(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-509477
(P2017-509477A)
(43)公表日　平成29年4月6日(2017.4.6)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 35/02	***(2006.01)***	B01J	35/02	A	4G169
B01J 37/02	***(2006.01)***	B01J	37/02	301M	4H006
B01J 23/888	***(2006.01)***	B01J	23/888	Z	4H039
C07C 57/055	***(2006.01)***	C07C	57/055	A	
C07C 51/235	***(2006.01)***	C07C	51/235		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 40 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-554491 (P2016-554491)
(86)(22)出願日　平成27年2月25日 (2015.2.25)
(85)翻訳文提出日　平成28年10月26日 (2016.10.26)
(86)国際出願番号　PCT/EP2015/053897
(87)国際公開番号　WO2015/128356
(87)国際公開日　平成27年9月3日 (2015.9.3)
(31)優先権主張番号　102014203725.5
(32)優先日　平成26年2月28日 (2014.2.28)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　61/945,845
(32)優先日　平成26年2月28日 (2014.2.28)
(33)優先権主張国　米国(US)

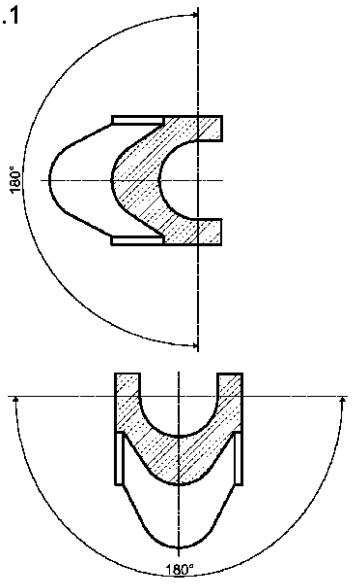
(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100116403
弁理士　前川　純一
(74)代理人　100135633
弁理士　二宮　浩康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鞍形の担体成形体を有する酸化触媒

(57)【要約】
本発明は、担体に対して０．５m^2／ｇ未満のＢＥＴ表面積を有し、当該担体は少なくとも部分的に触媒活性多元素酸化物でコーティングされている、少なくとも１つの無機酸化物担体成形体又はセラミック担体成形体を含む酸化触媒であって、ここで、触媒は貴金属不含であり、かつ担体成形体は鞍の形を有し、その鞍面が２つの主方向で反対向きに曲げられている前記酸化触媒、その製造法、様々の接触気相酸化におけるその使用及び相応の接触気相酸化法に関する。

FIG.1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
担体に対して０．５m^2／ｇ未満のＢＥＴ表面積を有し、当該担体は少なくとも部分的に触媒活性多元素酸化物でコーティングされている、少なくとも１つの無機酸化物担体成形体又はセラミック担体成形体を含む酸化触媒であって、ここで、触媒は貴金属不含であり、かつ担体成形体は鞍の形を有し、その鞍面が２つの主方向で反対向きに曲げられている、前記酸化触媒。
【請求項２】
触媒が、酸化数０の金属を含まないことを特徴とする、請求項１記載の酸化触媒。
【請求項３】
担体成形体が、インタロックスサドル又はベルルサドルとして形成されていることを特徴とする、請求項１又は２記載の酸化触媒。
【請求項４】
鞍形をした担体成形体が、鞍面に１つ以上のリブを有することを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項５】
担体成形体の最大長さが２０ｍｍであることを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項６】
酸化触媒全体に対する多元素酸化物の量が２～５０質量％であることを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項７】
請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒において、多元素酸化物材料が、一般式（Ｉ）

$$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fO_n \quad (I)$$

［式中、
X^1は、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ及び／又はＣｅであり、
X^2は、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ及び／又はＺｎであり、
X^3は、Ｓｂ及び／又はＢｉであり、
X^4は、１種以上のアルカリ金属及び／若しくはアルカリ土類金属並びに／又はＮであり、
X^5は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｔｉ及び／又はＺｒであり、
ａは、１～６の範囲の数であり、
ｂは、０．２～４の範囲の数であり、
ｃは、０～１８、好ましくは０．５～３の範囲の数であり、
ｄは、０～４０の範囲の数であり、
ｅは、０～４の範囲の数であり、
ｆは、０～４０の範囲の数であり、かつ
ｎは、（Ｉ）における酸素とは異なる元素の化学量論係数及びそれらの元素の電荷数によって決定される酸素元素の化学量論係数である］
に相当することを特徴とする、前記酸化触媒。
【請求項８】
請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒において、多元素酸化物材料が、一般式（ＩＩＩ）

$$Mo_{12}P_aV_bX_c^1X_d^2X_e^3Sb_fRe_gS_hO_n \quad (III)$$

［式中、変項は、以下の意味を有する：
X^1＝カリウム、ルビジウム及び／又はセシウム、
X^2＝銅及び／又は銀、
X^3＝セリウム、ホウ素、ジルコニウム、マンガン及び／又はビスマス、
ａ＝０．５～３、

ｂ＝０．０１～３、
ｃ＝０．２～３、
ｄ＝０．０１～２、
ｅ＝０～２、
ｆ＝０．０１～２、
ｇ＝０～１、
ｈ＝０．００１～０．５及び
ｎ＝ＩＶにおける酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］に相当することを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。

【請求項９】

多元素酸化物材料が、
V_2O_5として計算された、酸化バナジウム１～４０質量％、
TiO_2として計算された、二酸化チタン６０～９９質量％、
Ｃｓとして計算された、セシウム化合物０～１質量％、
Ｐとして計算された、リン化合物０～１質量％、
Sb_2O_3として計算された、酸化アンチモン０～１０質量％
を含有し、それらの全量が１００質量％である、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。

【請求項１０】

多元素酸化物材料が、一般式（ＩＶ）
$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_x$　（ＩＶ）
［式中、変項は、以下の意味を有する：
X^1＝Ｗ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｉ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｃｄ及び／又はＭｇ、
X^2＝Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ及び／又はＲｂ、
ａ＝０．１～７、好ましくは０．３～１．５、
ｂ＝０～５、好ましくは２～４、
ｃ＝０～１０、好ましくは３～１０、
ｄ＝０～１０、
ｅ＝０～５、好ましくは０．１～２、
ｆ＝０～２４、好ましくは０．１～２、
ｇ＝０～２、好ましくは０．０１～１及び
ｘ＝（Ｉ）における酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］に相当する、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。

【請求項１１】

無機酸化物担体又はセラミック担体を、場合によりバインダーを併用して、多元素酸化物の粉末でコーティングすることを特徴とする、請求項１から１０までのいずれか１項記載の酸化触媒を製造する方法。

【請求項１２】

プロペンからアクロレインに、プロペン若しくはアクロレインからアクリル酸に、ｔｅｒｔ－ブタノール、イソブタン、イソブテン若しくはｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルからメタクロレインに、メタクロレイン若しくはイソブチルアルデヒドからメタクリル酸に、ｏ－キシレン及び／若しくはナフタレンからフタル酸無水物に又はアルケンからアルカジエンに接触気相酸化するための、請求項１から１０までのいずれか１項記載の酸化触媒の使用。

【請求項１３】

請求項７又は８記載の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるα，β－不飽和アルデヒドの気相酸化によってα，β－不飽和カルボン酸を製造する方法。

【請求項１４】

請求項９記載の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるｏ－キシレン及び／

又はナフタレンの気相酸化によってフタル酸無水物を製造する方法。
【請求項１５】
ｎ－ブテンを含有する出発ガス混合物を、酸素を含有するガスと、場合により更に不活性ガス又は水蒸気と混合して、固定床反応器中で２２０～４９０℃の温度にて、触媒固定床に配置された請求項１０記載の触媒と接触させる、ｎ－ブテンからブタジエンに酸化脱水素する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、酸化触媒、その製造法、様々の接触気相酸化におけるその使用及び相応の接触気相酸化法に関する。
【０００２】
酸化反応における触媒活性多元素酸化物をシェル(eggshell)として含有するシェル触媒は自体公知である。
【０００３】
ＷＯ２０１１／１３４９３２は、中空円筒形の担体成形体と、該担体成形体の外面に施与された触媒活性酸化物材料を含有するシェルとから成るシェル触媒、及び該シェル触媒を含む触媒固定床上でのアクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸の製造法を開示している。実施例では、１００時間の運転後に９７．５％までのアクリル酸形成の選択率が得られる。
【０００４】
サドル体を、多孔質で無機の耐火性担体として含有する酸化触媒も公知である。
【０００５】
ＥＰ－Ａ－０２１８７６６は、分子状酸素によるエチレンの接触気相酸化によってエチレンオキシドを製造するための銀触媒を記載している。用いられた触媒には、銀と、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物の群から選択される少なくとも１種の助触媒とが、インタロックスサドル又はベルルサドルとして形成されている多孔質で無機の耐火性担体上に析出されている。
【０００６】
同様に、炭化水素の接触改質からは、触媒担体が鞍の形を有している触媒が知られている（ＥＰ－Ａ－０１９２３１４）。担体は、焼成されたアルミン酸カルシウムセメント材料から成る。触媒担体は、窒素吸着によって測定された０．５～４０m^2／ｇの全表面積を有する。触媒は、好ましくはニッケル及び／又はコバルトを含有する。
【０００７】
ＡＴ３３３７０４は、好ましくはサドル体として形成されており、かつ酸化アルミニウムをベースとする酸化触媒の担体を記載している。酸化アルミニウムは、酸化物の形の希土類金属２～１０質量％でドーピングされている。これもまた多孔質の触媒担体である。
【０００８】
本発明の課題は、殊に（メタ）アクロレインを（メタ）アクリル酸に酸化するための、ｏ－キシレン及び／若しくはナフタレンをフタル酸無水物に酸化するための、又はアルケンをアルカジエン若しくはアルデヒドに酸化するための、公知の触媒より改善された選択率及び低い圧力損失を有し、それに運転時間にわたってこの低い圧力損失を保持する酸化触媒を提供することである。
【０００９】
本課題は、本発明により、担体に対して０．５m^2／ｇ未満のＢＥＴ表面積を有し、当該担体は少なくとも部分的に触媒活性多元素酸化物でコーティングされている、少なくとも１つの無機酸化物担体成形体又はセラミック担体成形体を含む酸化触媒によって解決され、ここで、該触媒は、貴金属不含であり、かつ担体成形体は鞍の形を有し、その鞍面が２つの主方向で反対向きに曲げられている。
【００１０】

公知の鞍形の酸化触媒は、浸漬された中実材料であり、これは、慣用の触媒担体のように浸漬法によってコーティングされることができるように、低すぎることのない空隙率を有する。

【００１１】

それに対して、本発明により用いられる担体成形体は、０．５m^2／ｇ未満の非常に低いＢＥＴ表面積を有し、かつ本質的に非多孔質である。

【００１２】

そのうえ、本発明により用いられる酸化触媒は、好ましくは内容積を有さないことから、これは運転時にコークス又はコークス化残分で詰まらないか又はほとんど詰まることがない。これによっても圧力損失は低く保たれることができる。

【００１３】

そのうえ、本課題は、無機酸化物担体又はセラミック担体が、場合によりバインダーを併用して、多元素酸化物の粉末でコーティングされる酸化触媒の製造法によって解決される。

【００１４】

さらになお、本発明は、プロペンからアクロレインに、プロペン若しくはアクロレインからアクリル酸に、ｔｅｒｔ－ブタノール、イソブタン、イソブテン若しくはｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルからメタクロレインに、メタクロレイン若しくはイソブチルアルデヒドからメタクリル酸に、ｏ－キシレン及び／若しくはナフタレンからフタル酸無水物に又はアルケンからアルカジエンに接触気相酸化するための酸化触媒の使用に関する。

【００１５】

さらになお、本発明は、後述する式（Ｉ）又は（ＩＩＩ）の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるα，β－不飽和アルデヒドの気相酸化によってα，β－不飽和カルボン酸を製造する方法に関する。

【００１６】

さらになお、本発明は、酸化バナジウム及び二酸化チタンをベースとする後述の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるｏ－キシレン及び／又はナフタレンの気相酸化によってフタル酸無水物を製造する方法に関する。

【００１７】

さらになお、本発明は、ｎ－ブテンを含有する出発ガス混合物を、酸素を含有するガスと、場合により更に不活性ガス又は水蒸気と混合して、固定床反応器中で２２０～４９０℃の温度にて、触媒固定床に配置された一般式（ＩＶ）の触媒と接触させる、ｎ－ブテンからブタジエンに酸化脱水素する方法に関する。

【００１８】

本発明による酸化触媒の製造のために、担体に対して０．５m^2／ｇ未満のＢＥＴ表面積を有する無機酸化物担体成形体又はセラミック担体成形体が用いられる。担体成形体は鞍の形を有し、その鞍面が２つの主方向で反対向きに曲げられている。

【００１９】

無機酸化物担体成形体又はセラミック担体成形体は、無機酸化物をベースとする。

【００２０】

セラミック材料は、Roempp Chemielexikon, 9th editionによれは、無機酸化物と、主に非金属の化合物又は元素とから構成されており、かつ３０体積％超が結晶性材料である。その製造は、セラミックの慣例的な方法、又は、例えばガラスセラミック、酸化物セラミック若しくは粉末冶金の現代の技法によって行われる。セラミックにおいては、酸化物のほかに、炭化物、窒化物、ケイ化物及び類似の化合物も原料として用いられることができる。その製造時に、固／固反応によって高い温度で固化が生じる。

