

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4465275号
(P4465275)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日 (2010.2.26)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1B 19/00	(2006.01)	CO1B 19/00	F
BO1J 23/28	(2006.01)	BO1J 23/28	Z
BO1J 23/31	(2006.01)	BO1J 23/31	Z
BO1J 23/652	(2006.01)	BO1J 23/64	103Z
BO1J 23/88	(2006.01)	BO1J 23/88	Z

請求項の数 15 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-544114 (P2004-544114)
 (86) (22) 出願日 平成15年10月9日 (2003.10.9)
 (65) 公表番号 特表2006-502950 (P2006-502950A)
 (43) 公表日 平成18年1月26日 (2006.1.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/011144
 (87) 国際公開番号 W02004/035527
 (87) 国際公開日 平成16年4月29日 (2004.4.29)
 審査請求日 平成18年6月28日 (2006.6.28)
 (31) 優先権主張番号 10248584.4
 (32) 優先日 平成14年10月17日 (2002.10.17)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 10254278.3
 (32) 優先日 平成14年11月20日 (2002.11.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(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 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

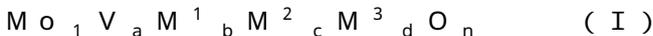
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多金属酸化物組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 (I)



[式中、M¹ は T e の元素であり、

M² は、N b の元素であり、

M³ は、P b、N i、C o、B i、P d、および C u から成る群からの少なくとも1種の元素であり、

a は 0 . 1 ~ 0 . 6 であり；

b は 0 . 1 ~ 0 . 5 であり、

c は 0 . 1 ~ 0 . 5 であり、

d は 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 1 であり、かつ

n は式 (I) 中の酸素以外の元素の価数および頻度によって定められる数である] の多金属酸化物材料において、

その X 線回折図が、回折反射 h、i および k を有し、これらのピークは、回折角 (2 θ) 2 2 . 2 ± 0 . 5 ° (h)、2 7 . 3 ± 0 . 5 ° (i) および 2 8 . 2 ± 0 . 5 ° (k) であって、

回折反射 h は、X 線回折図の範囲内で最も大きい強度のものであり、かつ 0 . 5 ° までの半値幅 (F W H H) を有しており、

回折反射 i の強度 P_i と回折反射 k の強度 P_k は、0 . 6 5 ≤ P_i / P_k ≤ 0 . 8 5 の関係を満た

し、その際、Rは式

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

によって定められる強度比であり、かつ

回折反射iと回折反射kの半値幅はそれぞれ 1° であるものであって、

式(I)の多金属酸化物材料は、そのX線回折図がピーク位置 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ での回折反射を示さないことを特徴とする、式(I)の多金属酸化物材料。

【請求項2】

$0.67 \leq R \leq 0.75$ である、請求項1に記載の多金属酸化物材料。

【請求項3】

$0.69 \leq R \leq 0.75$ である、請求項1に記載の多金属酸化物材料。

10

【請求項4】

$0.71 \leq R \leq 0.74$ である、請求項1に記載の多金属酸化物材料。

【請求項5】

$R = 0.72$ である、請求項1に記載の多金属酸化物材料。

【請求項6】

比表面積が $1.1 \sim 4.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項1から5までのいずれか1項に記載の多金属酸化物材料。

【請求項7】

X線回折図が、さらに以下の回折角 2θ :

$9.0 \pm 0.4^\circ$ (l)、

$6.7 \pm 0.4^\circ$ (o) および

$7.9 \pm 0.4^\circ$ (p)

でのピーク位置を有する他の回折反射を示す、請求項1から6までのいずれか1項に記載の多金属酸化物材料。

20

【請求項8】

X線回折図が、さらに以下の回折角 2θ :

$45.2 \pm 0.4^\circ$ (q)、

$29.2 \pm 0.4^\circ$ (m) および

$35.4 \pm 0.4^\circ$ (n)

でのピーク位置を有する他の回折反射を示す、請求項7に記載の多金属酸化物材料。

30

【請求項9】

回折反射h、i、l、m、n、o、pおよびqが、同様の強度スケールで、以下の強度 :

$h = 100$ 、

$i = 5 \sim 95$ 、

$l = 1 \sim 30$ 、

$m = 1 \sim 40$ 、

$n = 1 \sim 40$ 、

$o = 1 \sim 30$ 、

$p = 1 \sim 30$ および

$q = 5 \sim 60$

を示す、請求項8に記載の多金属酸化物材料。

40

【請求項10】

M^1 がTeであり、 M^2 がNbであり、かつ M^3 がNi、CoおよびPdからなる群からの少なくとも1種の元素である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の多金属酸化物材料。

【請求項11】

請求項1から10までのいずれか1項に記載の少なくとも1種の多金属酸化物材料を含有し、かつそのX線回折図が、ピーク位置 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ を有する回折反射を示さない、多金属酸化物材料。

50

【請求項 1 2】

請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の多金属酸化物材料 8 0 質量%を含有し、かつその X 線回折図がピーク位置 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ を有する回折反射を示す、多金属酸化物材料。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の多金属酸化物材料を、触媒活性材料として使用することを特徴とする、少なくとも 1 種の飽和または不飽和炭化水素の不均一系接触部分気相酸化のための方法。

【請求項 1 4】

炭化水素がプロパン、プロペンまたはプロパンとプロペンとの混合物である、請求項 1 3 に記載の方法。 10

【請求項 1 5】

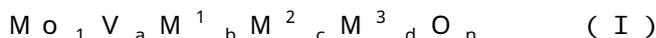
完全乾燥混合物を、多金属酸化物材料の元素成分の源から製造し、これらを 350 ~ 700 でか焼し、かつ得られた生成物を、硝酸の水溶液で洗浄することを特徴とする、請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載の多金属酸化物材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式 (I)



[式中、 M^1 は、Te および Sb から成る群からの少なくとも 1 種の元素であり；

M^2 は、Nb、Ti、W、Ta および Ce から成る群からの少なくとも 1 種の元素であり；

M^3 は、Pb、Ni、Co、Bi、Pd、Ag、Pt、Cu、Au、Ga、Zn、Sn、In、Re、Ir、Sm、Sc、Y、Pr、Nd および Tb から成る群からの少なくとも 1 種の元素であり；

a は 0.01 ~ 1 であり、

b は 0 よりも大きく 1 以下であり；

c は 0 よりも大きく 1 以下であり；

d は 0 よりも大きく 0.5 以下であり、かつ、 30

n は、式 (I) 中に示された酸素以外の元素の価数および頻度によって定められる数である] の多金属酸化物材料に関し、この場合、これらの X 線回折図は、回折反射 h、i および k を示し、これらのピークは、回折角 (2θ) $22.2 \pm 0.5^\circ$ (h)、 $27.3 \pm 0.5^\circ$ (i) および $28.2 \pm 0.5^\circ$ (k) であり、

その際、回折反射 h は、X 線回折図中での最も大きい強度を有するものであり、かつ 0.5° 以下の半値幅を有するものであり、

回折反射 i の強度 P_i および回折反射 k の強度 P_k は、 $0.65 \leq R \leq 0.85$ の関係を満たすものであって、その際、R は、式

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

により定められる強度比であり、 40

回折反射 i および回折反射 k の半値幅は、それぞれの場合において 1° であり、

その際、式 (I) の少なくとも 1 種の多金属酸化物材料は、X 線回折図が、ピーク位置 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ での回折反射を有しないものである。

【0002】

さらに本発明は、式 (I) の多金属酸化物材料の製造、ならびに、飽和および/または不飽和炭化水素の不均一系触媒による部分酸化反応および/またはアンモ酸化反応のためのその使用に関する。

【0003】

式 (I) の、かつ化学量論係数 $d = 0$ を有する多金属酸化物材料は、酸素含有雰囲気中で、その元素構成成分の完全乾燥混合物をか焼することによって得られることが、たとえ 50

ばEP-A318295で開示されている。これらは、たとえばプロパンまたはイソブタンからアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造するための不均一系触媒によるアンモ酸化に適しており、かつ、高い非晶質構造部分を有することによって特徴付けられる。

【0004】

EP-A512846では、EP-A318295の多金属酸化物材料の性能を、飽和炭化水素の部分アンモ酸化のための触媒としての使用のために、プロモーター元素M³を添加することによって改善することができることが開示されている。

【0005】

EP-A529853、EP-A603836、EP-A608838、EP-A767164、EP-A895809およびEP-A962253では、式(I)の、かつ化学量論係数d=0を有する多金属酸化物材料が知られており、この場合、これらは、本質的に酸素不含の雰囲気中で、これらの元素構成成分の完全乾燥混合物をか焼することによって得られる。これらは、さらに、EP-A318295およびEP-A512846の多金属酸化物材料よりも、飽和炭化水素の不均一系触媒による部分アンモ酸化および/または酸化のための触媒としてさらに適しており、特に後者は、完全乾燥混合物を触媒前駆体として噴霧乾燥によって製造される場合に適している。

10

【0006】

引用した刊行物において、これらの製造の結果として、これらの多金属酸化物材料は、本質的に、特定の結晶構造を有する結晶の形で存在し、その際、これらのX線回折図は、2ピーク位置22.1±0.3°、28.2±0.3°、36.2±0.3°、45.2±0.3°および50.0±0.3°での、大きい強度での回折反射を有する。

20

【0007】

DE-A19835247、EP-A1090684およびWO0206199では、このような多金属酸化物材料中で、1種のみ結晶相を形成する前記特定の結晶構造が生じることが開示された。これらの結晶相は、前記文献中において、一般にはk相として呼称されている。

【0008】

当該多金属酸化物材料中で生じうるもう一種の特定の結晶構造は、一般にはi相と呼称される。これらのX線回折の内容の典型例は、前記文献によれば、特に、2ピーク位置22.2±0.4°、27.3±0.4°および28.2±0.4°での最も大きい強度の回折反射を有するものであるが、しかしながらk相とは対照的に、2ピーク位置50.0±0.3°での回折反射を有するものではなかった。

30

【0009】

たとえば、EP-A529853、EP-A608838およびEP-A603836によれば、ここで挙げられた多金属酸化物材料の触媒活性にはk相が関与している。

【0010】

前記の製造方法によれば、通常は、純粋なk相または純粋なi相ではなく、kおよびi相の連晶(intergrown)混合物である混晶構造が得られるとされている。

【0011】

EP-A1192987、EP-A1192986、EP-1192983およびEP-A1192982において、このような多金属酸化物材料は、混晶の形で製造され、かつこれらの性能が、プロモーター元素M³の添加によって、飽和炭化水素の部分アンモ酸化および/または酸化のための触媒としての使用のために改善することができ、その際、k相は決定的な役割を担っていることが示されている。

40

【0012】

これとは対照的にJP-A11-169716では、k相およびi相の双方が、飽和炭化水素の部分アンモ酸化の際に、このような混晶の形で多金属酸化物材料の触媒活性に関して、決定的役割を有すると考察されている。これらの文献によれば、ニトリル形成の十分な選択性のためにk相が関与しており、かつ飽和炭化水素の十分な変換のためにi相

50

が関与しているとしている。

【0013】

Mo - V - Nb - Te 混合酸化物触媒上でのプロパンのアンモ酸化については、Spillover and Migration of Surface on Catalysts、Can Li および Quin Xin、Elsevier Science B. V. (1997)、473 頁以降において、JP - A 11 - 1609716 の発明者が、このような概念を強調させ、この場合、これらの概念は、DE - 19835247 および EP - A 895089 により支持されている。

【0014】

対照的に JP - A 7 - 232071 および WO 0206199 では、多金属酸化物材料が、i 相構造でのみ存在し、かつさらに飽和炭化水素の不均一系触媒による部分アンモ酸化および/または酸化のための触媒として適していることが開示されている。

