

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Dezember 2005 (22.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/120702 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 23/00**,
23/28, 23/652, 23/887, 37/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005962

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2005 (03.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
60/577,929 9. Juni 2004 (09.06.2004) US
10 2004 027 999.3 9. Juni 2004 (09.06.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HIBST, Hartmut**

[DE/DE]; Branichstr. 23, 69198 Schriesheim (DE).
BORGMEIER, Frieder [DE/DE]; Bellenstr. 44, 68163 Mannheim (DE). **ROSOWSKI, Frank** [DE/DE]; Burgstr. 28, 68165 Mannheim (DE). **MÜLLER-ENGEL, Klaus Joachim** [DE/DE]; Bahnhofstr. 82, 76297 Stutensee (DE).

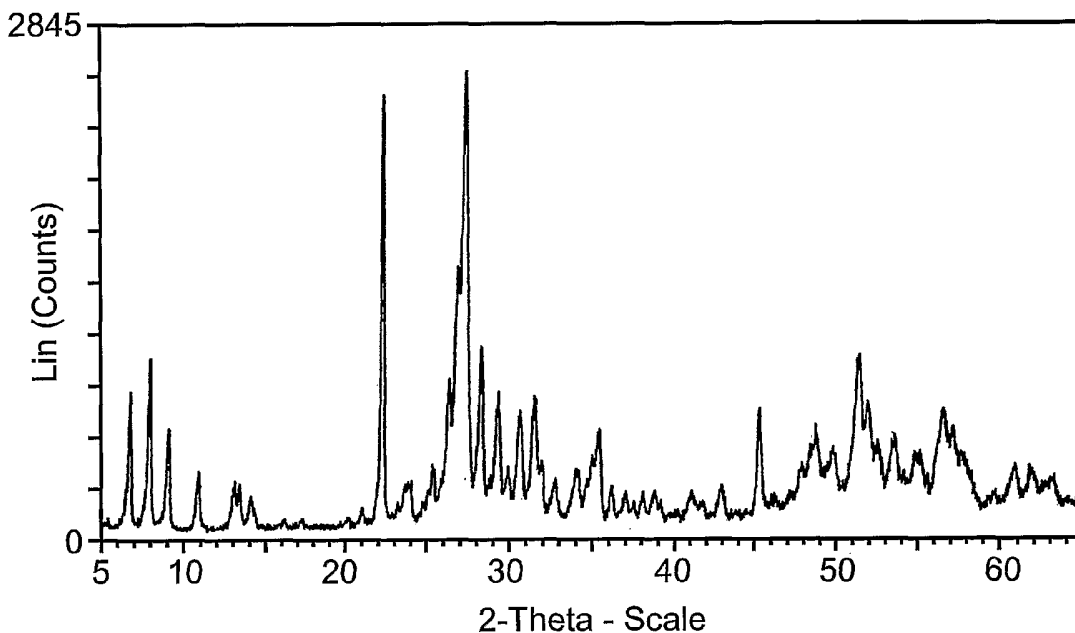
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF MULTI-METAL OXIDE MASSES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MULTIMETALLOXIDMASSE



(57) Abstract: The invention relates to a method for the hydrothermal production of multi-metal masses, comprising Mo and V, using essentially exclusively sources from the group of oxides, oxide hydrates, oxy-acids and hydroxides as source of the elemental constituents of the multi-metal oxide masses and a part amount of the source of the included elemental constituents has an oxidation number below the maximum oxidation number thereof.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/120702 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

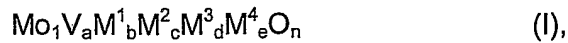
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Verfahren zur hydrothermalen Herstellung von Mo und V enthaltenden Multimetalloxidmassen, wobei als Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse im wesentlichen ausschließlich Quellen aus der Gruppe umfassend Oxide, Oxidhydrate, Sauerstoffsäuren und Hydroxide eingesetzt werden und eine Teilmenge der Quellen den enthaltenen elementaren Konstituenten in einer Oxidationszahl aufweist, die unterhalb seiner maximalen Oxidationszahl liegt.

Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse

Beschreibung

- 5 Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I,



10 mit

M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, As, Bi, Se, Te und Sb;

15 M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd und die Lanthaniden;

M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag und Au;

20

M^4 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, NH_4 und Tl;

a = 0,01 bis 1;

25 b = ≥ 0 bis 1;

c = ≥ 0 bis 1;

d = ≥ 0 bis 0,5;

e = ≥ 0 bis 0,5 und

30 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

bei dem man ein Gemisch G aus Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M einer hydrothermalen Behandlung unterwirft und den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt.

35

Multimetalloxidmassen M der allgemeinen Stöchiometrie I und Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 318 295, EP-A 512 846, EP-A 767 164, EP-A 865 809, EP-A 529 853, EP-A 608 838, EP-A 962 253, DE-A 102 48 584, DE-A 101 19 933, DE-A 101 18 814, DE-A 100 29 338, DE-A 103 59 027, DE-A 103 21 398, EP-A 1 407 819, Applied Catalysis A: General 194-195 (2000), S. 479-485; Applied Catalysis A: General 200 (2000), S. 135-143; Chem. Commun. 1999, S. 517-518; Res. Chem. Intermed. 26 (2) (2000), S. 137-144; Topics Catal. 15 (2001) S. 153-160; Catalysis Sur-

40

veys from Japan 6 (1/2) (2992) 33-44 und Appl. Catal. A: General 251 (2003), S. 411-424.

5 Aus dem vorgenannten Stand der Technik ist auch bekannt, dass solche Multimetalloxidmassen M als Aktivmassen für Katalysatoren zur heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation und zur heterogen katalysierten partiellen Gasphasenammoxidation (unterscheidet sich von der reinen partiellen Gasphasenoxidation im wesentlichen durch das zusätzliche Beisein von Ammoniak) von (z.B. 3 bis 8, insbesondere 2 oder 3 und/oder 4 Kohlenstoffatome aufweisenden) gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aldehyden geeignet sind. Partielle Oxidationsprodukte sind dabei u.a. α,β -monoethylenisch ungesättigte Aldehyde (z.B. Acrolein und Methacrolein) sowie α,β -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren (z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure) und deren Nitrile (z.B. Acrylnitril und Methacrylnitril). Die Zielverbindungen Acrolein, Acrylsäure und/oder Acrylnitril sind z.B. wie beschrieben aus den Kohlenwasserstoffen Propan und/oder Propen erhältlich. Acrolein kann auch selbst Ausgangsverbindung zur Herstellung der letzteren beiden Verbindungen sein. Diese Zielverbindungen bilden bedeutende Zwischenprodukte, die z.B. zur Herstellung von Polymerisaten Verwendung finden, die z.B. als Klebstoffe eingesetzt werden können.

10
15
20 In entsprechender Weise ist aus iso-Butan und iso-Buten Methacrolein und Methacrylsäure erhältlich. Methacrolein kann auch Ausgangsverbindung zur Herstellung von Methacrylsäure sein.

25 Weiterhin ist aus dem gewürdigten Stand der Technik bekannt, dass Multimetalloxidmassen M vorwiegend in zwei voneinander verschiedenen Kristallphasen auftreten, die in der Literatur als „i-Phase“ und als „k-Phase“ bezeichnet werden.

30 Als Fingerabdruck der jeweiligen Kristallphase wird zu deren Kennzeichnung und zur Kennzeichnung ihrer kristallinen Struktur das zugehörige Röntgendiffraktogramm herangezogen.

35 Das Röntgendiffraktogramm der kristallinen i-Phase ist dadurch gekennzeichnet, dass es das nachfolgende Röntgenbeugungsmuster RM_i , wiedergegeben, in Gestalt von von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabständen $d[\text{Å}]$,

	d[Å]
	3,06 ± 0,2
	3,17 ± 0,2
	3,28 ± 0,2
5	3,99 ± 0,2
	9,82 ± 0,4
	11,24 ± 0,4
	13,28 ± 0,5,

10 enthält.

Das Röntgendiffraktogramm der kristallinen k-Phase ist dadurch gekennzeichnet, dass es das nachfolgende Röntgenbeugungsmuster RMk, wiedergegeben in Gestalt von von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängige Netzebenenab-

15 ständen d[Å],

	d[Å]
	4,02 ± 0,2
	3,16 ± 0,2
20	2,48 ± 0,2
	2,01 ± 0,2
	1,82 ± 0,1,

25 enthält.

i-Phase und k-Phase sind einander ähnlich, unterscheiden sich jedoch vor allem dadurch, dass das Röntgendiffraktogramm der k-Phase normalerweise keine Beugungsreflexe für $d \geq 4,2 \text{ \AA}$ aufweist. Üblicherweise enthält die k-Phase auch keine Beugungsreflexe im Bereich $3,8 \text{ \AA} \geq d \geq 3,35 \text{ \AA}$. Ferner enthält die k-Phase in der Regel keine

30 Beugungsreflexe im Bereich $2,95 \text{ \AA} \geq d \geq 2,68 \text{ \AA}$.

Ferner ist aus dem vorgenannten Stand der Technik bekannt, dass die katalytische Wirksamkeit (Aktivität, Selektivität der Zielproduktbildung) der Multimetalloxidmassen mit i-Phase-Struktur gegenüber jenen in anderer (z.B. k-Phase-)Struktur in der Regel

35 überlegen ist.

Aus dem vorgenannten Stand der Technik ist aber auch bekannt, dass es sehr schwierig ist, Multimetalloxidmassen M in i-Phase-Struktur zu erzeugen.

40 So werden in der Regel Mischkristallsysteme erhalten, die nur (z.B. neben k-Phase) einen gewissen i-Phase-Anteil aufweisen und aus denen unter dem Aspekt einer optimalen Katalysatorperformance der i-Phase-Anteil dadurch isoliert wird, dass man die

anderen Phasen (z.B. die k-Phase) mit geeigneten Flüssigkeiten herauswäscht (z.B. WO 02/06199, JP-A 7-232071, DE-A 102 54 279 und EP-A 1 407 819).

5 Die Herstellung von Multimetalloxidmassen M der allgemeinen Stöchiometrie I erfolgt dabei im Allgemeinen so, dass man aus ihre elementaren Konstituenten enthaltenden Ausgangsverbindungen (Quellen) ein inniges Trockengemisch erzeugt und dieses bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt.

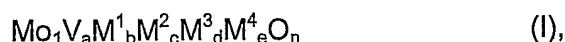
10 Erhöhte i-Phase-Anteile bis zu ausschließlicher i-Phase sind in der Regel dann erhältlich, wenn man ein Gemisch aus Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M einer hydrothermalen Behandlung unterwirft und den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt (vgl. US-A 2003/0187299A1, DE-A 100 29 338, EP-A 1 270 068, EP-A 1 346 766 und EP-A 1 407 819).

15 Als Quellen der elementaren Konstituenten kommen dabei gemäß der Lehre des Standes der Technik mehr oder weniger alle möglichen Verbindungen in Betracht, die elementare Konstituenten chemisch gebunden enthalten.

20 Nachteilig an einer solchermaßen durchgeführten hydrothermalen Herstellweise ist jedoch, dass ihre Reproduzierbarkeit, insbesondere bei einer Herstellung in großtechnischen Mengen, nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag. D.h., der im Rahmen einer solchen Herstellung resultierende i-Phase-Anteil fluktuiert bei wiederholter Herstellung in einem vergleichsweise großen Rahmen um einen Mittelwert. Häufig liegt dieser Mittelwert darüber hinaus bei einem vergleichsweise geringen i-Phase-Anteil.
25 Außerdem vermag die katalytische Performance des hydrothermal unmittelbar erhältlichen Produkts häufig nicht zu befriedigen und erfordert in der Regel zwingend eine sich anschließende thermische Behandlung zur Verbesserung derselben.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein bezüglich der genannten Nachteile verbessertes hydrothermales Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen M der allgemeinen Stöchiometrie I zur Verfügung zu stellen.