【００２１】

担体成形体は、好ましくは（耐火性）不活性材料から成る。不活性とは、担体成形体の材料が気相酸化の条件下で本質的には変化せず、かつ施与された活性材料と比べて気相酸化に対して触媒活性を有さないか又はせいぜいごく僅かな触媒活性しか有さないことを意

味する。不活性材料として、殊に酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、二酸化ジルコニウム、二酸化トリウム、シリケート、例えば粘土、カオリン、ステアタイト、軽石、アルミニウムシリケート、及びマグネシウムシリケート並びにそれらの混合物が考慮される。特に有利なのは、SiO_2とAl_2O_3とから成る混合物及びSiO_2とMgOとから成る混合物である。有利なのは、$SiO_2$６０～８０質量％、好ましくは約７０質量％と、$Al_2O_3$２０～４０質量％とから成るせっ器(Steinzeug)である。さらになお、このような材料は、Fe_2O_3及びTiO_2を、有利には２～３質量％の量で、並びにK_2O及びNa_2Oを、好ましくは２．５～３．５質量％の量で、さらになおMgO及びCaOを、好ましくは０．５～１質量％の量で含有してよい。全量は１００質量％である。相応のせっ器が、例えば、２～２．５ｇ／ｃｍ^3、好ましくは約２．３ｇ／ｃｍ^{3}の材料密度を有する。適した材料が、例えばＶｅｒｅｉｎｉｇｔｅｎ Ｆｕｅｌｌｋｏｅｒｐｅｒ－Ｆａｂｒｉｋｅｎ（ランスバッハ＝バウムバッハ）のＡＣＩＤＵＲ（登録商標）特殊せっ器である。

【００２２】

さらになお、ステアタイトが有利である。Ｃ２２０型のステアタイトが特に有利である。極めて有利なのは、ＣｅｒａｍＴｅｃ社のＣ２２０型のステアタイトである。

【００２３】

担体成形体のＢＥＴ表面積は、０．５ｍ^2／ｇ未満、有利には０．３ｍ^2／ｇ未満、殊に０．１ｍ^2／ｇ未満である。ＢＥＴ表面積の下限値は、好ましくは０．００１ｍ^2／ｇ、特に有利には０．０１ｍ^2／ｇである。担体成形体は、高い機械的安定性を有することになり、そのため該担体成形体は酸化触媒として使用されるときに摩耗を生じない。

【００２４】

この担体成形体は、はっきりと分かる表面粗さを有していてよく、それというのも、一般に表面粗さの増大が、担体成形体の表面に施与された活性材料及び／又は前駆体材料のシェルの付着強度の増大をもたらすからである。表面粗さは、ＷＯ２００９／１３３０６５Ａに記載されているように、多孔質の薄い無機シェル（これは担体成形体と一緒に焼結される）を施与することによって増大することができる。

【００２５】

触媒の活性材料割合Ｑ（質量％）は、活性材料及び担体成形体の質量の合計に対する活性材料の質量である。実際には、活性材料割合Ｑは、以下のとおり測定することができる。活性材料の質量の測定のために、実験により算出された触媒の質量から、バインダー除去のための熱処理後に、担体成形体の既知の質量を引いてよい。さらに、ｎ個のコーティングされた多数の触媒成形体の活性材料の質量は、触媒の活性材料を測定して、担体成形体の平均的な質量と担体成形体の数との掛け算により得られる担体成形体の質量を引き算することによって測定することができる。測定精度を高めるために、多数の触媒又は担体成形体の質量を測定しかつ平均値を算出してよい。そのほかに、活性材料割合Ｑの測定は、担体成形体から活性材料を洗浄することによっても可能である。そのために、コーティングされた触媒を、例えばNH_4OHで数回煮沸して、生じる液体を傾瀉してよい。残留する担体を、引き続き乾燥してよい。活性材料割合は、触媒材料に対する、（活性材料の洗浄前に測定した）触媒材料と（活性材料の洗浄後に測定した）担体材料との差分から得られる。

【００２６】

それに従って、触媒の担体材料割合は（１００－Ｑ）（質量％）である。

【００２７】

触媒の全質量に対する活性材料割合は、好ましくは２～５０質量％、特に有利には５～４０質量％、殊に１０～３０質量％である。

【００２８】

本発明により用いられる担体成形体は鞍の形を有し、その鞍面は２つの主方向で反対向きに曲げられている。

【００２９】

幾何学的に、鞍面は、２つの主方向で反対向きに、すなわち、主曲率が異符号に(antiklastisch)曲げられている面を表す。通常、２つの主方向は、その際、互いに垂直であることから、それらは９０°の角度をなす。本発明により、±２０°まで、好ましくは±１０°まで、殊に±５°までのずれが可能である。特に有利には、２つの主方向は、互いに垂直である。

【００３０】

２つの主方向において、好ましくは、サドルは、１８０±２０°、好ましくは１８０±１０°、殊に１８０±５°の角度で張り出す(ueberstreichen)。特に有利には、そのつど１８０°の角度が張り出される。相応の角度については、ＥＰ－Ｂ－０１９２３１４、第４頁、第９行目～第３５行目の記載を参照することができる。

【００３１】

これらの２つの主方向をｘ方向及びｙ方向で表し、かつ鞍面の点の高さをＦで表した場合、ｘ方向におけるＦの関数値は、鞍点から離れるのと同時により小さくなり、その一方で、ｙ方向における鞍点から離れると関数Ｆは増加することになる。

【００３２】

鞍面、鞍点及び主方向は、図２に概略的に示している。

【００３３】

鞍点のネーミングは、次の説明に由来する：乗馬鞍が、馬の脊柱に対して垂直に下向きであり、つまりｘ方向を表し、その一方で、乗馬鞍は、ｙ方向において、すなわち脊柱と平行に上向きに形作られている。

【００３４】

本発明により適したサドル体の形の説明については、ＡＴ３３３７０４、ＥＰ－Ｂ－０１９２３１４、ＤＥ５２２５７２及びＥＰ－Ｂ－０２１８７６６を参照することができる。

【００３５】

例えば、担体成形体は、インタロックスサドル又はベルルサドルとして形成されていてよい。ベルルサドルは、例えばＤＥ５２２５７２における図面、及びＥＰ－Ｂ－０２１８７６６における図面４～６に示されている。インタロックスサドルは、例えばＥＰ－Ｂ－０２１８７６６における図面１～３、及びＥＰ－Ｂ－０１９２３１４における図面に示されている。

【００３６】

ここで、鞍形をした担体成形体は、鞍面に１つ以上のリブ(Rippen)を有してよく、これらのリブは、例えば鞍点又は複数の鞍点を通ってよい。リブの適した配置が、例えばＥＰ－Ｂ－０１９２３１４における図面４及び５、さらになおＤＥ５２２５７２における図３に示されている。

【００３７】

さらになお、本発明により適したサドルは、添付の図面における図１及び４に概略的に示している。図３は、鞍点を通り、かつ長さＬ、幅Ｂ及び高さＨを有するリブを備えたベルルサドルを示す。好ましくは、担体成形体の最大長さは、２０ｍｍ、特に有利には１５ｍｍ、殊に１３ｍｍである。

【００３８】

長さＬ及び幅Ｂは、それぞれ、好ましくは４～１０ｍｍの範囲にあり、ここで、長さＬは、好ましくは幅Ｂに相当する。高さＨは、好ましくは５～１３ｍｍの範囲にある。

【００３９】

図２は、ベルルサドルを示す。

【００４０】

図１及び４は、選択的なベルルサドルを示し、これはその長さにわたって変化する厚さプロファイル及び突出した縁を有する。かかる突出した縁及び変化する厚さプロファイルは、製作公差(fertigungstechnische Toleranzen)の範囲内で生じてよく、かつ担体成形体の機能に鑑みて許容され得る。突出した縁は、例えば可塑性の出発材料のタブレット化

による担体成形体の製造時に形成される。

【００４１】

サドルの厚さは、ＥＰ－Ｂ－０１９２３１４、第４頁、第３９行目～第４０行目に示されているように、好ましくは半径の０．１～０．５倍である。サドルの縁又は角は、例えばベルルサドルのときのように丸まっていてよい。角又は縁を丸くすることは、角が特に摩耗し易いことから有利である。

【００４２】

さらになお、サドルに、流出溝(Ablaufrillen)若しくは穿孔又は両機能を同時に備え付けることが可能である。端部を軽く押し縮めることによって又は適した円錐体若しくはリブを取り付けることによって、サドルが互いに食い込むことを防ぐことができる。重なり傾向(Stapelneigung)を低くするために、鞍曲線は可能な限り急勾配であるべきか、又は約１８０°の前述の角度が保たれるべきである。高い壁厚も、重なり傾向を低くするために好ましい。

【００４３】

本発明による酸化触媒上で用いられる多元素酸化物は、酸化反応を触媒する公知の多元素酸化物であってよい。好ましくは、多元素酸化物及び触媒全体は、酸化数０の金属を含まず、すなわち、触媒中に金属形態の金属は存在しない。

【００４４】

有利には、多元素酸化物及び酸化触媒全体は、貴金属を含まない。ここで、貴金属は、金、銀、水銀、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金の元素である。これに関して、Roempp Chemielexikon, 9th editionにおける見出し語「貴金属」が参照される。

【００４５】

本発明により有利な酸化触媒は、プロペンからアクロレインに、プロペン若しくはアクロレインからアクリル酸に、ｔｅｒｔ－ブタノール、イソブタン、イソブテン若しくはｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルからメタクロレインに、メタクロレイン若しくはイソブチルアルデヒドからメタクリル酸に、ｏ－キシレン及び／若しくはナフタレンからフタル酸無水物に又はアルケンからアルカジエンに接触気相酸化するための触媒である。

【００４６】

アクリル酸を製造するための適した触媒は、例えばＥＰ－Ａ０７１４７００における請求項１、２１及び２３並びにＤＥ－Ａ－１９９４８２４８、殊に第５頁、第５行目～第７頁、第１５行目及び第９頁、第３７行目～第１１頁、第６０行目に記載されている。

【００４７】

メタクリル酸製造のための適した触媒は、例えばＥＰ－Ａ－０２９７４４５、殊に第５頁に記載されている。

【００４８】

フタル酸無水物の製造のための適した触媒は、例えばＷＯ２０１２／０１４１５４、殊に第３頁、第２０行目～第４頁、第１６行目に記載されている。

【００４９】

有利な活性材料を、以下で詳細に説明する。

【００５０】

α，β－不飽和アルデヒドの気相酸化によるα，β－不飽和カルボン酸を製造するための活性材料は自体公知である。例えば、Ｍｏ及びＶ元素を含有する触媒活性多元素酸化物材料が適しており、ここで、触媒活性多元素酸化物材料の酸素とは異なる全ての元素の全量におけるＭｏ元素のモル割合は２０モル％～８０モル％であり、触媒活性多元素酸化物材料中に含まれるＭｏの、触媒活性多元素酸化物材料中に含まれるＶに対するモル比、Ｍｏ／Ｖは、１５：１～１：１である。好ましくは、多金属酸化物は、そのほかにＮｂ及びW元素の少なくとも１つを含有する；相応のモル比Ｍｏ／（Ｗ及びＮｂの全量）は、好ましくは８０：１～１：４である。頻繁に、かかる多元素酸化物材料は、更にＣｕを３０：１～１：３の相応のモル比Ｍｏ／Ｃｕで含有する。

