

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-521402

(P2010-521402A)

(43) 公表日 平成22年6月24日(2010.6.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/45 (2006.01)	C O 1 B 25/45 M	4 C O 3 7
B O 1 J 27/198 (2006.01)	B O 1 J 27/198 Z	4 G 1 6 9
B O 1 J 27/199 (2006.01)	B O 1 J 27/199 Z	
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08	
B O 1 J 37/00 (2006.01)	B O 1 J 37/00 F	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-554003 (P2009-554003)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月12日 (2008.3.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年11月16日 (2009.11.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/052950
 (87) 国際公開番号 W02008/113731
 (87) 国際公開日 平成20年9月25日 (2008.9.25)
 (31) 優先権主張番号 102007012725.3
 (32) 優先日 平成19年3月16日 (2007.3.16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 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 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

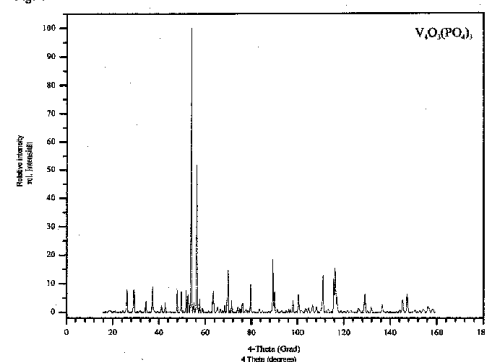
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多元系金属酸化リン酸塩

(57) 【要約】

本発明は、結晶構造を有し、かつ、粉末X線回折における所定の回折反射により特徴付けられる、一般式 $M_a V_{4-a} O_b (PO_4)_c (I)$ [式中、Mは、Ti、Zr、Hf、Cr、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Cu、Zn、B、Al、Ga及びInから選択された1以上の金属を表し、aは、0~2.0の値を示し、bは、2.0~4.0の値を示し、cは、2.0~4.0の値を示す] の新規の多元系金属酸化リン酸塩に関する。有利な代表物は、 $V_4 O_3 (PO_4)_3$ 、 $Cr V_3 O_3 (PO_4)_3$ 、 $Fe V_3 O_3 (PO_4)_3$ 及び $Ti V_3 O_3 (PO_4)_3$ である。該金属酸化リン酸塩は、例えば、少なくとも4個の炭素原子を有する炭化水素から無水マレイン酸を製造するための気相酸化触媒として好適である。

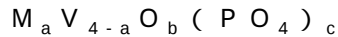
Fig. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶構造を有する、一般式 I



[式中、

Mは、Ti、Zr、Hf、Cr、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Cu、Zn、B、Al、Ga及びInから選択された1以上の金属を表し、

aは、0～2.0の値を示し、

bは、2.0～4.0の値を示し、

cは、2.0～4.0の値を示す]

の多元系金属酸化リン酸塩において、前記結晶構造の粉末X線回折パターンが、以下の格子面間隔d [] =

【化 1】

3,30±0,04, 3,16±0,04, 2,57±0,04,

2,02±0,04, 1,65±0,04, 1,59±0,02, 1,58±0,02.

での回折反射によって特徴付けられる、金属酸化リン酸塩。

【請求項 2】

回折反射が以下の相対強度：

【表 1】

d [Å]	相対強度[%]
3,30±0,04	100
3,16±0,04	55±25
2,57±0,04	30±20
2,02±0,04	20±18
1,65±0,04	15±10
1,59±0,02	20±15
1,58±0,02	25±15

を有する、請求項 1 記載の金属酸化リン酸塩。

【請求項 3】

a が、0 の値又は 0.8～1.2 の値を示し、

b が、2.8～3.2 の値を示し、

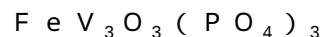
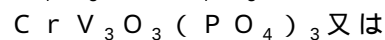
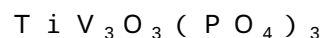
c が、2.8～3.2 の値を示す、請求項 1 又は 2 記載の金属酸化リン酸塩。

【請求項 4】

M が Ti、Cr 及び Fe から選択された金属を表す、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の金属酸化リン酸塩。

【請求項 5】

式



の、請求項 4 記載の金属酸化リン酸塩。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の多元系金属酸化リン酸塩の製造法において、閉じた系における固体反応において、バナジウムの酸素化合物、バナジウムのリン化合物

、バナジウムの混合酸素リン化合物、元素バナジウム、金属Mの酸素化合物、金属Mのリン化合物、及び、金属のMの混合酸素リン化合物、及び、元素金属Mから選択された少なくとも2の反応物を反応させることを特徴とする方法。

【請求項7】

請求項1から5までのいずれか1項記載の多元系金属酸化リン酸塩の製造法において、
a) バナジウム源、場合により金属Mの源及びリン酸塩源の乾燥混合物を製造し、
b) ここで場合により、還元等価体を準備することによって、バナジウム及び/又は金属Mを、式I中のバナジウム及び金属Mが有する原子価状態へと変え、かつ、
c) 乾燥混合物を少なくとも500℃で焼する
ことを特徴とする方法。

10

【請求項8】

還元等価体を、次亜リン酸、亜リン酸、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ニトロシルアミン、元素バナジウム、元素リン、ボラン及びシュウ酸から選択された還元剤により準備する、請求項7記載の方法。

【請求項9】

バナジウム源、場合により金属Mの源、リン酸塩源及び場合により還元剤を溶解形又は懸濁形で混合し、かつ混合された溶液を乾燥させて乾燥混合物とすることによって乾燥混合物を製造する、請求項7又は8記載の方法。

【請求項10】

バナジウム源が、五酸化二バナジウム及びバナジン酸アンモニウムから選択されている、請求項9記載の方法。

20

【請求項11】

金属Mの源が、金属Mの酸化物、水酸化物及び酸化水酸化物から選択されている、請求項9又は10記載の方法。

【請求項12】

リン酸塩群源を、少なくとも部分的に、亜リン酸又は次亜リン酸から形成する、請求項9から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】

乾燥混合物のための乾燥を噴霧乾燥により行う、請求項9から12までのいずれか1項記載の方法。

30

【請求項14】

請求項1から5までのいずれか1項記載の多元系金属酸化リン酸塩を含有する、気相酸化触媒。

【請求項15】

第一の相及び第二の相を三次元に広がる限定された範囲の形で含み、その際、第一の相が、ピロリン酸バナジルをベースとする触媒活性材料を含有し、かつ、第二の相が、請求項1から5までのいずれか1項記載の多元系金属酸化リン酸塩を含有する、請求項14記載の触媒。

【請求項16】

(i) 第二の相の微細粒子が第一の相中に分散しているか、又は、(ii) 第一の相と第二の相とが相互に、微細粒状の第一の相と微細粒状の第二の相とからなる混合物のように分配されている、請求項15記載の触媒。

40

【請求項17】

部分気相酸化法又はアンモ酸化法において、炭化水素及び分子酸素を含有するガス流を、請求項14から16までのいずれか1項記載の触媒と接触させることを特徴とする方法。

【請求項18】

無水マレイン酸を製造するための方法であって、その際、炭化水素が少なくとも4個の炭素原子を含む、請求項17記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、バナジウム及び場合により少なくとも1の他の金属を含有する多元系金属酸化リン酸塩、該多元系金属酸化リン酸塩の製造法、及び、不均一系接触気相酸化、有利に、少なくとも4個の炭素原子を有する炭化水素の不均一系接触気相酸化のための該多元系金属酸化リン酸塩の使用に関する。

【0002】

ピロリン酸バナジル($\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ をベースとする不均一系触媒(いわゆるVPO触媒)は、n-ブタンから無水マレイン酸への工業的酸化の際に、また、それ以外の一連の炭化水素の酸化反応の際に使用される。