35 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I,



mit

- M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Al(+3), Ga(+3), In(+3), Ge(+4), Sn(+4), Pb(+4), As(+5), Bi(+5), Se(+6), Te(+6) und Sb(+5);
- 5 M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Sc(+3), Y(+3), La(+3), Ti(+4), Zr(+4), Hf(+4), Nb(+5), Ta(+5), Cr(+5), W(+6), Mn(+7), Fe(+3), Co(+3), Ni(+3), Zn(+2), Cd(+2) und die Lanthaniden (Ce(+4), Pr(+3), Nd(+3), Pm(+3), Sm(+3), Eu(+3), Gd(+3), Tb(+4), Dy(+3), Ho(+3), Er(+3), Tm(+3), Yb(+3) und Lu(+3));
- 10 M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Re(+7), Ru(+8), Rh(+8), Pd(+8), Os(+8), Ir(+8), Pt(+8), Cu(+2), Ag(+1) und Au(+1);
- 15 M^4 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Li(+1), Na(+1), K(+1), Rb(+1), Cs(+1), Be(+2), Mg(+2), Ca(+2), Sr(+2), Ba(+2), NH₄(+1) und Tl(+1);
- a = 0,01 bis 1 (vorzugsweise 0,01 bis 0,5);
- b = ≥ 0 bis 1 (vorzugsweise > 0 bis 0,5);
- c = ≥ 0 bis 1 (vorzugsweise > 0 bis 0,5);
- 20 d = ≥ 0 bis 0,5 (vorzugsweise ≥ 0 bis 0,1);
- e = ≥ 0 bis 0,5 (vorzugsweise ≥ 0 bis 0,1 oder 0) und
- n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,
- 25 bei dem man ein Gemisch G aus Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M einer hydrothermalen Behandlung unterwirft und den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M ausschließlich
- 30 Quellen aus der Gruppe umfassend Verbindungen, die nur aus den elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M und aus elementaren Konstituenten des Wassers (O, H, OH) bestehen, die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M selbst in ihrer elementaren Form und elementare Konstituenten der Multimetalloxidmasse M enthaltende Ammoniumsalze (d.h. z.B. Quellen aus der Gruppe umfassend Oxide, Oxidhydrate, Sauerstoffsäuren, Hydroxide, Oxidhydroxide der elementaren
- 35 Konstituenten, die Metallelemente der elementaren Konstituenten und Verbindungen wie Ammoniummetavanadat oder Ammoniumheptamolybodat) mit der Maßgabe verwendet werden, dass das molare Verhältnis MV NH₄/Mo aus im Gemisch G enthaltenem NH₄ und im Gemisch G enthaltenem Mo $\leq 0,5$ beträgt und wenigstens eine Teilmenge der Quellen der elementaren Konstituenten die in diesen Quellen enthaltenen
- 40 elementaren Konstituenten mit einer Oxidationszahl aufweist, die unterhalb der maximalen Oxidationszahl des jeweiligen elementaren Konstituenten (das ist die hinter den

individuell aufgelisteten Elementen M^1 , M^2 , M^3 und M^4 in Klammern befindliche mit positivem Vorzeichen behaftete Zahl) liegt.

5 Erfindungsgemäß bevorzugt enthält wenigstens eine Teilmenge der (im Gemisch G befindlichen) Quellen des elementaren Konstituenten V das Vanadin mit einer Oxidationszahl $<+5$ (z.B. $+4$, oder $+3$, oder $+2$, oder 0).

10 Die hydrothermale Herstellung von Multimetalloxidaktivmassen ist dem Fachmann vertraut (vgl. auch z.B. Applied Catalysis A: 194 bis 195 (2000) 479-485; Kinetics and Catalysis; Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404; Chem. Commun., 1999, 517 bis 518; JP-A 6/227 819 und JP-A 2000/26123).

15 Im besonderen wird in dieser Schrift bezüglich der erfindungsgemäßen Verfahrensweise darunter die thermische Behandlung eines, vorzugsweise innigen, Gemisches G von Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten Multimetalloxidmasse M in einem Überdruckgefäß (Autoklav) im Beisein von überatmosphärischen Druck aufweisendem Wasserdampf, üblicherweise bei Temperaturen von $>100^\circ\text{C}$ bis 600°C , verstanden. Der Druckbereich erstreckt sich dabei in typischer Weise auf (>1 bar) bis zu 500 bar, vorzugsweise auf bis zu 250 bar. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Temperaturen oberhalb von 600°C und Wasserdampfdrücke oberhalb von 500 bar angewendet werden, was anwendungstechnisch jedoch weniger zweckmäßig ist.

25 Mit besonderem Vorteil erfolgt die erfindungsgemäße hydrothermale Behandlung unter solchen Bedingungen, unter denen Wasserdampf und flüssige wässrige Phase koexistieren. Dies ist im Temperaturbereich von >100 bis $374,15^\circ\text{C}$ (kritische Temperatur des Wassers) unter Anwendung der entsprechenden Drücke möglich. Die Mengen an Wasser werden dabei zweckmäßig so bemessen, dass die flüssige wässrige Phase die Gesamtmenge der Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten in Suspension und/oder Lösung aufzunehmen vermag.

35 Erfindungsgemäß möglich ist aber auch eine solche hydrothermale Verfahrensweise, bei der das, vorzugsweise innige, Gemisch G der Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten die mit dem Wasserdampf im Gleichgewicht befindliche flüssige Wassermenge vollständig absorbiert.

40 Erfindungsgemäß vorteilhaft erfolgt die erfindungsgemäße hydrothermale Behandlung bei Temperaturen $>100^\circ\text{C}$ bis 300°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 120°C bzw. von 150°C bis 250°C (z.B. 160°C bis 180°C).

Bezogen auf die Summe gebildet aus Wasser und dem Gemisch G (bzw. den darin enthaltenen Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M) be-

trägt der Gewichtsanteil des letzteren im Autoklaven erfindungsgemäß in der Regel wenigstens 1 Gew.-%. Üblicherweise liegt der vorgenannte Gewichtsanteil nicht oberhalb von 90 Gew.-%. Bevorzugt sind Gewichtsanteile von 5 bis 60, bzw. von 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 oder von 30 bis 50 Gew.-%.

5

Neben den erfindungsgemäßen Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M und Wasser, sind bei der erfindungsgemäßen hydrothermalen Verfahrensweise bevorzugt keine weiteren Substanzen beteiligt. Bezogen auf das Gemisch G sollte der Gewichtsanteil solcher weiterer Substanzen im Normalfall ≤ 10 Gew.-%, mit

10

Vorteil ≤ 5 Gew.-% und noch besser ≤ 3 Gew.-% betragen. Als solche möglichen Fremdsbstanzanzen kommen z.B. alle in der DE-A 100 29 338 und in der EP-A 1 407 819 aufgeführten Substanzen aber auch H_2O_2 (unter Beachtung der bevorzugten Redoxbedingungen) in Betracht.

15

Während der erfindungsgemäßen hydrothermalen Behandlung kann sowohl gerührt (bevorzugt) als auch nicht gerührt werden.

Mit Vorteil beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren das molare Verhältnis $MV \leq 0,3$, besonders bevorzugt $\leq 0,1$ und ganz besonders bevorzugt ist es 0.

20

Bezogen auf die Gesamtmenge der im Gemisch G enthaltenen Quellen des elementaren Konstituenten V und die in diesen Quellen insgesamt enthaltene molare Menge an V, sind beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise wenigstens 5 mol-%, oder wenigstens 10 mol-%, bevorzugt wenigstens 20 mol-% oder wenigstens 30 mol-%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 40 mol-% oder wenigstens 50 mol-% und am besten wenigstens 60 mol-% oder wenigstens 70 mol-% bzw. wenigstens 80 mol-% oder wenigstens 90 mol-% oder mehr (mit besonderem Vorteil die Gesamtmenge) des in diesen Quellen enthaltenen V als Vanadin enthalten, dessen Oxidationszahl $< +5$ beträgt.

30

Die arithmetisch mittlere Oxidationszahl des V gemittelt über die molare Gesamtmenge an V der im Gemisch G enthaltenen Vanadin-Quellen beträgt vorzugsweise $+3,5$ bis $+4,5$, besonders bevorzugt $+3,8$ bis $+4,2$ und ganz besonders bevorzugt $+4$.

35

Ganz generell (insbesondere dann, wenn das V in wenigstens einer Teilmenge seiner Quellen in seiner maximalen Oxidationszahl enthalten ist) wird die Zusammensetzung des Gemischs G beim erfindungsgemäßen Verfahren hinsichtlich der Oxidationszahlen der in den Quellen für das Gemisch G enthaltenen elementaren Konstituenten bevorzugt so gewählt, das bei einem Wechsel aller von V ($+5$) verschiedenen elementaren

40

Konstituenten, die in den Quellen des Gemischs G nicht in ihrer maximalen Oxidationszahl enthalten sind (einschließlich V($<+5$)), in ihre jeweils maximale (beim V in seine zweithöchste Oxidationszahl $+4$) Oxidationszahl das dadurch verfügbare Redukti-

onspotential gerade ausreichend ist, um die mittlere Oxidationszahl des in den Quellen des Gemischs G insgesamt enthaltenen V auf einen Wert von 3,5 bis 4,5, besonders bevorzugt von 3,8 bis 4,2 und ganz besonders bevorzugt von 4 einzustellen.

- 5 Erfolgt die erfindungsgemäße hydrothermale Behandlung unter oxidativer, molekularen Sauerstoff enthaltender, Atmosphäre (z.B. unter stehender, abgeschlossener Luft), kann das vorgenannte Reduktionspotential entsprechend höher sein.

10 Insgesamt werden die Bedingungen der erfindungsgemäßen hydrothermalen Behandlung vorzugsweise so gewählt, dass das vorstehende Reduktionspotential in der beschriebenen Weise während der hydrothermalen Behandlung tatsächlich umgesetzt wird.

15 Dabei gelten zur Bestimmung der Oxidationszahl des V bzw. eines anderen elementaren Konstituenten innerhalb einer Quelle die an sich bekannten Regeln, gemäß derer die Oxidationszahl eines bestimmten Elementes in einer chemischen Verbindung wie folgt erhältlich ist:

1. Die Oxidationszahl eines Atoms in einem freien Element ist Null.
- 20 2. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions ist gleich seiner Ladung.
3. In einer kovalenten Verbindung bekannter Struktur entspricht die Oxidationszahl der Ladung, welche jedes Atom enthält, wenn die bindenden Elektronenpaare vollständig dem mehr elektronegativen Atom zugeteilt werden. Bei Elektronenpaaren zwischen zwei gleichen Atomen erhält jedes Atom ein Elektron.

25

(vgl. Grundlagen der allgemeinen und organischen Chemie, Verlag Sauerländer, Aarau, Diesterweg Salle, Frankfurt am Main, 4. Auflage, 1973).

30 Als Quellen für das Element V kommen für das erfindungsgemäße Verfahren demnach vor allem in Betracht: Vanadinoxide wie VO_2 , V_2O_3 , V_6O_{13} , V_3O_7 , V_4O_9 und VO , elementares Vanadin, und, unter Beachtung der erfindungsgemäßen Mengengrenzen, auch Verbindungen wie V_2O_5 und Ammoniummetavanadat.

35 Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie MoO_3 und MoO_2 , elementares Mo aber, unter Beachtung der erfindungsgemäßen Mengengrenzen, auch Verbindungen wie Ammoniumheptamolybdat und dessen Hydrate.

40 Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß z.B. Telluroxide wie TeO_2 , metallisches Tellur, aber auch Tellursäuren wie Orthotellursäure H_6TeO_6 .

Erfindungsgemäß vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind z.B. Antimonoxide wie Sb_2O_3 , elementares Sb, aber auch Antimonsäuren wie $\text{HSb}(\text{OH})_6$.

5 Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z.B. Nioboxide wie Nb_2O_5 oder auch elementares Nb.

10 Eine erfindungsgemäß günstige Wismutquelle ist das Bi_2O_3 . Eine vorteilhafte Goldquelle ist Goldhydroxid. Weitere für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafte Ausgangsverbindungen sind beispielsweise Silberoxid, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Alkali- und Erdalkalioxid bzw. -hydroxid, Scandiumoxid, Iridiumoxid, Zinkoxid, Ga_2O , Ga_2O_3 usw.. Selbstverständlich kommen als Quellen der elementaren Konstituenten auch
15 Mischoxide in Betracht, die mehr als einen elementaren Konstituenten enthalten und gegebenenfalls auf hydrothermale Wege, z.B. auf dem erfindungsgemäßen hydrothermalen Weg, gewonnen wurden. Weitere erfindungsgemäß geeignete Quellen der
15 elementaren Konstituenten können den Schriften des zitierten Standes der Technik entnommen werden.