【００５１】
前述の多元素酸化物材料は、Ｍｏ、Ｖ、並びに場合によりＮｂ及び／若しくはW又はＣｕ元素のほかに、更に、例えばＴａ、Ｃｒ、Ｃｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｓｂ、Ｂｉ、アルカリ金属（Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ）、Ｈ、アルカリ土類金属（Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ）、Ｓｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＺｒを含有してよい。しかし当然の事ながら、多元素酸化物活性材料は、Ｍｏ、Ｖ、Ｏ、及びＣｕ並びに場合によりW及び／又はＮｂの元素からのみ成っていてもよい。それらは、殊にアクロレインからアクリル酸への不均一系接触気相部分酸化のための触媒活性材料として適している。
【００５２】
ここで、アクロレインからアクリル酸への不均一系接触気相部分酸化のための触媒の活性材料として極めて適した触媒活性多元素酸化物材料は、下記の一般式（Ｉ）
$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fO_n$ （Ｉ）
［式中、
X^1は、W、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ及び／又はＣｅであり、
X^2は、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ及び／又はＺｎであり、
X^3は、Ｓｂ及び／又はＢｉであり、
X^4は、１種以上のアルカリ金属及び／若しくはアルカリ土類金属並びに／又はＮであり、
X^5は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｔｉ及び／又はＺｒであり、
ａは、１～６の範囲の数であり、
ｂは、０．２～４の範囲の数であり、
ｃは、０～１８、好ましくは０．５～１８の範囲の数であり、
ｄは、０～４０の範囲の数であり、
ｅは、０～４の範囲の数であり、
ｆは、０～４０の範囲の数であり、かつ
ｎは、（Ｉ）における酸素とは異なる元素の化学量論係数及びそれらの元素の電荷数によって決定される酸素元素の化学量論係数である］
に相当する。
【００５３】
好ましくは、変項は、所定の範囲内で、多元素酸化物材料（Ｉ）における酸素とは異なる全ての元素の全量におけるＭｏ元素のモル割合が２０モル％～８０モル％であり、触媒活性多元素酸化物材料（Ｉ）中に含まれるＭｏの、触媒活性多元素酸化物材料（Ｉ）中に含まれるＶに対するモル比、Ｍｏ／Ｖが、１５：１～１：１であり、かつ相応のモル比、Ｍｏ／（W及びＮｂの全量）が８０：１～１：４である（及び多元素酸化物材料がＣｕを含有する場合、相応のモル比Ｍｏ／Ｃｕは３０：１～１：３である）という条件下で選択されるべきである。
【００５４】
活性材料は、好ましくは、一般式（ＩＩ）
$Mo_{12}V_aW_bCu_cX^4_eX^5_fO_n$ （ＩＩ）
［式中、
X^4は、１種以上のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属であり、
X^5は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＺｒの群からの１種以上の元素であり、
ａは、２～４の範囲の数、好ましくは２．５～３．５の範囲の数であり、
ｂは、０～３の範囲の数、好ましくは０．２～３の範囲の数、好ましくは０．５～２の範囲の数、特に有利には０．７５～１．５の範囲の数であり、
ｃは、０．５～３の範囲の数、好ましくは０．７～２．７の範囲の数、好ましくは０．９～２．４の範囲の数、特に有利には１～１．５の範囲の数であり、
ｅは、０～４の範囲の数、好ましくは０～２の範囲の数、有利には０～１の範囲の数、特に有利には０～０．２の範囲の数であり、
ｆは、０～４０の範囲の数、好ましくは０～１５の範囲の数、有利には０～８の範囲の

数、特に有利には０であり、かつ
ｎは、（ＩＩ）における酸素とは異なる元素の化学量論係数及びそれらの元素の電荷数によって決定される酸素元素の化学量論係数である］
に相当する。
【００５５】
元素X^4及びX^5は、一般式（ＩＩ）の活性材料の構成成分では必ずしもない。それらは、活性材料中で一般的に不活性希釈剤のように作用する。活性材料中への導入によって、体積比触媒活性を所望の水準に調節することができる。
【００５６】
一般的に、多元素コーティングは多孔質である。それは、有利には、異なる平均直径の細孔の特定の分布を有する。マクロ孔の体積割合p_{vol}は、好ましくは、少なくとも０．３５であり、ここで、p_{vol}は、
【数１】

$$p_{vol} = \frac{V_{0,26\text{-}2}}{V_{0,02\text{-}6,5}}$$

［式中、
$V_{0.26-2}$は、０．２６～２μｍの範囲の平均直径を有する細孔の体積であり、かつ
$V_{0.02-6.5}$は、０．０２～６．５μｍの範囲の平均直径を有する細孔の体積である］によって測定される。
【００５７】
ナノメートル範囲及びマイクロメートル範囲における平均直径を有する細孔の体積は、水銀圧入法（例えばＤＩＮ番号６６１３３に準拠）によって測定することができる。水銀は、大部分の固体に対して濡らさない液体としての性質がある。それゆえ、水銀は、多孔質材料により自然発生的には吸収されずに、外部圧力下でのみ固体試料の細孔に浸透する。この圧力の高さは、細孔の大きさに依存する。この性質が、外部印加圧力での体積検出浸入量から細孔径を検出するために、水銀圧入法において利用される。
【００５８】
メタクロレインからメタクリル酸への気相酸化のために、活性材料は、好ましくは、一般式ＩＩＩ

$$Mo_{12}P_aV_bX_c^1X_d^2X_e^3Sb_fRe_gS_hO_n \quad (III)$$

［式中、変項は、以下の意味を有する：
X^1＝カリウム、ルビジウム及び／又はセシウム、
X^2＝銅及び／又は銀、
X^3＝セリウム、ホウ素、ジルコニウム、マンガン及び／又はビスマス、
ａ＝０．５～３、
ｂ＝０．０１～３、
ｃ＝０．２～３、
ｄ＝０．０１～２、
ｅ＝０～２、
ｆ＝０．０１～２、
ｇ＝０～１、
ｈ＝０．００１～０．５及び
ｎ＝ＩＩＩにおける酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］の化学量論組成を有する。
【００５９】
有利なのは、ｈが０．０３～０．５である活性材料ＩＩＩである。
【００６０】
一般式ＩＩＩの特に有利な化学量論組成は、ＥＰ－Ａ４６７１４４からの実施例Ｂ１～

Ｂ１５のものであり、かつ、これらの例示的な活性材料がＫ及び／又はＲｅを含有しない場合にも当てはまる。

【００６１】

前述のＥＰ－Ａ４６７１４４は、メタクロレインからメタクリル酸への不均一系接触気相部分酸化の触媒として使用することも記載している。これらの記載は、本出願中に示される内容にも相通じている。

【００６２】

一般化学量論組成ＩＩＩの活性材料は、出発化合物として、それらの構成元素成分の適した塩を、場合により高められた温度で及び酸又は塩基の添加下で、水性媒体中で溶解及び／又は懸濁することによって微細に分散し、不所望の酸化プロセスを回避するために、場合により不活性ガス下で混合し、この混合物を乾燥（例えば蒸発又は噴霧乾燥）して、生じる微細な形を有するか又は微細な形に変換された乾燥材料を担体成形体に施与することによって製造することができる。

【００６３】

所望の活性材料の元素成分の供給源の水溶液又は水性懸濁液の有利な乾燥法は、噴霧乾燥である。

【００６４】

一般式ＩＩＩの活性材料の記載した製造様式の場合、モリブデンが、好ましくはモリブデン酸又はリンモリブデン酸のアンモニウム塩として、バナジウムが、一般にバナジン酸アンモニウム又はシュウ酸バナジウムとして、リンが、好ましくはオルトリン酸又はリン酸二アンモニウムとして、硫黄が、例えば硫酸アンモニウムとして、アンチモンが、通常は三酸化アンチモンとして、レニウムが、例えば酸化レニウム（ＶＩＩ）として、かつカチオン性金属が、通常は硝酸塩、酸化物、水酸化物、炭酸塩、塩化物、ギ酸塩、シュウ酸塩及び／若しくは酢酸塩又はそれらの水和物として用いられる。

【００６５】

フタル酸無水物の製造のために、多元素酸化物材料は、好ましくは、

V_2O_5として計算された、酸化バナジウム１～４０質量％、

TiO_2として計算された、二酸化チタン６０～９９質量％、

Ｃｓとして計算された、セシウム化合物０～１質量％、

Ｐとして計算された、リン化合物０～１質量％、

Sb_2O_3として計算された、酸化アンチモン０～１０質量％

を含有し、それらの全量は１００質量％であり、酸化バナジウム及び二酸化チタンの適した供給源については、ＷＯ２０１２／０１４１５４、第３頁、第２９行目～第４頁、第２行目を参照することができる。用いられる二酸化チタンは、アナターゼ構造で存在すべきである。適した助触媒として、アルカリ金属、殊にリチウム、カリウム及びルビジウムが、記載されるセシウムに加えて考慮される。これらは、典型的には、それらの酸化物又は水酸化物の形で用いられる。さらになお、酸化タリウム（Ｉ）、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化スズ、酸化銀（あまり有利ではない）、酸化銅、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化イリジウム（あまり有利ではない）、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ヒ素、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン及び酸化セリウムを併用してよい（ＷＯ２０１２／０１４１５４、第４頁、第４行目～第１２行目を参照されたい）。

【００６６】

アルケンからアルカジエン、好ましくはブテンからブタジエンへの酸化脱水素のために、活性材料は、好ましくは、一般式（ＩＶ）

$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_x$　（ＩＶ）

［式中、変項は、以下の意味を有する：

X^1＝Ｗ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｉ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｃｄ及び／又はＭｇ、

X^2＝Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ及び／又はＲｂ、

ａ＝０．１～７、好ましくは０．３～１．５、
ｂ＝０～５、好ましくは２～４、
ｃ＝０～１０、好ましくは３～１０、
ｄ＝０～１０、
ｅ＝０～５、好ましくは０．１～２、
ｆ＝０～２４、好ましくは０．１～２、
ｇ＝０～２、好ましくは０．０１～１及び
ｘ＝（ＩＶ）における酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］を有する。

【００６７】

一般的に、酸化脱水素に適した触媒は、一般に更に鉄を含有するＭｏ－Ｂｉ－Ｏ含有の多元素酸化物系をベースとする。酸化脱水素に用いられる活性材料は、例えばＤＥ－Ａ１０２０１１０７９０３５に記載されているように、アルケンからα，β－不飽和アルデヒドへの酸化にも適しているが、この場合、たいていはクロムの不存在下で行われる。一般的に、この触媒系は、周期律表の第１族～第１５族からの更なる追加的な成分、例えばカリウム、セシウム、マグネシウム、ジルコニウム、クロム、ニッケル、コバルト、カドミウム、スズ、鉛、ゲルマニウム、ランタン、マンガン、タングステン、リン、セリウム、アルミニウム又はケイ素を含有する。鉄含有フェライトも触媒として提案されていた。

【００６８】

有利な１つの実施形態においては、多金属酸化物はコバルト及び／又はニッケルを含有する。更なる有利な１つの実施形態においては、多金属酸化物はクロムを含有する。更なる有利な１つの実施形態においては、多金属酸化物はマンガンを含有する。

【００６９】

Ｍｏ－Ｂｉ－Ｆｅ－Ｏ含有の多金属酸化物の例は、Ｍｏ－Ｂｉ－Ｆｅ－Ｃｒ－Ｏ含有の又はＭｏ－Ｂｉ－Ｆｅ－Ｚｒ－Ｏ含有の多金属酸化物である。有利な系は、例えばＵＳ４，５４７，６１５（$Mo_{12}BiFe_{0.1}Ni_8ZrCr_3K_{0.2}O_x$及び$Mo_{12}BiFe_{0.1}Ni_8AlCr_3K_{0.2}O_x$）、ＵＳ４，４２４，１４１（$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}P_{0.5}K_{0.1}O_x+SiO_2$）、ＤＥ－Ａ２５３０９５９（$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Cr_{0.5}K_{0.1}O_x$、$Mo_{13.75}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}GE_{0.5}K_{0.8}O_x$、$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Mn_{0.5}K_{0.1}O_x$及び$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}La_{0.5}K_{0.1}O_x$）、ＵＳ３，９１１，０３９（$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Sn_{0.5}K_{0.1}O_x$）、ＤＥ－Ａ２５３０９５９及びＤＥ－Ａ２４４７８２５（$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}W_{0.5}K_{0.1}O_x$）に記載されている。

【００７０】

さらに、適した多金属酸化物及びそれらの製造は、ＵＳ４，４２３，２８１（$Mo_{12}Bi_bNi_8Pb_{0.5}Cr_3K_{0.2}O_x$及び$Mo_{12}Bi_bNi_7Al_3Cr_{0.5}K_{0.5}O_x$）、ＵＳ４，３３６，４０９（$Mo_{12}BiNi_6Cd_2Cr_3P_{0.5}O_x$）、ＤＥ－Ａ２６００１２８（$Mo_{12}BiNi_{0.5}Cr_3P_{0.5}Mg_{7.5}K_{0.1}O_x+SiO_2$）及びＤＥ２４４０３２９（$Mo_{12}BiCo_{4.5}Ni_{2.5}Cr_3P_{0.5}K_{0.1}O_x$）に記載されている。

【００７１】

特に有利な触媒活性の、モリブデン及び少なくとも１種の更なる金属を含有する多金属酸化物は、一般式（ＩＶａ）：

$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_y$　（ＩＶａ）

［式中、
X^1＝Ｓｉ、Ｍｎ及び／又はＡｌ、
X^2＝Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ及び／又はＲｂ、
０．２≦ａ≦１、
０．５≦ｂ≦１０、
０≦ｃ≦１０、
０≦ｄ≦１０、

２≦ｃ＋ｄ≦１０、
０≦ｅ≦２、
０≦ｆ≦１０、
０≦ｇ≦０．５、
ｙ＝電荷中性の条件下で、（Ｉａ）における酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］を有する。

【００７２】

有利なのは、触媒活性酸化物材料が２つの金属Ｃｏ及びＮｉのうちＣｏのみを有する触媒である（ｄ＝０）。有利には、X^1は、Ｓｉ及び／又はＭｎであり、かつX^2は、好ましくはＫ、Ｎａ及び／又はＣｓであり、特に有利には、X^2＝Ｋである。