10

【0003】

ピロリン酸バナジル触媒は、通常、以下のように製造される：(1)リン酸水素バナジル半水和物前駆体($\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)を、5価のバナジウム化合物(例えば V_2O_5)、5価又は3価のリン化合物(例えば、オルト-及び/又はピロリン酸、リン酸エステル又は亜リン酸)と、還元作用を有するアルコール(例えば、イソブタノール)とから合成し、沈殿物を単離し、乾燥し、かつ場合により成形(例えば、タブレット化)し、かつ、(2)前駆体をか焼によって予備成形し、ピロリン酸バナジル($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$)とする。例えば、EP-A 0 520 972及びWO 00/72963が参照される。

【0004】

アルコールを還元剤として使用することによって、前駆体中には一般に数質量%の有機化合物が封入された状態で残留し、この有機化合物は入念な洗浄によっても除去不可能である。この有機化合物は、更なる触媒製造の際に、特にか焼の際に、触媒の触媒特性に対して不利な影響を及ぼす。例えば、引き続くか焼の際に、ガス状成分の形成下にこの封入された有機化合物の蒸発ないし熱分解が生じ、これは、結晶内部の圧力上昇、ひいては、触媒構造の分解を招き得る。この不利な効果は、酸化条件下でのか焼の際に特に顕著であり、それというのも、酸化された分解生成物、例えば、一酸化炭素又は二酸化炭素の形成によって、本質的により多量のガスが形成されるためである。更に、この有機化合物の酸化の際には局所的に極めて多量の熱が生じ、この熱は触媒の熱的な損傷を招き得る。

20

【0005】

更に、封入された有機化合物は、バナジウムの局所的な酸化数の加減に著しい影響を及ぼす。例えば、Kubiasらは、Chemie Ingenieur Technik 72 (3), 2000, 第249-251頁において、イソブタノール溶液から得られたリン酸水素バナジル半水和物前駆体の(非酸化条件下での)嫌気性か焼の際の、有機炭素の還元効果を証明している。嫌気性か焼によって、上記の実施例において3.1のバナジウムの平均酸化数が得られるのに対して、(酸化条件下での)好気性か焼によって、約4のバナジウムの平均酸化数が得られる。

30

【0006】

触媒挙動を改善するために、ピロリン酸バナジルに、少量の二価、三価又は四価の遷移金属の酸化物、いわゆる助触媒を添加するという提案もなされている(G. J. Hutchings, J. Mater. Chem. 2004, 14, 3385-3395; K. V. Narayana et al, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 25-30)。ここで、前記助触媒の作用様式は、目下、十分に明らかにされていない。

40

【0007】

バナジウムとは異なる二価、三価又は四価の遷移金属を含有する単相の多元系バナジウム(IV)リン酸塩の存在及び触媒挙動に関して、刊行物にはこれまで何らの情報も教示されていない。

【0008】

混合原子価バナジウム(III, IV)ニリン酸塩、 $\text{V}^{III}_2(\text{V}^{IV}\text{O})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ はすでに長い間公知であり、結晶学的な特性決定もなされている(J. W. Johnson et al., Inorg. Chem. 1988, 27, 1646-1648参照)。B. G. Golovkin, V. L. Volkov, Russ. J. Inorg. Chem. 1987, 32, 739-741からは、同様にニリン酸塩 $\text{V}_3\text{O}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ として記載

50

されている他の化合物が公知であるが、その特性決定に関する記載は完全に欠落している。

【 0 0 0 9 】

本発明の課題は、新規の多元系酸化バナジウムリン酸塩を提供することであった。

【 0 0 1 0 】

本発明のもう 1 つの課題は、不均一系接触気相酸化のための触媒特性を有する新規の多元系酸化バナジウムリン酸塩を提供することであった。

【 0 0 1 1 】

本発明のもう 1 つの課題は、ピロリン酸バナジルをベースとする公知の不均一系触媒の触媒特性を変更させることのできる、新規の多元系酸化バナジウムリン酸塩を提供することであった。

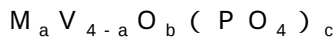
10

【 0 0 1 2 】

本発明のもう 1 つの課題は、新規の多元系酸化バナジウムリン酸塩の製造法及び不均一系接触気相酸化法を提供することであった。

【 0 0 1 3 】

それに応じて、結晶構造を有する、一般式 I



[式中、

M は、T i、Z r、H f、C r、F e、C o、N i、R u、R h、P d、C u、Z n、B、A l、G a 及び I n から選択された 1 以上の金属を表し、

20

a は、0 ~ 2 . 0 の値を示し、

b は、2 . 0 ~ 4 . 0 の値を示し、

c は、2 . 0 ~ 4 . 0 の値を示す]

の多元系金属酸化リン酸塩において、前記結晶構造の粉末 X 線回折パターンが、以下の格子面間隔 d [] =

【 化 1 】

3,30 ± 0,04, 3,16 ± 0,04, 2,57 ± 0,04,

2,02 ± 0,04, 1,65 ± 0,04, 1,59 ± 0,02, 1,58 ± 0,02.

での回折反射によって特徴付けられる、金属酸化リン酸塩が見出された。

30

【 0 0 1 4 】

本願において、X 線回折反射は、使用した X 線の波長とは無関係に、格子面間隔 d [] の形で表記される。回折のために使用する X 線の波長 λ 及び回折角 θ (本願明細書において、2 θ プロットにおける反射のピーク位置が回折反射の位置として使用される) は、以下の Bragg の式による相関関係にある：

$$2 \sin \theta = \lambda / d$$

ここで、d は、それぞれの回折反射に属する三次元原子配列の格子面間隔である。

【 0 0 1 5 】

本発明による式 I の金属酸化リン酸塩の粉末 X 線回折パターンは、上記の回折反射により特徴付けられる。回折反射は一般に第 1 表に示すおおよその相対強度 (I_{rel} [%]) を示す。その他の、通常これより強度の低い粉末 X 線回折パターンの回折反射については、第 1 表では考慮されていない。

40

【 0 0 1 6 】

第 1 表

【表 1】

d [Å]	相対強度[%]
3,30 ± 0,04	100
3,16 ± 0,04	55 ± 25
2,57 ± 0,04	30 ± 20
2,02 ± 0,04	20 ± 18
1,65 ± 0,04	15 ± 10
1,59 ± 0,02	20 ± 15
1,58 ± 0,02	25 ± 15

10

【0017】

しかしながら、本発明による金属酸化リン酸塩の結晶化度及び得られた結晶のテクスチャに依存して、粉末X線回折パターンにおける回折反射の強度の増幅又は減衰が生じ得る。減衰は、粉末X線回折パターンにおける個々の回折反射がもはや検出不可能となるまで生じ得る。

【0018】

本発明による金属酸化リン酸塩と他の結晶性化合物との混合物が付加的な回折反射を有することは、当業者には自明である。そのような金属酸化リン酸塩と他の結晶性化合物との混合物は、意図的に、本発明による金属酸化リン酸塩の混合により製造可能であるか、又は、本発明による金属酸化リン酸塩の製造の際に、出発材料の不完全な反応又は異なる結晶構造を有する異相の形成により生じ得る。

20

【0019】

有利な一実施態様において、式Iにおいて、aは0の値を有する。別の有利な実施態様において、aは0.8～1.2の値を有する。

【0020】

有利に、式Iにおいて、bは2.8～3.2の値を有する。

【0021】

有利に、式Iにおいて、cは2.8～3.2の値を有する。

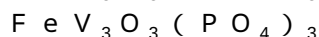
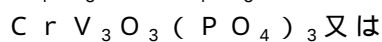
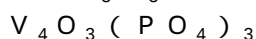
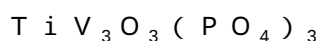
30

【0022】

式Iにおいて、Mは、Ti、Zr、Hf、Cr、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Cu、Zn、B、Al、Ga及びInから選択された金属又は前記金属の2以上の組み合わせを表す。有利にMはTi、Cr及びFeから選択された金属を表す。

【0023】

特に有利な本発明による金属酸化リン酸塩は、以下の式：



40

を有する。

【0024】

本発明による金属酸化リン酸塩は、種々の様式で得ることができる。

【0025】

本発明による金属酸化リン酸塩は、一方では、閉じた系における固体反応により得ることができる。このために、バナジウムの酸素化合物、バナジウムのリン化合物、バナジウムの混合酸素リン化合物、元素バナジウム、金属Mの酸素化合物、金属Mのリン化合物、及び、金属のMの混合酸素リン化合物、及び、元素金属Mから選択された少なくとも2の反応物を反応させる。