Die erfindungsgemäße hydrothermale Behandlung selbst nimmt in der Regel eine Zeitdauer von wenigen Minuten bzw. Stunden bis zu einigen Tagen in Anspruch. Typisch
20 ist ein Zeitraum von 48 h. Anwendungstechnisch zweckmäßig ist der für die hydrothermale Behandlung zu verwendende Autoklav innenseitig mit Teflon beschichtet. Vorab der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav, gegebenenfalls einschließlich des enthaltenen wässrigen Gemisches, vorteilhaft evakuiert werden. Anschließend
25 kann vor der Temperaturerhöhung vorzugsweise mit Inertgas (N_2 , Edelgas wie He, Ne und/oder Argon) gefüllt werden. Beide Maßnahmen können in weniger vorteilhafter Weise auch unterlassen werden. Selbstredend kann das wässrige Gemisch zur vorteilhaften Inertisierung vorab der erfindungsgemäßen hydrothermalen Behandlung zusätzlich oder alternativ mit Inertgas gespült werden. Die vorgenannten Inertgase können
30 anwendungstechnisch zweckmäßig auch dazu benutzt werden, bereits vorab der hydrothermalen Behandlung im Autoklaven überatmosphärischen Druck einzustellen.

Nach Beendigung der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav entweder auf Raumtemperatur abgeschreckt oder langsam, d.h. über einen längeren Zeitraum (z.B. durch sich selbst überlassen) auf Raumtemperatur gebracht werden.

35 Erfindungsgemäß wesentlich ist, dass es sich bei dem im Verlauf der erfindungsgemäßen hydrothermalen Behandlung neu gebildeten und nach Beendigung der hydrothermalen Behandlung abgetrennten Feststoff normalerweise um ein Multimetalloxid M mit erhöhtem oder ausschließlichem i-Phase-Anteil handelt und dass dieser erfindungsgemäß
40 gemäß in verbesserter Reproduzierbarkeit anfällt.

Erfindungsgemäß wesentlich ist auch, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Multimetalloxide M bereits ohne eine sich an die hydrothermale Behandlung anschließende thermische Behandlung die gewünschte katalytische Aktivität entfalten.

5

Selbstredend können die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxide M zusätzlich vorteilhaft thermisch nachbehandelt werden, bevor sie als Aktivmassen für die eingangs erwähnten heterogen katalysierten Verfahren Anwendung finden. Diese thermische Nachbehandlung kann bei Temperaturen von 200 bis 1200°C, vorzugsweise 350 bis 700°C, häufig 400 bis 650°C und vielfach 400 bis 600°C durchgeführt werden.

10

Sie kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerte (ist erfindungsgemäß bevorzugt) Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht.

15

Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerte Atmosphäre, d.h. z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas (He, Ar und/oder Ne) durchgeführt (inerte Atmosphäre heißt in dieser Schrift stets, dass der Gehalt an molekularem Sauerstoff dann normalerweise ≤ 5 Vol.-%, vorzugsweise ≤ 3 Vol.-%, besonders bevorzugt ≤ 1 Vol.-% oder $\leq 0,1$ Vol.-% und am besten 0 Vol.-% beträgt). Selbstverständlich kann die thermische Nachbehandlung auch unter Vakuum erfolgen.

20

Insgesamt kann die thermische Nachbehandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen. Bevorzugt erfolgt eine thermische Nachbehandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150°C bis 400°C bzw. 250°C bis 350°C. Im Anschluss daran wird die thermische Nachbehandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350°C bis 700°C bzw. 400°C bis 650°C oder 400°C bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Nachbehandlung des hydrothermal erzeugten Multimetalloxids M auch so erfolgen, dass das hydrothermal erzeugte Multimetalloxid M zunächst tablettiert, dann thermisch nachbehandelt und nachfolgende versplittet wird.

30

Anwendungstechnisch zweckmäßig wird das im Rahmen des erfindungsgemäßen hydrothermalen Verfahrens erhältliche Multimetalloxid M zum Zweck seiner thermischen Nachbehandlung jedoch versplittet.

35

Weiterhin können sowohl die erfindungsgemäß auf hydrothermale Weg erhältlichen Multimetalloxidmassen M als auch deren wie beschrieben thermisch nachbehandelte Nachläufer- oder auch Nachfolgermultimetalloxidmassen dadurch in vorteilhafter Weise weiterbehandelt werden, dass man sie, wie z.B. in der DE-A 102 54 279 sowie der EP-A 1 407 619 beschrieben, mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht. Als solche Flüssigkei-

40

ten kommen z.B. organische Säuren oder deren wässrige Lösungen (z.B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure) sowie anorganische Säuren und deren wässrige Lösungen (z.B. Schwefelsäure, Perchlorsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Borsäure und/oder Tellursäure) aber auch Alkohole, alkoholische Lösungen
 5 der vorgenannten Säuren oder Wasserstoffperoxid und deren wässrige Lösungen in Betracht. Selbstverständlich können zum Waschen auch Mischungen der vorgenannten Waschflüssigkeiten eingesetzt werden. Des weiteren offenbart auch die JP-A 7-232 071 bzw. die DE-A 103 21 398 ein geeignetes Waschverfahren. Im Rahmen einer solchen Waschung verbleibt in der Regel reine i-Phase (bzw. ein erhöhter i-Phase-Anteil),
 10 die im gewaschenen Zustand normalerweise auch eine zusätzlich verbesserte Katalysatorperformance aufweist.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten unter Erhalt des hydrothermal zu behandelnden Gemischs G kann in trockener oder in
 15 nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser, wässriger Form. Vorzugsweise werden die Ausgangsverbindungen in Form einer wässrigen Lösung (gegebenenfalls unter Mitverwendung geringer Mengen komplexbildender Mittel) und/oder feinteiligen Suspension miteinander
 20 vermischt.

Über die eingangs bereits aufgeführten Beugungsreflexlagen hinaus, weist das Röntgenbeugungsmuster R_{Mi} der erfindungsgemäß hydrothermal erhältlichen Multimetall-oxidmassen M bzw. ihrer durch thermische Nachbehandlung und/oder durch wie beschrieben durchzuführendes Waschen erhältlichen Nachläufermassen (oder auch
 25 Nachfolgemassen) vielfach (in Abhängigkeit von den enthaltenen Elementen und der Kristallgeometrie (z.B. Nadelform oder Plättchenform)) zusätzliche charakteristische Beugungsreflexintensitäten auf.

30 Bezogen auf die Intensität des den Netzebenenabstand $d[\text{Å}] = 3,99 \pm 0,2$ repräsentierenden Beugungsreflexes sind diese (relativen) Beugungsreflexintensitäten I (%) wie folgt:

	$d[\text{Å}]$	I (%)
35	$3,06 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)	5 bis 65
	$3,17 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)	5 bis 65
	$3,28 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)	15 bis 130, häufig 15 bis 95
	$3,99 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)	100
	$9,82 \pm 0,4$ (bevorzugt $\pm 0,2$)	1 bis 50, häufig 1 bis 30
40	$11,24 \pm 0,4$ (bevorzugt $\pm 0,2$)	1 bis 45, häufig 1 bis 30
	$13,28 \pm 0,5$ (bevorzugt $\pm 0,3$)	1 bis 35, häufig 1 bis 15.

Neben den bereits genannten, besonders charakteristischen, Beugungsreflexen sind im vorgenannten Röntgenbeugungsmuster R_{Mi} vielfach noch die folgenden Beugungsreflexe, ebenfalls wiedergegeben in Gestalt von von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabständen d [Å], erkenntlich:

5

d [Å]
$8,19 \pm 0,3$ (bevorzugt $\pm 0,15$)
$3,51 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)
$3,42 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)
$3,34 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)
$2,94 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)
$2,86 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$).

Bezogen auf die Intensität des den Netzebenenabstand d [Å] = $3,99 \pm 0,2$ repräsentierenden Beugungsreflex sind die (relativen) Intensitäten I (%) der vorstehenden Beugungsreflexe häufig wie folgt:

10

d [Å]	I (%)
$8,19 \pm 0,3$ (bzw. $\pm 0,15$)	0 bis 25
$3,51 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)	2 bis 50
$3,42 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)	5 bis 75
$3,34 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)	5 bis 80
$2,94 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)	5 bis 55
$2,86 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)	5 bis 60.

Vielfach ergänzen noch folgende Beugungsreflexe das vorgenannte Röntgenbeugungsmuster R_{Mi}:

15

d [Å]
$2,54 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$)
$2,01 \pm 0,2$ (bevorzugt $\pm 0,1$).

Die in gleicher Weise wie oben stehend bezogenen (relativen) Beugungsreflexintensitäten lauten bei diesen Beugungsreflexen vielfach wie folgt:

d [Å]	I (%)
$2,54 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)	0,5 bis 40
$2,01 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)	5 bis 60.

20 Erfindungsgemäß bevorzugt sind unter den vorgenannten Röntgenbeugungsmuster R_{Mi} (bzw. die zu diesen gehörigen Multimetalloxidmassen bzw. ihre Nachfolgemassen); diejenigen bei denen der den Netzebenenabstand d [Å] = $3,99 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$)

oder der den Netzebenenabstand $d [\text{\AA}] = 3,28 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$) repräsentierende Beugungsreflex der intensivste (intensitätsstärkste) Beugungsreflex ist.

5 Ferner sind diejenigen Röntgenbeugungsmuster R_{Mi} (bzw. die zu diesen gehörigen Multimetalloxidmassen bzw. deren Nachfolgemassen) bevorzugt, bei denen die 2Θ -Halbwertsbreite des Beugungsreflexes $d [\text{\AA}] = 3,99 \pm 0,2$ (bzw. $\pm 0,1$) $\leq 1^\circ$, vorzugsweise $\leq 0,5^\circ$ beträgt. Die 2Θ -Halbwertsbreite der anderen angeführten Beugungsreflexe beträgt normalerweise $\leq 3^\circ$, vorzugsweise $\leq 1,5^\circ$, besonders bevorzugt $\leq 1^\circ$.

10 Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben gehen zurück auf ein unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54178 \text{\AA}$) als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40kV, Röhrenstrom: 40mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende
15 (0,6 mm), Messintervall (2Θ): $0,02^\circ$, Messzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr; die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 198 35 247, der DE-A 101 22 027, sowie die in der DE-A 100 51 419 und DE-A 100 46 672 niedergelegte Definition, die hiermit integraler Bestandteil dieser Anmeldung sind; das gleiche gilt für die
20 Definition der 2Θ -Halbwertsbreite).

Die Wellenlänge λ der zur Beugung verwendeten Röntgenstrahlung und der Beugungswinkel Θ (als Beugungsreflexlage wird in dieser Schrift der Scheitelpunkt eines Reflexes in der 2Θ -Auftragung verwendet) sind über die Bragg'sche Beziehung wie
25 folgt miteinander verknüpft:

$$2 \sin \Theta = \lambda/d,$$

wobei d der zum jeweiligen Beugungsreflex gehörige Netzebenenabstand der atomaren
30 Raumanordnung ist.

Erfindungsgemäß erhältliche bevorzugte Multimetalloxidmassen M der allgemeinen Stöchiometrie I (und die zu diesen gehörigen Nachfolgemassen) sind jene, für die gilt:

35 $M^1 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Sb, Bi, Se und Te;

$M^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Ti, Zr, Nb, Cr, W, Fe, Co, Ni und Zn;

40 $M^3 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Re, Pd und Pt;

M^4 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Rb, Cs, Sr, und Ba;

a = 0,01 bis 1 (vorzugsweise 0,01 bis 0,5);

b = ≥ 0 bis 1 (vorzugsweise > 0 bis 0,5);

5 c = ≥ 0 bis 1 (vorzugsweise > 0 bis 0,5);

d = ≥ 0 bis 0,5 (vorzugsweise ≥ 0 bis 0,1);

e = ≥ 0 bis 0,5 (vorzugsweise ≥ 0 bis 0,1 oder 0) und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird.

