発によって、または濾過、および引き続いた例えば回転管式オープン内でのフィルターケーキの加熱によって行うことができる。

【0028】

所望の多元素酸化物材料の化学量論は、プロピレンからアクロレインへの不均一系接触気相部分酸化のための活性物質として、例えば EP-A 1 0 8 0 7 8 1 で推奨されているように、例えば一般式 I



[式中、変数は以下に定義する通りである:]

$\text{X}^1 = \text{Ni}$ 、および/または Co 、

$\text{X}^2 = \text{K}$ 、 Na 、 Rb 、 Cs 、および/または Tl 、

$\text{X}^3 = \text{P}$ 、 Nb 、 Mn 、 Ce 、 Te 、 W 、 Sb 、および/または Pb 、

$\text{X}^4 = \text{Si}$ 、 Al 、 Zr 、および/または Ti 、

$b = 0.1 \sim 1.0$ 、

$c = 0.1 \sim 1.0$ 、

$d = 2 \sim 2.0$ 、

$e = 0.001 \sim 5$ 、

$f = 0 \sim 5$ 、

$g = 0 \sim 3.0$ 、および

$n = \text{I}$ 中の、酸素とは異なる元素の価数と頻度により決まる数である]

の化学量論であり得る。

10

20

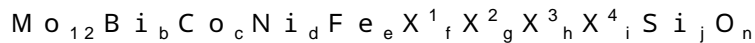
30

40

50

【 0 0 2 9 】

所望の多元素酸化物材料の化学量論は別法として、U S 2 0 0 5 / 0 1 3 1 2 5 3 でオレフィンから不飽和アルデヒドへの不均一系接触気相部分酸化のための活性物質として一般的に推奨されている、一般式 I I



[式中、変数はそれぞれ、以下の意味を有する：

$\text{X}^1 = \text{K}、\text{Na}、\text{Rb}、\text{Cs}、$ および / または $\text{Tl}、$

$\text{X}^2 = \text{P}、\text{B}、\text{As}、$ および / または $\text{W}、$

$\text{X}^3 = \text{Mg}、\text{Ca}、\text{Zn}、\text{Ce}、$ および / または Sm

$\text{X}^4 = \text{F}、\text{Cl}、\text{Br}、$ および / または J

$b = 0.5 \sim 7$

$c = 0 \sim 10$ (ただし、 $c + d = 0 \sim 10$)

$d = 0 \sim 10$ (ただし、 $c + d = 0 \sim 10$)

$e = 0.05 \sim 3$

$f = 0.0005 \sim 3$

$g = 0 \sim 3$

$h = 0 \sim 1$

$i = 0 \sim 0.5$

$j = 0 \sim 40、$ および

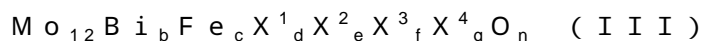
$n = \text{I I}$ 中の、酸素とは異なる元素の価数と頻度により決まる数

である]

の化学量論であり得る。

【 0 0 3 0 】

本発明による方法は特にまた、出願番号 1 0 2 0 0 5 0 3 7 6 7 8 . 9 の文書、および 2 0 0 5 , 0 9 , 4 9 7 (R D 2 0 0 5 4 9 7 0 1 2、2 0 0 5 0 8 2 0) の R e s e a r c h D i s c l o s u r e に記載された、鉄元素を含むすべての多元素酸化物材料の製造を含む。これに該当するのはとりわけ、一般的な化学量論 I I I



[式中、変数はそれぞれ、以下の意味を有する：

$\text{X}^1 = \text{Ni}$ および / または $\text{Co}、$

$\text{X}^2 =$ タリウム、アルカリ金属、および / またはアルカリ土類金属、

$\text{X}^3 = \text{Zn}、\text{P}、\text{As}、\text{B}、\text{Sb}、\text{Sn}、\text{Ce}、\text{Pb}、$ および / または W

$\text{X}^4 = \text{Si}、\text{Al}、\text{Ti}、$ および / または $\text{Zr}、$

$b = 0.2 \sim 5$

$c = 0.01 \sim 5$

$d = 0 \sim 10$

$e = 0 \sim 2$

$f = 0 \sim 8$

$g = 0 \sim 10、$ および

$n = \text{I I I}$ 中の、酸素とは異なる元素の価数と頻度により決まる数

である]

のすべての多元素酸化物材料である。

【 0 0 3 1 】

すなわち、本発明による方法は特に、酸素と鉄のほかにとりわけ Bi と Mo を含む多金属酸化物材料を製造するために適している。これらに該当するのは特にまた、D E - A 1 0 0 4 6 9 5 7、D E - A 4 4 0 7 0 2 0、E P - A 8 3 5、E P - A 5 7 5 8 9 7、および D E - C 3 3 3 8 3 8 0 の文書に記載されている多元素酸化物の活性物質である。

【 0 0 3 2 】

本発明による方法はさらに、酸素と鉄のほかに元素 V と P とを含む多元素酸化物材料を製造するために適しており、これらの材料は、 n -ブタンから無水マレイン酸に不均一系