50

【 0 0 2 6 】

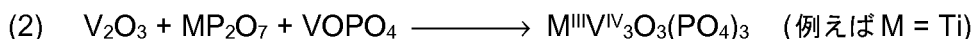
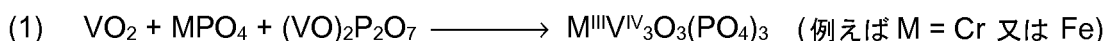
この場合、反応物は一般に、(i) 該反応物が式 I 中の元素の所望の化学量論量をもたらし、かつ、(i i) 反応物中の酸素以外の元素の原子価に係数を乗じた積の総和が、式 I 中の酸素以外の元素の原子価に係数を乗じた積の総和に相当するように選択される。出発化合物は、該出発化合物中の酸素以外の全ての元素がすでに、該元素が式 I 中で有しているのと同じ原子価を有しているように選択されてよい。その代わりに、出発化合物は、該出発化合物中の酸素以外の元素の幾つか又は全部が、該元素が式 I 中で有しているのとは異なる原子価を有しているように選択されていてもよい。レドックス反応、例えば均化 (synproportionation) によって、固体反応の間に、酸素以外の元素は、該元素が式 I 中で有する原子価を得る。例えば、バナジウム (I I I) 化合物とバナジウム (V) 化合物との当量の組み合わせを使用することができ、該組み合わせから、固体反応の際に四価のバナジウムが形成される。

10

【 0 0 2 7 】

固体反応は、例えば以下の式 (1) ~ (3) :

【 化 2 】



20



に従って進行する。

【 0 0 2 8 】

酸化物、リン酸塩、酸化リン酸塩、リン化物等の形の必要な出発化合物は、市販されているか、又は文献公知であるか、又は公知の製造様式に類似して当業者が容易に合成することができる。

【 0 0 2 9 】

出発物質は、例えば微粉碎により完全混合される。固体反応は、典型的には少なくとも 5 0 0 、例えば 6 5 0 ~ 1 1 0 0 、特に約 8 0 0 の温度で行われる。典型的な反応時間は、例えば 2 4 時間 ~ 1 0 日間である。好適な反応容器は、例えば石英ガラス又はコランダムからなる。

30

【 0 0 3 0 】

高い結晶化度を有する生成物か又は単結晶を得るために、固体反応の際に有利に、好適な鉱化剤、例えば、ヨウ素又は PtCl_2 を併用することができる。

【 0 0 3 1 】

それとは異なり、

- a) バナジウム源、場合により金属 M の源及びリン酸塩源の乾燥混合物を製造し、
 - b) ここで場合により、還元等価体を準備することによって、バナジウム及び / 又は金属 M を、式 I 中のバナジウム及び金属 M が有する原子価状態へと変え、かつ、
 - c) 乾燥混合物を少なくとも 5 0 0 でか焼する
- ことによって、本発明による金属酸化リン酸塩を製造することができる。

40

【 0 0 3 2 】

このために、金属酸化リン酸塩の元素成分の好適な源から、所望の成分化学量論量の可能な限り完全な、有利に微細粒の乾燥混合物が製造される。

【 0 0 3 3 】

出発化合物の完全混合は、乾式又は湿式で行うことができる。

【 0 0 3 4 】

乾式で行う場合、出発化合物は有利に微細粉末として使用され、かつ混合及び場合による圧密化の後にか焼 (熱処理) される。

50

【 0 0 3 5 】

しかしながら有利に、完全混合は湿式で、すなわち溶解形又は懸濁形で行われる。この場合通常、出発化合物は水溶液（場合により錯化剤の併用下に）及び／又は懸濁液の形で相互に混合される。引き続き、水溶液又は懸濁液は乾燥され、かつ乾燥後にか焼される。

【 0 0 3 6 】

乾燥は、真空蒸発により、凍結乾燥により、又は慣用の蒸発により行うことができる。しかしながら有利に、乾燥プロセスは噴霧乾燥により行われる。出口温度は通常 70 ~ 150 であり；噴霧乾燥は並流又は向流で行うことができる。

【 0 0 3 7 】

好適なバナジウム源は、例えば、硫酸バナジル水和物、アセチルアセトン酸バナジル、バナジン酸塩、例えば、メタバナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム、例えば、五酸化二バナジウム (V_2O_5)、二酸化バナジウム (VO_2) 又は三酸化二バナジウム (V_2O_3)、バナジウムハロゲン化物、例えば、四塩化バナジウム ($VC l_4$) 及びバナジルハロゲン化物、例えば、 $VOCl_3$ である。五酸化二バナジウム及びバナジン酸アンモニウムは有利なバナジウム源である。

10

【 0 0 3 8 】

金属 M のための源として、（場合により分子酸素、例えば空気の下での）加熱の際に酸化物及び／又は水酸化物を形成し得る全ての元素の化合物が該当する。当然のことながら、そのような出発化合物として、すでに元素成分の酸化物及び／又は水酸化物を併用するか、又は専らこれのみを使用することもできる。金属 M の酸化物、水酸化物及び酸化水酸化物は、金属 M の有利な源である。

20

【 0 0 3 9 】

好適なリン酸塩源は、リン酸塩基を含有する化合物か、又は、レドックス反応により、及び／又は（場合により分子酸素、例えば空気の下での）加熱の際に、リン酸塩基を形成し得る化合物である。これには、リン酸、特にオルトリン酸、ピロ - 又はメタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸塩又はリン酸水素塩、例えば、リン酸水素二アンモニウム及び元素リン、例えば、白リンである。有利に、リン酸塩源は、少なくとも部分的に、亜リン酸又は次亜リン酸から、場合によりオルトリン酸と組み合わせて形成される。

【 0 0 4 0 】

バナジウム源ないし金属 M の源として、バナジウムないし金属 M が、式 I 中の原子価よりも（すなわち、式 I 中に存在する O^{2-} 及び PO_4^{3-} アニオンによる電気的中性の達成に必要な V 及び場合により M の形式的な原子価よりも）高い原子価を有する化合物が使用される場合には、有利に還元等価体を準備することによって、バナジウム及び／又は金属 M を、式 I 中でバナジウム及び金属 M が有する原子価状態へと変えねばならない。

30

【 0 0 4 1 】

還元等価体は、バナジウムないし金属 M の多価形を還元し得る還元剤から製造される。還元は、乾燥混合物の調製の際か、又は遅くともか焼の際には行われる。有利に、完全乾燥混合物の準備は、酸化数に関する改善された制御を保证するために、不活性ガス雰囲気（例えば N_2 ）下で行われる。

【 0 0 4 2 】

この目的のための有利な還元剤は、次亜リン酸、亜リン酸、ヒドラジン（遊離塩基又は水和物として、又は、その塩、例えば、二塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジンの形で）、ヒドロキシルアミン（遊離塩基として、又は、その塩、例えば、塩酸ヒドロキシルアミンの形で）、ニトロシルアミン、元素バナジウム、元素リン、ボラン（錯体ホウ素水素化物、例えば、水素化ホウ素ナトリウムの形で）又はシュウ酸から選択される。亜リン酸及び／又は次亜リン酸は有利な還元剤である。

40

【 0 0 4 3 】

当然のことながら、所定の還元剤、例えば、次亜リン酸又は亜リン酸を同時にリン酸塩源として利用できるか、又は、元素バナジウムを同時にバナジウム源として利用できる。

【 0 0 4 4 】

50

乾燥混合物は、少なくとも500、有利に700～1000、特に約800の温度で熱処理される。熱処理は、酸化雰囲気、還元雰囲気、さらには、不活性雰囲気下で行うことができる。酸化雰囲気として、例えば、空気、分子酸素富化空気又は酸素富化空気が該当する。しかしながら有利に、熱処理は不活性雰囲気下に、すなわち例えば分子窒素及び/又は希ガス下に行われる。通常、熱処理は常圧(1atm)で行われる。当然のことながら、熱処理を真空下又は過圧下で行うこともできる。