【００７３】

式（ＩＶａ）中の化学量論係数ａは、好ましくは０．４≦ａ≦１、特に有利には０．４≦ａ≦０．９５である。変項ｂの値は、好ましくは１≦ｂ≦５の範囲にあり、特に有利には２≦ｂ≦４の範囲にある。化学量論係数ｃ＋ｄの合計は、有利には４≦ｃ＋ｄ≦８の範囲にあり、特に有利には６≦ｃ＋ｄ≦８の範囲にある。化学量論係数ｅは、有利には０．１≦ｅ≦２の範囲にあり、特に有利には０．２≦ｅ≦１の範囲にある。化学量論係数ｇは、好適には≧０である。有利なのは０．０１≦ｇ≦０．５であり、特に有利には０．０５≦ｇ≦０．２が適用される。

【００７４】

酸素の化学量論係数の値ｙは、電荷中性の条件下で、カチオンの原子価及び頻度から得られる。好適なのは、Ｃｏ／Ｎｉのモル比が少なくとも２：１、有利には少なくとも３：１、特に有利には少なくとも４：１である触媒活性酸化物材料を有する本発明によるシェル触媒である。理想的にはＣｏのみが存在する。

【００７５】

適した微細な多金属酸化物材料の製造のために、所望の多金属酸化物材料の酸素とは異なる元素成分のそれぞれの化学量論比における公知の出発化合物から出発して、これらの化合物から可能な限り均質で、好ましくは微細な乾燥混合物を作り出し、次いでこれを熱処理（焼成）に供する。その際、供給源は、既に酸化物であってよいか、又は少なくとも酸素の存在下における加熱によって酸化物に変換され得る化合物であってよい。それゆえ、酸化物のほかに、出発化合物として、中でもハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩又は水酸化物が考慮される。

【００７６】

モリブデンの適した出発化合物はまた、そのオキソ化合物（モリブデン酸塩）又はこれらから誘導された酸である。ヘプタモリブデン酸アンモニウムは、モリブデンの有利な出発化合物である。

【００７７】

Ｂｉ、Ｃｒ、Ｆｅ及びＣｏの適した出発化合物は、殊にそれらの硝酸塩である。

【００７８】

出発化合物の均質な混合は、原則的に、乾燥した形で又は水溶液若しくは水性懸濁液の形で行ってよい。

【００７９】

水性懸濁液は、例えば、少なくともモリブデンを含有する溶液と、残りの金属を含有する水溶液とを合一することによって製造することができる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属は、両方の溶液中に存在してよい。溶液を合一することによって沈殿が起こり、これにより懸濁液が形成する。沈殿の温度は、室温より高くてよく、有利には３０℃～９５℃、特に有利には３５℃～８０℃であってよい。その後、懸濁液は、ある一定の時間にわたり、高められた温度で熟成してよい。熟成時間は、一般的に０～２４時間、有利には０～１２時間、特に有利には０～８時間である。熟成の温度は、一般的に２０℃～９９℃、有利には３０℃～９０℃、特に有利には３５℃～８０℃である。懸濁液の沈殿及び熟成の間、これは一般的に撹拌によって混合される。混合された溶液又は懸濁液のｐＨ値は、一

般的にｐＨ０～ｐＨ１２、有利にはｐＨ０．５～ｐＨ４、特に有利にはｐＨ１～ｐＨ３である。

【００８０】

水の除去によって、添加された金属成分の均質な混合物である固体が生まれる。乾燥工程は、一般的に、蒸発、噴霧乾燥又は凍結乾燥などによって実施してよい。有利には、乾燥は噴霧乾燥によって行われる。このために、懸濁液は、高められた温度で、一般的に１２０℃～３００℃の温度の噴霧ヘッドにより霧化されて、乾燥された生成物は、＞６０℃の温度で回収される。噴霧粉末の１２０℃での乾燥によって測定された残留水分は、一般的に２０質量％未満、有利には１５質量％未満、特に有利には１２質量％未満である。

【００８１】

本発明による触媒は、一般的に、粉末状活性材料を担体成形体に施与することによって、好ましくは以下に記載した製造法に従って得られる。

【００８２】

粉末状活性材料の製造は、種々の方法で行うことができる。１つの実施形態においては、活性材料の製造は、活性材料の元素成分の供給源から均質な乾燥混合物を作り出し、これを３５０～６００℃の温度で焼成して、引き続き粉末形に変換することによって行われる。

【００８３】

活性材料の元素成分の有利な供給源は、活性材料中に含まれる金属の酸化物である。そのほかに、活性材料の元素成分の供給源として、少なくとも酸素の存在下における加熱によって酸化物に変換され得る化合物が考慮される；殊に、活性材料中に含まれる金属のハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、アミン錯体、アンモニウム塩及び／又は水酸化物が考慮される。

【００８４】

好ましくは、均質な乾燥混合物は、供給源の均質な混合によって作り出す。均質な混合は、乾式形又は湿式形で行うことができる。乾式形で行われる場合、供給源は、好適には微細な粉末として用いられる。特に均質な乾燥混合物は、もっぱら溶解された形で存在する供給源から出発した場合の混合時に得られる。それゆえ、供給源の均質な混合は、好ましくは湿式形で行われる。好ましくは、供給源は、溶液及び／又は懸濁液の形で互いに混合されて、その際に生じる湿式混合物が、引き続き均質な乾燥混合物へと乾燥される。溶剤及び／又は懸濁化剤として、有利には水又は水溶液が用いられる。湿式混合物の乾燥は、好ましくは噴霧乾燥によって１００～１５０℃の出口温度で行われる。乾燥ガス流は、好ましくは空気又は分子状窒素である。

【００８５】

焼成前に、乾燥から生じる乾燥混合物を更に混合操作に供してよい。特に好ましくは、混合操作は、例えば水、酢酸などであってよい液体の添加後に、いわゆる混練として実施される。効果的な剪断力によって、アグロメレートが細かく砕かれて、最終的には十分に均質化されたペースト状の材料が作り出され、これは引き続き、安定したストランド(Straenglingen)に押出しかつ乾燥することができる。乾燥されたストランドは、中でも好ましくは回転管内での焼成に適している。焼成は、不活性ガス下でも、酸化雰囲気下又は還元雰囲気下でも実施することができる。好ましくは、焼成は、酸化雰囲気下で実施される。不活性ガスとして、殊に窒素、水蒸気、希ガス、及びそれらの混合物が考慮される。酸化雰囲気は、好ましくは酸素、殊に空気を含有する。還元雰囲気は、好ましくはH_2、NH_3、ＣＯ、メタン及び／又はアクロレインを含有する。アクロレインをアクリル酸に気相部分酸化するための（Ｉ）及び（ＩＩ）に従った活性材料の触媒活性は、焼成雰囲気の酸素含有率に応じて、一般的に最適値を示す。好ましくは、焼成雰囲気の酸素含有率は０．５～１０体積％、特に有利には１～５体積％である。前述の限界値を上回る酸素含有率と、それを下回る酸素含有率とは、生じる触媒活性を通常は低下させる。焼成期間は、数分～数時間であってよく、かつ通常は焼成温度の増大とともに減少する。好適な焼成法を、例えばＤＥ－Ａ１０３６００５７が記載している。

【００８６】
乾燥混合物の焼成時に活性材料が得られる。粉末形への変換は、好ましくは粉砕によって行われる。
【００８７】
触媒を製造する選択的な方法においては、担体成形体の表面にまず微細な前駆体材料を施与して、前駆体材料を活性材料に変える焼成を、担体成形体の表面上で実施する。微細な前駆体材料は、好ましくは、活性材料の元素成分の供給源を含有する。活性材料は、好ましくは、一般式（Ｉ）又は（ＩＩ）又は（ＩＩＩ）又は（ＩＶ）の活性材料である。
【００８８】
触媒を製造する本発明による方法においては、多数の担体成形体、粉末状活性材料及び液状バインダーを、粉末状活性材料に液状バインダーを一杯にしみ込ませずに、容器中で混合することによって、担体成形体を活性材料でコーティングし、その際、コーティングプロセスの期間は６０分未満である。粉末状活性材料に液状バインダーが一杯にしみ込むことがないように、粉末状活性材料の量に対する液状バインダーの量の比は、バインダー量が粉末状活性材料の液体吸収容量を下回り続けるように選択する。
【００８９】
粉末の液体吸収容量は、例えば、粉末を撹拌機中で渦動せしめ、かつ液体を、撹拌された粉末に施与して、撹拌モーターのトルクの経時変化を計測することによって測定することができる。トルクの最大値まで粉末に施与された液体量から、粉末の液体吸収容量を算出することができる。
【００９０】
粉末状活性材料は、好ましくは、５０μｍを上回る最長寸法(Laengstausdehnung)を有する粒子の１％未満の数値割合を有する。
【００９１】
バインダーとの用語は、活性材料粉末粒子同士の及び／又は担体材料への付着を持続的に若しくは一時的に改善する物質を意味する。好ましくは、バインダーは、引き続く乾燥時に本質的に蒸発又は昇華する。本発明による方法においては、例えば、バインダーとして、ポリオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン又はアミド、例えばホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジブチルホルムアミド、アセトアミド、ピロリドン又はＮ－メチルピロリドンを使用してよい。液状バインダーは、好ましくは、水、グリセリン及び水中グリセリン溶液の中から選択される。有利な液状バインダーは、水２０～９９質量％を含有する水中グリセリン溶液である。特に有利な液状バインダーは、水７５質量％を含有する水中グリセリン溶液である。
【００９２】
好ましくは、担体成形体を容器に入れ、かつ粉末状活性材料と液状バインダーとを互いに別個にコーティングの期間にわたり容器に加える。このようにして、粉末状活性材料と液状バインダーとを容器中で初めて互いに接触させる。粉末活性材料と液状バインダーとは、好ましくは、容器に入れられた担体成形体の表面上で初めて合一する。これは、液状バインダーを容器中に噴霧して、粉末状活性材料を、液状バインダーの噴霧コーンの外側にある容器の領域中に導入することによってうまくいく。このようにして、粉末粒子が液体で局所的に負荷され過ぎることを回避する。粉末活性材料と液状バインダーとは、例えば、処理期間にわたって容器中に連続的に添加するか又は部分量を時間的に隔てて添加することによって加えてよい。
【００９３】
混合は、好ましくは、容器を連続的に運動させることによって行われる。この運動は、好ましくは回転運動である。
【００９４】
触媒を製造する前述の方法を実施するために、中でも、そのつど所望の液体バインダーを使用するＤＥ－Ａ２９０９６７１に開示された方法原理（ＥＰ－Ａ７１４７００及びＤ

Ｅ－Ａ１０２００５０１０６４５も参照されたい）が適している。
【００９５】
すなわち、コーティングされるべき担体成形体は、好ましくは傾斜された（傾斜角は、一般に３０～９０°である）回転容器（例えばターンテーブル又はコーティングパン又はコーティングドラム）中に詰められる。この使用目的のために好適な回転容器は、殊にフロイント産業株式会社、東京（ＪＰ）のＨＣＦ－１００型のハイコーター及びＧｅｂｒｕｅｄｅｒ Ｌｏｅｄｉｇｅ Ｍａｓｃｈｉｎｅｎｂａｕ ＧｍｂＨ社，パーダーボルン（ドイツ国）のＬＨ １００型のハイコーターである。
【００９６】
回転容器は、担体成形体を、好ましい間隔で連続して配置された２つの計量供給装置の下に通す。２つの計量供給装置の第一の装置は、好適にはノズルに相当し、これによって回転式ターンテーブル（ハイコーター）の中で転がる担体成形体が液状バインダーで制御して湿らせられる。第二の計量供給装置は、応用技術的に好適には、噴霧される液状バインダーの霧化コーンの外側にあり、かつ粉末状活性材料を供給するために用いられる（例えば振動チャネルを介して）。担体成形体は活性材料を取り込み、それというのも、活性材料は、転動によって担体成形体の外面で圧縮固化して密着したシェルになるからである。このようにしてベースコーティングされた担体成形体は、続く回転の過程で再び噴霧ノズルを通過し、その際に、制御して湿らされ（場合により他の液状バインダーとともに）、そうして更なる運動の過程で（場合により他の）粉末状活性材料の更なる層を取り込むことが続けてできる（中間乾燥は、一般に必要ではない）。使用された液状バインダーの少なくとも部分的な除去は、ＥＰ－Ａ７１４７００の教示又はＤＥ－Ａ１０２００５０１０６４５の教示に従って、最終的な熱供給によって、例えばN_2又は空気といった高温ガスの作用によって行うことができる（これらは、ターンテーブル、又はコーティングパン、又はコーティングドラム（一般的に回転容器）における、格子状の形態で空間的に互いに隔てて取り付けられた壁要素によって供給及び排出される）。
【００９７】
担体表面は、好適には、これが、たしかに液状バインダーを吸着して有するものの、担体表面上でそれが視覚的には捉えられないように湿らされる。担体成形体表面が湿り過ぎている場合、活性材料及び前駆体材料が担体成形体の表面に付着する代わりに、いわゆる結着(Zwillingsbildung)が起こり、すなわち、担体成形体そのものが凝集する。これに関するより詳しい記載が、ＤＥ－Ａ２９０９６７１、ＥＰ－Ａ７１４７００及びＤＥ－Ａ１０２００５０１０６４５に見出される。記載された方法様式の１つの利点は、使用された液状バインダーの除去が、比較的制御された仕方で、例えば蒸発及び／又は昇華によって行うことができる点にある。最も簡単な場合には、これは、既に説明したとおり、相応の温度（頻繁に５０～１５０℃）の高温ガスの作用によって行うことができる。高温ガスのかかる作用は、一般的に前乾燥を引き起こす。
【００９８】
担体成形体への活性材料の施与は、例えばＷＯ２００５／０３０３８８、ＤＥ４００６９３５Ａ１、ＤＥ１９８２４５３２Ａ１、ＥＰ０９６６３２４Ｂ１に記載されているとおり、流動層内での懸濁液によるコーティングによっても行ってよい。担体は、例えば流動層装置又は流動床装置中で、上昇するガス流、殊に空気において流動化される。これらの装置は、たいていの場合、流動化ガスが下から上に浸漬管を介して導入される円錐形の又は球形の容器から成る。懸濁液は、ノズルを介して、上方から、側方から又は下方から流動層内に噴霧される。好ましくは、浸漬管の中央に及び／又は同心円状に配置された上昇管が用いられる。上昇管内には、担体粒子を上に向かって運ぶ比較的高いガス速度が存在する。外輪でのガス速度は、流動化速度(Lockerungsgeschwindigkeit)を少しだけ上回る。したがって、粒子は鉛直方向で環状に動かされる。適した流動床装置が、例えばＤＥ－Ａ４００６９３５に記載されている。
【００９９】
バインダーの除去は、例えばＤＥ－Ａ１０２００５０１０６４５が推奨しているように