10

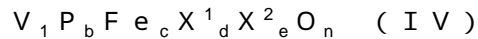
20

30

40

50

接触気相部分酸化するための活性物質として適している。この際、多元素酸化物材料の化学量論は例えば、一般式 I V



[式中、変数はそれぞれ、以下の意味を有する：

$X^1 = Mo、Bi、Co、Ni、Si、Zn、Hf、Zr、Ti、Cr、Mn、Cu、B、Sn$ 、および / または Nb 、

$X^2 = K、Na、Rb、Cs$ 、および / または Tl 、

$b = 0.9 \sim 1.5$

$c = 0.005 \sim 0.1$

$d = 0 \sim 0.1$

$e = 0 \sim 0.1$ 、および

$n = I V$ 中の、酸素とは異なる元素の価数と頻度により決まる数である]

の化学量論であり得る。

【 0 0 3 3 】

乾燥した前駆体材料の熱処理、および所望の多元素酸化物材料の元素成分の湿性混合物の乾燥は、もちろん相互に入り交じって切れ目無く行ってもよい。

【 0 0 3 4 】

熱処理の前に、乾燥した前駆体材料を必要に応じて微粉碎するか、または成形体に成形することができる。

【 0 0 3 5 】

前駆体材料から所望の多元素酸化物の活性物質を形成させる熱処理（か焼）は、基本的に不活性ガス雰囲気下（例えば H_2O 、 N_2 、 CO_2 、希ガス、またはこれらの混合物）で、または酸化性ガス雰囲気下（例えば純粋な酸素分子下、または酸素分子と不活性ガスとの混合物下（例えば空気下））で、およびまた還元性雰囲気下（例えば不活性ガス、 NH_3 、 CO 、および / または H_2 からなる混合物）で行うことができる。か焼時間は数分から数時間であってよく、このか焼時間は通常、温度につれて減少する。か焼雰囲気は、静止雰囲気であっても、流動雰囲気であってもよい。

【 0 0 3 6 】

か焼で生じる多元素酸化物の活性物質は、粉末状でも、任意の形状の成形体に成形された形でも（例えば $WO_2 / O_6 2 7 3 7$ 参照）、気相部分酸化のための触媒として使用することができる（例えば、プロピレンをアクロレインに、イソブテンをメタクロレインに、プロピレンをアクリロニトリルに、イソブテンをメタクリロニトリルに、 n -ブタンを無水マレイン酸に、ブタジエンを無水マレイン酸に、プロパンをアクロレインおよび / またはアクリル酸に、イソブタンをメタクロレインおよび / またはメタクリル酸に）。既に述べたように、成形はか焼前、またはか焼後に行ってもよい。例えば、多金属酸化物の活性物質の粉末形態から、またはか焼していない、および / または部分的にか焼した前駆体材料から、圧縮により所望の触媒形状体（例えば押出もしくはタブレット化により）、球状の、完全に円筒形の、またはリング状の完成触媒を製造することができ、この際には場合により助剤、例えばグラファイト、またはステアリン酸を潤滑剤および / または成形助剤として、および補強剤、例えばガラス製マイクロファイバー、アスベスト、炭化ケイ素、またはチタン酸カリウムを加えることができる。

【 0 0 3 7 】

しかしながら成形は、多金属酸化物の活性物質の粉末形態を施与することにより、またはか焼していない、および / または部分的にか焼した、微粒子状の前駆体材料を不活性の担体（例えば球形の、円筒形の、またはリング状の担体）に施与することにより行うこともでき、この際この施与は、適用技術に適った、液体状バインダー（例えば水、または水とグリセリンとから成る混合物）を併用して行うことができる。生成する触媒成形体の最長空間方向（触媒成形体の表面上にある 2 点を結ぶ最長の直線）は、一般的に $1 \sim 12 \text{ mm}$ 、しばしば $2 \sim 10 \text{ mm}$ である。典型的なか焼温度は $150 \sim 650$ 、しばしば 25

10

20

30

40

50

0 ~ 550 である。か焼温度は一般的に、か焼時間の間に变化させる。本発明による好ましい方法は、硝酸鉄(III)水和物の溶融体(特に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の溶融、および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の溶融であり、著しい吸湿性の低さから後者がとりわけ好ましい)を含む方法である。

【0038】

最後に確認されるべきなのは、異なる硝酸鉄水和物の混合物の溶融により、その融点を低下させることができるということである。

【0039】

本発明により有利には、本発明による方法において鉄元素成分の供給源として硝酸鉄の水溶液のみを使用し、該水溶液の調製は、(25、1 barで)固体の状態で存在する硝酸鉄の水和物の溶融を含む。