10

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient a der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M (und der zu diesen gehörigen Nachfolgemassen), unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen M und der gewählten Elementzusammensetzung, 0,05 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5.

15

Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen M und der gewählten Elementzusammensetzung beträgt der stöchiometrische Koeffizient b bevorzugt > 0 bzw. 0,01 bis 0,5, und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 oder bis 0,4.

20

Der stöchiometrische Koeffizient c der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M beträgt, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen M und der gewählten Elementzusammensetzung, vorteilhaft 0,01 bis 0,5 und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 oder bis 0,4. Ein ganz besonders bevorzugter Bereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c, der, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, mit allen anderen Vorzugsbereichen in dieser Schrift und allen gewählten Elementzusammensetzungen kombinierbar ist, ist der Bereich 0,05 bis 0,2.

25

30

Bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient d der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen M und der gewählten Elementzusammensetzung, > 0 bzw. 0,00005 bzw. 0,0005 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5, häufig 0,002 bis 0,3 und oft 0,005 bzw. 0,01 bis 0,1.

35

Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen M und der gewählten Elementzusammensetzung, kann der Koeffizient e auch ≥ 0 bis 0,1 und vorteilhaft auch 0 betragen.

40

15

Besonders günstig sind erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

- 5 a = 0,05 bis 0,5;
b = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
c = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
d = 0,0005 bis 0,5 ; und
e = ≥ 0 bis 0,5.

10

Ganz besonders günstig sind erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

- 15 a = 0,1 bis 0,5;
b = 0,1 bis 0,5;
c = 0,1 bis 0,5;
d = 0,001 bis 0,5, bzw. 0,001 bis 0,3, bzw. 0,001 bis 0,1; und
e = ≥ 0 bis 0,2 oder bis 0,1.

20

M^1 ist bevorzugt Bi, Se, Te und/oder Sb und ganz besonders bevorzugt Te.

- 25 Alles Vorgenannte gilt vor allem dann, wenn M^2 wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb, Ti, Zr, Cr, W, Fe, Co, Ni, Zn und/oder Ta und ganz besonders bevorzugt dann, wenn M^2 zu wenigstens 50 mol-% oder zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge, bzw. zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und wenigstens eines der Elemente Ti, Zr, Cr, Ta, W, Fe, Co, Ni und Zn bzw. Nb und/oder Ta ist.

- 30 Es gilt vor allem aber auch, unabhängig von der Bedeutung von M^2 , dann, wenn M^3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Re, Pd, und Pt ist.

- 35 Alles Vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M^2 wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% Nb und M^3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Re, Pd und Pt ist.

35

Alles Vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M^2 wenigstens zu 50 mol-%, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und wenigstens eines der Elemente Co, Ni, Ta, W, Fe und M^3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Re, Pd und Pt ist.

40

Ganz besonders bevorzugt gelten alle Aussagen hinsichtlich der stöchiometrischen Koeffizienten dann, wenn $M^1 = \text{Te}$, $M^2 = \text{Nb}$ und wenigstens eines der Elemente Ni, Co, Fe und $M^3 =$ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Pd, Re und Pt ist.

- 5 Günstige erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidmassen M sind jene (insbesondere alle Vorgenannten) mit $e = 0$. Ist $e > 0$, ist M^4 vorzugsweise Cs.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien I sind jene in dieser Schrift, die für die Multimetalloxidmassen der Stöchiometrie (I) im zitierten Stand der Technik offen-
10 bart sind.

Die wie beschrieben erfindungsgemäß auf hydrothermale Weg erhältlichen Multimetalloxidmassen M der allgemeinen Stöchiometrie I bzw. die Nachläufermassen dieser Multimetalloxidmassen (sie weisen in der Regel ebenfalls die Stöchiometrie I auf) können als solche (d.h., als Pulver oder als Splitt) oder auch zu Formkörpern geformt als
15 katalytische Aktivmassen für alle eingangs dieser Schrift beschriebenen partiellen Gasphasenoxidationen und/oder -ammoxidationen von z.B. gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. niederen Aldehyden und/oder Alkoholen eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbel-
20 bett sein. Die Formgebung kann z.B. durch Extrudieren oder Tablettieren im Fall von Vollkatalysatoren oder durch Aufbringen auf einen Trägerkörper (Herstellung von Schalenkatalysatoren) erfolgen, wie es in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 bzw. DE-A 10051419 beschrieben wird.

- 25 Die im Fall von Schalenkatalysatoren für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und deren Nachfolgemassen zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D.h., sie greifen in den Ablauf der partiellen katalytischen Gasphasenoxidation bzw. -ammoxidation des Kohlenwasserstoffs (z.B. Propan und/oder Propen zu Acrylsäure), Alkohols oder Aldehyds, die durch die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und deren Nachfolgemassen katalysiert
30 wird, im wesentlichen nicht ein.

Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit (vorzugsweise Steatit der Fa. CeramTec (DE) vom Typ C-220, bzw. bevorzugt mit geringem in Wasser löslichem Alkali-
35 gehalt), Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rau sein. Mit Vorteil ist
40 die Oberfläche des Trägerkörpers rau, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgetragenen Aktivmassenschale bedingt.

Häufig liegt die Oberflächenrauigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200 μm , oft im Bereich von 20 bis 100 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmessgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

5

Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen ≤ 1 Vol.-%).

10

Die Dicke der in den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000 μm . Sie kann aber auch 50 bis 700 μm , 100 bis 600 μm oder 150 bis 400 μm betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500 μm , 100 bis 500 μm oder 150 bis 300 μm .

15

Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

20

25

Die Herstellung der Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man auf erfindungsgemäße Weise Multimetalloxidmassen M oder deren Nachläufermasse vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver erfindungsgemäß erhaltener Multimetalloxidmasse M oder feinteiliger Nachläufermasse eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc..

30

35

Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Formel (I) bzw. deren Nachfolgemasse wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepasst. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 μm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von de-

40

- nen wenigstens 50 % der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 μm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50 μm weniger als 10 % beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längsausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Partikelgrößenverteilung wie folgt beschaffen:

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

Dabei sind:

10

D = Durchmesser des Partikels,

x = der prozentuale Anteil der Partikel, deren Durchmesser $\geq D$ ist;

und

y = der prozentuale Anteil der Partikel, deren Durchmesser $< D$ ist.

15

- Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 2909671, sowie des in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geeigneten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel $\geq 0^\circ$ und $\leq 90^\circ$, meist $\geq 30^\circ$ und $\leq 90^\circ$; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittellachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rol-
- 20
- 25
- 30

lende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylinder- oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

5 Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

10 Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N_2 oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht
15 auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber
20 auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

25 Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig $150^\circ C$) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung
30 kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen
35 durchgeführt werden.

Als Bindemittel für den Beschichtungsprozess können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol,
40 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige or-

ganische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wässrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

Als Geometrien (sowohl für Vollkatalysatoren als auch für Schalenkatalysatoren) kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längsausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser). Selbstredend kommen für die Geometrie der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidaktivmassen M und ihrer Nachfolgemassen auch all jene der DE-A 101 01 695 in Betracht.

Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M (und ihrer Nachfolgemassen) beträgt vielfach 1 bis 80 m²/g zw. bis 40 m²/g, oft 11 bzw. 12 bis 40 m²/g und häufig 15 bzw. 20 bis 40 bzw. 30 m²/g (bestimmt nach der BET Methode, Stickstoff).

Im übrigen gilt für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und ihre Nachfolgemassen das in der DE-A 103 03 526 Gesagte.

D.h., selbstredend können die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und ihre Nachfolgemassen auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, im wesentlichen nur verdünnend wirkenden Materialien, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid verdünnter Form als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden.

Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnis betragen z.B. 6 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann vor und/oder nach einer thermischen Nachbehandlung erfolgen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M sowie ihre Nachfolgemassen eignen sich als solche oder in wie eben beschrieben verdünnter Form (wie bereits gesagt) als Aktivmassen für heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidationen (einschließlich Oxidehydrierungen) und/oder -ammoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie von Alkoholen und Aldehyden (z.B. in einem Verfahren gemäß der DE-A 103 16 465).

Solche gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind insbesondere Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, n-Butan, iso-Butan und iso-Buten. Zielprodukte sind dabei vor allem Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacrylnitril. Sie eignen sich aber auch für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation und/oder -ammoxidation von Verbindungen wie Acrolein und Methacrolein.

Aber auch Ethylen, Propylen und Essigsäure können Zielprodukt sein.

Unter einer vollständigen Oxidation eines Kohlenwasserstoffs, Alkohols und/oder Aldehyds wird in dieser Schrift verstanden, dass der im Kohlenwasserstoff, Alkohol und/oder Aldehyd insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs (CO, CO₂) umgewandelt wird.

Alle davon verschiedenen Umsetzungen des Kohlenwasserstoffs unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden in dieser Schrift mit dem Begriff der Partialoxidation subsummiert. Die zusätzliche reaktive Einwirkung von Ammoniak kennzeichnet die partielle Ammoxidation.

Bevorzugt eignen sich die gemäß dieser Schrift erhältlichen Multimetalloxidmassen M und ihre Nachfolgemassen, als katalytische Aktivmassen für die Umsetzung von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propan zu Acrylsäure und/oder Acrylnitril, von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propylen zu Acrylnitril, von iso-Butan zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure, von iso-Butan zu Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril, von Ethan zu Ethylen, von Ethan zu Essigsäure und von Ethylen zu Essigsäure.

Die Durchführung solcher partiellen Oxidationen und/oder Ammoxidationen (durch in an sich bekannter Weise zu steuernde Wahl des Gehaltes an Ammoniak im Reaktionsgasgemisch kann die Reaktion im wesentlichen ausschließlich als partielle Oxidation, oder ausschließlich als partielle Ammoxidation, oder als Überlagerung beider Reaktionen gestaltet werden; vgl. z.B. WO 98/22421) ist von den Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I des Standes der Technik an sich bekannt und kann in völlig entsprechender Weise durchgeführt werden.

Wird als Kohlenwasserstoff Roh-Propan oder Roh-Propylen eingesetzt, ist dieses bevorzugt wie in der DE-A 102 46 119 bzw. DE-A 101 18 814 bzw. PCT/EP/02/04073 beschrieben zusammengesetzt. Ebenso wird bevorzugt wie dort beschrieben verfahren.

5

Eine mit Multimetalloxid M-Aktivmasse- (bzw. Nachfolgeaktivmasse)-Katalysatoren durchzuführende partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure kann z.B. wie in der EP-A 608 838, der EP-A 1 407 819, der WO 00/29106, der JP-A 10-36311 und der EP-A 1 192 987 beschrieben durchgeführt werden.

10

Als Quelle für den benötigten molekularen Sauerstoff kann z.B. Luft, mit Sauerstoff angereicherte oder an Sauerstoff entreicherte Luft oder reiner Sauerstoff verwendet werden.

15

Ein solches Verfahren ist auch dann vorteilhaft, wenn das Reaktionsgasausgangsgemisch kein Edelgas, insbesondere kein Helium, als inertes Verdünnungsgas enthält. Im übrigen kann das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und molekularem Sauerstoff selbstredend inerte Verdünnungsgase wie z.B. N₂, CO und CO₂ umfassen. Wasserdampf als Reaktionsgasgemischbestandteil ist erfindungsgemäß vorteilhaft.

20

D.h., das Reaktionsgasausgangsgemisch, mit dem die erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidaktivmasse M oder deren Nachfolgemasse bei Reaktionstemperaturen von z.B. 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C und Drücken von 1 bis 10 bar, bzw. 2 bis 5 bar zu belasten ist, kann z.B. nachfolgende Zusammensetzung

25

aufweisen:

1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,
44 bis 99 Vol.-% Luft und
0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

30

Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasausgangsgemische.

Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangsgemisches kommen in Betracht:

35

70 bis 95 Vol.-% Propan,
5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und
0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

40

Selbstredend wird bei einem solchen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein, CO₂, CO,

H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muss.

5 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bekannt ist.