、任意の種類の乾燥装置（例えばベルト乾燥機）において及び／又は管束反応器の触媒固定床において初めて行ってよい。好ましくは、本発明による触媒は、液状バインダーを、コーティングされた担体成形体から１５０～４００℃、有利には２５０～３５０℃の範囲の温度での乾燥により除去することによって得られる。乾燥は、好ましくは空気流中で実施する。好ましくは、乾燥期間は０．５～８時間、有利には１～４時間である。

【０１００】

本発明の対象はまた、本発明による触媒の層を含む触媒固定床での分子状酸素によるα，β－不飽和アルデヒドの気相酸化によってα，β－不飽和カルボン酸を製造する方法である。好ましくは、分子状酸素及びα，β－不飽和アルデヒドを触媒固定床上に導くことによって、分子状酸素及びα，β－不飽和アルデヒドを触媒固定床と接触させる。好ましくは、分子状酸素及びα，β－不飽和アルデヒドを含有する反応ガスを触媒固定床上に導いて、この反応ガスを生成物ガスに変換させる。

【０１０１】

α，β－不飽和アルデヒドは、好ましくは、３～６個（すなわち３、４、５又は６個）の炭素原子を含有するα，β－不飽和アルデヒド、殊にアクロレイン及びメタクロレインの中から選択される。特に有利には、α，β－不飽和アルデヒドはアクロレインである。本方法は、特にα，β－不飽和カルボン酸の製造、殊にアクロレインからアクリル酸への酸化及びメタクロレインからメタクリル酸への酸化に適している。好ましくは、これは、アクロレインの気相酸化によってアクリル酸を製造する方法である。

【０１０２】

分子状酸素は、この方法に、好ましくは空気の形で供給される。

【０１０３】

反応ガス中に含まれるα，β－不飽和アルデヒドの割合は、一般的に、それぞれ反応ガスに対して３～１５体積％、好ましくは４～１０体積％、有利には５～８体積％となる。

【０１０４】

好ましくは、反応ガスは、そのほかに、水蒸気とは異なる少なくとも１種の不活性希釈ガスを含有する。これは、気相酸化の過程で少なくとも９５モル％、好ましくは少なくとも９８モル％が化学的に変化しないままであるガスを意味する。不活性希釈ガスの例は、N_2、CO_2及び希ガス、例えばＡｒである。不活性希釈ガスとして、好ましくは分子状窒素が用いられる。不活性希釈ガスは、少なくとも２０体積％、有利には少なくとも４０体積％、更に有利には少なくとも６０体積％、特に有利には少なくとも８０体積％、極めて有利には少なくとも９５体積％の分子状窒素を含有してよい。

【０１０５】

反応ガスは、そのほかに水蒸気を含有してよい。

【０１０６】

反応ガスは、そのほかに循環ガスを含有してよい。循環ガスは、気相酸化の生成物ガスからα，β－不飽和カルボン酸及び他の低揮発性成分を本質的に選択的に分離したときに残る残留ガスを意味する。

【０１０７】

好ましくは、α，β－不飽和カルボン酸を製造する本発明による方法は、アルケンをα，β－不飽和カルボン酸に変える二段階の気相酸化の２つ目の段階を成す。かかる二段階の気相酸化に従って、１つ目の段階の生成物ガスは、好ましくは２つ目の段階に供給される。２つ目の段階への供給前に、１つ目の段階の生成物ガスを、例えば冷却しかつ／又は酸素を加えてよい（二次酸素供給、有利なのは空気の供給である）。循環ガスは、好ましくは、２つの段階の１つ目に導かれる。

【０１０８】

反応ガス中で、O_2：α，β－不飽和アルデヒドのモル比は、好ましくは１：３、有利には１：２、特に有利には１～１．５である。

【０１０９】

反応ガスは、好ましくは、α，β－不飽和アルデヒド：酸素：水蒸気：水蒸気とは異な

る不活性希釈ガスを、１：（１～３）：（０～２０）：（３～３０）、好ましくは１：（１～３）：（０．５～１０）：（７～１０）の体積比で含有する。

【０１１０】

好ましくは、層上でのα，β－不飽和アルデヒドの空間速度(Belastung)は、最大で６００Ｎｌ／（ｌｈ）、有利には最大で３００Ｎｌ／（ｌｈ）、特に有利には最大で２５０Ｎｌ／（ｌｈ）である。Ｎｌ／（ｌｈ）で表記される、層上でのα，β－不飽和アルデヒドの空間速度は、反応ガスの構成成分として触媒固定床上に層１リットル当たりにつき１時間当たりで導かれるα，β－不飽和アルデヒドの量（標準リットル）を意味する。標準リットル（Ｎｌ）は、α，β－不飽和アルデヒドのモル量に相当する理想気体のモル量が、標準条件、すなわち０℃及び１ｂａｒで占有することになる体積（リットル）である。

【０１１１】

一般的に、反応ガス中には、０．５～１００ｂａｒ、有利には１～５ｂａｒ、殊に１～３ｂａｒの全圧が存在する。この明細書中での全ての圧力値は、絶対圧力に関する。

【０１１２】

好ましくは、酸化法、殊にα，β－不飽和カルボン酸を製造する方法は、反応管に触媒固定床が装入されている管束反応器中で実施する。

【０１１３】

管束反応器は、有利には２ゾーン管束反応器である。有利な２ゾーン管束反応器を、ＤＥ－Ｃ２８３０７６５が開示している。しかし、ＤＥ－Ｃ２５１３４０５、ＵＳ－Ａ３１４７０８４、ＤＥ－Ａ２２０１５２８、ＥＰ－Ａ３８３２２４及びＤＥ－Ａ２９０３５８２に開示された２ゾーン管束反応器も適している。

【０１１４】

２ゾーン管束反応器においては、反応管の周りで、好ましくは、本質的に互いに空間的に隔てられた２つの温度制御媒体が導かれる。これらの温度制御媒体は、好ましくは溶融塩である。温度制御媒体の入口温度は、好ましくは２３０～３００℃に、有利には２４０～２９０℃に、特に有利には２５０～２８５℃に設定される。温度制御媒体は、反応ガス混合物に並流で又は向流で、それぞれの温度制御ゾーンに導いてよい。温度制御ゾーン内で、温度制御媒体は、有利には蛇行状に導かれる。温度制御媒体の流速は、それぞれの温度制御ゾーン内で、好ましくは、熱交換媒体の温度が、温度ゾーンの入口箇所から温度ゾーンの出口箇所までにおいて０～１５℃、頻繁に１～１０℃、又は２～８℃、又は３～６℃上昇するように選択される。

【０１１５】

有利な実施形態においては、触媒固定床は、少なくとも２つの連続した反応ゾーンを含み、ここで、層は、少なくとも最大局所温度が生じる反応ゾーンに本発明による触媒を含む。

【０１１６】

層は、例えば、もっぱら本発明による触媒からのみ成ってよい。層内には、気相酸化に対して本質的に不活性に挙動する、本発明による触媒と希釈成形体とからの実質的に均質な混合物も存在していてよい。希釈成形体の材料として、例えば、多孔質若しくは非多孔質の酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、ケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウム若しくはケイ酸アルミニウム及び／又はステアタイト（例えばＣｅｒａｍＴｅｃ社（ＤＥ）のＣ２２０型のもの）が考慮される。

【０１１７】

原則的に、希釈成形体の形状は任意であってよい。すなわち、例えば、リング体、球体、タブレット、穿孔されたタブレット、三葉体、穿孔された三葉体、星形ストランド、星形タブレット、車輪体、押出品、カプセル体、円筒体及び中空円筒体であってよい。

【０１１８】

一般に、管束反応器は、触媒固定床中でのガス温度を測定するために温度計測管(Thermorohre)を追加的に有する。好適には、温度計測管の内径及び内側にある熱電対の収容ケースの直径は、反応熱を発生する体積の、除熱面に対する比が、温度計測管及び反応管に

おいて同じであるか又はごく僅かにしか異ならないように選択される。

【０１１９】

圧力損失は、反応管及び温度計測管において、同じＧＨＳＶを基準として、同じであるべきである。温度計測管における圧力損失は、例えば、細砕された触媒を触媒に加えることによって調整することができる。この調整は、好適には、温度計測管の全長にわたって均一に行われる。その他の点では、温度計測管への装入は、ＥＰ－Ａ８７３７８３に記載されているとおり行ってよい。

【０１２０】

温度計測管において測定された温度により、触媒固定床の最大局所温度及び触媒固定床におけるその位置を測定することができる。

【０１２１】

記載したように得られる触媒成形体を用いたメタクロレインからメタクリル酸への接触気相酸化は、自体公知の、例えばＥＰ－Ａ４６７１４４に記載された方法で行ってよい。酸化剤の酸素は、例えば、空気の形で、或いは純粋な形で用いてよい。高い反応熱に基づき、反応相手は、好ましくは、不活性ガス、例えばN_2、ＣＯ、CO_2及び／又は水蒸気で希釈される。好ましくは、１：（１～３）：（２～２０）：（３～３０）、特に有利には１：（１～３）：（３～１０）：（７～１８）のメタクロレイン：酸素：水蒸気：不活性ガスの比で作業される。その際、反応ガス出発混合物のメタクロレインの割合は、一般に４～１１体積％、しばしば４．５～９体積％に達する。酸素含有率は、爆発性混合物を回避するために、有利には≦１２．５体積％に制限される。これは、特に有利には、反応生成物から分離されたオフガスの部分流の返送によって達成される。その他の点では、メタクリル酸への気相酸化は、典型的には、６００～１８００Ｎｌ／ｌ・ｈの触媒固定床の全空間速度で、又は４０～１００Ｎｌ／ｌ・ｈのメタクロレイン空間速度で行われる。

【０１２２】

フタル酸無水物の製造は、ＷＯ２０１２／０１４１５４に記されているような反応条件下で行ってよい。

【０１２３】

本発明の対象はまた、１－ブテン及び／又は２－ブテンからブタジエンに酸化脱水素する方法における本発明によるシェル触媒の使用である。本発明による触媒は、１，３－ブタジエンを１－ブテン及び２－ブテンから形成することに対する高い活性、殊に、或いは高い選択性によって際立つ。本方法の実施については、例えばＷＯ２００９／１２４９７４及びＷＯ２００９／１２４９４５を参照することができる。

【０１２４】

本発明の対象はまた、ｎ－ブテンを含有する出発ガス混合物を、酸素を含有するガスと、場合により更に不活性ガス又は水蒸気と混合して、かつ固定床反応器中で２２０～４９０℃の温度にて、触媒固定床に配置された本発明による触媒と接触させる、ｎ－ブテンをブタジエンに酸化脱水素する方法である。

【図面の簡単な説明】

【０１２５】

【図１】その長さにわたって変化する厚さプロファイル及び突出した縁を有する選択的なベルルサドルを示す図

【図２】ベルルサドルを示す図

【図３】鞍点を通り、かつ長さＬ、幅Ｂ及び高さＨを有するリブを備えたベルルサドルを示す図

【図４】その長さにわたって変化する厚さプロファイル及び突出した縁を有する選択的なベルルサドルを示す図

【０１２６】

本発明を、下記の例によって詳細に説明する。

【０１２７】

Ｉ．アクロレインを酸化するための触媒の製造

Ａ）前駆体材料の製造

水で温度調節された、ストレートアームパドル撹拌機(Balkenruehrer)を備えた１．７５m^3のステンレス鋼製のジャケット付き容器中で、酢酸銅水和物（含有率：Ｃｕ　３２．０質量％、添加速度５０ｋｇ／ｈ、Ｇｏｌｄｓｃｈｍｉｄｔ社）８．２ｋｇを、水２７４ｌに室温（～２５℃）で撹拌しながら（回転数：７０回転／分）溶解した。溶液１を得た。これを更に３０分間撹拌した。