【0045】

ガス状雰囲気下で熱処理を行う場合、該雰囲気は静止しているか又は流動してよい。有利に、該雰囲気は流動している。全体として、熱処理には24時間まで又はそれ以上を要し得る。

10

【0046】

本発明は、さらに、少なくとも1の本発明による多元系金属酸化リン酸塩を含有する気相酸化触媒に関する。金属酸化リン酸塩は、そのまま、例えば粉末として、又は、成形体の形態で不均一系触媒として使用することができる。

【0047】

有利に、成形はタブレット化により行われる。タブレット化のために、粉末に一般にタブレット化助剤が添加され、かつ完全混合される。

【0048】

タブレット化助剤は、通常、触媒的に不活性であり、かつ例えば滑性及び流動性の向上によって粉末のタブレット化特性を改善する。好適かつ有利なタブレット化助剤として、グラファイト又は窒化ホウ素が挙げられる。添加されたタブレット化助剤は、通常、活性化された触媒中に残存する。

20

【0049】

粉末はタブレット化され、かつ引き続き粉砕されて破碎片となる。

【0050】

成形体への成形は、例えば、少なくとも1の本発明による金属酸化リン酸塩か、又は少なくとも1の本発明による金属酸化リン酸塩を含有する混合物を、担体に施与することにより行うこともできる。

【0051】

該担体は、有利に化学的に不活性である。すなわち該担体は、本発明による金属酸化リン酸塩によって触媒される接触気相酸化の進行に対し、本質的に干渉しない。

30

【0052】

担体のための材料として、特に、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸塩、例えば、クレー、カオリン、ステアタイト、軽石、ケイ酸アルミニウム及びケイ酸マグネシウム、炭化ケイ素、二酸化ジルコニウム及び二酸化トリウムが該当する。

【0053】

担体の表面は、平滑であっても粗くてもよい。担体の表面が粗いのが有利であり、それというの、高められた表面粗さによって、通常、施与された活性材料シエルの高められた付着性がもたらされるためである。

【0054】

さらに、担体材料は多孔質又は非多孔質であってよい。有利に担体材料は非多孔質であり、すなわち、細孔の全体積は有利に担体の体積に対して1体積%未満である。

40

【0055】

触媒活性層の厚さは、通常10～1000μm、例えば50～700μm、100～600μm又は150～400μmである。

【0056】

原則的に、任意の形状の構造を有する担体が挙げられる。その長手方向の伸びは、通常1～10mmである。しかしながら有利に、担体として球体又は円筒体、特に中空円筒体を使用される。

【0057】

50

シェル型触媒の製造は、一般式 (I) の金属酸化リン酸塩材料を予備成形し、これを微細形に変換し、かつ引き続き液体バインダーを用いて担体の表面に施与するという極めて単純な様式で行われる。このために、担体表面は極めて単純な様式で、液体バインダーで湿潤され、微細粒の金属酸化リン酸塩材料との接触により、活性材料の層が湿潤した表面に付着する。最終的に、被覆された担体が乾燥される。当然のことながら、より大きな層厚の達成のためにこのプロセスが繰り返される。

【0058】

本発明による金属酸化リン酸塩は、触媒特性、特に、ピロリン酸バナジルをベースとする公知の触媒の変換率及び/又は選択率を変更するためにも使用され得る。このために、本発明による金属酸化リン酸塩を、例えば助触媒相として、ピロリン酸バナジルをベースとする触媒中で使用することができる。その場合有利に、触媒は第一の相及び第二の相を三次元に広がる範囲の形で含み、該範囲と該範囲の局所的な周囲とは、異なる化学組成によって区分されている。この場合、第一の相は、ピロリン酸バナジルをベースとする触媒活性材料を含有し、かつ、第二の相は、少なくとも1の本発明による多元系金属酸化リン酸塩を含有する。この場合、(i) 第二の相の微細粒子が第一の相中に分散しているか、又は、(ii) 第一の相と第二の相とが相互に、微細粒状の第一の相と微細粒状の第二の相とからなる混合物のように分配されている。

10

【0059】

前記の二相の触媒の製造は、例えば、リン酸水素バナジル半水和物前駆体 ($\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) を製造し、これを、本発明による金属酸化リン酸塩からの第二の相の予備成形された粒子と混合し、得られた材料を成形し、かつ焼することにより行うことができる。リン酸水素バナジル半水和物前駆体は、自体公知の方法で、五価のバナジウムの化合物 (例えば V_2O_5)、五価又は三価のリンを有する化合物 (例えば、オルト-及び/又はピロリン酸、リン酸エステル又は亜リン酸) 及び還元作用を有するアルコール (例えば、イソブタノール) から合成し、沈殿物を単離することにより得ることができる。例えば EP-A 0 520 972 及び WO 00/72963 が参照される。

20

【0060】

触媒活性材料が上で定義された少なくとも1の金属酸化リン酸塩を含有する本発明による触媒と、ピロリン酸バナジルをベースとする触媒とを、構造化されたパッキングの形で組み合わせることもできる。例えば、酸化すべき炭化水素及び分子酸素を含有するガス流を、ガス流の流動方向で上流に位置する第一の気相酸化触媒の層、次いで、下流に位置する第二又はその他の気相酸化触媒の1以上の層を導通させることができ、その際、第一の層又は第二の層又は他の層のうちの1つは本発明による触媒を含む。

30

【0061】

本発明は更に、炭化水素及び分子酸素を含有するガス流を本発明による触媒と接触させる、部分気相酸化法又はアンモ酸化法に関する。アンモ酸化の場合、ガス流は付加的にアンモニアを含有する。アンモ酸化とは、本発明の範囲内で、メチル置換されたアルケン、アレン及びヘタレン(hetarene)を、遷移金属触媒の存在下にアンモニア及び酸素と反応させ、ニトリルに変換する、不均一系接触プロセスであると解釈される。

【0062】

部分気相酸化法は、無水マレイン酸の製造の有利な実施態様において利用され、その際、使用される炭化水素は少なくとも4個の炭素原子を含む。

40

【0063】

本発明による部分気相酸化法又はアンモ酸化法は、一般に、管束型反応器中で使用される。また、流動床型反応器中での使用も可能である。

【0064】

炭化水素として、一般に、少なくとも4個の炭素原子を有する脂肪族及び芳香族、飽和及び不飽和炭化水素、例えば、1,3-ブタジエン、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、n-ブタン、 C_4 -混合物、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1-ペンテン、シス-2-ペンテン、トランス-2-ペンテン、n-ペンタン

50

、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロペンタン、 C_5 -混合物、ヘキセン、ヘキサン、シクロヘキサン及びベンゼンが好適である。1, 3-ブタジエン、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、n-ブタン、ベンゼン又はその混合物が有利に使用される。

【0065】

n-ブタン及びn-ブタン含有ガス及び液体の使用は特に有利である。使用されるn-ブタンは、例えば、希ガスから、水蒸気分解装置から、又はFCC分解装置からのものであってよい。

【0066】

炭化水素の添加は、一般に、調量下に、すなわち、時間単位あたり所定の量の一定の基準下で行われる。炭化水素は液状又はガス状で供給することができる。液状での供給、及び引き続く反応器の入口前での蒸発が有利である。

【0067】

酸化剤として、酸素含有ガス、例えば空気、合成空気、酸素富化ガス又はいわゆる"純酸素"（すなわち、例えば、空気分解に由来する酸素）が使用される。酸素含有ガスも有利に調量下に添加される。

【0068】

反応器を導通するガスは、一般に、炭化水素濃度0.5~15体積%及び酸素濃度8~25体積%を有する。100体積%までの残分は、他のガス、例えば、窒素、希ガス、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気、酸素含有炭化水素（例えば、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、エタノール、アセチルアルデヒド、酢酸、プロパノール、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸、アクロレイン、クロトンアルデヒド）及びその混合物からなる。n-ブタンの選択酸化の場合には、全炭化水素量に対するn-ブタン分は有利に90%超、特に有利に95%超である。