10

【0040】

とりわけ有利には、本発明による方法において鉄元素成分の供給源として、(25、1 barで)固体の状態で存在する硝酸鉄の溶融体のみを使用する。

【0041】

実施例

Emmerthal D-31857在のDr. Paul Lohmann GmbH社の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Feが13~14質量%、Naが<0.2質量%、Kが<0.2質量%、 SO_4 が<0.02質量%、Clが<0.01質量%)を、圧縮した円筒形のブロック体として供給した(高さ約40cm、および直径30cm)。ジャケット付きの特殊鋼製タンク(製造者: Doering & Baumer GmbH、内部容量 0.2m^3)には、必要に応じてジャケットの中間空間を通じて水を流すことにより60.5の温度で軽く攪拌しながら液体状に保っておいた、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の残りの溶融体46kgがあった。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のブロック約125kgをまず、粉碎機により不均一な粗めの小片に粉碎し、そしてその後、残りの液体状溶融体に加えた。引き続き、排気接続部を除いてジャケット付きタンクを再び閉鎖した。制御しながら90の熱水を導入し、ジャケットを介して容器内部の温度を60.5に維持した。三時間以内に、添加した硝酸鉄水和物は完全に溶融した。生成した硝酸鉄水溶液の鉄含分を、引き続き滴定により測定し、Feが13.8質量%という鉄含分が得られた。硝酸鉄水和物の溶融体は容易に液体状に保ちやすく、かつFeを含む多元素酸化物材料の工業的な製造範囲において、事前に計算した質量の量を放出することにより、正確な量で供給することができた(ジャケット付きタンクは質量秤上にあった)。特筆すべきは、溶融工程の範囲において $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の分解が観察されなかったことである。

20

30

【0042】

乾燥した多金属酸化物($\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{2.94}\text{Bi}_{0.6}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_n$)の前駆体材料の製造

アンモニウムヘプタモリブデート三水和物(MoO_3 が81.5質量%)319.5kgを、60で水900lに溶解した。この溶液に、20の46.8質量%の水酸化カリウム水溶液1.46kgを、60を維持しながら攪拌混合した(この際に水溶液Iが得られた)。

40

【0043】

硝酸コバルト(II)水溶液(Coが12.4質量%)500.6kgに対して、60.5の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の水溶性溶融体(Feが13.8質量%)179.4kgを、60で攪拌しながら加えることにより第二の水溶液IIを調製した。添加終了後さらに30分、60で攪拌した。この後、20の硝酸ビスマス水溶液(Biが11.2質量%)168.5kgを60で攪拌混合し、水溶液IIを得た。30分以内に溶液IIを溶液Iに入れ、60で攪拌混合した。攪拌混合終了から15分後、シリカゾル28.75kg(DuPont社、Ludox(登録商標)型、 SiO_2 が46.80質量%、密度 $1.36 \sim 1.42\text{g/cm}^3$ 、pH8.5~9.5、アルカリ含分:最大0.5質量%)を得られたスラリーに60で加えた。温度を60に維持しながら、さらに

50

15分間、後攪拌した。この後、得られたスラリーを向流法でスプレー乾燥し（ガス入口温度： 400 ± 10 、ガス出口温度： 140 ± 5 ）、乾燥した前駆体材料としてスプレー粉末を得、この際その強熱減少（ 600 で3時間、空気下）は30質量%であった。スプレー粉末の粒径は、基本的に一様に $30 \mu\text{m}$ であった。

【0044】

多金属酸化物の完成触媒の製造

Timcal AG社（スイス、Bodio）のグラファイトTIMREX T44型を3.5質量%加えて、前駆体材料を、 $5\text{mm} \times 3\text{mm} \times 2\text{mm}$ （外径×高さ×内径）のリング状の形状を有する、リング状の形状を有する完成触媒前駆体成形物に成形した。これらの前駆体を引き続き 500 で（9時間）空気下で焼し、所望の多金属酸化物触媒にした。この触媒は、プロピレンからアクロレインへの、不均一系接触気相部分酸化触媒に適している。

10

【0045】

2007年1月16日にファイルされたUS仮出願番号No. 60/885037は、参照により本願に完全に援用される。

【0046】

上記の教示に関して、本発明から数多くの変更と偏差が可能である。従って従属請求項の範囲内において本発明を、本実施例で記載した方法と異なったやり方で実施することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 C 47/22 (2006.01) C 0 7 C 47/22 A
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 アンドレアス ライヒレ
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ハーゲルロッホシュトラッセ 74アー
 (72)発明者 ホルガー ボルヒェルト
 ドイツ連邦共和国 オフシュタイン アム ハーゼンラウフ 25
 (72)発明者 クラウス ヨアヒム ミュラー - エンゲル
 ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー バーンホーフシュトラッセ 82
 (72)発明者 ウルリヒ クレーマー
 ドイツ連邦共和国 マンハイム 39 エル7

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 国際公開第2006/009683(WO, A2)
 米国特許第03825600(US, A)
 特開2005-161309(JP, A)
 特開2001-139499(JP, A)
 特表2009-502465(JP, A)
 特開昭60-232245(JP, A)
 特開昭61-018435(JP, A)
 特開昭55-013187(JP, A)
 特開平03-157356(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B01J21/00-38/74
 C07B31/00-63/04
 C07C1/00-409/44
 C01G1/00-99/00
 JSTPlus(JDreamII)