【０１２８】

それとは空間的に隔てて、水で温度調節された、ストレートアームパドル撹拌機（回転数：７０回転／分）を備えた１．７５m^3のステンレス鋼製のジャケット付き容器に水６１４ｌを入れ、４０℃に加熱して、ヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物（MoO_3 ８１．５質量％、添加速度３００ｋｇ／ｈ、Ｈ．Ｃ．Ｓｔａｒｃｋ　ＧｍｂＨ社）７３ｋｇを、４０℃を維持しながら撹拌した。次いで、容器の中身を、撹拌しながら３０分以内に９０℃に加熱し、この温度を維持しながら、以下のものを連続して、かつ示した順序で撹拌した：メタバナジン酸アンモニウム（V_2O_5 ７７．６質量％、添加速度１５０ｋｇ／ｈ、添加後の後撹拌時間４０分）１２．１ｋｇ及びパラタングステン酸アンモニウム七水和物（WO_3 ８９．６質量％、添加速度５０ｋｇ／ｈ、添加後の後撹拌時間３０分）１０．７ｋｇ。溶液２を得た。

【０１２９】

溶液２を８０℃に冷却し、引き続き溶液１を素早く７０回転／分のストレートアームパドル撹拌機の撹拌機回転数で溶液２に移して撹拌した。得られた混合物を、２５℃の温度を有する２５質量％のNH_3水溶液１３３ｌと混ぜた。撹拌中に透明な溶液が形成し、これは短時間で６５℃の温度及び８．５のｐＨ値を示した。これを、水で温度調節された、ストレートアームパドル撹拌機を備えた更なる１．７５m^3のステンレス鋼製のジャケット付き容器に排出した。容器の中身を８０℃に加熱し、４０回転／分の撹拌機回転数で撹拌して循環させた。容器の中身のｐＨ値は、２５質量％のNH_3水溶液の自動添加によって８．５の値に保った。容器の中身は、Ｎｉｒｏ社（デンマーク国）のＦＳ　１５型の回転ディスク式噴霧塔内にポンプ供給して、高温空気並流下において３５０±１０℃のガス入口温度、１５０００ｒｐｍのディスク回転数及び２３００Nm^3／ｈの燃焼空気体積流で乾燥し、その際に噴霧塔内で１ｍｂａｒの負圧を保持した。ここで、噴霧塔に供給される液体体積流は、１１０±５℃のガス出口温度が得られるように制御した。生じる噴霧粉末は、２～５０μｍの粒径及び２１±２質量％の強熱減量を有していた。強熱減量は、空気中で磁性るつぼ内で加熱することによって（６００℃で３時間）測定した。磁性るつぼは、事前に９００℃で恒量になるまで熱していた。噴霧粉末は、プラスチック製注入口を有する特殊容器又は特殊桶（２００リットル）に移し詰めた。その際、塊片を除去するためにシーブインサートを使用した。

【０１３０】

このようにして得られた噴霧粉末７５ｋｇを、ＶＭ　１６０型（シグマブレード）のＡＭＫ社（Ａａｃｈｅｎｅｒ　Ｍｉｓｃｈ－　ｕｎｄ　Ｋｎｅｔｍａｓｃｈｉｎｅｎ　Ｆａｂｒｉｋ）の混練機中に、１５回転／分のスクリュー回転数で計量供給した。引き続き、酢酸（１００質量％、氷酢酸）６．５ｌ及び水５．２ｌを、混練機中に１５回転／分のスクリュー回転数で計量供給する。４～５分の混練時間後（スクリュー回転数：２０回転／分）に、更に水６．５ｌを添加して、混練プロセスを３０分が経過するまで継続した（混練温度　約４０～５０℃）。混練時に電力消費を観察した。２５％の電力消費を超過したら、必要に応じて、更に約１ｌの水を混練物に加えた。その後、混練物を押出機に放出して、押出機（Ｂｏｎｎｏｔ　Ｃｏｍｐａｎｙ社（オハイオ州）、型式：Ｇ　１０３－１０／Ｄ７Ａ－５７２Ｋ（６”Ｅｘｔｒｕｄｅｒ　Ｗ　Ｐａｃｋｅｒ）によってストランド（長さ：１～１０ｃｍ；直径６ｍｍ）に形作った。３ゾーンのベルト乾燥機において、ストランドを、１０ｃｍ／分のベルト速度及び６４分間の生じる滞留時間並びに１５５℃のガス入口温度で乾燥した。ガス温度の期待値は、ゾーン１では９０～９５℃、ゾーン２では約１１５℃及びゾーン３では約１２５℃である。

【０１３１】
Ｂ）式$Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{1.2}O_n$の活性材料の製造
熱処理の実施は、ＤＥ１０３６００５７Ａ１に記載された回転管炉内で、以下の条件下に行った：
熱処理は、不連続的に、Ａ）で記載したように製造された３０６ｋｇの材料の量を用いて行った；
水平方向に対する回転管の傾斜角は、ほぼ０℃であった；
回転管は、右回りに１．５回転／分で回転した；
全体の熱処理の間、回転管を２０５Nm^3／ｈのガス流が通り抜け、これは（初めから含まれる空気の排気後に）次のような組成を有し、かつ回転管からのその出口で更なる２５Nm^3／ｈのバリアガス窒素が補充されていた：ベース負荷の窒素と回転管内で放出されたガスとで構成されたもの８０Nm^3／ｈ、バリアガス窒素２５Nm^3／ｈ、空気３０Nm^3／ｈ及び再循環された循環ガス７０Nm^3／ｈ。バリアガス窒素は、２５℃の温度で供給した。加熱器から出てくる他のガス流の混合物はそのつど、材料がそれぞれ回転管において有する温度で回転管内に導いた。
【０１３２】
１０時間以内に、材料温度は、２５℃から本質的に線形で３００℃に高まった；引き続き、材料温度は、２時間以内に本質的に線形で３６０℃に高まった；その後に、材料温度は、７時間以内に本質的に線形で３５０℃に下がった；次いで、材料温度は、２時間以内に本質的に線形で４２０℃に高まり、かつこの材料温度を３０分間保ち；次いで、回転管に導かれたガス流中の空気３０Nm^3／ｈを、ベース負荷の窒素を相応して高めることによって置き換え（これによって、実際の熱処理のプロセスが終了した）、回転管の加熱を停止して、周囲空気の吸引による回転管の急速冷却の始動によって材料を２時間以内に１００℃より低い温度及び最終的に周囲温度に冷却した；その際、ガス流を、回転管に２５℃の温度で供給した；全体の熱処理の間、ガス流の回転管出口の（すぐ）後ろの圧力は、外圧を０．２ｍｂａｒ下回っていた。
【０１３３】
回転管炉内のガス雰囲気の酸素含有率は、熱処理の全ての段階で２．９体積％であった。還元熱処理の全体の期間を算術的に平均して、回転管炉内のガス雰囲気のアンモニア濃度は４体積％であった。
【０１３４】
得られた触媒活性材料を、バイプレックスクロスフロー分級ミル(Biplexquerstromsichtmuehle)（ＢＱ５００）（Ｈｏｓｏｋａｗａ　Ａｌｐｉｎｅ社（アウグスブルク））によって微細な粉末Ｐへと粉砕した。その際、粉砕経路において２４個の長いブレードを取り付けた。ミル回転数は、２５００回転／分であった。ベンチレーターのスロットルバルブは完全に開いていた。適用量は２．５回転／分に設定した。排気体積流は１３００m^3／ｈであり、差圧は１０～２０ｍｂａｒであった。粉砕から生じる微細な粉末の粉末粒子の５０％が、メッシュ幅１～１０μｍのシーブを通過した。微細な粉末における５０μｍより高い長さ寸法(Laengsausdehnung)を有する粒子の割合は１％未満であった。
【０１３５】
Ｃ）活性材料の成形
Ｃ１（比較例）内側の面を有する７×３×４のリング体（中空円筒体）
中空円筒形の担体成形体（外径７ｍｍ、長さ３ｍｍ、内径４ｍｍ、４５μｍの表面粗さR_z（粗粒層）を有するＣｅｒａｍＴｅｃ社のステアタイトＣ２２０）１６００ｇを、粉砕された微細な粉末Ｐでコーティングした。コーティングは、ハイコーターＬＨＣ　２５／３６（Ｌｏｅｄｉｇｅ社，パーダーボルン（Ｄ－３３１０２））中で行った。このハイコーターは、連続的な粉末計量供給を可能にするために部分変更を加えていた。これは漏斗形の粉末受け器から成り、当該受け器は、タイゴンホース（内径：８ｍｍ、外径１１．１ｍｍ；Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ社、シャルニー　８９１２０、フランス国）を介してハイコーターのドラムに接続されていた。ここで、ドラム半径

は１８ｃｍである。ドラムの深さは２０ｃｍである。ドラムが回転する軸は、水平に配向されていた。コーティングのために、粉砕された触媒活性酸化物材料粉末６００ｇを粉末受け器に詰めた。粉末計量供給は、連続的な加圧計量供給によって行った。弁開閉によるパルス時間は５０ｍｓに設定し、かつ設定した圧力は、周囲圧力（～１ａｔｍ）を０．７ｂａｒ上回っていた。漏斗状の粉末受け器の中の粉末は、コーティングの間、均一な計量供給を保証するために連続的に撹拌した（撹拌機の運転時間：２秒、撹拌機の休止時間１秒、部分変更が加えられＶ形のアンカー型撹拌機、ＢＡＳＦ　ＳＥ社の独自構造）。バインダーは、水７５質量％とグリセリン２５質量％との水溶液であった。これを別個に液体計量供給装置によりドラム中に噴霧する。液体は、Ｗａｔｓｏｎ－Ｍａｒｌｏｗ社のＨＰＬＣポンプ（３２３型）により、ドラム中に存在する計量供給アーム内にポンプ供給した（噴霧圧力３ｂａｒ、成形圧力２ｂａｒ、流量：グリセリンと水（１：３）の溶液３ｇ／分）。粉末計量供給装置及び液体計量供給装置は、互いに並行に配置されている。計量供給アームに取り付けられたＳｃｈｌｉｃｋ社（ＤＥ）の５７０／０　Ｓ７５型のノズル及び同様に計量供給アームの下方に固定された固体計量供給装置の出口オリフィスは、６ｃｍの間隔で平行して、かつ測角器により水平方向に対して４０°の角度に位置決めされている。粉末計量供給は、ノズルの噴霧コーンの外側で行われる。ここで、固体計量供給装置のノズルオリフィス及び出口オリフィスは、ドラムの回転方向を指し示す。ドラムは、コーティングの間、時計方向に１５ｒｐｍで回転した。コーティングは、２５℃で４０分の時間にわたり行った。その後、コーティングされた担体材料を、１３０℃の空気送入温度及び８１℃の空気送出温度で２７分間乾燥した。その後、これらを、静止状態のドラム中で３０分の期間にわたり２５℃に冷却した。コーティングの間、供給された粉末は、大部分が担体の表面に取り込まれた。取り込まれなかった部分は、ドラムの下流のフィルターで捕集した。

【０１３６】

コーティングされた担体成形体は、試料中になお存在するグリセリンを除去するために、Ｍｅｍｍｅｒｔ　ＧｍｂＨ＋Ｃｏ．ＫＧ社の空気循環式乾燥庫（ＵＭ　４００型；内容積＝５３ｌ；空気流＝８００ｌ／ｈ）で処理した。このために、空気循環式乾燥庫を２時間で３００℃（空気温度を含む）に加熱し、次いで２時間のあいだ３００℃に保った。乾燥物は、乾燥の間、乾燥庫の中心に置かれた多孔板（多孔板全体に均一に分布した貫通オリフィスの孔径＝０．５ｃｍ；多孔板の開口率は６０％であった；多孔板の全断面積は３５ｃｍ×２６ｃｍ＝９１０ｃｍ^{2}であった）上で層を成していた（層の高さ＝２ｃｍ）。その後、空気循環式乾燥庫を、２～３時間以内に４０～５０℃に冷却して試料を取り出した。空気循環式乾燥庫から取り出した中空円筒形のシェル触媒Ｃ１は、その全質量に対して、１９．９質量％の酸化物シェル割合を有していた。

【０１３７】

Ｃ２（例）ベルルサドル６ｍｍ

触媒Ｃ２の成形を、Ｃ１と同じように行ったが、しかしながら、この場合、Ｃ１とは異なり、ＣｅｒａｍＴｅｃ社の中空円筒形の担体成形体（外径７ｍｍ、長さ３ｍｍ、内径４ｍｍ、ステアタイトＣ２２０）ではなく、Ｖｅｒｅｉｎｉｇｔｅ　Ｆｕｅｌｌｋｏｅｒｐｅｒ－Ｆａｂｒｉｋｅｎ　ＧｍｂＨ　＆　Ｃｏ．ＫＧ社（ランスバッハ＝バウムバッハ　Ｄ－５６２２５）のベルルサドル体（Ａｃｉｄｕｒの特殊せっ器、SiO_2約７０％、Al_2O_3少なくとも２０％、Fe_2O_3及び$TiO_2$２～３％、K_2O及びNa_2O２．５～３．５％、ＭｇＯ及びＣａＯ０．５～１％、材料密度２．６ｇ／ｃｍ^3、ＢＥＴ表面積＜０．１ｍ^2／ｇ）であって代表長さ６ｍｍを有するもの（比重：９００ｋｇ／ｍ^3、比表面積：１１５０ｍ^2／ｍ^3、自由体積：６３％）１６００ｇを用いた。Ｃ１と同じように空気循環式乾燥庫で熱処理を実施した後、空気循環式乾燥庫から取り出したコーティングされたベルルサドル体は、その全質量に対して、１９．８質量％の酸化物シェル割合を有していた。