【0069】

長い触媒寿命、及び、変換率、選択率、収率、触媒負荷性及び空時収率の更なる向上を実現するために、本発明による方法において有利に、ガスに揮発性リン化合物が供給される。

【0070】

その濃度は、初め、すなわち、反応器入口では、少なくとも0.2体積ppm、すなわち、反応器入口でのガスの全体積に対する揮発性リン化合物の体積分 $0.2 \cdot 10^{-6}$ である。0.2~20体積ppm、特に有利に0.5~10体積ppmの含分が有利である。

【0071】

揮発性リン化合物とは、所望の濃度で使用条件下にガス状で存在する、全てのリン含有化合物と解釈される。好適な揮発性リン化合物として、例えば、ホスフィン及びリン酸エステルが挙げられる。 C_1 - C_4 -アルキル-リン酸エステルは特に有利であり、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル及びリン酸トリプロピル、特にリン酸トリエチルが特に有利である。

【0072】

本発明による方法は、一般に、300~500の温度で実施される。上記温度は、方法の実施の際に化学反応の不在で存在する反応器中に存在する触媒層の温度と解釈される。

【0073】

前記温度が全ての箇所で厳密に等しいわけではない場合には、前記概念は、反応領域に沿った温度の数平均値を意味する。特にこれは、触媒上の実際の温度が、酸化反応の発熱に基づいて、上記範囲の外側にまで存在し得ることを意味する。有利に、本発明による方法は、380~460、特に有利に380~430の温度で実施される。

【0074】

本発明による方法は、常圧を下回る圧力で（例えば、0.05MPa absまで）、また、常圧を上回る圧力で（例えば、10MPa absまで）実施することができる。

前記圧力は、反応器ユニット中の圧力と解釈してよい。0.1 ~ 1.0 MPa abs、特に有利に0.1 ~ 0.5 MPa absの圧力が有利である。

【0075】

本発明による方法は、“直線状の経路”を伴う変法と、“返送”を伴う変法の、2つの有利な変法で実施することができる。“直線状の経路”の場合、反応器排出分から無水マレイン酸及び場合により酸素化炭化水素副生成物を除去し、かつ残留ガス混合物を排出し、かつ場合により熱を利用する。“返送”の場合、反応排出分から、同様に無水マレイン酸及び場合により酸素化炭化水素副生成物を除去し、かつ、未反応の炭化水素を含有する残留ガス混合物を、完全にか又は部分的に反応器へと返送する。“返送”のもう1つの変法は、未反応の炭化水素の除去及びその反応器への返送である。

10

【0076】

無水マレイン酸を製造するための特に有利な実施態様において、n-ブタンを出発炭化水素として使用し、かつ不均一系接触気相酸化を本発明による触媒上で“直線状の経路”で実施する。

【0077】

本発明を添付の図及び以下の実施例により詳説する。

【0078】

図1は、固体反応により得られた $V_4O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す。

【0079】

図2は、固体反応により得られた $CrV_3O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す。

20

【0080】

図3は、固体反応により得られた $FeV_3O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す。

【0081】

図4は、固体反応により得られた $TiV_3O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す。

【0082】

図5は、噴霧乾燥した前駆体を空気中でか焼することにより得られた $V_4O_3(PO_4)_3$ の粉末X線回折パターンを示す。

【0083】

図6は、噴霧乾燥した前駆体を空気中でか焼することにより得られた $FeV_3O_3(PO_4)_3$ の粉末X線回折パターンを示す。

30

【0084】

ギニエ技術によるX線回折試験のために、カメラFR-552 (Nonius社製、デルフト)を、イメージプレートフィルム (Y. Amemiya, J. Miyahara, NATURE 1988, 336, 89-90)の使用下に用いた ($CuK_{\alpha 1}$ 線、 $\lambda = 1.54051$ 、 α -石英モノクロメーター、 α - SiO_2 、内部標準として)。K. Maass, R. Glaum, R. Gruehn, Z. anorg. Allg. Chem. 2002, 628, 1663-1672を参照のこと。

【0085】

残りの全てのX線回折試験は、X線として CuK_{α} 線 ($\lambda = 1.54178$) を使用して得られたX線回折パターンに基づく (Siemens社製回折計Theta-Theta D-5000: 管電圧: 40 kV、管電流: 40 mA、アパーチャV20 (可変)、コリメータV20 (可変)、二次モノクロメータアパーチャ (0.1 mm)、検出器アパーチャ (0.6 mm)、測定間隔 (2θ): 0.02 [°]、ステップ当たりの測定時間: 2.4 s、検出器: シンチレーション計数管)。

40

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】固体反応により得られた $V_4O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す図。

【図2】固体反応により得られた $CrV_3O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す図。

【図3】固体反応により得られた $FeV_3O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す図。

【図4】固体反応により得られた $TiV_3O_3(PO_4)_3$ のギニエ像を示す図。

【図5】噴霧乾燥した前駆体を空気中でか焼することにより得られた $V_4O_3(PO_4)_3$ の

50

粉末 X 線回折パターンを示す図。

【図 6】噴霧乾燥した前駆体を空气中でか焼することにより得られた $\text{FeV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ の粉末 X 線回折パターンを示す図。

【実施例】

【0087】

A. 式 I の金属酸化リン酸塩の製造

実施例 1：固体反応による $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ の製造

まず、 V_2O_5 (p. a., Merck Eurolap GmbH, ダルムシュタット、ドイツ) 及び V_2O_3 (1073 K での水素を用いた V_2O_5 の還元から、[G. Brauer, A. Simon 著、Handbuch der Praeparativen Anorganischen Chemie, G. Brauer (Hrsg.), Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1981, 第1419頁参照]) を、閉鎖したシリカガラスアンブル中で、 $T = 1073 \text{ K}$ で、鉱化剤としてのヨウ素 80 mg の添加下に均化することにより、 VO_2 を製造した。他の出発材料として、 VPO_4 (R. Glaum, R. Gruehn, Z. Kristallogr. 1992, 198, 41-47) 及び $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ を合成した。 $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ をアルゴン流中で 1073 K で加熱することにより、ピロリン酸塩を製造した (J. W. Johnson, D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. F. Brody, J. Amer. Chem. Soc. 1984, 106, 8123-8128)。リン酸水素バナジル半水和物は、予め、n-ブタノール中で V_2O_5 及び H_3PO_4 (85 % p. a., Merck Eurolap GmbH, ダルムシュタット、ドイツ) の還流下での沸騰により沈殿させたものである。

10

20

【0088】

最終的に、標題の化合物が、 VO_2 63.9 mg、 VPO_4 112.4 mg 及び $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 237.0 mg の反応により得られた。このために、出発材料をメノウ乳鉢中で微粉碎し、圧縮してタブレットにし、5 日間にわたって、閉鎖して脱気したシリカガラスアンブル中で 1073 K で加熱した。コランダムるつぼの使用によって、タブレットとアンブル壁部との反応が回避された。

【0089】

以下の表に、ギニエ像 (図 1) の評価により得られた選択された固有の X 線回折反射を示す。

【0090】

30

【表 2】

2θ	I	d [Å]
53,875°	100 %	3,3067
56,273°	52 %	3,1681
69,829°	15 %	2,5671
89,293°	19 %	2,0280
111,095°	13 %	1,6534
115,796°	12 %	1,5912
116,369°	16 %	1,5840

40

【0091】

DTA を用いて、標題の化合物の融点を 1180 K と決定した。鉱化剤としての PtCl_2 数 mg を添加して、標題の化合物の融点をぎりぎり下回って、 VO_2 、 VPO_4 及び $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ からの出発材料混合物を等温加熱することによって、0.2 mm までの縁部長を有する黒色の等軸晶が形成された。単結晶データを元に、空間群 $F2dd$ (No. 43) $Z = 24$ 、 $a = 7.2596$ (8)、 $b = 21.786$ (2)、 $c = 38.904$ (4) が判明した。

【0092】

実施例 2：固体反応による $\text{CrV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ の製造