10

【0015】

さらに試験において、多金属酸化物材料が k 相構造でのみ存在する場合には、触媒的に不活性であることが示され、これは、JP - A 11 - 169716 における、i 相が活性化に関与し、かつ k 相が選択率を最大にするために関与するといった概念を支持するものである。

【0016】

WO 00 / 29106、WO 00 / 29105、WO 00 / 38833 および WO 00 / 69802 では、プロモーターを含有し、かつ X 線回折図中での極めて広範囲の 回折反射によって示される本質的に非晶質の構造を有し、かつ同様に、部分酸化のための触媒として推奨される多金属酸化物材料が開示されている。

20

【0017】

DE - A 10118814 および PCT / EP / 02 / 04073 では、純粋な i 相を含む多金属酸化物材料が、さらに不飽和炭化水素の部分酸化のための適した触媒であることが開示されている。

【0018】

JP - A 8 - 57319 では、Mo および/または V 含有多金属酸化物活性材料が、酸で処理することによって活性化されることが開示されている。

【0019】

しかしながら、前記技術水準における欠点は、一つとしてプロモーターが、i 相および k 相の双方に混入されるか否か、およびこれらが双方の相の触媒活性に作用するの否か、についてわからないことであり、かつもう一つは、その多金属酸化物材料が、飽和および/または不飽和炭化水素の不均一触媒による部分酸化および/またはアンモ酸化のための触媒として、好ましい生成物の形成の選択性に対して、完全には十分でないことである。

30

【0020】

したがって本発明の課題は、これらの問題を解明し、本発明の対象である改善された多金属酸化物材料を提供することである。

【0021】

本発明の課題は、前記の式 (I) の多金属酸化物材料によって解決されることが見出された (本願明細書中にすべてのデータは、X 線回折図に基づくものであって、Cu - K - 放射を X 線として使用して得られた X 線回折図に関する (シーメンス - 回折計 Theta - Theta D - 5000、管電圧 40 kV、管電流：40 mA、開口絞リ V 20 (可変)、コリメータ絞リ V 20 (可変)、第二モノクロメータ絞リ (0.1 mm)、検出器絞リ (0.6 mm)、測定間隔 (2) : 0.02°、工程毎の測定時間：2.4 秒、検出器：シンチレーションカウンタ) ; X 線回折図における 回折反射強度の定義は、本明細書中で DE - A 19835247、DE - A 10122027、DE - A 10051419 および DE - A 10046672 に基づくものであって、同じことは半値幅の定義に適用する)。

40

50

【0022】

本発明によれば、好ましくは $0.67 < R < 0.75$ であり、特に好ましくは $R = 0.69 \sim 0.75$ 、 $R = 0.71 \sim 0.74$ または $R = 0.72$ である。

【0023】

回折反射 h 、 i および k に加えて、本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化物材料のX線回折図は、一般にさらに他の回折反射を有し、これらのピークは以下の回折角(2 θ)で生じる：

$9.0 \pm 0.4^\circ$ (1)、
 $6.7 \pm 0.4^\circ$ (o) および
 $7.9 \pm 0.4^\circ$ (p)。

10

【0024】

さらに、X線回折図は付加的に、回折角(2 θ) $45.2 \pm 0.4^\circ$ (q) でのピークを有する回折反射を有する場合が有利である。

【0025】

しばしば、式(Ⅰ)の多金属酸化物材料のX線回折図は、さらに反射 $29.2 \pm 0.4^\circ$ (m) および $35.4 \pm 0.4^\circ$ (n) (ピーク位置) を有する。

【0026】

回折反射 h に対して強度 100 が設定される場合には、本発明によれば、有利には、回折反射 i 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p および q は、同様の強度スケールにおいて以下の強度を示す：

20

i : $5 \sim 95$ 、しばしば $5 \sim 80$ 、一部には $10 \sim 60$;
 l : $1 \sim 30$;
 m : $1 \sim 40$;
 n : $1 \sim 40$;
 o : $1 \sim 30$;
 p : $1 \sim 30$ および
 q : $5 \sim 60$ 。

【0027】

本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化材料のX線回折図が、前記の付加的な回折反射を包含するものである場合には、これらの半値幅が、一般に 1° である。

30

【0028】

本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化物材料の比表面積は、しばしば $1 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、しばしば 11 または $12 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ およびしばしば 15 または $20 \sim 40$ または $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ である (BET法、窒素によって測定)。

【0029】

本発明によれば、本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化物材料の化学量論係数 a は、本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化物材料の他の化学量論係数の好ましい範囲とは無関係に、好ましくは $0.05 \sim 0.6$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 0.6$ または 0.5 である。

【0030】

式(Ⅰ)の多金属酸化物材料の他の化学量論係数のための好ましい範囲とは無関係に、化学量論係数 b は好ましくは $0.01 \sim 1$ 、特に好ましくは 0.01 または $0.1 \sim 0.5$ または 0.4 である。

40

【0031】

本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化物材料の化学量論係数 c は、本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化物材料の他の化学量論係数に関する好ましい範囲とは無関係に、 $0.01 \sim 1$ 、特に好ましくは 0.01 または $0.1 \sim 0.5$ または 0.4 である。化学量論係数 c のための特に好ましい範囲は、この場合、本発明による式(Ⅰ)の多金属酸化物材料の他の化学量論係数に関しての好ましい範囲とは無関係に、本明細書中においてのすべての他の好ましい範囲と一緒に組み合わせることができ、 $0.05 \sim 0.2$ である。

【0032】

50

本発明によれば、本発明による式(I)の多金属酸化物材料の化学量論係数 d は、本発明による式(I)の多金属酸化物材料の他の化学量論係数に関しての好ましい範囲とは無関係に、好ましくは 0.00005 または 0.0005 ~ 0.5、殊に好ましくは 0.001 ~ 0.5、特に好ましくは 0.02 ~ 0.3、しばしば 0.005 または 0.01 ~ 0.1 である。

【0033】

化学量論係数 a、b、c および d が同時に以下の範囲である本発明による式(I)の多金属酸化物材料は、特に有利である：

$$a = 0.05 \sim 0.6$$

$$b = 0.01 \sim 1 \text{ (または } 0.01 \sim 0.5 \text{)} ;$$

$$c = 0.01 \sim 1 \text{ (または } 0.01 \sim 0.5 \text{)} \text{ および}$$

$$d = 0.0005 \sim 0.5 \text{ (または } 0.001 \sim 0.3 \text{)}$$

化学量論係数 a、b、c および d が同時に以下の範囲である本発明による式(I)の多金属酸化物材料は、さらに有利である：

$$a = 0.1 \sim 0.6 ;$$

$$b = 0.1 \sim 0.5 ;$$

$$c = 0.1 \sim 0.5 \text{ および}$$

$$d = 0.001 \sim 0.5 \text{ または } 0.002 \sim 0.3 \text{ または } 0.005 \sim 0.1.$$

【0034】

M^1 は好ましくは Te である。

【0035】

前記のすべては、特に、 M^2 がその全量に対して少なくとも 50 モル%、特に好ましくは少なくとも 75 モル% または 100 モル% で Nb である場合にはあてはまる。

【0036】

しかしながら、これは、特に、 M^2 の意味とは無関係に、 M^3 が Ni、Co、Bi、Pd、Ag、Au、Pb および Ga から成る群からの少なくとも 1 種の元素であるか、あるいは、Ni、Co、Pd および Bi から成る群からの少なくとも 1 種の元素である場合にもあてはまる。

【0037】

しかしながら、前記のすべては、さらに M^2 がその全量に対して少なくとも 50 モル% または少なくとも 75 モル% または少なくとも 100 モル% で Nb であり、かつ M^3 が Ni、Co、Bi、Pd、Ag、Au、Pb および Ga から成る群からの少なくとも 1 種の元素である場合に、特にあてはまる。

【0038】

しかしながら、前記のすべては、さらに M^2 がその全量に対して少なくとも 50 モル% または少なくとも 75 モル% または少なくとも 100 モル% で Nb であり、かつ M^3 が Ni、Co、Pd および Bi から成る群からの少なくとも 1 種の元素である場合に、特にあてはまる。

【0039】

前記すべては化学量論係数に関して特に好ましくは、 M^1 が Te であり、 M^2 が Nb であり、かつ M^3 が Ni、Co および Pd から成る群からの少なくとも 1 種の元素である場合にあてはまる。

【0040】

本発明により適した他の化学量論比は、前記に示した式(I)の多金属酸化物材料に関して開示されたものである。

【0041】

本発明の式(I)の多金属酸化物材料の製造のための調整された方法の原理は、たとえば、WO 02 06 199 およびこの文献に示された参考文献に開示されている。これらによれば、式(I)の、一般には、i 相および他の相(たとえば k 相)を含む完全な連晶混晶系である多金属酸化物材料を最初に当業者に公知の方法で製造する。i 相部分はその後

10

20

30

40

50

に、この混合物から他の相を、たとえばk相を、適した液体を用いて洗浄することによって単離することができる。この型の適した液体は、たとえば、有機酸の水溶液（たとえば、シュウ酸、蟻酸、酢酸、クエン酸および酒石酸）、無機酸（たとえば硝酸）、アルコールおよび過酸化水素水溶液である。さらに、JP-A7-232071では、i相を含む多金属酸化物材料の製造方法が開示されている。

【0042】

i相およびk相を含む混晶系は、一般に、従来技術によって示された製造方法によって得られる（たとえば、DE-A19835247、EP-A529853、EP-A603836、EP-A608838、EP-A895809、EP-A962253、EP-A1080784、EP-A1090684、EP-A1123738、EP-A1192987、EP-A1192986、EP-A1192982、EP-A1192983およびEP-A1192988）。これらの方法によれば、ほぼ完全な、好ましくは微粉化された、乾燥混合物は、多金属酸化物材料の元素成分の適した源から製造され、かつ前記混合物は350~700__または400~650__または400~600__で熱的に処理される。熱処理は、原則として酸化、還元または不活性雰囲気下で実施することができる。適した酸化雰囲気は、たとえば空気、分子酸素を多く含む空気または酸素を減少させた空気である。しかしながら、熱処理は、好ましくは不活性雰囲気下で、たとえば分子窒素および/または希ガス下で実施される。通常は、熱処理は大気圧（ $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）で実施する。勿論、熱処理はさらに減圧または過圧下で実施することも可能である。

【0043】

熱処理が、ガス雰囲気下で実施される場合には、これは静置または流動的であってもよい。好ましくは流動的である。すべて熱処理は24時間までまたはそれ以上であってもよい。

【0044】

熱処理は、好ましくは最初に酸化雰囲気（酸素含有雰囲気）下で、（たとえば空気下で）、150~400 または250~350（=予備分解工程）で実施する。その後、熱処理を、好ましくは、不活性ガス下で、350~700 または400~650 または450~600 の温度で実施する。勿論、熱処理の前に、触媒前駆材料は最初にタブレット化し（必要である場合には粉末化の後に、かつ必要である場合には、微粉化されたグラファイト0.5~2質量%を添加する）、その後熱処理をおこない、引き続いて再度チップに変換する。

【0045】

出発化合物の完全な混合は、乾燥または湿潤の形で実施することができる。

【0046】

乾燥の形で実施する場合には、出発化合物は、好ましくは微粉化された粉末として使用され、かつその後混合され、必要である場合には、圧縮し、か焼処理をおこなう（熱処理）。