【０１３８】

Ｃ３（例）ベルルサドル８ｍｍ

触媒Ｃ３の成形を、Ｃ１と同じように行ったが、しかしながら、この場合、Ｃ１とは異なり、ＣｅｒａｍＴｅｃ社の中空円筒形の担体成形体（外径７ｍｍ、長さ３ｍｍ、内径４ｍｍ、ステアタイトＣ２２０）ではなく、Ｖｅｒｅｉｎｉｇｔｅ Ｆｕｅｌｌｋｏｅｒｐｅｒ－Ｆａｂｒｉｋｅｎ ＧｍｂＨ ＆ Ｃｏ．ＫＧ社（ランスバッハ＝バウムバッハ Ｄ－５６２２５）の代表長さ８ｍｍを有するベルルサドル体（Ａｃｉｄｕｒの特殊せっ器、SiO_2約７０％、Al_2O_3少なくとも２０％、Fe_2O_3及び$TiO_2$２～３％、K_2O及びNa_2O２．５～３．５％、ＭｇＯ及びＣａＯ０．５～１％、材料密度２．６ｇ／ｃｍ^3、ＢＥＴ表面積＜０．１ｍ^2／ｇ）１６００ｇを用いた。Ｃ１と同じように空気循環式乾燥庫で熱処理を実施した後、空気循環式乾燥庫から取り出したコーティングされたベルルサドル体は、その全質量に対して、１９．６質量％の酸化物シェル割合を有していた。

【０１３９】

中空円筒形のリング状タブレットのコーティングと比較したベルルサドル体のコーティング

結着は、コーティングの間に２つの成形体が互いに付着することを表す。結着の増大は、使用できない生成物、ひいては製造損失を生む。中空円筒形のリング状タブレットのコーティング時には、この場合５％で結着の増大が確認され、その一方で、ベルルサドル体のコーティング時には、結着に基づく製造損失は記録されなかった。

【０１４０】

ＩＩ．２つの連続した反応ゾーンを有する触媒固定床を使用した、アクロレインからアクリル酸への気相酸化

例１

アクロレインからアクリル酸への気相酸化

反応管（Ｖ２Ａ鋼；外径３０ｍｍ；壁厚２ｍｍ；内径２６ｍｍ；長さ４６４ｃｍ）は、上から下に向かって：

セクション１：長さ７９ｃｍ、空管；

セクション２：長さ６２ｃｍ、７ｍｍ×３ｍｍ×４ｍｍの形状のステアタイトリング（外径×長さ×内径；ＣｅｒａｍＴｅｃ社のステアタイトＣ２２０）より成る上流層；

セクション３：長さ１００ｃｍ、触媒のコーティング時に用いられたそれぞれの担体材料２０質量％とそれぞれの触媒８０質量％とから成る均質な混合物の触媒固定床；

セクション４：長さ２００ｃｍ、セクション３でそのつど使用された触媒からもっぱら成る触媒固定床；

セクション５：長さ１０ｃｍ、セクション２と同じステアタイトリングより成る下流層；

セクション６：長さ１４ｃｍ、触媒固定床を収容するためのＶ２Ａ鋼製の触媒基部

を含んでいた。

【０１４１】

それぞれの反応管に、該反応管の上から下に流れ込むように反応混合物を導き、この反応混合物は、反応管に入るときに、以下の内容分：

アクロレイン４．３体積％、

プロペン０．２体積％、

プロパン０．２体積％、

アクリル酸０．３体積％、

$O_2$５．４体積％、

H_2O７．０体積％、

ＣＯ及び$CO_2$０．４体積％、

$N_2$８２．２体積％

を有していた。

【０１４２】

触媒固定床上でのアクロレインの空間速度は、そのつど７５Ｎｌ／（ｌｈ）であった。

【０１４３】

反応管の周りには、その長さ全体（セクション１における空管の最後の１０ｃｍ及び製クション６における管の最後の３ｃｍは除く）にわたり、撹拌された及び外側から電気加熱された塩浴（硝酸カリウム５３質量％、亜硝酸ナトリウム４０質量％及び硝酸ナトリウム７質量％、溶融塩５０ｋｇの混合物）がそのつど流れていた（管内の流速は３ｍ／ｓであった（管の長手軸に対して垂直平面で））。

【０１４４】

圧力損失Δｐ（ｍｂａｒ）は、反応器入口及び反応器出口で測定された圧力の差に相当する。

【０１４５】

塩浴温度T^Bは、溶融塩が塩浴に導かれた温度に相当する。これは、いずれの場合も、触媒固定床を反応混合物が一回通過したときに関する９９．３モル％のアクロレイン変換率U^Aが生じるように設定した。補助加熱ゆえに塩浴の温度が反応管に沿って変化することはなかった（反応管から塩浴に放出された熱より多くの熱が塩浴から放散された）。反応管の入口では、反応ガスの温度は、それぞれの塩浴温度T^Bに相当していた。最大局所温度T^Hは、反応管内の点測定によって測定した。様々の触媒を使用して得られた結果を表２にまとめている。

【０１４６】

アクリル酸形成の選択率（S^{AS}（モル％））は、本明細書中では、

【数２】

$$S^{AS} = \frac{\text{アクリル酸に変換されたアクロレインのモル数}}{\text{全体で変換されたアクロレインのモル数}} \times 100.$$

（変換値は、それぞれ触媒固定床を反応ガス混合物が一回通過したときに関するものである）

を意味する。

【０１４７】

以下の表１は、用いられたシェル触媒に応じて、それぞれ１００時間の運転後に得られる結果を示す：

【表１】

表１

例	Δp [1)] [mbar]	T^B [2)] [°C]	S^{AS} [3)] [モル%]
C1*	170	259	97,2
C2	120	263	97,5
C3	120	266	97,5

*: 本発明によらない

1) 反応器圧力損失；2) 塩浴温度；3) アクリル酸形成の選択率

【０１４８】

本発明による触媒の場合、アクリル酸形成の選択率は９７．５モル％で、本発明によらない触媒Ｃ１の場合よりずっと高い。

【０１４９】

例２

本発明によるシェル触媒と本発明によらないシェル触媒とが装入されている、２つの連続した反応ゾーンを有する触媒固定床を使用した、アクロレインからアクリル酸への気相酸化

反応管（ステンレス鋼１．４５４１型（ＥＵ規格番号ＥＮ１００８８－３；外径３３．７ｍｍ；壁厚２ｍｍ；内径２９．７ｍｍ；長さ４００ｃｍ、サーモウェル４ｍｍ）に、以下のとおり、下から上に向かって装入した：

セクション１：長さ７０ｃｍ、７ｍｍ×３ｍｍ×４ｍｍの形状のステアタイトリング（外径×長さ×内径；ＣｅｒａｍＴｅｃ社のステアタイトＣ２２０）より成る上流層；

セクション２：長さ１００ｃｍ、触媒のコーティング時に用いられたそれぞれの担体材料３０質量％とそれぞれの触媒８０質量％；それぞれのシェル触媒７０質量％とから成る均質な混合物の触媒固定床層；

セクション３：長さ２００ｃｍ、それぞれのシェル触媒の触媒固定床層；

セクション４：長さ８ｃｍ、セクション１と同じステアタイトリングより成る下流層；

セクション５：長さ２３ｃｍ、空管。

【０１５０】

反応管を２つの異なる反応条件下で運転し、これらの条件は、反応ガス混合物の組成、（ＤＥ－Ａ１９９２７６２４に定義されるような）触媒固定床上でのアクロレインの空間速度並びに反応器出口で設定及び制御された圧力の点で異なる。前述のように装入されたそれぞれの反応管に、該反応管の上から下に流れ込むように反応混合物を導き、この反応混合物は、以下の内容分を有していた：

【表２】

表２：

		反応条件 1	反応条件 2
ガス組成			
アクロレイン	体積 %	4,5	5,1
プロペン	体積 %	0,1	0,2
プロパン	体積 %	0,07	0,07
アクリル酸	体積 %	0,5	0,8
O_2	体積 %	5,4	5,8
H_2O	体積 %	7	8
CO 及び CO_2	体積 %	1,6	1,6
残分		N_2	N_2
触媒固定床上でのアクロレインの空間速度	(h^{-1})	75	103
反応器出口での圧力	(bar g)	0,42	0,62

【０１５１】

反応管の周りには、その長さ全体にわたり、撹拌された及び外側から電気加熱された塩浴（硝酸カリウム５３質量％、亜硝酸ナトリウム４０質量％及び硝酸ナトリウム７質量％、溶融塩５０ｋｇの混合物）がそのつど流れていた（管内の流速は３m^3／ｈであった（管の長手軸に対して垂直平面で））。

【０１５２】

塩浴温度T^B（℃）（この温度で塩浴を供給した）は、いずれの場合も、触媒固定床を反応ガス混合物が一回通過したときに関する９９．３モル％のアクロレイン変換率が生じるように設定した。補助加熱ゆえに塩浴の温度が反応管に沿って変化することはなかった（反応管から塩浴に放出された熱より多くの熱が塩浴から放散された）。（反応管への入口での）反応ガス混合物の供給温度は、そのつどそれぞれの塩浴温度に調節した。

【０１５３】

触媒床中での温度は、反応器管の内側に存在するサーモウェル内に置かれており、かつ牽引機によって反応器床内で下から上に向かって動かされた熱電対によって連続的に測定した。この測定における最大温度は、ホットスポット温度T^Hに相当していた。

【０１５４】

下記の表は、反応器セクション２及び３への異なる本発明によるシェル触媒と本発明によらないシェル触媒との装入に応じて生じる、１００時間の運転後に得られる結果を示す。

【０１５５】

【表３】

表３

触媒	反応条件	Δp [bar] [1)]	T^B [°C] [2)]	T^H [°C] [3)]	S^{AS} [モル%] [4)]
C1*	1	0,17	264	313	97,4
C2	1	0,14	267	310	98,0
C1*	2	0,23	266	331	97,1
C2	2	0,16	269	313	97,8

*:本発明によらない

[1)]反応器圧力損失；[2)]塩浴温度；[3)]ホットスポット温度；[4)]アクリル酸形成の選択率

【０１５６】

参考例（９７．１モル％及び９７．４モル％）と比べた本発明による触媒Ｃ２のアクリル酸選択率S^{AS}（９８．０モル％及び９７，８モル％）の比較から、サドル成形体が触媒担体としてアクリル酸形成の選択率に関して好ましいことがわかる。さらに、本発明によるサドル成形体を用いたときの反応器の圧力損失は、中空円筒形の担体成形体を用いたときより明らかに低い。

【０１５７】

例３

さらになお、触媒層の圧力損失を算出した。結果を表４にまとめている。

【０１５８】

【表４】

表4

例		幾何学的表面/1個 mm^2/個	管径＝２６ｍｍでの層長２０ｃｍの成形体の数	１００個の質量（ｇ）	直径＝２６ｍｍの管内でのかさ密度（ｇ/ｃｍ3）	充填物の幾何学的表面積／２６ｍｍの管内での層ｍ（m^2/m）	内側の面を有さないリング体に基づく比表面積	測定値 圧力損失 (mbar/m)	直径＝２６ｍｍの管内でのかさ密度（ｇ/ｃｍ3）
C2	ベルルサドル６ｍｍ	223	262	26	0,642	0,292	1,09	22,4	0,747
C3	ベルルサドル８ｍｍ	379	110	66	0,684	0,209	0,78	13,2	0,733
C1	内側の面を有する７×３×４のリング体	156	455	19	0,814	0,354	1,32	41,0	0,966