50

まず、化学量論量の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich Laborchemikalien GmbH, Riedel-de Haen Brand, ゼールツェ、ドイツ) 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (p. a., Merck Eurolap GmbH, ダルムシュタット、ドイツ) の水溶液を蒸発させ、次いで、乾燥残滓を、1273 K で空気中で、J.-P. Attfield, P. D. Battle, A. K. Cheetham, J. Solid State Chem. 1985, 57, 357-361 の記載に従って加熱することによって、 $\beta\text{-CrPO}_4$ を製造した。

【0093】

その後、 VO_2 45.8 mg、 $\beta\text{-CrPO}_4$ 81.2 mg 及び $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 170 mg をメノウ乳鉢中で微粉碎し、圧縮してタブレットにし、閉鎖して脱気したシリカガラスアンプル中で753 K で24時間加熱し、次いで1073 K で5日間加熱した。

【0094】

以下の表に、ギニエ像(図2)の評価により得られた選択された固有のX線回折反射を示す。

【0095】

【表3】

4θ	I	d [Å]
54,0127°	100 %	3,2981
56,3819°	56 %	3,1605
70,0076°	14 %	2,5620
89,5008°	20 %	2,0232
111,3826°	13 %	1,6490
116,0907°	15 %	1,5878
116,6805°	16 %	1,5803

【0096】

実施例3：固体反応による $\text{FeV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ の製造

まず、化学量論量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (p. a., Merck Eurolap GmbH, ダルムシュタット、ドイツ) 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (p. a., Merck Eurolap GmbH, ダルムシュタット、ドイツ) の水溶液を蒸発させ、次いで、乾燥残滓を、1273 K で空気中で加熱することによって、 FePO_4 を製造した。

【0097】

その後、 VO_2 71.0 mg、 FePO_4 132.9 mg 及び $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 263.8 mg をメノウ乳鉢中で微粉碎し、圧縮してタブレットにし、閉鎖して脱気したシリカガラスアンプル中で753 K で24時間加熱し、次いで1000 K で6日間加熱した。

【0098】

以下の表に、ギニエ像(図3)の評価により得られた選択された固有のX線回折反射を示す。

【0099】

10

20

30

40

【表 4】

4θ	I	d [Å]
53,6155°	100 %	3,3227
56,2679°	69 %	3,1690
69,7368°	44 %	2,5709
89,4394°	17 %	2,0247
111,6628°	17 %	1,6452
115,2877°	10 %	1,5977
116,2635	16 %	1,5855

10

【0100】

実施例 4：固体反応による $TiV_3O_3(P O_4)_3$ の製造

まず、 $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ を漸次的に 1073 K まで昇温して熱分解することにより、 TiP_2O_7 を製造した。S. Bruque, Miguel A. G. Aranda, Enrique R. Losilla, Pascual O. -Pastor und P. Maireles- Torres, Inorg. Chem., 1995, 34, 893-899 の記載に従って、濃リン酸 (85 %、超高純度、Merck Eurolap GmbH, ダルムシュタット、ドイツ) 中での TiO_2 (工業用、Sigma Aldrich Laborchemikalien GmbH, Riedel-de Haen Brand、ゼールツェ、ドイツ) の加水分解により $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ を製造した。

20

【0101】

標題の化合物を製造するために、 TiP_2O_7 75.9 mg、 V_2O_3 52.3 mg 及び $VOPO_4$ 55.9 mg を小さなコランダムるつぼ中に入れた。これを、鉱化剤としての $PtCl_2$ 25 mg と共に、脱気したアンブルに溶け込ませ、753 K で 24 時間、次いで 1000 K で 6 日間加熱した。

【0102】

以下の表に、ギニエ像 (図 4) の評価により得られた選択された固有の X 線回折反射を示す。

【0103】

30

【表 5】

4θ	I	d [Å]
53,9221°	100 %	3,3042
56,1753°	38 %	3,1742
69,3509°	16 %	2,5847
89,8141°	5 %	2,0167
111,1538°	15 %	1,6522
115,1521°	11 %	1,5995
116,2916°	14 %	1,5851

40

【0104】

実施例 5： $V_4O_3(P O_4)_3$ の製造 (触媒 A 1)

流動窒素でパージしたガラス反応器に、水 2.5 L、 V_2O_5 [$>99\%$ 、8 モル、V として算出] (GfE Umwelttechnik GmbH、ニュルンベルク、ドイツ) 727.5 g、 H_3PO_4 [85 %、1 モル、P として算出] (Sigma Aldrich、ゼールツェ、ドイツ) 115.3 g 及び H_3PO_3 [50 %、5 モル、P として算出] (Sigma Aldrich、ゼールツェ、ドイツ) 820.0 g を入れた。この混合物を強力な攪拌下に 90 に加熱し、この温度で 2 時間攪拌した。そのように製造された懸濁液を噴霧乾燥機 (Soborg、デンマーク、Niro

50

A/S社製のMobile MinorTM 2000, MM、入口温度：330、出口温度：107) 中で窒素雰囲気下に乾燥した。得られた固形物を、窒素雰囲気中で内部体積1 Lの石英回転管中で800で2時間が焼した。

【0105】

得られた粉末は3.0 m²/gのBET比表面積を有していた。得られた粉末から粉末X線回折パターンを得た。この粉末X線回折パターン(図5)から、以下の2θ値及びそれに付随する強度I及び格子面間隔dが判明した。

【0106】

【表6】

2θ	I	d [Å]
26,92°	100 %	3,31
28,12°	60 %	3,17
34,88°	19 %	2,57
44,62°	22 %	2,03
55,53°	17 %	1,65
57,87°	17 %	1,593
58,14°	22 %	1,585

10

20

【0107】

実施例6：CrV₃O₃(PO₄)₃の製造(触媒A2)

流動窒素でパージしたガラス反応器に、水2.5 L、V₂O₅[>99%、3モル、Vとして算出](GfE Umwelttechnik GmbH、ニュルンベルク、ドイツ)272.8 g、CrO₃[>99%、1モル、Crとして算出](Sigma Aldrich、ゼールツェ、ドイツ)100.0 g及びH₃PO₃[50%、3モル、Pとして算出](Sigma Aldrich、ゼールツェ、ドイツ)492.0 gを入れた。この混合物を強力な攪拌下に90に加熱し、この温度で2時間攪拌した。そのように製造された懸濁液を噴霧乾燥機(Soborg、デンマーク、Niro A/S社製のMobile MinorTM 2000, MM、入口温度：330、出口温度：107)中で窒素雰囲気下に乾燥した。得られた固形物を、窒素雰囲気中で内部体積1 Lの石英回転管中で775で2時間が焼した。

30

【0108】

得られた粉末は1.0 m²/gのBET比表面積を有していた。得られた粉末から粉末X線回折パターンを得た。この粉末X線回折パターンから、以下の2θ値及びそれに付随する強度I及び格子面間隔dが判明した。

【0109】

【表7】

2θ	I	d [Å]
27,02°	100 %	3,30
28,20°	67 %	3,16
34,92°	30 %	2,57
44,74°	27 %	2,02
55,69°	16%	1,65
57,88°	17 %	1,593
58,02°	23 %	1,585

40

【0110】

実施例7：FeV₃O₃(PO₄)₃の製造(触媒A3)

50

流動窒素でパージしたガラス反応器に、水 6.0 L、 V_2O_5 [> 99 %、8.25 モル、Vとして算出] (GfE Umwelttechnik GmbH、ニュルンベルク、ドイツ) 750.0 g、 $FeOOH$ [95 %、2.75 モル、Feとして算出] (Sicopur^(R) Gelb, BASF、ドイツ) 257.1 g 及び H_3PO_4 [85 %、4.12 モル、Pとして算出] (Sigma Aldrich、ゼールツェ、ドイツ) 475.4 g 及び H_3PO_3 [50 %、4.12 モル、Pとして算出] (Sigma Aldrich、ゼールツェ、ドイツ) 676.2 g を入れた。この混合物を強力な攪拌下に 90 に加熱し、この温度で 2 時間攪拌した。そのように製造された懸濁液を噴霧乾燥機 (Soborg、デンマーク、Niro A/S社製の Mobile MinorTM 2000, MM、入口温度: 330 、出口温度: 107) 中で窒素雰囲気下で乾燥した。得られた固形物を、窒素雰囲気中で内部体積 1 L の石英回転管中で 600 で 2 時間か焼し、その後 800 で 2 時間か焼した。