【0047】

しかしながら、完全な混合については湿潤の形で実施することが好ましい。通常は、出発化合物を、水性溶液の形（必要である場合には錯化剤の存在下で、たとえばDE-A10145958参照）および/または懸濁液の形で、互いに一緒に混合する。その後水性材料を乾燥させ、かつ乾燥後にか焼する。好ましくは、水性材料は水性溶液または水性懸濁液である。乾燥工程は、好ましくは水性混合物の製造後直ぐに（特に、水性溶液の場合には、たとえばJP-A7-315842参照）、かつ噴霧乾燥によって実施し（出口温度は一般に100~150 である；噴霧乾燥は並流または向流方法によって実施することができる）、この場合、これらは特に完全な乾燥混合物であることを、特に、噴霧乾燥すべき水性材料は、水性溶液または懸濁液である場合に必要とされる。しかしながら、さらに減圧下での蒸発、凍結乾燥または通常の蒸発によって乾燥させることができる。

【0048】

10

20

30

40

50

前記に示したような i 相 / k 相混晶を含む多金属酸化物材料のための製造方法を実施する場合には、元素構成成分のための適した源は、(必要である場合には空気中での)加熱において酸化物および / または水酸化物を形成する能力を有するすべてのものである。勿論、元素構成成分の酸化物および / または水酸化物は、それ自体が随伴して使用されてもよいか、あるいは出発化合物自体として排他的に使用されてもよく、すなわち、先行技術として示された刊行物中に記載されたすべての出発化合物が特に適している。

【0049】

本発明において適した元素 M の源は、たとえば、酸化モリブデン、たとえば三酸化モリブデン、モリブデン酸塩、たとえば七モリブデン酸アンモニウム四水和物、およびモリブデンハロゲン化物、たとえば塩化モリブデンである。

10

【0050】

元素 V に関して本発明により随伴的に使用されるべき適した出発化合物は、たとえばバナジウムオキシスルフェート水和物、バナジルアセチルアセトネート、バナジン酸塩、たとえばメタバナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム、たとえば五酸化バナジウム (V_2O_5)、バナジウムハロゲン化物、たとえば四塩化バナジウム ($VOCl_4$)、およびバナジウムオキシハロゲン化物、たとえば $VOCl_3$ である。随伴的に使用されてもよいバナジウム出発化合物は、さらに、酸化状態 + 4 のバナジウムを含有するものである。

【0051】

本発明によれば、元素テルル T の適した源は、酸化テルル、たとえば二酸化テルル、金属テルル、テルルハロゲン化物、たとえば $TeCl_2$ 、およびテルル酸、たとえばオルトテルル酸 H_6TeO_6 である。

20

【0052】

有利なアンチモン出発化合物は、アンチモンハロゲン化物、たとえば $SbCl_3$ 、酸化アンチモン、たとえば三酸化アンチモン (Sb_2O_3)、アンチモン酸、たとえば $HSb(OH)_6$ 、およびアンチモン酸化物塩、たとえば酸化アンチモン硫酸塩 ($SbO)_2SO_4$ である。

【0053】

本発明による適したニオブ源は、たとえば酸化ニオブ、たとえば五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、ニオブオキシハロゲン化物、たとえば $NbOCl_3$ 、ニオブハロゲン化物、たとえば $NbCl_5$ 、およびニオブと有機カルボン酸および / またはジカルボン酸との錯化合物、たとえばシュウ酸塩およびアルコレートである。EP - A 895809 で使用された Nb 含有溶液は、勿論またニオブ源として適している。

30

【0054】

すべての他の可能な元素 (特に、 Pd 、 Ni 、 Cu 、 Co 、 Bi および Pd) に関して、適した出発化合物は、特にそのハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩 および / または水酸化物である。適した出発化合物は、さらに、そのオキシ化合物、たとえばタングステン酸塩またはそれから誘導された酸である。しばしば、アンモニウム塩を出発化合物として使用する。

【0055】

さらに、適した出発化合物はさらに、アンダーソン型のポリアニオンであり、この場合、これらはたとえば、 $Polyhedron$ 6, No. 2 (1987), 213-218 に記載されている。アンダーソン型のポリアニオンに関する他の適した文献は、 $Kinetics and Catalysis$, 40, No. 3 (1999), 401-404 である。

40

【0056】

出発化合物として適した他のポリアニオンは、たとえばドーソン型またはケギン型のものである。酸素の存在下または不含下において、場合によってはガス状化合物を遊離しながら、高められた温度でその酸化物に変換されるこれらの出発化合物が、好ましくは使用される。

【0057】

50

前記方法で得ることが可能な、混晶の形での i 相 / k 相多金属酸化物材料 (純粋な i 相多金属酸化物は、前記方法によって偶然にのみ得られる) は、その後、新規の式 (I) の多金属酸化物材料 に、前記方法において適した洗浄によって変換することができる。

【 0 0 5 8 】

i 相の増加した部分 (および好ましい場合には本質的に純粋な i 相) は、前駆多金属酸化物の製造において (この場合、これらは、前記洗浄によって新規の式 (I) の多金属酸化物材料に変換することができる) 、その製造が、たとえば DE - A 1 0 0 2 9 3 3 8 および JP - A 2 0 0 0 - 1 4 3 2 4 4 において記載されたように、熱水法によって実施される場合に確立される。

【 0 0 5 9 】

しかしながら、新規の式 (I) の多金属酸化物材料 の製造は、最初に、多金属酸化物材料 I ' を製造することによって実施することができ、この場合、多金属酸化物材料 I ' は、d が 0 であることによるのみ 式 (I) の多金属酸化物材料 とは異なるものである。

【 0 0 6 0 】

好ましくは微粉化されたこのような多金属酸化物材料 I ' は、その後、元素 M ³ の溶液 (たとえば水性溶液) で含浸され (たとえば噴霧によって) 、その後乾燥され (好ましくは温度 1 0 0 で) 、その後前駆体多金属酸化物に関して記載されたようにか焼される (好ましくは不活性ガス流中で) (ここで、空気中での予備的分解は、好ましくは省く) ことができる。元素 M ³ の水性硝酸塩溶液および / またはハロゲン化物溶液の使用および / または元素 M ³ が有機化合物 (たとえば、好ましくはアセテートまたはアセチルアセトネート) との錯体の形で存在する水性溶液の使用は、この製造の変法に関して特に有利である。

【 0 0 6 1 】

前記方法において得られる 新規の式 (I) の多金属酸化物材料 は、そのまま [たとえば、粉末の形でかまたは粉末を タブレット化した後に (しばしば微粉化されたグラファイト 0 . 5 ~ 2 質量 % 添加しながら) 、その後 粉碎してチップに変換する] であるかまたは新規方法のために 成形して成形体の形で使用 することができる。触媒床は、固定床、移動床または流動床であってもよい。

【 0 0 6 2 】

成形体にするための形付けは、たとえば、DE - A 1 0 1 1 8 8 1 4 または P C T / E P / 0 2 / 0 4 0 7 3 または DE - A 1 0 0 5 1 4 1 9 に記載のように支持体に 適用 することによって実施することができる。

【 0 0 6 3 】

本発明によって使用されるべき 式 (I) の多金属酸化物材料 のために使用されるべき支持体は、好ましくは化学的に不活性のものであって、たとえば、これらは本質的に、炭化水素の (たとえばプロパンおよび / またはプロペンのアクリル酸への) 部分接触気相酸化 または アンモ酸化に関わりのないものであり、この場合、これらは、本発明による使用されるべき 式 (I) の多金属酸化物材料 によって触媒される。

【 0 0 6 4 】

本発明による支持体の特に好ましい材料は、アルミナ、シリカ、シリケート、たとえば粘土、カオリン、ステアタイト (好ましくは低水溶性アルカリ含量を有するもの) 、軽石、ケイ酸アルミニウムおよびケイ酸マグネシウム、炭化ケイ素、二酸化ジルコニウムおよび二酸化トリウムである。

【 0 0 6 5 】

支持体表面は、滑らかであるかまたは粗いものであってもよい。有利に、支持体表面は粗く、それというのも増加した表面の粗さは、一般には、活性材料の適用された被覆のより良好な接着を生じるためである。

【 0 0 6 6 】

しばしば、支持体の表面の粗さ R_z は 5 ~ 2 0 0 μ m 、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 μ m である (D I N 4 7 6 8 、第 1 部に従い、Hommelwerke, Germany からの D I N - I S O 表面

10

20

30

40

50

測定量用の H o m m e l テスターを用いて測定)。

【 0 0 6 7 】

さらに、支持材料は、有孔または無孔であってもよい。支持材料は好ましくは無孔である(支持材料の体積に基づく孔の総体積は 1 体積%)。

【 0 0 6 8 】

新規に被覆された触媒上に存在する活性酸化物材料被覆の厚さは、通常は 1 0 ~ 1 0 0 0 μm である。しかしながら、さらに 5 0 ~ 7 0 0 μm 、1 0 0 ~ 6 0 0 μm または 1 5 0 ~ 4 0 0 μm であってもよい。可能な被覆の厚さは、さらに 1 0 ~ 5 0 0 μm 、1 0 0 ~ 5 0 0 μm または 1 5 0 ~ 3 0 0 μm である。

【 0 0 6 9 】

原則として、本発明による方法には支持体の任意の幾何学的形状が適している。これらの最も長い寸法は、一般には 1 ~ 1 0 mm である。しかしながら球体または円筒体、特に中空円筒体が、好ましくは支持体として使用される。支持球体に関しての寸法は 1 . 5 ~ 4 mm であるのが有利である。円筒体が支持体として使用される場合には、その長さは好ましくは 2 ~ 1 0 mm であり、その外径は 4 ~ 1 0 mm である。環の場合において、壁の厚さはさらに通常は 1 ~ 4 mm である。本発明に適した環状の支持体は、さらに 3 ~ 6 m m の長さ、4 ~ 8 m m の外径および 1 ~ 2 m m の壁厚を有するものである。しかしながら、環状支持体はさらに 7 m m x 3 m m x 4 m m または 5 m m x 3 m m x 2 m m (外径 x 長さ x 内径) の寸法を有するものであってもよい。

【 0 0 7 0 】

本発明によって使用されるべき被覆触媒の製造は、簡単な方法で、式 (I) の 多金属酸化物材料 をプレフォームすることによっておこなわれ、この場合、これらは、本発明によって使用されるものであり、これらを微粉化された形に変換し、かつ最終的には、これらを支持体表面に、液体バインダを用いて適用することによって実施することができる。この目的のために、支持体表面は、簡単な方法で、液体バインダを用いて湿潤させ、かつ式 (I) の微粉化された活性 多金属酸化物材料 と接触させることで、湿潤表面に接着した活性材料の層を得る。最終的に、被覆された表面は乾燥される。勿論、方法は、周期的に反復することができ、より大きい層厚を達成する。この場合において、被覆された 基体 は、たとえば新規の支持体になりうる。

【 0 0 7 1 】

支持体の表面に適用されるべき式 (I) の触媒活性 多金属酸化物材料 の細かさは、勿論、好ましい被覆の層厚に対して適合される。たとえば、粉体粒子の全数の少なくとも 5 0 % が 1 ~ 2 0 μm のメッシュサイズの篩いを通り、かつ 5 0 μm を上回るもっとも長い寸法を有する粒子の 数の割合 が 1 0 % 未満であるこれらの活性材料粉末は、1 0 0 ~ 5 0 0 μm の被覆厚の範囲に適している。一般に、製造の結果として、粉体粒子の最も長い寸法の分布が、正規分布に相当する。しばしば、粒度分布は以下のとおりである：