10 D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

15 Das dabei resultierende wässrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

20 Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan, welches vorzugsweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt wird. Es kann dazu aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation teil- oder vollabgetrennt und anschließend in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

30 Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar. Als Nebenkomponente gebildetes Propen wird dabei, ebenso wie bei anderen Abtrennverfahren, in der Regel vom Propan nicht oder nicht vollständig abgetrennt und mit diesem im Kreis geführt. Dies gilt so auch im Fall von anderen homologen gesättigten und olefinischen Kohlenwasserstoffen. Vor allem gilt es ganz generell für erfindungsgemäße heterogen katalysierte partielle Oxidationen und/oder -ammoxidationen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

40 Dabei macht es sich vorteilhaft bemerkbar, dass die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und ihre Nachfolgemassen auch die partielle Oxidation und/oder -ammoxidation des homologen olefinischen Kohlenwasserstoffs zum selben Zielprodukt heterogen zu katalysieren vermögen.

So kann mit den erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und ihren Nachfolgemassen als Aktivmassen Acrylsäure durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff wie in der DE-A 101 18 814 bzw. PCT/EP/02/04073 oder der JP-A 7-53448 beschrieben hergestellt werden.

5

D.h., eine einzige Reaktionszone A ist für die Durchführung des Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidmasse M- bzw. Nachfolgemasse-Katalysatoren.

10

Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu

15

Acrylsäure oxidiert.

Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für jeden der beiden vorgenannten Oxidationsschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp ein.

20

D.h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren mit zwei Reaktionszonen.

25

Selbstredend kann sich beim Verfahren der Propenpartialoxidation in der einen Reaktionszone A nur ein oder aber auch mehr als ein erfindungsgemäß erhältlicher Multimetalloxidmasse M- bzw. Nachfolgemasse-Katalysator befinden. Natürlich können die einzusetzenden Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser Schrift beispielsweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

30

Längs der einen Reaktionszone A kann beim Verfahren der Propenpartialoxidation nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone A ändernde Temperatur eines Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese Temperaturänderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

35

Wird das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation als Festbettoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

40

Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in einfacher Weise dadurch realisiert werden, dass längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

- 5 Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reaktor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine mäanderförmige Strömung ausführen, die
10 nur über den Reaktor betrachtet im Gleich- oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist.

- Die Reaktionstemperatur kann beim Verfahren der Propenpartialoxidation längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis
15 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

- Der Arbeitsdruck kann beim Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl 1 bar, weniger als 1 bar oder mehr als 1 bar betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke
20 sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 5 bar.

An das für das Verfahren der Propenpartialoxidation zu verwendende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

- 25 Als Propen kann für ein solches Verfahren, wie bereits gesagt und wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z.B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

- 30 a) Polymer grade Propylen:

≥ 99,6 gew.-%	Propen,
≤ 0,4 gew.-%	Propan,
≤ 300 gew.ppm	Ethan und/oder Methan,
≤ 5 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,
≤ 1 gew.ppm	Acetylen,
≤ 7 gew.ppm	Ethylen,
≤ 5 gew.ppm	Wasser,
≤ 2 gew.ppm	O ₂ ,
≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),

≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
≤ 5 gew.ppm	CO ₂ ,
≤ 5 gew.ppm	CO,
≤ 10 gew.ppm	Cyclopropan,
≤ 5 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
≤ 10 gew.ppm	C _{≥5} -Kohlenwasserstoffe und
≤ 10 gew.ppm	Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO) ₄).

b) Chemical grade Propylen:

≥ 94 gew.-%	Propen,
≤ 6 gew.-%	Propan,
≤ 0,2 gew.-%	Methan und/oder Ethan,
≤ 5 gew.ppm	Ethylen,
≤ 1 gew.ppm	Acetylen,
≤ 20 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
≤ 100 gew.ppm	Cyclopropan,
≤ 50 gew.ppm	Buten,
≤ 50 gew.ppm	Butadien,
≤ 200 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,
≤ 10 gew.ppm	C _{≥5} -Kohlenwasserstoffe,
≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
≤ 0,1 gew.ppm	Sulfide (berechnet als H ₂ S),
≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
≤ 0,1 gew.ppm	Chloride (berechnet als Cl ^θ) und
≤ 30 gew.ppm	Wasser.

- 5 Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Begleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein, ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das Verfahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.
- 10

Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die entweder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in erhöhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit Kreisgas,

15

Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter Luft und/oder Inertgas vermischt für das Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure eingesetzt.

- 5 Als Propenquelle kommt für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch Propen in Betracht, das im Rahmen eines vom erfindungsgemäßen Verfahren verschiedenen Verfahrens als Nebenprodukt gebildet wird und z.B. bis zu 40 % seines Gewichts Propan enthält. Dabei kann dieses Propen zusätzlich noch von anderen, das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht störenden, Begleitkomponenten begleitet
10 werden.

Als Sauerstoffquelle kann für das Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

- 15 Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für das Verfahren der Propenpartialoxidation zu verwendendes Reaktionsgasausgangsgemisch üblicherweise noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht (höhere, z.B. C₄-Kohlenwasserstoffe sollten gemieden werden). Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bilden Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das Verfahren der partiellen Propenoxidation.

- 25 Vorteilhaft erfolgt die heterogen katalysierte Partialoxidation des Propens im Beisein von Propan.

In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für das Propenoxidations-Verfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

- 30 Propen : Sauerstoff : H₂O : sonstige Verdünnungsgase
= 1 : (0,1 – 10) : (0 – 70) : (0 : 20).

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (1 – 5) : (1 – 40) : (0 – 10).

- 35 Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses, wie beschrieben, vorteilhaft teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff, CO, CO₂, Wasserdampf und Propan als Verdünnungsgas.

Das molare Verhältnis von Propan : Propen kann beim Propenoxida-tions-Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10, vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

- 5 Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propen kann beim Verfahren der partiellen Propenoxidation z.B. 40 bis 250 NI/l•h oder mehr betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 500 bis 15000 NI/l•h, vielfach im Bereich 600 bis 10000 NI/l•h, häufig 700 bis 5000 NI/l•h.
- 10 Selbstredend wird beim Verfahren der Propenpartialoxidation zu Acrylsäure ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propen Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muss.
- 15 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeführten) Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.
- 20 D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 199 24 532 beschrieben ist.
- 25
- 30 Das dabei resultierende wässrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.
- Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen (und gegebenenfalls Propan). Dieses kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propen (und gegebenenfalls Propan) bevorzugt zu absorbieren vermag.
- 35
- 40

Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propen (und gegebenenfalls Propan) wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan partialoxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

In völlig entsprechender Weise lassen sich die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxide M und ihre Nachfolgemassen als Katalysatoren für die Partialoxidation von iso-Butan und/oder iso-Buten zu Methacrylsäure einsetzen.

Ihre Verwendung für die Ammoxidation von Propan und/oder Propen kann z.B. wie in der EP-A 529 853, der DE-A 23 51 151, der JP-A 6-166668 und der JP-A 7-232071 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Ammoxidation von n-Butan und/oder n-Buten kann wie in der JP-A 6-211767 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen, bzw. die Weiterreaktion zu Essigsäure, kann wie in der US-A 4,250,346 oder wie in der EP-B 261 264 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure kann wie in der DE-A 102 61 186 beschrieben erfolgen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und ihre Nachfolgemassen können aber auch in andere Multimetalloxidmassen integriert werden (z.B. ihre feinteiligen Massen vermengen, gegebenenfalls verpressen und calcinieren, oder als Schlämmen (vorzugsweise wässrig) vermengen, trocknen und calcinieren (z.B. wie es die EP-A 529 853 beschreibt)). Bevorzugt wird wieder unter Inertgas calciniert.

Die dabei resultierenden Multimetalloxidmassen (nachfolgend Gesamtmassen genannt) enthalten bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 75 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt ≥ 90 Gew.-% bzw. ≥ 95 Gew.-% an erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M bzw. an deren Nachfolgemassen und sind für die in dieser Schrift besprochenen Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen ebenfalls geeignet.

Die geometrische Formgebung erfolgt bei den Gesamtmassen in zweckmäßiger Weise wie für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und deren Nachfolgemassen beschrieben.

Zum Zweck der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure werden die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, deren Nachfolgemassen und solche Massen enthaltende Multimetalloxidmassen bzw. Katalysatoren bevorzugt wie in der DE-A 101 22 027 beschrieben in Betrieb genommen.

5

Abschließend sei festgehalten, dass die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit bei Anwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise darauf zurückgeführt wird, dass das gewünschte Multimetalloxid M in einer Umgebung anfällt, die im wesentlichen nur Wasser und dessen Konstituenten H, O, OH enthält. Auf diese Weise fällt das Multimetalloxid M quasi unter seinem natürlichen Eigen-pH-Wert an, was der Verfahrensweise offensichtlich eine besondere Robustheit verleiht.

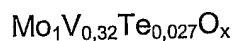
10

15 Beispiele und Vergleichsbeispiele

A) Herstellung von Multimetalloxidmassen

Beispiel 1: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie

20



In einen Autoklaven mit eingebautem Rührer und einem Innenvolumen von 2,5 l wurden in feinteiliger Form eingefüllt:

25 123,27 g MoO_3 (Fa. Riedel-de-Haen Brand, 30926 Seelze;
 MoO_3 -Gehalt >99,9 %; 0,86 Mol Mo);

23,06 g VO_2 (Fa. Alfa Aesar, 76057 Karlsruhe; VO_2 -Gehalt = 99,5 %; 0,28 Mol
 VO_2 , V-Oxidationsstufe = 4,03);

30

3,69 g TeO_2 (Fa. Sigma Aldrich, 82018 Taufkirchen; >99 % TeO_2 ; 0,023 Mol
 TeO_2);

und 1500 ml Wasser.

35

Der Deckel des Autoklaven wurde verschlossen und der über der wässrigen Phase befindliche Anteil an Luft im Autoklaven durch Spülen mit Stickstoff gegen Stickstoff ausgetauscht. Anschließend wurde der Autoklav unter fortlaufendem Rühren (700 Upm) innerhalb von 10 h unter Eigendruck befindlich kontinuierlich (linear) auf
 40 175°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter weiterem Rühren während 48 h gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Der Autoklav wurde geöffnet und das gebildete schwarze Pulver abfiltriert, dreimal mit je 200 ml

Wasser der Temperatur 25°C gewaschen und anschließend bei 80°C während 12 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5 Der wie beschrieben durchgeführte Versuch wurde zehnmal wiederholt. In allen Fällen wurde das gleiche, nachfolgend beschriebene Ergebnis erhalten.

10 Wie das in Figur 1 abgebildete Pulverröntgendiffraktogramm (XRD) ausweist, wird ausschließlich i-Phase erhalten. Die zugehörige rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) (Figur 2, drei unterschiedliche Vergrößerungen) zeigt nadelförmige Kristalle mit einem hohen Längen-zu-Dicken-Verhältnis von ca. 50 bis 100.

15 Ein Vorteil der „Nadel-, bzw. „Faserform“ dürfte darin liegen, dass andere (zusätzliche) kristallographische Oberflächen der Katalyse im Vergleich mit einem isotroperen Material vermehrt zugänglich sind.

20 Titrimetrische Analyse weist aus, dass das V in der gebildeten i-Phase die Oxidationsstufe 4,02 bis 4,05 aufweist. Die spezifische Oberfläche lag bei 45 m²/g. Chemische Analyse ergab befriedigende Übereinstimmung mit der Einwaagestöchiometrie.

25 Vergleichsbeispiel 1: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie $\text{Mo}_1\text{V}_{0,32}\text{Te}_{0,027}\text{O}_x$

In den Autoklaven aus Beispiel 1 wurden in feinteiliger Form eingefüllt:

25 151,87 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Fa. H.C. Starck, 38642 Goslar; MoO₃-Gehalt 81,5 %; 0,86 Mol Mo);

66,64 g Vanadylsulfat-Hydrat $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (Fa. Alfa Aesar, 76057 Karlsruhe; V-Gehalt = 21,4 Gew.-%; 0,28 Mol V);

30 3,69 g TeO₂ (wie in Beispiel 1);

und 1500 ml Wasser.

35 Anschließend wurde wie in Beispiel 1 (hydrothermal) verfahren. Der wie beschrieben durchgeführte Versuch wurde zehnmal wiederholt. In zwei Fällen trat dabei ein erhöhter Anteil an i-Phase im gebildeten Multimetalloxidpulver auf. In den acht anderen Versuchen wurde dagegen ein Phasengemenge erhalten, das lediglich einen geringen i-Phase-Anteil enthielt.