10

【 0 1 1 1 】

得られた粉末は 0.7 m² / g の BET 比表面積を有していた。得られた粉末から粉末 X 線回折パターン (図 6) を得た。この粉末 X 線回折パターンから、以下の 2 θ 値及びそれに付随する強度 I 及び格子面間隔 d が判明した。

【 0 1 1 2 】

【 表 8 】

2θ	I	d [Å]
26,80°	100 %	3,32
28,11°	62 %	3,17
34,87°	45 %	2,57
44,72°	23 %	2,03
55,84°	17 %	1,65
57,67°	23 %	1,60
58,12°	31 %	1,59

20

【 0 1 1 3 】

B 気相中での n - ブタンないし 1 - ブテンの選択酸化による触媒 A 1、A 2 及び A 3 の触媒試験

30

触媒 A 1、A 2 ないし A 3 をタブレット成形機で圧縮してタブレットにし、次いで粉砕して 1.6 ~ 2.0 mm の範囲内の直径を有する粒状物 (破砕片) にした。

【 0 1 1 4 】

下方から上方へ向かって、それぞれ、内径 13 mm、長さ 100 cm の反応管からなる反応器中に、直径 2 mm のステアタイト球 5 cm の予備層、及び、触媒 A 1、A 2 ないし A 3 の破砕片 85 cm を充填した。1 - ブテンの酸化のための試験の際、触媒と、不活性材料 (ステアタイト球) 88 体積 % (A 1)、75 体積 % (A 2) ないし 50 体積 % (A 3) とを混合した。反応管は、調温のために電熱ジャケットで包囲されていた。更に、該反応管には、触媒上での温度測定のために直径 3.17 mm の熱電対が組み込まれていた。この管に、それぞれ上方から下方へ向かって、n - ブタンないし 1 - ブテン - 空気 (空気中で 1 体積 %) の組成のガス混合物を導通させた。気相酸化を以下の表に示す温度で行った。反応器の直後でガス状の生成物を取り出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた結果は以下の通りである：

40

【表 9】

1-ブテンの選択酸化

触媒	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	Xブテン [%]	S _{MSA} [%]	Y _{MSA} [%]
A1 [V ₄ O ₃ (PO ₄) ₃]	420	1500	99,9	13	13
A2 [CrV ₃ O ₃ (PO ₄) ₃]	405	1200	99,9	17	17
A3 [FeV ₃ O ₃ (PO ₄) ₃]	420	1000	99,0	16	16

10

【0115】

【表 10】

n-ブタンの選択酸化

例	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	Xブタン [%]	S _{MSA} [%]	Y _{MSA} [%]
A1 [V ₄ O ₃ (PO ₄) ₃]	420	800	15	40	6
A2 [CrV ₃ O ₃ (PO ₄) ₃]	430	800	40	15	6
A3 [FeV ₃ O ₃ (PO ₄) ₃]	430	800	15	15	2

20

【0116】

定義：

GHSV (Gas Hourly Space Velocity : ガス空間速度) = V

入口ガス混合物 / (V_{触媒} · t)変換率 X = (n_{KW}、反応器入口 - n_{KW}、反応器出口) / n_{KW}、反応器入口

30

選択率 S = n_{MSA}、反応器出口 / (n_{KW}、反応器入口 - n_{KW}、反応器出口)

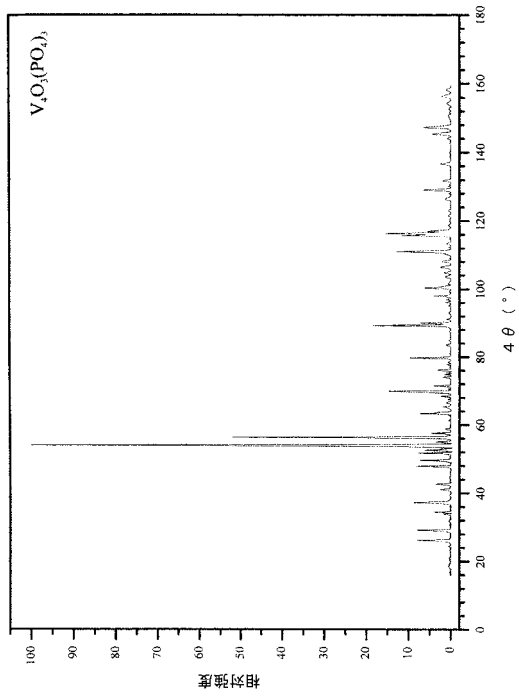
収率 Y = X · S

n_{MSA} : 生成された無水マレイン酸の物質量 [モル]n_{KW} : 反応器入口ないし反応器出口での炭化水素の物質量 [モル]V_{触媒} : 触媒の層体積 [L]

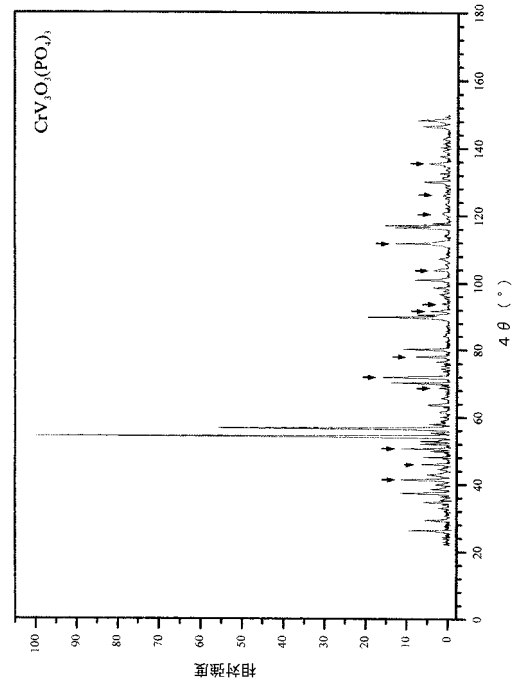
t : 時間単位 [h]

V_{入口ガス混合物} : 0、0.1013 MPa に規格化された入口ガス混合物の体積 [NL] (理論パラメータ。入口ガス混合物又はその1成分がこの条件下で気相又は固体で存在する場合、仮のガス体積を理想気体の法則により算出する)