【 0 0 7 2 】

【表 1】

D (μm)	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

D (μm)	48	64	96	128
x	2,1	2	0	0
y	97,9	98	100	100

表中：

D = 粒子直径

x = 直径が D である粒子の %

および

y = 直径が < D である粒子の %

工業的規模で、記載された塗布方法を実施するために、たとえば、DE - A 2 9 0 9 6 7 1 および DE - A 1 0 0 5 1 4 1 9 で開示された基本的方法を使用すること、すなわち、被覆すべき支持体を最初に好ましくは傾斜（傾斜角は一般には 0° および 90°、一般には 30° および 90°；傾斜角は回転容器の中心軸と水平軸との間の角である）回転容器（たとえばローティングパンまたはコーティングドラム）中に入れることは好ましい。回転容器は、特定の距離で離して配置された2種の配量装置下で、支持体を、たとえば球体または円筒体の支持体を通過させる。有利には、2種の配量装置の最初のはノズルに相当し（たとえば圧縮空気で操作された噴霧ノズル）、これを用いて、ローティングパン中で回転する支持体が、液体バインダで噴霧され、かつ制御された方法で湿潤される。次の配量装置は、噴霧された液体バインダの噴霧コーンの外側に存在し、かつ微粉化された酸化物活性材料の供給に役立つ（たとえば、振動チャンネルまたは粉体スクリーを介して）。制御された方法において湿潤された球状支持体は、回転によって、供給された活性材料粉末を吸収し、支持体外表面上に圧縮し、この場合、これらはたとえば、円筒体または球体であって、付着被覆が提供される。

10

【0073】

必要である場合には、ベースコートした支持体を、再度、噴霧ノズルを介して、後続の回転の工程に再度通過させ、制御された方法で湿潤化させ、他の操作工程等で微細化された酸化活性材料の他の層を吸い上げることができる（一般に中間乾燥工程は必要ではない）。微粉化された酸化物活性材料および液体バインダは、一般に、連続的かつ同時に供給される。

20

【0074】

液体バインダは、被覆が完了した後に除去されてもよく、たとえばホットガス、たとえば N₂ または空気的作用によって除去することができる。注目すべきことは、記載された被覆工程は、互いの連続層ならびにベースコートと支持体表面との完全かつ十分な付着を生じる。

【0075】

前記被覆工程に関して重要であるのは、被覆されるべき支持体表面の湿潤化が、制御された方法で実施されることである。要するに、これは、支持体表面が有利には液体バインダを吸収させる方法で湿潤させるものの、液体相自体は支持体表面においては視認できない。支持体表面が湿潤すぎる場合には、微粉化された触媒活性多金属酸化物材料は、凝集し、表面に適用されるものとは別個に凝塊を形成する。これに関する詳細な記載は、DE - A 2 9 0 9 6 7 1 および DE - A 1 0 0 5 1 4 1 9 で見出すことができる。

30

【0076】

使用される液体バインダの前記の最終的な除去は、制御された方法で実施することができる、たとえば蒸発および/または昇華によって実施される。もっとも簡単な方法では、これは、ホットガスを相当する温度で作用することによって実施することができる（しばしば 50 ~ 300、好ましくは 150）。しかしながら、さらに好ましくは、ホットガスの作用によって予備的乾燥のみを実施することが可能である。その後最終的な乾燥は、たとえば任意の好ましい型（たとえば、ベルト乾燥器）の乾燥炉または反応器中で、実施することができる。作用温度は、酸化活性材料の製造のために使用されるか焼温度を上廻るべきではない。勿論、乾燥はさらに乾燥炉中での排他的におこなわれてもよい。

40

【0077】

支持体の型および幾何学的形状とは独立して、以下は、塗料工程のためのバインダとして使用することができる：水、一価アルコール、たとえばエタノール、メタノール、プロパノールおよびブタノール、多価アルコール、たとえばエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールまたはグリセロール、一塩基性または多塩基性

50

の有機カルボン酸、たとえばプロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸またはマレイン酸、アミノアルコール、たとえばエタノールアミンまたはジエタノールアミン、および一官能性または多官能性有機アミド、たとえばホルムアミド。他の有利なバインダは、20～90質量%の水および10～80質量%の有機化合物から成る溶液であり、この場合、これらは水中に溶解され、かつこれらの沸点または昇華温度は、大気圧 ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) で > 100 、好ましくは > 150 である。有利には、有機化合物は、前記の可能な有機バインダの中から選択される。前記水性バインダ溶液の有機部分は、好ましくは10～50、特に好ましくは20～30質量%である。他の適した有機成分は単糖類およびオリゴ糖類、たとえばグルコース、フルクトース、スクロースまたはラクトース、およびポリエチレンオキシドおよびポリアクリレートである。

10

【0078】

本発明によって適した被覆触媒の製造が、製造され、微粉化された式(I)の活性多金属酸化物材料を、湿潤された支持体表面に適用させることによるのみおこなわれるものではないということは重要である。

【0079】

むしろ、活性多金属酸化物材料の代わりに、微粉化されたこれらの前駆体材料が、さらに湿潤された支持体表面に適用され(同様の被覆工程およびバインダを用いて)、かつ焼を被覆された支持体の乾燥後に実施することができる(支持体も前駆体溶液で含浸することが可能であり、その後乾燥に引き続いてか焼する)。必要である場合には、i相以外の相は最終的には洗浄することができる。

20

【0080】

この型の適した微粉化された前駆体材料は、たとえば、完全に好ましくは微粉化された、式(I)の好ましい活性多金属酸化物材料の元素構成成分の源からの乾燥混合物を最初に製造し(たとえば、源の水性懸濁液または溶液の噴霧乾燥によって)、その後この微粉化された乾燥混合物を、 $150 \sim 350$ で、好ましくは $250 \sim 350$ で、酸化(酸素-含有)雰囲気下(たとえば、空気下)で、数時間に亘って熱処理し(好ましい場合には、 $0.5 \sim 2$ 質量%の微粉化されたグラファイトと一緒に添加してタブレット化した後に)、かつ好ましい場合には、最終的に前記乾燥混合物を粉砕することによって得られる材料である。

【0081】

支持体を、前駆体材料を用いて被覆した後に、引き続いて好ましくは不活性ガス雰囲気(他のすべての雰囲気も適している)下で、 $360 \sim 700$ または $400 \sim 650$ でか、あるいは $400 \sim 600$ でか焼する。

30

【0082】

勿論、本発明によって使用することができる式(I)の多金属酸化物材料の形付けは、双方の微粉化された式(I)の多金属酸化物材料および式(I)の多金属酸化物材料の微粉化された前駆体材料の押出および/またはタブレット化によって実施することができる(好ましい場合には、i相以外の相の洗浄は、最後におこなってもよい)。

【0083】

適した幾何学的形状は、球体、中実円筒体および中空円筒体(環)である。前記幾何学的形状の最も長い寸法は、概して $1 \sim 10 \text{ mm}$ である。円筒体の場合には、これらの長さは好ましくは $2 \sim 10 \text{ mm}$ であり、かつこれらの外径は好ましくは $4 \sim 10 \text{ mm}$ である。環の場合には、壁の厚さはさらに通常は $1 \sim 4 \text{ mm}$ である。本発明によって適した環状の支持されていない触媒は、さらに $3 \sim 6 \text{ mm}$ の長さ、外径 $4 \sim 8 \text{ mm}$ および壁厚 $1 \sim 2 \text{ mm}$ を有することができる。しかしながら、支持されていない触媒の環は、 $7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ または $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (外径 × 長さ × 内径) の寸法を有していてもよい。

40

【0084】

新規方法のために使用すべき式(I)の多金属酸化物活性材料の適した幾何学的形状は、勿論、DE-A10101695中のすべてのものである。

50

【0085】

前記に示すように、本発明により重要であるものは、本発明により使用されるべき式(I)の多金属酸化物材料が、そのピークが回折角(2θ)で、 $22.2 \pm 0.4^\circ$ (h)、 $27.3 \pm 0.4^\circ$ (i)および $28.2 \pm 0.4^\circ$ (k)を有するh、iおよびkの回折反射を有するX線回折図(本明細書中において、常にCu-K放射に基づく)を有することであり、

- その際、回折反射hは、X線回折図の範囲内で最も大きい強度を有し、かつ 0.5° 未満の半値幅を有するものであり、

- その際、回折反射iの強度 P_i および回折反射kの強度 P_k は、 $0.65 < R < 0.85$

の関係を満たすものであって、その際、Rは式

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

によって定義される強度比であり、かつ

- 回折反射iおよび回折反射kの半値幅は、それぞれの場合において 1° であることを特徴とする。

【0086】

同時にX線回折図は、ピーク位置 $2\theta = 50.0 + 0.3^\circ$ での回折反射を有するものであってはならない。

【0087】

前記に示すように、X線回折図中の回折反射の強度の定義は、本明細書中においては、DE-A19835247、DE-A10051419およびDE-A10046672に記載されたものに基づく。

【0088】

これは A^1 を反射1のピークとし、かつX線回折図のライン中で、2θ軸に対して垂直な強度軸に沿ってみられるとした場合に、 B^1 は、ピーク A^1 の左側で最小値に最も近く(この場合、ショルダーを有する最小値は考慮にいない)、相応して、 B^2 はピーク A^1 の右側で最小値に最も近く、かつ C^1 は2θ軸に対して垂直にピーク A^1 から描いた直線が、点 B^1 および点 B^2 を結ぶ直線と交差する点であり、したがって、反射強度1は、切片 A^1C^1 であり、この場合、これらはピーク A^1 から点 C^1 に延ばしたものであることを意味する。最小値の用語は、反射1のベース領域中で曲線に対してタンジェントの勾配で、負の値から正の値に変化するものを意味するか、あるいは0に向かっての勾配点であり、その際、2θ軸および強度軸の座標を、勾配の測定に使用する。

【0089】

本明細書中において、半値幅は、2θ軸に対して平行線が、切片 A^1C^1 の中間点で示された場合に、 H^1 と H^2 の交差の2点間で得られる切片の長さであり、その際、 H^1 および H^2 はそれぞれの場合において、この平行線と、 A^1 の右および左についてX線回折図の前記線との交差の最初の点である

半値幅および強度を測定するための例証される方法は、さらにDE-A10046672の図6中に示される。

【0090】

本発明によって使用されるべき式(I)の多金属酸化物材料は、勿論さらに触媒活性材料として、シリカ、二酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウムまたは酸化ニオブのような、微粉化された、たとえばコロイダルな、マテリアルで希釈された形を有することができる。

【0091】

希釈質量比は、9(希釈剤)まで:1(活性材料)であってもよく、特に可能な希釈質量比は、たとえば6(希釈剤):1(活性材料)および3(希釈剤):1(活性材料)である。希釈剤は、か焼前および/またはか焼後に混合することができるが、一般にはか焼直前に添加する。

【0092】

10

20

30

40

50

乾燥前またはか焼前に混合をおこなう場合には、希釈剤は、本質的に流体媒体中で、あるいは、か焼中に残留されるものを選択しなければならない。これは一般に、たとえば、適切な高い温度でか焼された酸化物と共におこなう場合である。

【0093】

新規の式(Ⅰ)の多金属酸化物材料は、前記に示したものの自体またはその希釈された形で、飽和および/または不飽和炭化水素の、不均一系接触部分気相酸化(オキシ脱水素化を含む)および/またはアンモ酸化のための活性材料として適している。

【0094】

このような飽和および/または不飽和の炭化水素は、特にエタン、エチレン、プロパン、プロペン、n-ブタン、イソブタンおよびイソブテンである。このような生成物は、特にアクロレイン、アクリル酸、メタクロレイン、メタクリル酸、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルである。しかしながら、これらはさらに化合物、たとえばアクロレインおよびメタクリロレインの不均一系接触部分気相酸化および/またはアンモ酸化に適している。