40 Unter den anderen Phasen wurden identifiziert: die Phase 81-2414 (c) der JPDS-Kartei $[(\text{V}_{0,12}\text{Mo}_{0,88})\text{O}_{2,94}\text{-hexagonal}]$; die Phase 05-0508 der JPDS-Kartei $[\text{MoO}_3, \text{Or-}]$

thorhombisch], die Phase 47-0872 der JPDS-Kartei [$\text{HMo}_{5,35}\text{O}_{15,75}(\text{OH})_{1,6} \cdot 1,7 \text{H}_2\text{O}$] und die Phase 77-0649 (c) der JPDS-Kartei [$(\text{V}_{0,95}\text{Mo}_{0,97})\text{O}_5$, triklin].

Beispiel 2: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



In den Autoklaven aus Beispiel 1 wurden in feinteiliger Form eingefüllt:

123,27 g MoO_3 (wie in Beispiel 1);

10

23,06 g VO_2 (wie in Beispiel 1);

5,36 g Bi_2O_3 (Fa. Riedel-de Haen Brand, 30926 Seelze; $\geq 99,5\%$ Bi_2O_3 ; 0,023 Mol Bi);

15

und 1500 ml Wasser.

Anschließend wurde wie in Beispiel 1 (hydrothermal) verfahren.

20 Der wie beschrieben durchgeführte Versuch wurde zehnmal wiederholt. In allen Fällen wurde das gleiche nachfolgend beschriebene Resultat erzielt.

Das Pulverröntgendiffraktogramm (vgl. Fig. 3) wies für das erhaltene schwarze Pulver in allen Fällen ausschließlich i-Phase aus. Die zugehörige rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Fig. 4, drei verschiedene Vergrößerungen) zeigt nadelförmige Kristalle mit einem hohen Längen-zu-Dicken-Verhältnis von ca. 30 bis 150.

25

Die chemische Analyse ergab befriedigende Übereinstimmung mit der Einwaagestöchiometrie. Gemäß titrimetrischer Analyse wies das V in der gebildeten i-Phase die Oxidationsstufe 4,02 bis 4,07 auf. Die spezifische Oberfläche lag bei $38 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie $\text{Mo}_1\text{V}_{0,32}\text{Bi}_{0,027}\text{O}_x$

35 Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. Anstelle von MoO_3 wurde jedoch 151,87 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (wie in Vergleichsbeispiel 1) und anstelle von VO_2 wurde 66,64 g Vanadylsulfat-Hydrat ($\text{VOSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$) (wie in Vergleichsbeispiel 1) eingesetzt. Der Versuch wurde zehn mal wiederholt. In zwei Fällen wurde ein erhöhter Anteil an i-Phase im hergestellten schwarzen Pulver erhalten.

40

In den acht anderen Reproduktionen wurde dagegen ein Phasengemenge mit nur geringem i-Phase-Anteil erhalten. Die restlichen Phasen konnten identifiziert werden als

Phase 05-0508 der JPDS-Kartei [MoO_3 , orthorhombisch], als Phase 47-0872 der JPDS-Kartei [$\text{HMo}_{5,35}\text{O}_{15,75}(\text{OH})_{1,6} \cdot 1,7 \text{H}_2\text{O}$], als Phase 48-0744 der JPDS-Kartei (BiVO_4 , tetragonal), als Phase 85-0630 der JPDS-Kartei ($\text{Bi}_{0,88}\text{Mo}_{0,37}\text{V}_{0,63}\text{O}_4$), als Kristallstruktur der Phase 70-2321 (c) der JPDS-Kartei [$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, orthorhombisch], als

5 Kristallstruktur der Phase 33-0104 der JPDS-Kartei ($\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, hexagonal) und/oder Phase 77-0649 (c) der JPDS-Kartei [$(\text{V}_{0,95}\text{Mo}_{0,97}\text{O}_5$, triklin]. Darüber hinaus lagen teilweise weitere Phasen vor, die anhand der XRD Beugungsreflexe nicht weiter identifiziert werden konnten.

10 Beispiel 3: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie
 $\text{Mo}_1\text{V}_{0,32}\text{Bi}_{0,027}\text{O}_x$

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. Als Vanadinquelle wurde jedoch ein Gemisch aus 2,85 g V-Pulver (Fa. Chempur, 76204 Karlsruhe; V-Gehalt >99,5 %; 0,056 Mol V) und 20,36 g V_2O_5 (Fa. Gesellschaft für Elektrometallurgie (GfE), 90431 Nürnberg; V_2O_5 -Gehalt = 99,97 %; 0,224 Mol V) eingesetzt.

15

Der Autoklav wurde verschlossen und der über der wässrigen Lösung befindliche Anteil an Luft im Autoklaven durch Spülen mit Stickstoff gegen Stickstoff ausgetauscht.

20

Anschließend wurde der Autoklav unter fortlaufendem Rühren (700 Upm) und unter Eigendruck befindlich innerhalb von 3 h kontinuierlich (linear) auf 90°C aufgeheizt und während 10 h bei dieser Temperatur gerührt.

25 Danach wurde innerhalb von 8 h unter fortlaufendem Rühren (700 Upm) und unter Eigendruck befindlich kontinuierlich (linear) auf 175°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Rühren 24 h gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt und wie im Beispiel 1 das gebildete schwarze Pulver abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

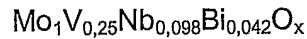
30 Der wie beschrieben durchgeführte Versuch wurde zehnmal wiederholt. In sechs der 10 Ausführungen wurde das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 2 erhalten.

35 In vier der zehn Ausführungen kristallisierten Feststoffe, die jenen aus Vergleichsbeispiel 2 entsprachen.

Beispiel 4: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie
 $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{O}_x$

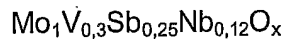
40 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Anstelle der 23,06 g VO_2 wurden jedoch nur 18,0 g VO_2 verwendet und die Te-Verbindung wurde weggelassen.

Beispiel 5: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



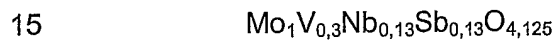
5 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. D.h., es wurden wiederum 123,27 g MoO_3 eingewogen, sowie die der diesbezüglich gemäß der geforderten Stöchiometrie benötigten Mengen an VO_2 , Nb_2O_5 sowie Bi_2O_3 .

Beispiel 6: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



10 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. D.h., es wurden wiederum 123,27 g MoO_3 eingewogen, sowie die der diesbezüglich gemäß der geforderten Stöchiometrie benötigten Mengen an VO_2 , Sb_2O_3 und Nb_2O_5 .

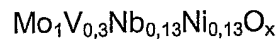
Beispiel 7: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. D.h., es wurden wiederum 123,27 g MoO_3 eingewogen, sowie die der diesbezüglich gemäß der geforderten Stöchiometrie benötigten Mengen an VO_2 , Nb_2O_5 und Sb_2O_3 .

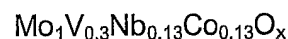
20

Beispiel 8: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



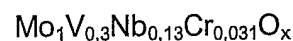
25 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. D.h., es wurden wiederum 123,27 g MoO_3 eingewogen, sowie die der diesbezüglich gemäß der geforderten Stöchiometrie benötigten Mengen an VO_2 , Nb_2O_5 und NiO .

Beispiel 9: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



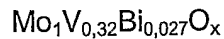
Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. D.h., es wurden wiederum 123,27 g MoO_3 eingewogen, sowie die der diesbezüglich gemäß der geforderten Stöchiometrie benötigten Mengen an VO_2 , Nb_2O_5 und CoO .

35 Beispiel 10: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



40 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. D.h., es wurden wiederum 123,27 g MoO_3 eingewogen, sowie die der diesbezüglich gemäß der geforderten Stöchiometrie benötigten Mengen an VO_2 , Nb_2O_5 und Cr_2O_3 .

Beispiel 11: Herstellung einer Multimetalloxidmasse der Einwaagestöchiometrie



5 Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. 100 g der gewonnenen und getrockneten Multi-
metalloxidmasse wurden in 500 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Salpetersäure ge-
geben. Die resultierende wässrige Suspension wurde unter Rückfluss bei 80°C wäh-
rend 5 h gerührt. Dann wurde auf 25°C abgekühlt. Der in der schwarzen Suspension
befindliche Feststoff wurde durch Filtration von der wässrigen Phase getrennt, mit
10 Wasser frei von Nitrat gewaschen und anschließend in einem Umlufttrockenschrank
bei 120°C über Nacht getrocknet.

Beispiel 12

15 Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. 100 g der gewonnenen und getrockneten Multi-
metalloxidmasse wurden in einem Drehkugelofen (Innenvolumen: 1 Liter) gemäß Fi-
gur 1 der DE-A 100 29 338 unter molekularem Stickstoffstrom (10 NI/h) mit einer Auf-
heizrate von 2°C/min von Raumtemperatur auf 500°C erhitzt und dieser Temperatur
unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes während 6 h gehalten. Anschließend
20 wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes durch sich selbst überlassen auf
25°C abgekühlt.

Beispiel 13

25 Wie Beispiel 5, jedoch wurde wie in Beispiel 12 thermisch nachbehandelt.

Beispiel 14

Wie Beispiel 6, jedoch wurde wie in Beispiel 12 thermisch nachbehandelt.

30 Beispiel 15

Wie Beispiel 7, jedoch wurde wie in Beispiel 12 thermisch nachbehandelt.

Beispiel 16

35

Wie Beispiel 10, jedoch wurde wie in Beispiel 12 thermisch nachbehandelt.

B) Herstellung von Schalenkatalysatoren aus den in A) hergestellten Multimetallo-
oxidmassen

40 Das jeweilige Aktivmassenpulver wurde in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ
ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße $\leq 0,12$ mm).

Jeweils 38 g des nach Mahlung vorliegenden Pulvers wurde auf 150 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 bis 3,2 mm ($R_z = 45 \mu\text{m}$, Trägermaterial = Steatit C 220 der Fa. Ceramtec, DE, Porengesamtvolumen des Trägers $\leq 1 \text{ Vol.-%}$ bezogen auf das Trägergesamtvolumen) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in eine Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittelachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 NI/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 25 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1:3) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, dass der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

Nach Abschluss der Beschichtung wurde der beschichtete Trägerkörper unter Luft während 16 h bei 150°C im Muffelofen getrocknet.

Es resultierten Schalenkatalysatoren SB1 bis SB16 sowie SVB1 und SVB2 mit jeweils 20 Gew.-% Aktivmassenanteil (B1 bedeutet dabei, dass das Multimetalloxid gemäß Beispiel 1 aus A) verwendet wurde; SVB1 bedeutet dabei entsprechend, dass das Multimetalloxid gemäß Vergleichsbeispiel 1 aus A) verwendet wurde).

C) Testung der in B) hergestellten Schalenkatalysatoren

Mit jeweils 35,0 g des jeweiligen Schalenkatalysators aus B) wurde ein aus Stahl gefertigter Rohrreaktor (Innendurchmesser: 8,5 mm, Länge: 140 cm, Wanddicke: 2,5 cm) beschickt (Katalysatorschüttlänge in allen Fällen ca. 53 cm). Vor der Katalysatorschüttung wurde eine Vorschüttung von 30 cm Steatitkugeln (Durchmesser: 2,2 bis 3,2 mm, Hersteller: Fa. Ceramtec, Steatit C 220 und nach der Katalysatorschüttung auf der Restlänge des Rohrreaktors eine Nachschüttung derselben Steatitkugeln angebracht.

Mittels elektrisch beheizter Heizmatten wurde von außen die Außentemperatur T des beschickten Reaktionsrohres auf der gesamten Länge auf den gewünschten Wert eingestellt.

Dann wurde das Reaktionsrohr mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der molaren Zusammensetzung Propan: Luft: $\text{H}_2\text{O} = 1:15:14$ beschickt (die Eintrittsseite war auf der Seite der Nachschüttung). Die Verweilzeit (bezogen auf das Katalysatorschüt-

tungsvolumen) wurde auf 2,4 sec. eingestellt. Der Eingangsdruck betrug 2 bar absolut.