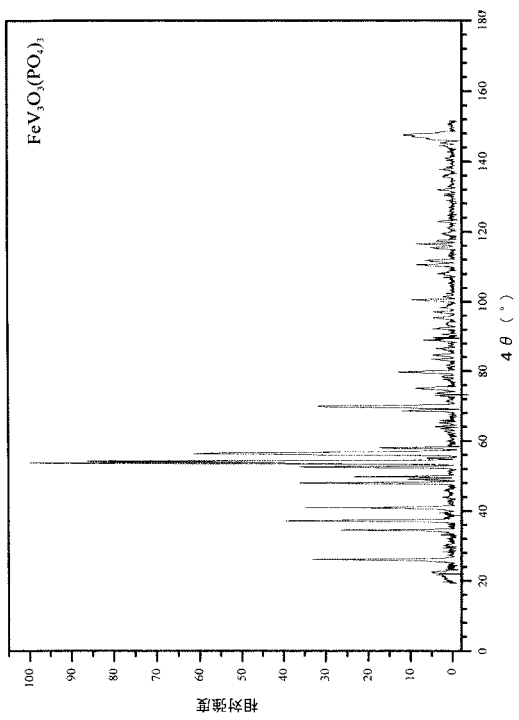
【図 1】



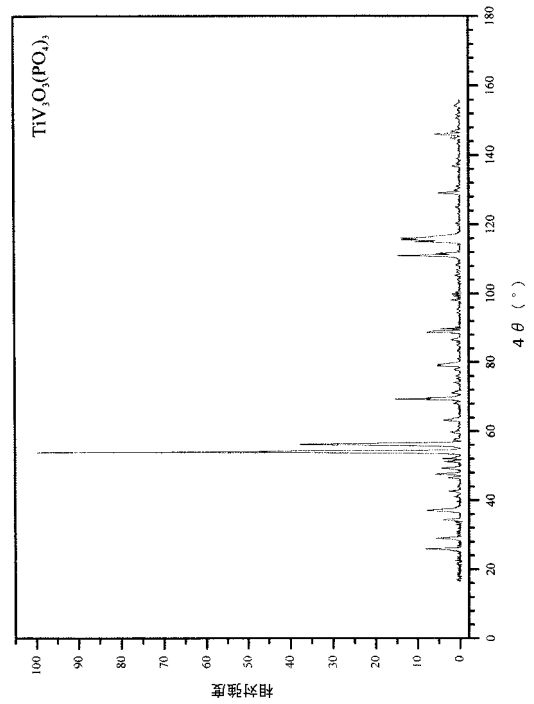
【図 2】



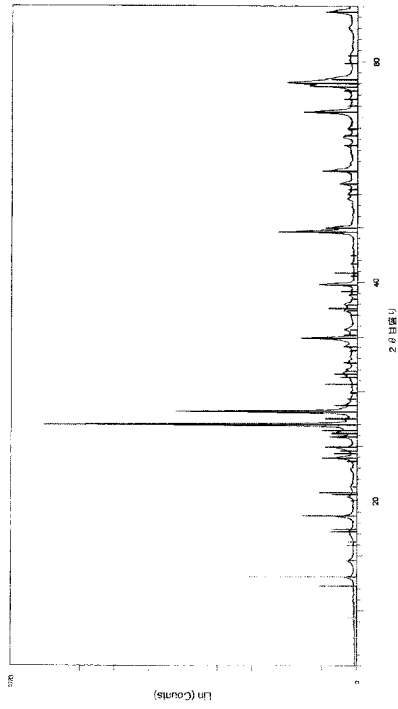
【図 3】



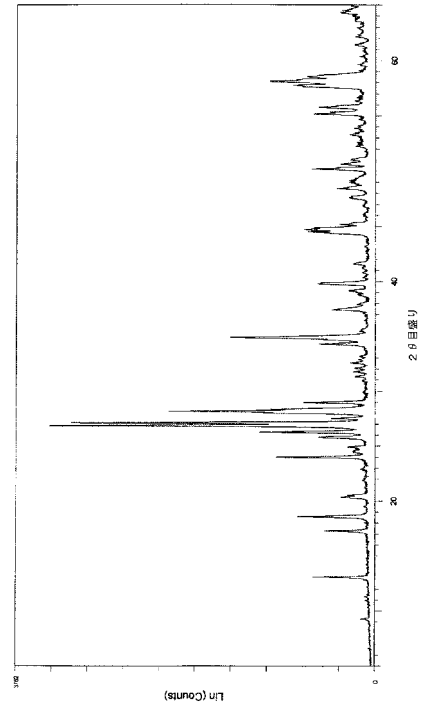
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2008/052950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B25/45 B01J27/198 C07C51/215 C07C57/145 C07D307/34

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)

C01B B01J C07C C07D

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/262571 A1 (BARKER JEREMY [GB] ET AL) 30 December 2004 (2004-12-30) paragraph [0028] - paragraph [0048]	1-18
A	K.V. NARAYANA, A. MARTIN, B. LÜCKE, M. BELMANS, F. BOERS, D. VAN DEYNSE: "Preparation, Solid-state Characteristics and Catalytic Properties of Promoted Vanadium Phosphate Materials" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, vol. 631, no. 1, 17 December 2005 (2005-12-17), pages 25-30, XP002498878 page 26, column III, line 18 - page 27, column V, line 27 -/-	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

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)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

24/10/2008

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

Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/052950

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06 055075 A (SANGI KK) 1 March 1994 (1994-03-01) abstract	1-18
A	US 4 501 889 A (WELLS JAMES E [US] ET AL) 26 February 1985 (1985-02-26) column II, line 56 - column IV, line 11	1-18
A	EP 1 110 603 A (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 27 June 2001 (2001-06-27) page 2, line 51 - page 5, line 30	1-18
P, A	WO 2007/062825 A (ASER S R L [IT]; SANTACESARIA ELIO [IT]; MINUTILLO GIUSEPPE [IT]; DI S) 7 June 2007 (2007-06-07) page 3, line 7 - page 5, line 15	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/052950

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004262571	A1	30-12-2004	NONE	
JP 6055075	A	01-03-1994	NONE	
US 4501889	A	26-02-1985	NONE	
EP 1110603	A	27-06-2001	CA 2329565 A1 CN 1303815 A JP 2001233608 A	22-06-2001 18-07-2001 28-08-2001
WO 2007062825	A	07-06-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/052950

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C01B25/45	B01J27/198	C07C51/215 C07C57/145 C07D307/34
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C01B B01J C07C C07D		
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, COMPENDEX, WPI Data, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/262571 A1 (BARKER JEREMY [GB] ET AL) 30. Dezember 2004 (2004-12-30) Absatz [0028] - Absatz [0048]	1-18
A	K.V. NARAYANA, A. MARTIN, B. LÜCKE, M. BELMANS, F. BOERS, D. VAN DEYNSE: "Preparation, Solid-state Characteristics and Catalytic Properties of Promoted Vanadium Phosphate Materials" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, Bd. 631, Nr. 1, 17. Dezember 2005 (2005-12-17), Seiten 25-30, XP002498878 Seite 26, Spalte III, Zeile 18 - Seite 27, Spalte V, Zeile 27	1-18
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. Oktober 2008		24/10/2008
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 Lecerf, Nicolas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/052950

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 06 055075 A (SANGI KK) 1. März 1994 (1994-03-01) Zusammenfassung	1-18
A	US 4 501 889 A (WELLS JAMES E [US] ET AL) 26. Februar 1985 (1985-02-26) Spalte II, Zeile 56 - Spalte IV, Zeile 11	1-18
A	EP 1 110 603 A (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 27. Juni 2001 (2001-06-27) Seite 2, Zeile 51 - Seite 5, Zeile 30	1-18
P, A	WO 2007/062825 A (ASER S R L [IT]; SANTACESARIA ELIO [IT]; MINUTILLO GIUSEPPE [IT]; DI S) 7. Juni 2007 (2007-06-07) Seite 3, Zeile 7 - Seite 5, Zeile 15	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/052950

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004262571 A1	30-12-2004	KEINE	
JP 6055075 A	01-03-1994	KEINE	
US 4501889 A	26-02-1985	KEINE	
EP 1110603 A	27-06-2001	CA 2329565 A1 CN 1303815 A JP 2001233608 A	22-06-2001 18-07-2001 28-08-2001
WO 2007062825 A	07-06-2007	KEINE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 D 307/60 (2006.01) C 0 7 D 307/60 B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, T R), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, K G, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT , RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(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

(72)発明者 ハルトムート ヒプスト

ドイツ連邦共和国 シュリースハイム ブラニッヒシュトラッセ 2 3

(72)発明者 ローベルト グラウム

ドイツ連邦共和国 ラインバッハ - フラーツハイム ヨーゼフ - ライン - シュトラッセ 2

(72)発明者 エルンスト ベンザー

ドイツ連邦共和国 ボン アム ホーフ 2 0

F ターム(参考) 4C037 KB02 KB04 KB10 KB12 KB13 KB20

4G169 AA02 AA08 AA09 BA26C BB04C BB05C BB20A BB20B BB20C BC16A

BC17A BC18A BC31A BC35A BC50A BC50B BC51A BC52A BC54A BC54B

BC54C BC58A BC58B BC66A BC66B BC67A BC68A BC70A BC71A BC72A

BD03A BE17C CB07 CB14 CB53 DA05 EA02Y EC25 FA01 FB04

FB30 FB57 FB63 FC02 FC07 FC08