10

【0095】

しかしながら、エチレン、プロペンおよび酢酸はさらに好ましい生成物であってもよい。

【0096】

本明細書中において、炭化水素の完全酸化は、炭化水素中に含まれるすべての炭素を、炭素の酸化物(CO、CO₂)に変換することを意味する。

20

【0097】

これら以外の、分子酸素による反応性関与を含む炭素とのすべての反応は、本明細書中では部分酸化の用語によって包含され、アンモニアの付加的な反応性関与は、部分アンモ酸化と示す。

【0098】

本明細書中に記載された新規の式(Ⅰ)の多金属酸化物材料は、好ましくはプロパンのアクロレインおよび/またはアクリル酸への変換、プロパンのアクリル酸および/またはアクリロニトリルへの変換、プロペンのアクロレインおよび/またはアクリル酸への変換、プロペンのアクリロニトリルへの変換、イソブタンのメタクリロレインおよび/またはメタクリル酸への変換、イソブタンのメタクリル酸および/またはメタクリロニトリルへの変換、エタンのエチレンへの変換、エタンの酢酸への変換ならびにエチレンの酢酸への変換のための触媒活性材料として適している。

30

【0099】

このような部分酸化および/またはアンモ酸化のための方法(反応ガス混合物中でアンモニア含分を選択することによって、制御すべき自体公知の方法であって、反応は本質的に好ましくは部分酸化または好ましくは部分アンモ酸化としてか、あるいは2種の反応の組合せたものとしてデザインすることができる;たとえばWO 98/22421参照)は、従来技術の*i*相/*k*相混晶系から知られており、かつ完全に相当する方法で実施することができる。

【0100】

使用される炭化水素は粗プロパンまたは粗プロペンである場合には、これらは好ましくはDE-A 10246119またはDE-A 10118814またはPCT/EP/02/04073中で記載されている。さらに記載の方法も好ましい。

40

【0101】

プロパンのアクリル酸への部分酸化は、式(Ⅰ)の多金属酸化物活性材料を含有する触媒を用いて実施することができ、この場合、これらは、たとえばEP-A 608838、WO 0029106、JP-A 10-36311およびEP-A 1192987において記載されている。

【0102】

たとえば、空気、酸素を多く含む空気、または酸素を減少させた空気または純粋な酸素

50

を、要求される分子酸素の源として使用できる。

【0103】

さらにこのような方法は、反応ガス出発混合物が、希ガス、特にヘリウムを不活性ガスとして含有しない場合には、特に有利である。そうでない場合には、反応ガス出発混合物は勿論不活性希積ガス、たとえば、 N_2 、 CO および CO_2 をプロパンおよび分子状酸素に加えて含有していてもよい。反応ガス混合物の成分としての水蒸気は、本発明によれば有利である。

【0104】

これは、反応温度、たとえば200～550 または230～480 または300～440 および圧力 $1 \sim 10 \times 10^5 Pa \sim 10 \times 10^5 Pa$ または $2 \sim 5 \times 10^5 Pa$ で装填されるべき新規多金属酸化物活性材料を有する反応ガス出発混合物が、たとえば以下の組成物を有していてもよい：

1～15、好ましくは1～7体積%のプロパン、
44～99体積%の空気および
0～55体積%の水蒸気。

【0105】

水蒸気含有反応ガス出発混合物が好ましい。
反応ガス出発混合物の他の適した組成は以下のとおりである：

70～95体積%のプロパン、
5～30体積%の分子酸素および
0～25質量%の水蒸気。

【0106】

このような方法において、アクリル酸からのみ構成されるものではない生成物ガス混合物が勿論得られる。むしろ、未変換のプロパンに加えて、生成物ガス混合物は、副生成物、たとえばプロペン、アクロレイン、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、酢酸、プロピオン酸等を含み、これからアクリル酸を単離すべきである。

【0107】

これは、プロペンのアクリル酸への不均一系接触気相酸化に関する公知方法で実施することができる。

【0108】

これは、存在するアクリル酸が、生成物ガス混合物から水での吸収または高沸点不活性疎水性有機溶剤（たとえば、ジフェニルエーテルとジフィルとの混合物、必要である場合には、さらにジメチルフタレートのような添加剤を含有していてもよい）を用いて吸収させることによって吸上げることができることを意味する。吸収剤およびアクリル酸の得られる混合物は、その後精留、抽出および/または結晶化によって、自体公知の方法で後処理されることができ、純粋なアクリル酸を得る。二者択一的に、生成物ガス混合物からのアクリル酸の基本的な単離は、たとえばDE-A 19924532に記載のような分別凝縮によって実施することができる。

【0109】

得られる水性アクリル酸凝縮物は、その後さらに、たとえば分別晶出（たとえば、懸濁晶出および/または積層晶出）によって精製することができる。

【0110】

アクリル酸の基本的な単離において存在する残留ガス混合物は、特に未変換のプロパンを含有し、この場合、これらは、好ましくは気相酸化に再循環される。この目的のために、残留ガス混合物を、たとえば分別加圧精留することによって部分的または完全に分離し、その後気相酸化に再循環させる。しかしながら、残留ガスを、抽出装置中で、好ましくはプロパンを吸収する能力を有する疎水性有機溶剤と接触させることはより有利である（たとえば前記溶剤を通過させることによって）。

【0111】

引き続いての脱離および/または空気を用いてのストリッピングによって、吸収された

10

20

30

40

50

プロパンを再度遊離することができ、かつ新規方法に再循環させることができる。この方法において、経済的な全プロパン変換率が達成可能である。他の分離方法の場合のように、副生成物として形成されたプロペンは、一般にはプロパンから分離することはできないか、あるいは完全には分離することはできず、かつこれとともに循環する。さらにこれは、他の同族の飽和およびオレフィン系の炭化水素の場合にもあてはまる。特に、これはかなり一般に飽和炭化水素の新規の不均一系接触部分酸化および/またはアンモ酸化にあてはまる。

【0112】

明らかに有利な点は、新規多金属酸化物材料が、同様に好ましい生成物に対して、同族のオレフィン系炭化水素の不均一系接触部分酸化および/またはアンモ酸化をする能力を有することである。

10

【0113】

したがって、式(I)の新規多金属酸化物材料は、活性材料として使用することができ、分子酸素を用いて、プロペンの不均一系接触部分気相酸化によってアクリル酸を製造する。この場合、これらは、DE-A10118814またはPCT/EP/02/04073またはJP-A7-53448で記載されている。

【0114】

これらは、単一の反応帯域Aが、新規方法を実施するのに十分であることを意味する。式(I)の多金属酸化物材料を含有する触媒のみが、この反応帯域中で触媒活性材料として存在する。

20

【0115】

これは、プロペンのアクリル酸への不均一系接触気相酸化が、2段階で連続的な時間幅でおこなうことから有用ではない。第1工程において、プロペンは通常は本質的に酸化することでアクロレインにし、かつ、第2工程において、第1工程で形成されたアクロレインを通常は酸化することでアクリル酸にする。

【0116】

したがって、プロペンのアクリル酸への不均一系接触気相酸化のための通常の方法は、通常は、それぞれ前記の2種の酸化工程のために調整された特定の触媒の型を使用する。

【0117】

これは、プロペンのアクリル酸への不均一系接触気相酸化のための通常の方法が、新規方法とは対照的に2種の反応帯域で実施することを意味する。

30

【0118】

一つの反応帯域A中でのプロペンの部分酸化の新規方法においては、勿論、1種のみかまたは1種以上の、式(I)の多金属酸化物材料を含有する触媒を包含することも可能である。勿論、本発明によって使用すべき触媒は、本明細書中でも示されているように、たとえば支持体材料として、不活性材料で希釈されていてもよい。

【0119】

一つの反応帯域Aに沿って、プロペンの部分酸化のための新規方法において、反応帯域Aの温度調節のために、一つの熱媒体温度、あるいは反応帯域Aに沿って変化する熱媒体温度が支配する。この温度変化は、増加または減少であってもよい。

40

【0120】

プロペンの部分酸化のための新規方法が、固定床酸化として実施される場合には、方法は管束反応器中で実施され、その際、触媒管を、触媒で装填する。通常は、液体、一般には塩浴を、触媒管周囲の熱媒体として通過させる。

【0121】

反応帯域Aに沿った複数個の温度帯域は、その後に簡単な方法で、触媒管に沿って部分ごとに、触媒管の周りに1を上回る塩浴が案内されることによって、提供される。

【0122】

反応器を通して考慮すれば、反応ガス混合物は、触媒管中を塩浴と並流でか、あるいは塩浴に対して向流で通過させる。塩浴自体は、触媒管に対して純粋に平行なフローを達成

50

する。しかしながら、横行のフローは、勿論、前記平行のフロー上に重層することができる。全体に亘って、塩浴はさらに触媒管周囲の蛇行フローを生じ、この場合、フローは、反応器を通してのみ考慮されるものであって、反応ガス混合物と並流でかまたは向流である。

【0123】

プロペンの部分酸化のための新規方法において、反応温度は、全反応帯域Aに沿って 200～500 であってもよい。通常は250～450 である、反応温度は、好ましくは330～420 であり、特に好ましくは350～400 である。

【0124】

プロペンの部分酸化のための新規方法において、操作圧力は $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 未満または $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上であってもよい。本発明によれば、典型的な操作圧力は $1.5 \sim 10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1.5 \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。

【0125】

プロペンの部分酸化のための新規方法に関して使用されるべきプロペンは、その純度に関して任意の特に高い要求を満たす必要はない。

【0126】

前記に示したように、かつ前記に示したにもかかわらず、プロペンからアクロレインおよび/またはアクリル酸、一般には、たとえば以下の2種の特性を有するプロペン（粗プロペンと呼称する）の不均一系接触気相酸化のための一工程または二工程は、このような工程のためのプロペンとして問題なく使用することができる：

【0127】

【表2】

a) ポリマーグレードのプロペン

≥ 99,6 質量-%	プロペン
≤ 0,4 質量-%	プロパン
≤ 300 質量 ppm	エタンおよび/またはメタン
≤ 5 質量 ppm	C ₄ -炭化水素
≤ 1 質量 ppm	アセチレン
≤ 7 質量 ppm	エチレン
≤ 5 質量 ppm	水
≤ 2 質量 ppm	O ₂ ,
≤ 2 質量 ppm	硫黄含有化合物（硫黄として算定する）
≤ 1 質量 ppm	塩素含有化合物（塩素として算定する）
≤ 5 質量 ppm	CO ₂ ,
≤ 5 質量 ppm	CO,
≤ 10 質量 ppm	シクロプロパン
≤ 5 質量 ppm	プロパジエンおよび/またはプロピン
≤ 10 質量 ppm	C _{≥5} -炭化水素および
≤ 10 質量 ppm	カルボニル基含有化合物（Ni(CO) ₄ として算定する）

【0128】

【表 3】

b) ケミカルグレードのプロペン:

≥ 94 質量-%	プロペン	
≤ 6 質量-%	プロパン	
≤ 0,2 質量-%	メタンおよび/またはエタン	
≤ 5 質量 ppm	エチレン	
≤ 1 質量 ppm	アセチレン	
≤ 20 質量 ppm	プロパジエンおよび/またはプロピン	10
≤ 100 質量 ppm	シクロプロパン	
≤ 50 質量 ppm	ブテン	
≤ 50 質量 ppm	ブタジエン	
≤ 200 質量 ppm	C ₄ -炭化水素	
≤ 10 質量 ppm	C _{≥5} -炭化水素	
≤ 2 質量 ppm	硫黄含有化合物 (硫黄として算定する)	
≤ 0,1 質量 ppm	硫化物 (H ₂ S として算定する)	
≤ 1 質量 ppm	塩素含有化合物 (塩素として算定する)	20
≤ 0,1 質量 ppm	塩化物 (Cl ⁻ として算定する) および	
≤ 30 質量 ppm	水	