Die Reaktionsrohrbeschickung wurde zunächst jeweils bei der Außentemperatur $T = 350^{\circ}\text{C}$ des beschickten Reaktionsrohres über einen Zeitraum von 24 h eingefahren, bevor diese Außentemperatur auf ihren jeweiligen Wert eingestellt wurde.

Die nachfolgende Tabelle zeigt in Abhängigkeit vom verwendeten Schalenkatalysator und der eingestellten Außentemperatur T ($^{\circ}\text{C}$) den resultierenden Propanumsatz (U^{PAN} (mol-%)), die dabei resultierende Selektivität der Acrylsäurebildung (S_{ACS} (mol-%)) und die Selektivität der Nebenproduktbildung an Propen (S_{PEN} (mol-%)).

Tabelle

Schalenkatalysator	T [$^{\circ}\text{C}$]	U^{PAN} (mol-%)	S_{ACS} (mol-%)	S_{PEN} (mol-%)
SB4	420	11	45	30
SB2	280	17	30	7
SB11	280	26	27	5
SB12	280	11	34	9
SB5	300	28	22	4
SB13	310	21	26	6
SB6	390	36	29	6
SB14	320	11	39	19
SB7	352	25	23	5
SB15	360	10	23	21
SB8	310	15	25	8
SB9	310	13	28	10
SB10	300	23	19	4
SB16	310	22	23	6

15

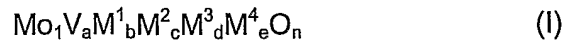
US Provisional Patent Application No. 60/577,929, eingereicht am 09.06.2004, ist in die vorliegende Anmeldung durch Literaturhinweis eingefügt. Im Hinblick auf die oben genannten Lehren sind zahlreiche Änderungen und Abweichungen von der vorliegenden Erfindung möglich. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Erfindung, im Rahmen der beigefügten Ansprüche, anders als hierin spezifisch beschrieben, ausgeführt werden kann.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I,

5



mit

10 M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, As, Bi, Se, Te und Sb;

M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd und die Lanthaniden;

15

M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe und umfassend Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au;

20 M^4 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, NH_4 und Tl;

a = 0,01 bis 1;

b = ≥ 0 bis 1;

c = ≥ 0 bis 1;

25 d = ≥ 0 bis 0,5;

e = ≥ 0 bis 0,5 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

30 bei dem man ein Gemisch G aus Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M einer hydrothermalen Behandlung unterwirft und den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt, dadurch gekennzeichnet,

35 dass als Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M ausschließlich Quellen aus der Gruppe umfassend Verbindungen, die nur aus den elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M und aus elementaren Konstituenten des Wassers bestehen, die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M selbst in ihrer elementaren Form und elementare Konstituenten der Multimetalloxidmasse M enthaltende Ammoniumsalze mit der

40 Maßgabe verwendet werden, dass das molare Verhältnis $\text{MV NH}_4/\text{Mo}$ aus im Gemisch G enthaltenem NH_4 und im Gemisch G enthaltenem Mo $\leq 0,5$ beträgt und wenigstens eine Teilmenge der Quellen die in diesen Quellen enthaltenen

elementaren Konstituenten mit einer Oxidationszahl aufweist, die unterhalb der maximalen Oxidationszahl des jeweiligen elementaren Konstituenten liegt.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur von 120 bis 300°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Druck > 1 bar bis 500 bar durchgeführt wird.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge der Quellen des elementaren Konstituenten V Vanadin enthält, dessen Oxidationszahl +4, oder +3, oder +2, oder 0 beträgt.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Quelle des elementaren Konstituenten V wenigstens eine der Verbindungen aus der Gruppe umfassend VO₂, V₂O₃, VO, V₆O₁₃, V₃O₇, V₄O₉ und elementares Vanadin mitverwendet wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis $MV \leq 0,3$ beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis $MV \leq 0,1$ beträgt.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 40 mol-% des im Gemisch G enthaltenen V als V enthalten ist, dessen Oxidationszahl < +5 beträgt.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 70 mol-% des im Gemisch G enthaltenen V als V enthalten ist, dessen Oxidationszahl < +5 beträgt.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

a = 0,05 bis 0,5;
b = 0,01 bis 0,5;
c = 0,01 bis 0,5;
40 d = 0,0005 bis 0,5 und
e = ≥ 0 bis 0,5.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:
- 5 a = 0,1 bis 0,5;
 b = 0,1 bis 0,5;
 c = 0,1 bis 0,5;
 d = 0,001 bis 0,1 und
 e = ≥ 0 bis 0,1.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass M¹ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Sb, Bi, Se und Te ist.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass M² wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Ti, Zr, Cr, Ta, W, Fe, Co, Ni und Zn ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Re, Pd und Pt ist.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der stöchiometrische Koeffizient e = 0 ist.
- 25 16. Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I aus Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 durchführt, den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt und thermisch nachbehandelt sowie anschließend gegebenenfalls mit einer organischen Säure oder deren wässriger Lösung, oder mit einer anorganischen Säure oder deren wässriger Lösung, oder mit einem Alkohol oder mit Wasserstoffperoxid oder dessen wässriger Lösung wäscht.
- 30 17. Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I aus Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 durchführt, den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt und daran anschließend mit einer organischen Säure
- 35 oder deren wässriger Lösung, oder mit einer anorganischen Säure oder deren wässriger Lösung, oder mit einem Alkohol oder mit Wasserstoffperoxid oder dessen wässriger Lösung wäscht.
- 40 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Nachbehandeln und das Waschen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.
- 5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die Summe aus Wasser und den Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse M der Gewichtsanteil der letzteren bei der hydrothermalen Behandlung 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

FIG.1

1/4

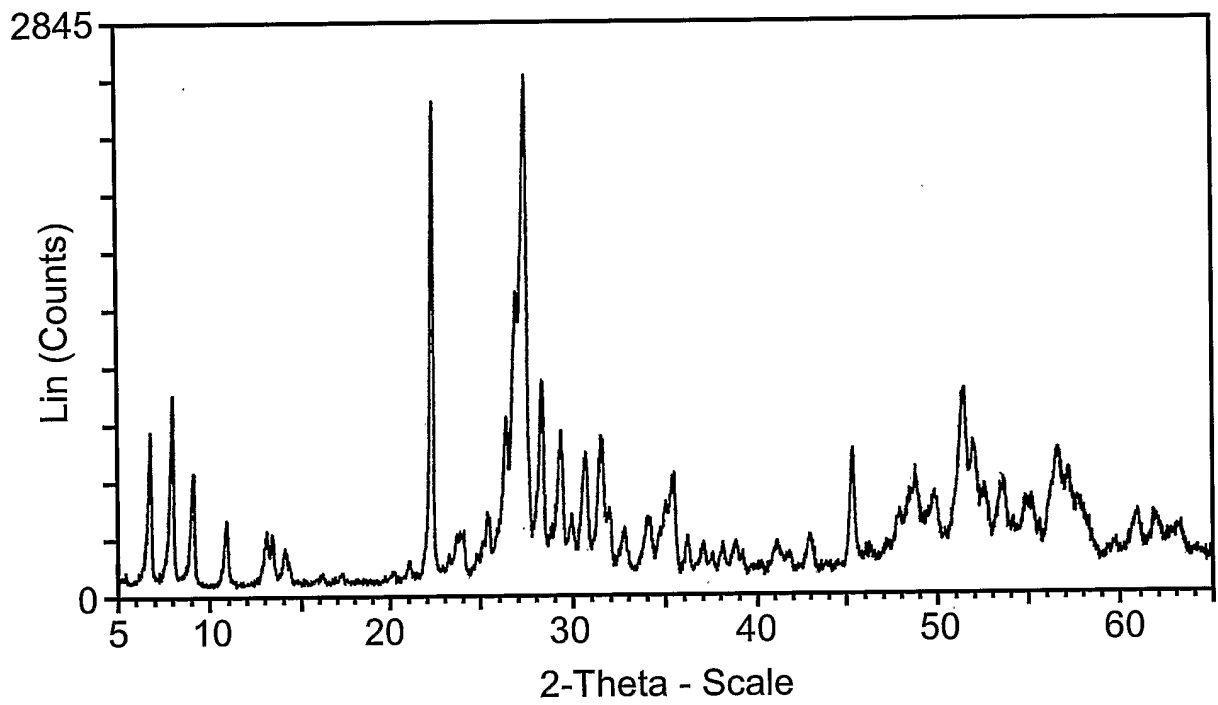
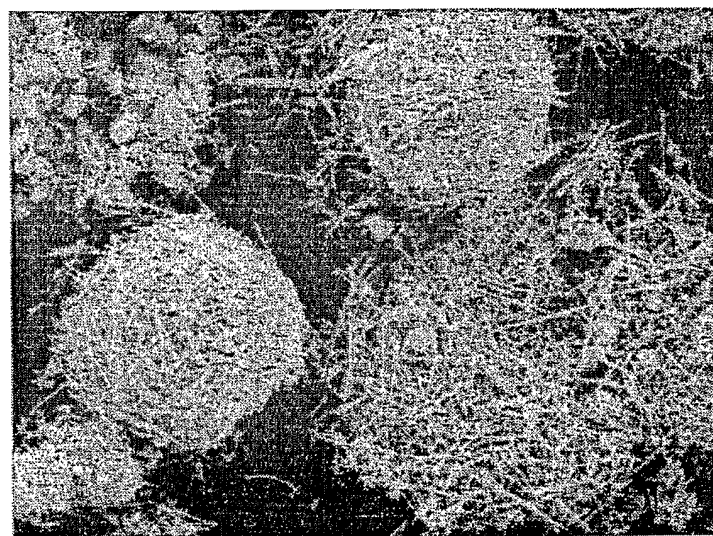