【0129】

しかしながら、勿論、プロペンの前記すべての可能な不純物は、粗プロペン中でそれぞれ、前記それぞれの量の2～10倍の形で、新規方法であるか、一般にはプロペンからアクロレインおよび/またはアクリル酸への1工程または2工程の不均一系接触気相酸化のための公知方法に関して、粗プロペンの使用可能性に悪影響を及ぼすことなく存在していてもよい。

【0130】

これは、特に、飽和炭化水素、水蒸気、炭素の酸化物および分子酸素が、任意の場合に、反応中に、不活性希釈ガスとしてかまたは反応体として、多量に前記工程中に関与する化合物である場合にあてはまる。通常は、粗プロペン自体は、新規工程およびプロペンからアクロレインおよび/またはアクリル酸の不均一系接触気相酸化のためのすべての他の方法のために、再循環ガス、空気および/または分子酸素および/または希釈空気および/または不活性ガスとの混合物として使用する。

【0131】

新規方法のための他の適したプロペン源は、新規方法とは異なる方法において副生成物として形成され、かつ、たとえばプロパンをその質量に対して40%まで含有するプロペンである。このプロペンは付加的に、新規方法において本質的に問題のない他の不純物を随伴してもよい。

【0132】

純粋な酸素だけでなく空気も、または酸素を多く含む空気または酸素を減少させた空気は、プロペンの部分酸化のための新規方法のための酸素源として使用することができる。

【0133】

分子酸素およびプロペンに加えて、新規方法のために使用すべき反応ガス出発混合物は、通常はさらに、少なくとも1種の希釈ガスを含有する。適した希釈ガスは窒素、炭素の酸化物、希ガスおよび低級炭化水素、たとえばメタン、エタンおよびプロパンである(高級炭化水素、たとえばC₄炭化水素は回避すべきである)。好ましくは、さらに水蒸気を希釈ガスとして使用する。前記ガスの混合物は、プロペンの部分酸化のための新規方法の

10

20

30

40

50

ための希釈ガスを形成する。

【0134】

本発明によれば、プロペンの新規不均一系接触酸化は、有利にはプロパンの存在下で実施される。

【0135】

典型的には、新規方法のための反応ガス出発混合物は以下の組成を有する（モル比）；プロペン：酸素： H_2O ：他の希釈ガス = 1：（0.1～10）：（0～70）：（0～20）。

【0136】

好ましくは、前記比は1：（1～5）：（1～40）：（0～10）。

10

【0137】

使用される希釈ガスがプロパンである場合には、同様に、記載のように新規方法中で部分酸化することでアクリル酸を得ることが有利であってもよい。

【0138】

本発明によれば、反応ガス出発混合物は、有利には、分子窒素、 CO 、 CO_2 、水蒸気およびプロパンを希釈ガスとして含有する。

【0139】

新規方法中でのプロパンとプロペンとのモル比は、以下の値であると推定されてもよい：0～15、好ましくは0～10、さらに好ましくは0～5、特に好ましくは0.01～3である。

20

【0140】

プロペンの部分酸化のための新規方法における触媒装填のプロペン空間速度は、たとえば40～250 l（S.T.P.）/1Vhであってもよい。反応ガス出発混合物の空間速度は、好ましくは500～15000、多くの場合において600～10000、好ましくは700～5000 l（S.T.P.）/1Vhである。

【0141】

プロペンのアクリル酸への部分酸化のための新規方法において、アクリル酸のみから構成されていない生成物ガス混合物が、勿論得られる。むしろ、未変換のプロペンに加えて、生成物ガス混合物は副生成物、たとえばプロパン、アクロレイン、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、酢酸、プロピオン酸等を含有し、これからアクリル酸を単離しなければならない。

30

【0142】

これは、一般には、プロペンからアクリル酸への不均一系接触2工程の（2種の反応帯域において実施する）気相酸化に関して、一般に開示しているように実施することができる。

【0143】

これらは、アクリル酸が、生成物ガス混合物から、水での吸収によってか、あるいは高沸点不活性疎水性有機溶剤（たとえば、ジフェニルエーテルとジフィルとの混合物、必要である場合には、さらに添加物、たとえばジメチルフタレートを含有することができる）での吸収によって、吸い上げできることを意味する。

【0144】

吸収剤とアクリル酸との得られる混合物は、その後に精留、抽出および/または晶出によって当業者に公知の方法で後処理することで、純粋なアクリル酸を得る。二者択一的に、生成物ガス混合物からのアクリル酸の基本的な単離は、たとえばDE-A19924532に記載のように、さらに分別凝縮によって実施することができる。

40

【0145】

その後に得られる水性アクリル酸凝縮物は、さらに、たとえば分別晶出（たとえば懸濁晶出および/または積層晶出）によって精製することができる。

【0146】

アクリル酸の基本的単離中に存在する残留ガス混合物は、特に未反応のプロペン（場合によりプロパン）を含有する。これは、残留ガス混合物から、たとえば分別加圧精留によ

50

って分離することができ、その後、新規気相酸化に再循環することができる。しかしながら、さらに残留ガスを、抽出装置中で、好ましくはプロペン（および任意のプロパン）を吸収する能力を有する疎水性有機溶剤と、たとえば前記溶剤を通過させることによって接触させる。

【0147】

その後の脱離および/または空気でのストリッピングによって、吸収されたプロペン（および任意のプロパン）は、再度遊離させることができ、かつ新規工程において再循環させることができる。この方法において、経済的な全プロペン変換が達成可能である。プロペンについて、プロパンの存在下に部分酸化をおこなう場合には、プロペンおよびプロパンは好ましくは一緒に分離除去され、かつ再循環される。

10

【0148】

完全に相当する方法において、新規の式(I)の多金属酸化物材料は、イソブタンおよび/またはイソブテンのメタクリル酸への部分酸化のための触媒として使用することができる。

【0149】

プロパンおよび/またはプロペンのアンモ酸化のためのこれらの使用は、たとえばEP-A 5 298 53、DE-A 2 351 151、JP-A 6-1 666 68およびJP-A 7-2 320 71で記載されているようにして実施することができる。

【0150】

n-ブタンおよび/またはn-ブテンのアンモ酸化のためのその使用は、JP-A 6-2 117 67で記載のように実施することができる。

20

【0151】

エタンのエチレンへのオキシ脱水素化または酢酸へのさらなる反応のための使用は、US-A 4 250 346またはEP-B 2 612 64に記載のように実施することができる。

【0152】

しかしながら、新規の式(I)の多金属酸化物材料は、さらに他の他金属酸化物材料に組み込むことができる（たとえば、微粉化された材料を混合することによって、必要である場合には圧縮およびか焼を実施するか、あるいはこれらをスラッジ（好ましくは水性の）の形で混合することによって、かつ、これらを乾燥およびか焼することによる（たとえば、式(I)の多金属酸化物材料に関してEP-A 5 298 53に記載のようにおこない、その際、 $d = 0$ である））。再度、か焼を好ましくは不活性ガス下で実施する。

30

【0153】

得られる多金属酸化物材料（以下全材料）は、好ましくは50、さらに好ましくは75、特に好ましくは90または95質量%の式(I)の多金属酸化物材料を含有し、かつこれは同様に、本明細書中に記載の部分酸化および/またはアンモ酸化に適している。

【0154】

さらに、全材料は、好ましくは $2 = 50.0 \pm 0.3^\circ$ での回折反射ピーク位置を有していない。

40

【0155】

全材料が、 $2 = 50.0 \pm 0.3^\circ$ での回折反射ピーク位置を有するのは、式(I)の新規多金属酸化物材料の質量割合が80または90または95質量%である場合には特に有利である。このような全材料は、たとえば式(I)の多金属酸化物材料のための新規製造方法において、量的に影響のない洗浄によって得ることが可能である。

【0156】

幾何学的形状は、好ましくは、式(I)の多金属酸化物材料のために記載した全材料の場合に達成される。

【0157】

50

式(I)の新規多金属酸化物材料の利点は、好ましい生成物に対してその良好な選択性に基づくものである。驚くべきことに、プロモーターM³は純粋なi相中で、特に本明細書中において前記に示した部分酸化および部分アンモ酸化の双方に対して効果的である。

【0158】

プロパンのアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化の目的のために、式(I)の新規多金属酸化物材料およびこれらを含む多金属酸化物材料または触媒は、好ましくは、DE-A10122027で記載のように操作中に装入する。

【0159】

例

A) 多金属酸化物材料を含有する被覆触媒の製造

10

比較例1 (i相およびk相を含有する、活性材料 $Mo_{0.1}V_{0.33}Te_{0.19}Nb_{0.11}Ni_{0.11}O_x$ を含む多金属酸化物触媒の製造)

メタバナジン酸アンモニウム 87.61 g (V_2O_5 78.55質量%、G.F.E. Nuernbern, Germany) を 80°C で攪拌しながら、水 3040 ml 中で溶解した (攪拌機、サーモメータ、還流凝縮器および加熱装置を備えた三首フラスコ)。透明な、黄色がかった溶液が形成された。この溶液を 60°C に冷却し、その後に 60°C を維持しながら、 117.03 g のテルル酸 (H_6TeO_6 99質量%、Aldrich) および 400.00 g の七モリブデン酸アンモニウム (MoO_3 82.52質量%、Starck/Goslar) を前記順序で連続的に、溶液中に攪拌混合した。得られた深赤色の溶液を 30°C に冷却し、その後に、 30°C に保持しながら、 6.80 g の硝酸ニッケル (II) 六水和物 (98質量%、Fluka) の 20 g の水中での水溶液 25.60 g (溶液は 25°C であった) を添加した。 30°C で、このようにして溶液Aを得た。

20

【0160】

これとは対照的に、アンモニウムニオブオキサレート 112.67 g (Nb_2O_5 8質量%、Starck/Goslar) を 60°C で、 500 ml の水中にビーカー中で溶解し、溶液Bを得た。溶液Bを 30°C に冷却し、かつこの温度で同じ温度の溶液Aと組合せ、その際、溶液Bを溶液Aに添加した。添加は、5分に亘って連続的におこなった。橙色の懸濁液が形成された。

【0161】

この懸濁液をその後に、噴霧乾燥器中で噴霧乾燥させた (噴霧乾燥器Niro A/S アトマイザー、移動可能なマイナーユニット、Niro, DKからのセントラルアトマイザー)。最初に得られた混合物の温度は 30°C であった。ガス入口温度 T_{in} は 320°C であり、かつガス出口温度は T_{out} は 110°C であった。同様に、得られた噴霧乾燥粉末は橙色であった。

30

【0162】

噴霧乾燥粉末 100 g を、図1による回転バルブ炉 (1 lの内部容積を有する石英ガラスバルブ; 1 = 炉ハウジング、2 = 回転バルブ、3 = 加熱帯域、4 = 窒素/空気流) 中で、 50 l (S.T.P.) / h の空気流下で、 27.5 分に亘って、最初に直線的に 25°C から 275°C に加熱し、かつこの温度および空気流をその後に1時間に亘って維持し加熱した。直後に、空気流を 50 l (S.T.P.) / h の窒素流と置換し、かつ加熱を直線的に 275°C から 600°C に、 32.5 分に亘っておこなった。この温度および窒素流を、その後に2時間に亘って維持した。最終的に、全部の回転バルブ炉を 25°C に冷却すると同時に窒素流を維持した。

40

【0163】

組成 $Mo_{0.1}V_{0.33}Te_{0.19}Nb_{0.11}Ni_{0.01}O_x$ を有する黒色粉体 (試料の化学量論比: $Mo_{0.1}V_{0.33}Te_{0.22}Nb_{0.11}Ni_{0.01}O_x$) が得られた。関連するX線回折図は図2で示した ($R = 0.26$)、 $BET = 8.0\text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0164】