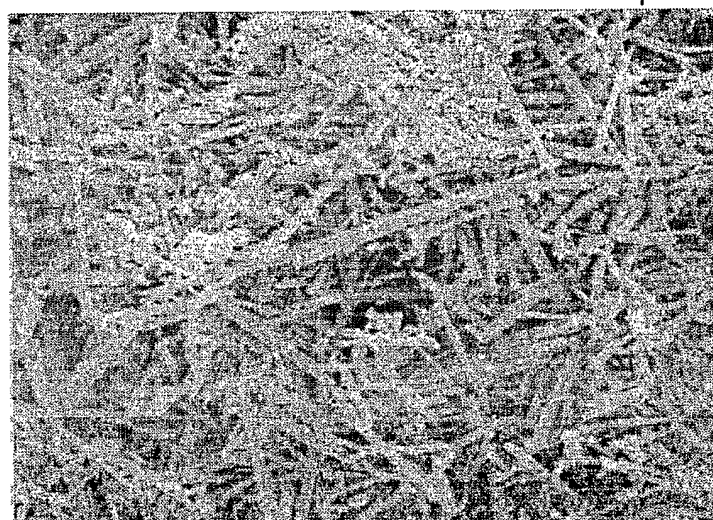
FIG.2

2/4



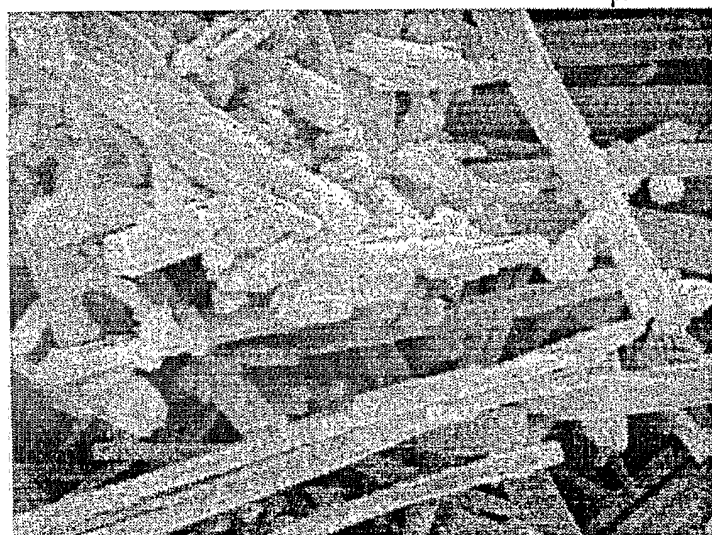
1000:1

20μm



5000:1

5μm



20000:1

1μm

FIG.3

3/4

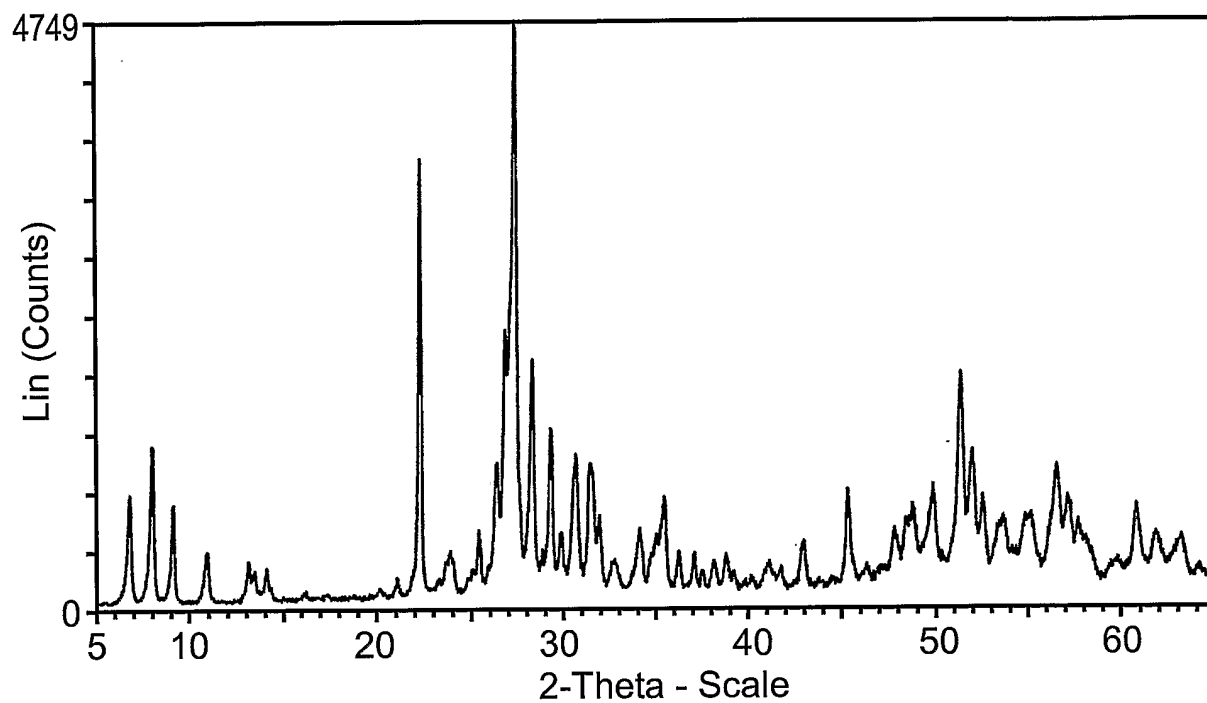


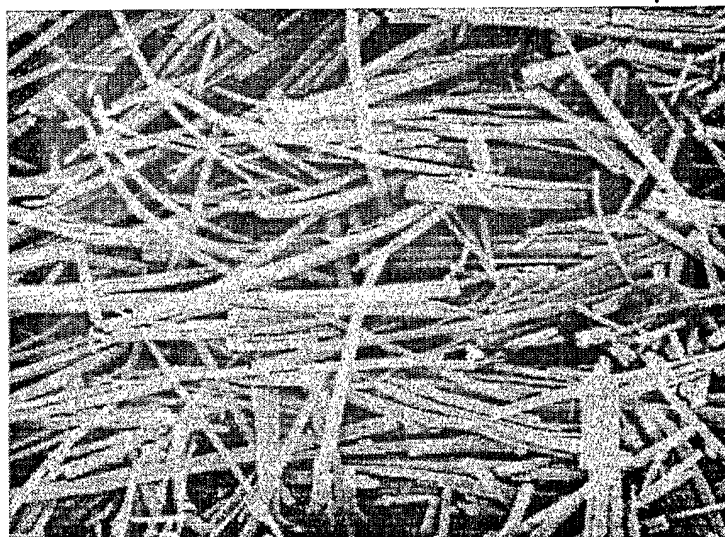
FIG.4

4/4



1000:1

20μm



5000:1

5μm



20000:1

1μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	B01J23/00	B01J23/28 B01J23/652 B01J23/887 B01J37/10
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) IPC 7 B01J		
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, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	UEDA W ET AL: "Hydrothermal synthesis of Mo-V-M-O complex metal oxide catalysts active for partial oxidation of ethane" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1999, pages 517-518, XP002229941 ISSN: 1359-7345 the whole document	1-20
X	WATANABE H ET AL: "New synthesis route for Mo-V-Nb-Te mixed oxides catalyst for propane ammoxidation" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 194-195, 13 March 2000 (2000-03-13), pages 479-485, XP004272252 ISSN: 0926-860X the whole document	1-20
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
° Special categories of cited documents :		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 August 2005		06/09/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer de Cauwer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005962

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VITRY D ET AL: "Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 251, no. 2, 30 September 2003 (2003-09-30), pages 411-424, XP004458147 ISSN: 0926-860X the whole document	1-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31 January 1996 (1996-01-31) & JP 07 232071 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 5 September 1995 (1995-09-05) abstract	1-20
X	DE 103 21 398 A1 (BASF AG 'DE!) 27 May 2004 (2004-05-27) paragraph '0012! - paragraph '0111!; claims; figures; examples; tables	1-20
X	DE 101 19 933 A1 (BASF AG) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph '0013! - paragraph '0091!; claims; figures; examples; tables	1-20
X	DE 100 29 338 A1 (BASF AG) 3 January 2002 (2002-01-03) paragraph '0009! - paragraph '0045!; claims; examples	1-20
P,X	DE 102 61 186 A1 (BASF AG) 8 July 2004 (2004-07-08) paragraph '0005! - paragraph '0105!; claims; figures; examples; tables	1-20
X	DE 100 46 672 A1 (BASF AG) 28 March 2002 (2002-03-28) paragraph '0012! - paragraph '0062!; claims; figures; examples	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005962

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 07232071	A	05-09-1995	JP 3500682 B2	23-02-2004
DE 10321398	A1	27-05-2004	WO 2004099081 A1 US 2004229753 A1	18-11-2004 18-11-2004
DE 10119933	A1	24-10-2002	AU 7844901 A AU 8762201 A BR 0111702 A BR 0112557 A CN 1441766 A CN 1443151 A CZ 20024073 A3 CZ 20030139 A3 WO 0196271 A2 WO 0206199 A2 EP 1289919 A2 EP 1301457 A2 JP 2004503517 T JP 2004504288 T US 2003187298 A1	24-12-2001 30-01-2002 07-10-2003 22-07-2003 10-09-2003 17-09-2003 14-05-2003 18-06-2003 20-12-2001 24-01-2002 12-03-2003 16-04-2003 05-02-2004 12-02-2004 02-10-2003
DE 10029338	A1	03-01-2002	AU 7410501 A AU 7844901 A BR 0111702 A CN 1441766 A CZ 20024073 A3 WO 0196271 A2 WO 0198246 A1 EP 1289919 A2 JP 2004503517 T	02-01-2002 24-12-2001 07-10-2003 10-09-2003 14-05-2003 20-12-2001 27-12-2001 12-03-2003 05-02-2004
DE 10261186	A1	08-07-2004	AU 2003285284 A1 BR 0314347 A WO 2004031114 A1 EP 1546080 A1 US 2004062870 A1	23-04-2004 26-07-2005 15-04-2004 29-06-2005 01-04-2004
DE 10046672	A1	28-03-2002	AU 7844901 A AU 8762201 A BR 0111702 A BR 0112557 A CN 1441766 A CN 1443151 A CZ 20024073 A3 CZ 20030139 A3 WO 0196271 A2 WO 0206199 A2 EP 1289919 A2 EP 1301457 A2 JP 2004503517 T JP 2004504288 T US 2003187298 A1	24-12-2001 30-01-2002 07-10-2003 22-07-2003 10-09-2003 17-09-2003 14-05-2003 18-06-2003 20-12-2001 24-01-2002 12-03-2003 16-04-2003 05-02-2004 12-02-2004 02-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/005962

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	B01J23/00	B01J23/28 B01J23/652 B01J23/887 B01J37/10
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 B01J		
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, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	UEDA W ET AL: "Hydrothermal synthesis of Mo-V-M-O complex metal oxide catalysts active for partial oxidation of ethane" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1999, Seiten 517-518, XP002229941 ISSN: 1359-7345 das ganze Dokument	1-20
X	WATANABE H ET AL: "New synthesis route for Mo-V-Nb-Te mixed oxides catalyst for propane ammoxidation" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 194-195, 13. März 2000 (2000-03-13), Seiten 479-485, XP004272252 ISSN: 0926-860X das ganze Dokument	1-20
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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</p> <p>* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. August 2005		06/09/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter de Cauwer, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	VITRY D ET AL: "Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 251, Nr. 2, 30. September 2003 (2003-09-30), Seiten 411-424, XP004458147 ISSN: 0926-860X das ganze Dokument	1-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 01, 31. Januar 1996 (1996-01-31) & JP 07 232071 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 5. September 1995 (1995-09-05) Zusammenfassung	1-20
X	DE 103 21 398 A1 (BASF AG 'DE!) 27. Mai 2004 (2004-05-27) Absatz '0012! - Absatz '0111!; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele; Tabellen	1-20
X	DE 101 19 933 A1 (BASF AG) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Absatz '0013! - Absatz '0091!; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele; Tabellen	1-20
X	DE 100 29 338 A1 (BASF AG) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Absatz '0009! - Absatz '0045!; Ansprüche; Beispiele	1-20
P,X	DE 102 61 186 A1 (BASF AG) 8. Juli 2004 (2004-07-08) Absatz '0005! - Absatz '0105!; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele; Tabellen	1-20
X	DE 100 46 672 A1 (BASF AG) 28. März 2002 (2002-03-28) Absatz '0012! - Absatz '0062!; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele	1-20

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005962

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 07232071	A	05-09-1995	JP 3500682 B2	23-02-2004
DE 10321398	A1	27-05-2004	WO 2004099081 A1 US 2004229753 A1	18-11-2004 18-11-2004
DE 10119933	A1	24-10-2002	AU 7844901 A AU 8762201 A BR 0111702 A BR 0112557 A CN 1441766 A CN 1443151 A CZ 20024073 A3 CZ 20030139 A3 WO 0196271 A2 WO 0206199 A2 EP 1289919 A2 EP 1301457 A2 JP 2004503517 T JP 2004504288 T US 2003187298 A1	24-12-2001 30-01-2002 07-10-2003 22-07-2003 10-09-2003 17-09-2003 14-05-2003 18-06-2003 20-12-2001 24-01-2002 12-03-2003 16-04-2003 05-02-2004 12-02-2004 02-10-2003
DE 10029338	A1	03-01-2002	AU 7410501 A AU 7844901 A BR 0111702 A CN 1441766 A CZ 20024073 A3 WO 0196271 A2 WO 0198246 A1 EP 1289919 A2 JP 2004503517 T	02-01-2002 24-12-2001 07-10-2003 10-09-2003 14-05-2003 20-12-2001 27-12-2001 12-03-2003 05-02-2004
DE 10261186	A1	08-07-2004	AU 2003285284 A1 BR 0314347 A WO 2004031114 A1 EP 1546080 A1 US 2004062870 A1	23-04-2004 26-07-2005 15-04-2004 29-06-2005 01-04-2004
DE 10046672	A1	28-03-2002	AU 7844901 A AU 8762201 A BR 0111702 A BR 0112557 A CN 1441766 A CN 1443151 A CZ 20024073 A3 CZ 20030139 A3 WO 0196271 A2 WO 0206199 A2 EP 1289919 A2 EP 1301457 A2 JP 2004503517 T JP 2004504288 T US 2003187298 A1	24-12-2001 30-01-2002 07-10-2003 22-07-2003 10-09-2003 17-09-2003 14-05-2003 18-06-2003 20-12-2001 24-01-2002 12-03-2003 16-04-2003 05-02-2004 12-02-2004 02-10-2003