活性材料の粉体をその後に、Retzsch mill中で粉碎した (遠心ミル、ZM1

50

00型、Rettsch、ドイツ) (粒径 0.12 mm)。

【0165】

粉碎後に存在する粉体 38 g を、直径 2.2 ~ 3.2 mm を有する球状の支持体 150 g に適用させる (Rz = 45 μm、支持体材料 = ステアタイト、Ceramtéc、Germany、全支持体容積に対する支持体の全孔容積 1 体積%)。この目的のために、支持体を最初に、内部容積 2 l を有するコーティングパン (水平面に対するドラム中心軸の取り付け角 = 30°) 中に入れた。ドラムを 1 分間 25 回転で回転させた。グリセロールと水との混合物 約 25 ml (グリセロール : 水質量比 = 1 : 3) を支持体上に、60 分に亘って、圧縮空気 300 l (S.T.P) / h で操作されたアトマイザーノズルを介して噴霧した。ノズルを、スプレーコーンが、駆動面に対して傾斜したドラムの最上部に搬送された支持体を湿潤させるように取り付け、この場合、これは回転帯域の上半分においてであった。活性材料の最終的に微粉化された粉末は、粉体スクリーを介してドラム中に装入され、その際、粉体の添加の位置は、回転帯域の範囲内であるか、あるいはスプレーコーンの下であった。湿潤および粉体の配量の周期的な反復によって、ベースコートを提供された支持体自体が、引き続いての段階における支持体となった。

10

【0166】

被覆が完了した後に、被覆した支持体を空気下で、150 で 16 時間に亘ってマッフル炉中で乾燥させた。活性材料 20 質量% を含有する被覆触媒 VB1 が得られた。

【0167】

例 1

比較例 1 と同様におこなったが、しかしながら Rettsch ミルでの粉碎の後に得られた粉体は、還流下で、10 質量% 濃度の HNO₃ 溶液 1000 ml 中で、70 で攪拌した。残った固体を得られた懸濁液から濾別し、かつ水を用いて硝酸塩不含になるよう洗浄した。フィルターケーキをその後一晩に亘って 110 で、マッフル炉中で乾燥させた。

20

【0168】

得られた活性材料は、Mo_{1.0}V_{0.29}Te_{0.14}Nb_{0.13}Ni_{0.007}O_x の組成を有していた。関連する X 線回折図は図 3 に示した (R = 0.71)。BET = 20.2 m² / g。

【0169】

比較例 1 と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、活性材料 20 質量% を有する被覆触媒 B1 が得られた。

30

【0170】

比較例 2

比較例 1 と同様に、硝酸パラジウム (II) 二水和物 (98%、Fluka) 6.17 g を、硝酸ニッケル (II) 六水和物 6.80 g の代わりに使用した。

【0171】

得られた活性材料は、Mo_{1.0}V_{0.33}Te_{0.19}Nb_{0.11}Pd_{0.01}O_x の組成を有していた。関連する X 線回折図は、図 4 に示した (R = 0.25)。BET = 9.3 m² / g。比較例 1 と同様の支持体に、同様の方法で適用し、活性材料 20 質量% を含有する被覆触媒 VB2 が得られた。

40

【0172】

例 2

例 1 と同様の方法で実施するが、しかしながら比較例 2 からの活性材料を、硝酸水溶液で洗浄した。得られた活性材料は、Mo_{1.0}V_{0.28}Te_{0.13}Nb_{0.13}Pd_{0.001}O_x の組成を有していた。

【0173】

関連する X 線回折図は、図 5 に示した (R = 0.73)。BET = 22.5 m² / g。比較例 1 と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20 質量% の活性材料を含有する被覆触媒 B2 が得られた。

50

【0174】

比較例3

比較例1と同様の方法で実施するが、しかしながらバッチをその量の半分とし、かつ12.34gの硝酸パラジウム(II)二水和物(98%、Fluka)を、硝酸ニッケル(II)六水和物 3.40gの代わりに使用した。

【0175】

得られた活性材料は、 $M_{0.1}O_{1.0}V_{0.33}Te_{0.22}Nb_{0.11}Pd_{0.04}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は図6に示した($R=0.35$)。BET = $9.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆された触媒VB3が得られた。

10

【0176】

例3

例1と同様におこなったが、しかしながら比較例3からの活性材料を硝酸水溶液で洗浄した。得られた活性材料は、 $M_{0.1}O_{1.0}V_{0.29}Te_{0.13}Nb_{0.13}Pd_{0.001}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は図7に示した($R=0.74$)。BET = $17.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆触媒B3が得られた。

【0177】

比較例4

比較例1と同様の方法で実施するが、しかしながら、3.41gの硝酸コバルト(II)六水和物(98%、Riedel-de-Haen)を、硝酸ニッケル(II)六水和物 6.80gの代わりに使用した。

20

【0178】

得られた活性材料は、 $M_{0.1}O_{1.0}V_{0.33}Te_{0.19}Nb_{0.11}Co_{0.005}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図8に示した($R=0.24$)。BET = $8.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆された触媒VB4が得られた。

【0179】

例4

例1と同様におこなったが、しかしながら比較例4からの活性材料を硝酸水溶液で洗浄した。

30

【0180】

得られた活性材料は、 $M_{0.1}O_{1.0}V_{0.29}Te_{0.13}Nb_{0.13}Co_{0.004}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図9に示した($R=0.73$)。BET = $24.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆触媒B4が得られた。

【0181】

比較例5

比較例1と同様の方法で実施するが、しかしながら、5.65gの硝酸銅(II)三水和物(99%、Acros Organics)を、硝酸ニッケル(II)六水和物 6.80gの代わりに使用した。

40

【0182】

得られた活性材料は、 $M_{0.1}O_{1.0}V_{0.33}Te_{0.19}Nb_{0.11}Cu_{0.01}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図10に示した($R=0.27$)。BET = $6.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆された触媒VB5が得られた。

【0183】

例5

例1と同様におこなったが、しかしながら比較例5からの活性材料を、硝酸水溶液で洗浄した。

50

【0184】

得られた活性材料は、 $M\text{o}_{1.0}V_{0.28}Te_{0.13}Nb_{0.13}Cu_{0.003}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図11に示した ($R = 0.74$)。BET = $23.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆触媒B5が得られた。

【0185】

比較例6

比較例1と同様の方法で実施するが、しかしながら、5.68gの硝酸ビスマス(III)五水和物(98.5%、Merck)を、硝酸ニッケル(II)六水和物6.80gの代わりに使用した。

10

【0186】

得られた活性材料は、 $M\text{o}_{1.0}V_{0.33}Te_{0.19}Nb_{0.11}Bi_{0.004}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図12に示した ($R = 0.18$)。BET = $9.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆された触媒VB6が得られた。

【0187】

例6

例1と同様におこなったが、しかしながら比較例6からの活性材料を硝酸水溶液で洗浄した。得られた活性材料は、 $M\text{o}_{1.0}V_{0.28}Te_{0.15}Nb_{0.14}Bi_{0.005}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図13に示した ($R = 0.70$)。BET = $22.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆触媒B6が得られた。

20

【0188】

比較例7

比較例1と同様の方法で実施するが、しかしながら、3.84gの硝酸鉛(III)(99%、Riedel-de-Haen)を、硝酸ニッケル(II)六水和物6.80gの代わりに使用した。

【0189】

得られた活性材料は、 $M\text{o}_{1.0}V_{0.34}Te_{0.18}Nb_{0.11}Pb_{0.004}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図14に示した ($R = 0.30$)。BET = $2.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆された触媒VB7が得られた。

30

【0190】

例7

例1と同様におこなったが、しかしながら比較例7からの活性材料を硝酸水溶液で洗浄した。得られた活性材料は、 $M\text{o}_{1.0}V_{0.28}Te_{0.13}Nb_{0.13}Pb_{0.001}O_x$ の組成を有していた。

【0191】

関連するX線回折図は、図15に示した ($R = 0.67$)。BET = $27.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆触媒B7が得られた。

40

【0192】

比較例8

比較例1と同様の方法で実施するが、しかしながら、硝酸ニッケル(II)六水和物5.60gの添加をおこなわなかった。得られた活性材料は、 $M\text{o}_{1.0}V_{0.33}Te_{0.16}Nb_{0.11}O_x$ の組成を有していた。関連するX線回折図は、図16に示した ($R = 0.26$)。BET = $6.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例1と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20質量%の活性材料を含有する被覆触媒VB8が得られた。

【0193】

比較例9

50

比較例 1 と同様の方法で実施するが、しかしながら、比較例 7 からの活性材料を硝酸水溶液で洗浄した。得られた活性材料は、 $M_{0.1}O_{1.0}V_{0.29}Te_{0.13}Nb_{0.13}O_x$ の組成を有していた。

【0194】

関連する X 線回折図は、図 17 に示した ($R = 0.68$)。BET = $26.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。比較例 1 と同様の支持体に、同様の方法で適用した結果、20 質量%の活性材料を含有する被覆触媒 VB9 が得られた。

B) A) で製造され、かつ多金属酸化物材料を含有する被覆触媒の試験

鋼から製造された管型反応器 (内径: 8.5 mm、長さ: 140 cm、壁厚: 2.5 cm) に、それぞれ A) からの被覆触媒 35.0 g を装填した (すべての場合において約 53 cm の触媒床の長さ)。ステアタイトピースの 30 cm 上流の床 (直径: 2.2 ~ 3.2 mm、製造元: Ceramtec) を、触媒床の前に取り付け、かつ同様のステアタイトピースの下流の床を、管型反応器の残りの長さを含む触媒床の後に取付けた。

【0195】

装填された反応管の外部温度を、電氣的に加熱された加熱マットを用いて外側から全長に亘って 350 にした。

【0196】

その後反応管に、プロパン: 空気: $H_2O = 1 : 15 : 14$ のモル比を有する反応ガス出発混合物を供給した (導入側は下流床側上)。滞留時間 (触媒床容積に基づく) は、2.4 秒であった。全圧は、 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 絶対圧であった。

【0197】

装填された反応管を、最初にそれぞれの場合において、前記の装填された反応管の外部温度で、24 時間に亘って操作してから、この外部温度が、一回の反応管操作に基づいて、すべての場合において、約 78 モル% のプロパン変換率 (U_{PAN}) が得られる程度に増加させる。

【0198】

以下の表は、この変換のために必要とされる外部温度 T () を、使用された被覆触媒を関数として示し、かつ、得られたアクリル酸形成の選択率 (S_{ACS} (モル%)) およびプロペン副生成物形成の選択率 (S_{PEN} (モル%)) を示す。さらに、表は、被覆触媒上に存在する活性材料の強度比 R およびこの活性材料の組成を示す。

【0199】

10

20

30

【表 4】

表

例	組成物	R	T [°C]	UPAN (モル-%)	SACS (モル-%)	SPEN (モル-%)
VB1	$\text{Mo}_1\text{V}_0,33\text{Te}_0,22\text{Nb}_0,11\text{Ni}_0,01$	0,26	390	30	66	9
B1	$\text{Mo}_1\text{V}_0,29\text{Te}_0,14\text{Nb}_0,13\text{Ni}_0,007$	0,71	390	80	66	2
VB2	$\text{Mo}_1\text{V}_0,33\text{Te}_0,19\text{Nb}_0,11\text{Pd}_0,01$	0,25	390	80	62	1
B2	$\text{Mo}_1\text{V}_0,28\text{Te}_0,13\text{Nb}_0,13\text{Pd}_0,001$	0,73	420	77	59	1
VB3	$\text{Mo}_1\text{V}_0,33\text{Te}_0,22\text{Nb}_0,11\text{Pd}_0,04$	0,35	440	75	42	1
B3	$\text{Mo}_1\text{V}_0,29\text{Te}_0,13\text{Nb}_0,13\text{Pd}_0,001$	0,74	385	77	60	1
VB4	$\text{Mo}_1\text{V}_0,33\text{Te}_0,19\text{Nb}_0,11\text{Co}_0,005$	0,24	440	79	44	1
B4	$\text{Mo}_1\text{V}_0,29\text{Te}_0,13\text{Nb}_0,13\text{Co}_0,004$	0,73	390	76	62	2
VB5	$\text{Mo}_1\text{V}_0,33\text{Te}_0,19\text{Nb}_0,11\text{Cu}_0,01$	0,27	420	59	56	3
B5	$\text{Mo}_1\text{V}_0,28\text{Te}_0,13\text{Nb}_0,13\text{Cu}_0,003$	0,74	420	73	62	2
VB6	$\text{Mo}_1\text{V}_0,33\text{Te}_0,19\text{Nb}_0,11\text{Bi}_0,004$	0,18	400	83	54	1
B6	$\text{Mo}_1\text{V}_0,28\text{Te}_0,15\text{Nb}_0,14\text{Bi}_0,005$	0,70	410	77	62	1
VB7	$\text{Mo}_1\text{V}_0,34\text{Te}_0,16\text{Nb}_0,11\text{Pb}_0,004$	0,30	440	78	43	1
B7	$\text{Mo}_1\text{V}_0,28\text{Te}_0,13\text{Nb}_0,13\text{Pb}_0,001$	0,67	420	78	58	2
VB8	$\text{Mo}_1\text{V}_0,33\text{Te}_0,16\text{Nb}_0,11$	0,26	420	68	55	2
VB9	$\text{Mo}_1\text{V}_0,29\text{Te}_0,13\text{Nb}_0,13$	0,68	410	80	56	2

【図面の簡単な説明】

【0200】

【図1】本発明において使用する回転バルブ炉を示す図

【図2】比較例1の結果を示すX線回折図

【図3】例1の結果を示すX線回折図

【図4】比較例2の結果を示すX線回折図

【図5】例2の結果を示すX線回折図

【図6】比較例3の結果を示すX線回折図

10

20

30

40

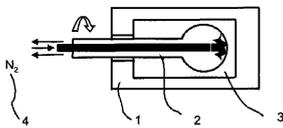
50

- 【図7】例3の結果を示すX線回折図
- 【図8】比較例4の結果を示すX線回折図
- 【図9】例4の結果を示すX線回折図
- 【図10】比較例5の結果を示すX線回折図
- 【図11】例5の結果を示すX線回折図
- 【図12】比較例6の結果を示すX線回折図
- 【図13】例6の結果を示すX線回折図
- 【図14】比較例7の結果を示すX線回折図
- 【図15】例7の結果を示すX線回折図
- 【図16】比較例8の結果を示すX線回折図
- 【図17】比較例9の結果を示すX線回折図
- 【符号の説明】

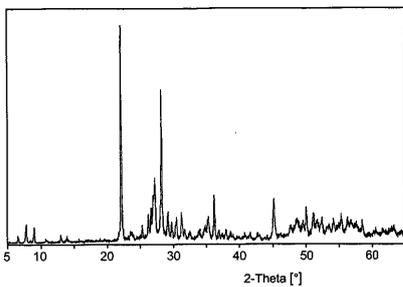
【0201】

- 1 ハウジング、 2 回転バルブ、 3 加熱帯域、 4 窒素 / 空気流

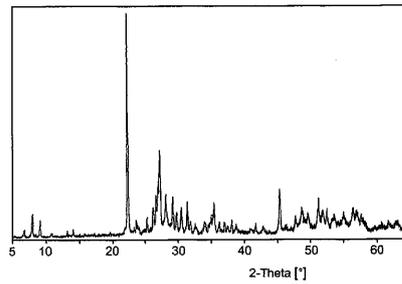
【図1】
FIG.1



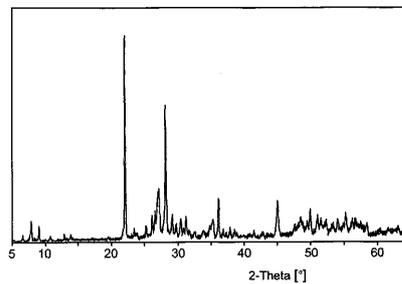
【図2】
FIG.2



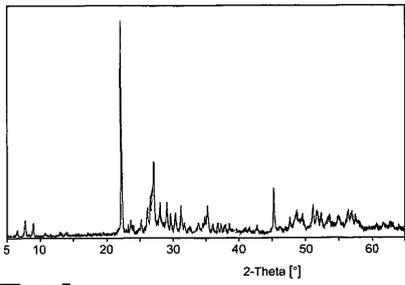
【図3】
FIG.3



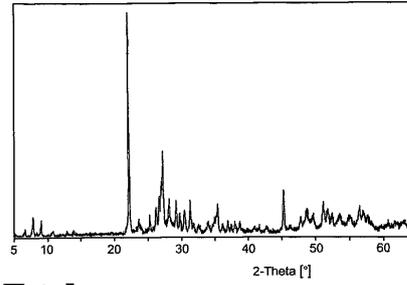
【図4】
FIG.4



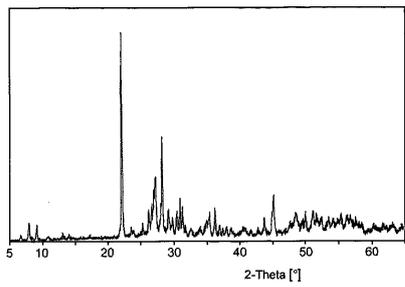
【 5】
FIG.5



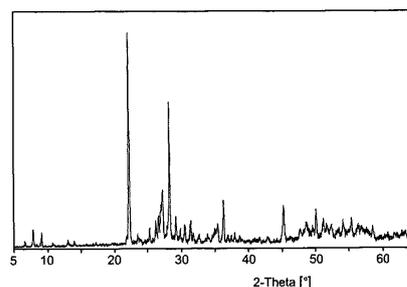
【 7】
FIG.7



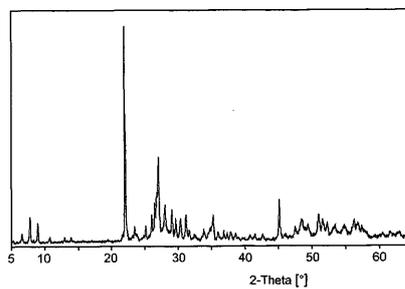
【 6】
FIG.6



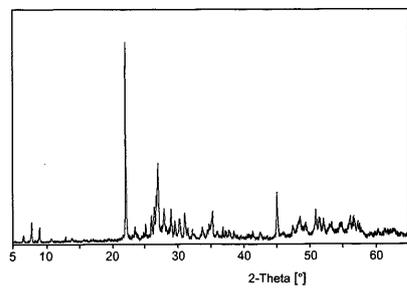
【 8】
FIG.8



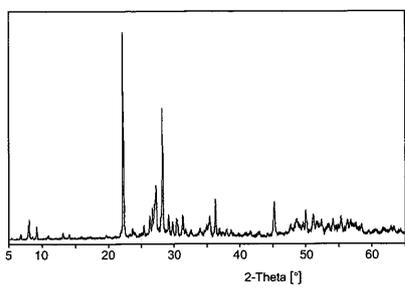
【 9】
FIG.9



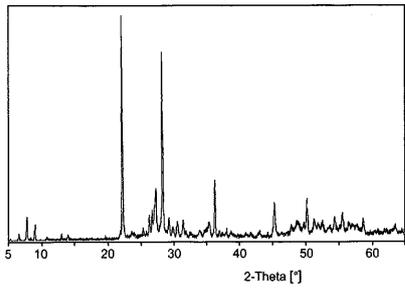
【 11】
FIG.11



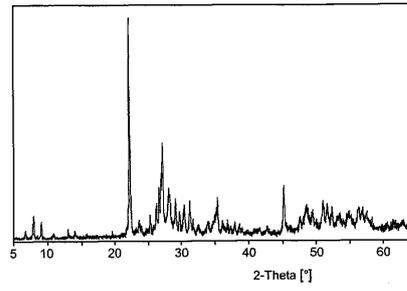
【 10】
FIG.10



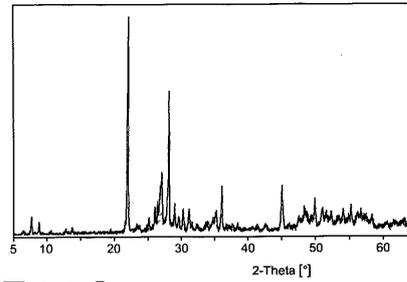
【 1 2】
FIG.12



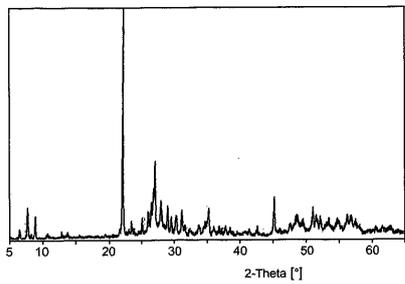
【 1 3】
FIG.13



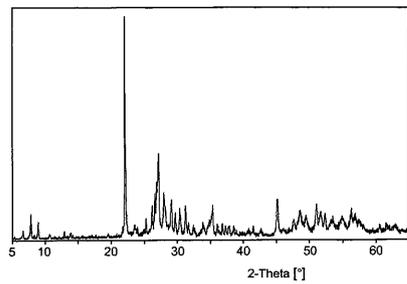
【 1 4】
FIG.14



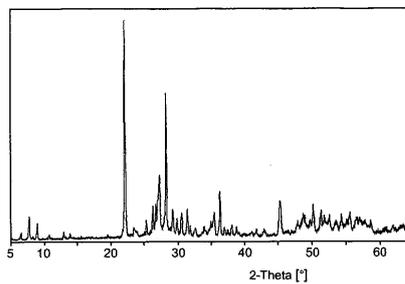
【 1 5】
FIG.15



【 1 7】
FIG.17



【 1 6】
FIG.16



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 J 35/10 (2006.01)		B 0 1 J 35/10	3 0 1 J
B 0 1 J 37/06 (2006.01)		B 0 1 J 37/06	
B 0 1 J 37/08 (2006.01)		B 0 1 J 37/08	
C 0 7 C 51/215 (2006.01)		C 0 7 C 51/215	
C 0 7 C 51/25 (2006.01)		C 0 7 C 51/25	
C 0 7 C 57/05 (2006.01)		C 0 7 C 57/05	
C 0 7 C 253/24 (2006.01)		C 0 7 C 253/24	
C 0 7 C 255/08 (2006.01)		C 0 7 C 255/08	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(31)優先権主張番号 10254279.1

(32)優先日 平成14年11月20日(2002.11.20)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(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 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フリーダー ボルクマイアー

ドイツ連邦共和国 マンハイム ベレンシュトラーセ 4 4

(72)発明者 マーティン ディーテルレ

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュタミッツシュトラーセ 1 9

(72)発明者 ハルトムート ヒープスト

ドイツ連邦共和国 シュリースハイム ブラニヒシュトラーセ 2 3

審査官 磯部 香

(56)参考文献 国際公開第02/006199(WO,A1)

特開2003-024788(JP,A)

特開2003-024787(JP,A)

特開2003-024789(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C01B 19/00

B01J 23/28

B01J 23/31

B01J 23/652

B01J 23/88

B01J 35/10

B01J 37/06

B01J 37/08

C07C 51/215

C07C 51/25

C07C 57/05

C07C 253/24

C07C 255/08

C07B 61/00

JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)