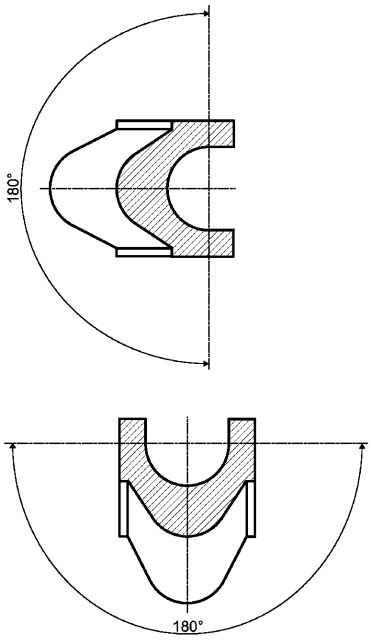
本発明による触媒では、適用時の圧力損失は明らかに低下する

【符号の説明】

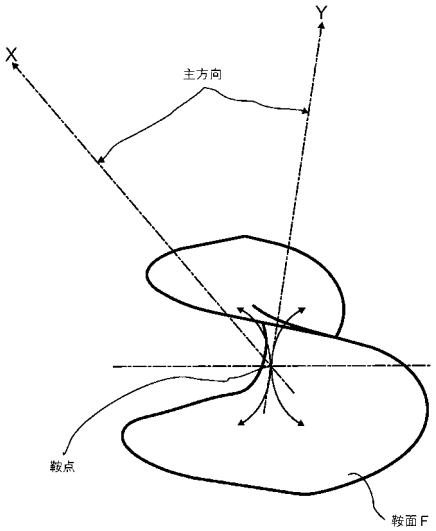
【０１５９】

Ｌ　長さ、　Ｂ　幅、　Ｈ　高さ

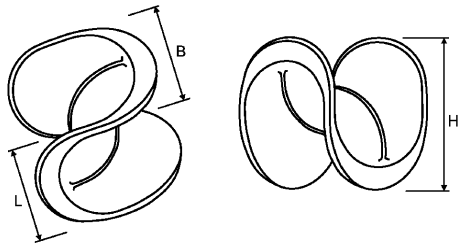
【図１】
FIG.1



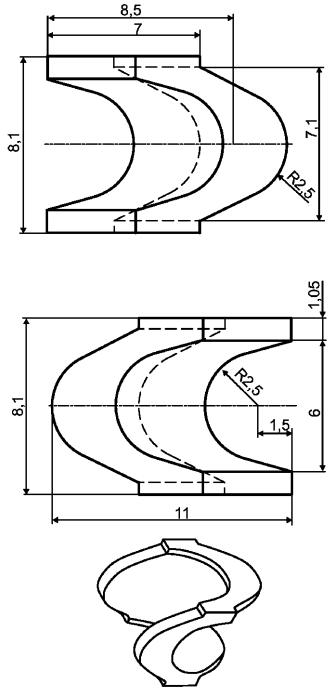
【図２】



【図３】
FIG.3



【図４】
FIG.4



【手続補正書】
【提出日】平成27年11月27日(2015.11.27)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
担体に対して０．５m^2／ｇ未満のＢＥＴ表面積を有し、ここで、ＢＥＴ表面積の下限値が０．００１m^2／ｇであり、当該担体は少なくとも部分的に触媒活性多元素酸化物でコーティングされている、少なくとも１つの無機酸化物担体成形体又はセラミック担体成形体を含む酸化触媒であって、ここで、触媒は貴金属不含であり、かつ担体成形体は鞍の形を有し、その鞍面が２つの主方向で反対向きに曲げられている、前記酸化触媒。
【請求項２】
触媒が、酸化数０の金属を含まないことを特徴とする、請求項１記載の酸化触媒。
【請求項３】
担体成形体が、インタロックスサドル又はベルルサドルとして形成されていることを特徴とする、請求項１又は２記載の酸化触媒。
【請求項４】
鞍形をした担体成形体が、鞍面に１つ以上のリブを有することを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項５】
担体成形体の最大長さが２０ｍｍであることを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項６】
酸化触媒全体に対する多元素酸化物の量が２～５０質量％であることを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項７】
請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒において、多元素酸化物が、一般式（Ｉ）

$$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fO_n \quad (I)$$

［式中、
X^1は、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ及び／又はＣｅであり、
X^2は、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ及び／又はＺｎであり、
X^3は、Ｓｂ及び／又はＢｉであり、
X^4は、１種以上のアルカリ金属及び／若しくはアルカリ土類金属並びに／又はＮであり、
X^5は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｔｉ及び／又はＺｒであり、
ａは、１～６の範囲の数であり、
ｂは、０．２～４の範囲の数であり、
ｃは、０～１８、好ましくは０．５～３の範囲の数であり、
ｄは、０～４０の範囲の数であり、
ｅは、０～４の範囲の数であり、
ｆは、０～４０の範囲の数であり、かつ
ｎは、（Ｉ）における酸素とは異なる元素の化学量論係数及びそれらの元素の電荷数によって決定される酸素元素の化学量論係数である］
に相当することを特徴とする、前記酸化触媒。
【請求項８】
請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒において、多元素酸化物が、一般式

（ＩＩＩ）
$Mo_{12}P_aV_bX_c^1X_d^2X_e^3Sb_fRe_gS_hO_n$ （ＩＩＩ）
［式中、変項は、以下の意味を有する：
X^1＝カリウム、ルビジウム及び／又はセシウム、
X^2＝銅及び／又は銀、
X^3＝セリウム、ホウ素、ジルコニウム、マンガン及び／又はビスマス、
ａ＝０．５～３、
ｂ＝０．０１～３、
ｃ＝０．２～３、
ｄ＝０．０１～２、
ｅ＝０～２、
ｆ＝０．０１～２、
ｇ＝０～１、
ｈ＝０．００１～０．５及び
ｎ＝ＩＶにおける酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］
に相当することを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項９】
多元素酸化物が、
V_2O_5として計算された、酸化バナジウム１～４０質量％、
TiO_2として計算された、二酸化チタン６０～９９質量％、
Ｃｓとして計算された、セシウム化合物０～１質量％、
Ｐとして計算された、リン化合物０～１質量％、
Sb_2O_3として計算された、酸化アンチモン０～１０質量％
を含有し、それらの全量が１００質量％である、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項１０】
多元素酸化物が、一般式（ＩＶ）
$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_x$ （ＩＶ）
［式中、変項は、以下の意味を有する：
X^1＝Ｗ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｉ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｃｄ及び／又はＭｇ、
X^2＝Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ及び／又はＲｂ、
ａ＝０．１～７、好ましくは０．３～１．５、
ｂ＝０～５、好ましくは２～４、
ｃ＝０～１０、好ましくは３～１０、
ｄ＝０～１０、
ｅ＝０～５、好ましくは０．１～２、
ｆ＝０～２４、好ましくは０．１～２、
ｇ＝０～２、好ましくは０．０１～１及び
ｘ＝（Ｉ）における酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］に相当する、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項１１】
無機酸化物担体又はセラミック担体を、場合によりバインダーを併用して、多元素酸化物の粉末でコーティングすることを特徴とする、請求項１から１０までのいずれか１項記載の酸化触媒を製造する方法。
【請求項１２】
プロペンからアクロレインに、プロペン若しくはアクロレインからアクリル酸に、ｔｅｒｔ－ブタノール、イソブタン、イソブテン若しくはｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルからメタクロレインに、メタクロレイン若しくはイソブチルアルデヒドからメタクリル酸に、ｏ－キシレン及び／若しくはナフタレンからフタル酸無水物に又はアルケンからアルカ

ジエンに接触気相酸化するための、請求項１から１０までのいずれか１項記載の酸化触媒の使用。
【請求項１３】
請求項７又は８記載の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるα，β－不飽和アルデヒドの気相酸化によってα，β－不飽和カルボン酸を製造する方法。
【請求項１４】
請求項９記載の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるｏ－キシレン及び／又はナフタレンの気相酸化によってフタル酸無水物を製造する方法。
【請求項１５】
ｎ－ブテンを含有する出発ガス混合物を、酸素を含有するガスと、場合により更に不活性ガス又は水蒸気と混合して、固定床反応器中で２２０～４９０℃の温度にて、触媒固定床に配置された請求項１０記載の触媒と接触させる、ｎ－ブテンからブタジエンに酸化脱水素する方法。
【手続補正書】
【提出日】平成28年10月27日(2016.10.27)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
担体に対して０．５m^2／ｇ未満のＢＥＴ表面積を有し、ここで、ＢＥＴ表面積の下限値が０．００１m^2／ｇであり、当該担体は少なくとも部分的に触媒活性多元素酸化物でコーティングされている、少なくとも１つの無機酸化物担体成形体又はセラミック担体成形体を含む酸化触媒であって、ここで、触媒は貴金属不含であり、かつ担体成形体は鞍の形を有し、その鞍面が２つの主方向で反対向きに曲げられている、前記酸化触媒。
【請求項２】
触媒が、酸化数０の金属を含まないことを特徴とする、請求項１記載の酸化触媒。
【請求項３】
担体成形体が、インタロックスサドル又はベルルサドルとして形成されていることを特徴とする、請求項１又は２記載の酸化触媒。
【請求項４】
鞍形をした担体成形体が、鞍面に１つ以上のリブを有することを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項５】
担体成形体の最大長さが２０ｍｍであることを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項６】
酸化触媒全体に対する多元素酸化物の量が２～５０質量％であることを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項７】
請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒において、多元素酸化物が、一般式（Ｉ）

$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fO_n$ （Ｉ）

［式中、
X^1は、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ及び／又はＣｅであり、
X^2は、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ及び／又はＺｎであり、
X^3は、Ｓｂ及び／又はＢｉであり、
X^4は、１種以上のアルカリ金属及び／若しくはアルカリ土類金属並びに／又はＮであ

り、
X^5は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｔｉ及び／又はＺｒであり、
ａは、１～６の範囲の数であり、
ｂは、０．２～４の範囲の数であり、
ｃは、０～１８、好ましくは０．５～３の範囲の数であり、
ｄは、０～４０の範囲の数であり、
ｅは、０～４の範囲の数であり、
ｆは、０～４０の範囲の数であり、かつ
ｎは、（Ｉ）における酸素とは異なる元素の化学量論係数及びそれらの元素の電荷数によって決定される酸素元素の化学量論係数である］
に相当することを特徴とする、前記酸化触媒。
【請求項８】
請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒において、多元素酸化物が、一般式（ＩＩＩ）
$Mo_{12}P_aV_bX_c^1X_d^2X_e^3Sb_fRe_gS_hO_n$ （ＩＩＩ）
［式中、変項は、以下の意味を有する：
X^1＝カリウム、ルビジウム及び／又はセシウム、
X^2＝銅及び／又は銀、
X^3＝セリウム、ホウ素、ジルコニウム、マンガン及び／又はビスマス、
ａ＝０．５～３、
ｂ＝０．０１～３、
ｃ＝０．２～３、
ｄ＝０．０１～２、
ｅ＝０～２、
ｆ＝０．０１～２、
ｇ＝０～１、
ｈ＝０．００１～０．５及び
ｎ＝ＩＶにおける酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］
に相当することを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項９】
多元素酸化物が、
V_2O_5として計算された、酸化バナジウム１～４０質量％、
TiO_2として計算された、二酸化チタン６０～９９質量％、
Ｃｓとして計算された、セシウム化合物０～１質量％、
Ｐとして計算された、リン化合物０～１質量％、
Sb_2O_3として計算された、酸化アンチモン０～１０質量％
を含有し、それらの全量が１００質量％である、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。
【請求項１０】
多元素酸化物が、一般式（ＩＶ）
$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_x$ （ＩＶ）
［式中、変項は、以下の意味を有する：
X^1＝Ｗ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｉ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｃｄ及び／又はＭｇ、
X^2＝Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ及び／又はＲｂ、
ａ＝０．１～７、好ましくは０．３～１．５、
ｂ＝０～５、好ましくは２～４、
ｃ＝０～１０、好ましくは３～１０、
ｄ＝０～１０、
ｅ＝０～５、好ましくは０．１～２、

ｆ＝０～２４、好ましくは０．１～２、
ｇ＝０～２、好ましくは０．０１～１及び
ｘ＝（Ｉ）における酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数である］に相当する、請求項１から６までのいずれか１項記載の酸化触媒。

【請求項１１】
無機酸化物担体又はセラミック担体を、場合によりバインダーを併用して、多元素酸化物の粉末でコーティングすることを特徴とする、請求項１から１０までのいずれか１項記載の酸化触媒を製造する方法。

【請求項１２】
請求項７又は８記載の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるα，β－不飽和アルデヒドの気相酸化によってα，β－不飽和カルボン酸を製造する方法。

【請求項１３】
請求項９記載の触媒の層を含む触媒固定床上での分子状酸素によるｏ－キシレン及び／又はナフタレンの気相酸化によってフタル酸無水物を製造する方法。

【請求項１４】
ｎ－ブテンを含有する出発ガス混合物を、酸素を含有するガスと、場合により更に不活性ガス又は水蒸気と混合して、固定床反応器中で２２０～４９０℃の温度にて、触媒固定床に配置された請求項１０記載の触媒と接触させる、ｎ－ブテンからブタジエンに酸化脱水素する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J32/00 B01J23/887 B01J23/70 B01J23/00 C07C51/235
C07C51/31
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C07C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2011/275856 A1 (KARPOV ANDREY [DE] ET AL) 10 November 2011 (2011-11-10) paragraph [0008] paragraph [0022] Vergleichsbeispiele V2A, V3A, 1B-3B, 1C examples 1A-3A, 1B, 10 tables 1-3 claims 1-6, 9, 11	1-8, 10-13 1-8, 10-13

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 May 2015	05/06/2015

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053897

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 645 754 A (TAMURA FUMIHIDE [JP] ET AL) 24 February 1987 (1987-02-24) column 1, line 8 - line 13 column 5, line 3 - line 6 column 5, line 53 - line 54 column 5, line 66 - column 6, line 6 column 7, line 13 - line 16 examples 1-12 Kontrolle 1, 2, 6, 8, 10, 11, 13-15 figures 1-6 claims 1, 2, 5, 7, 10, 11, 15, 16, 19, 22, 23, 26	1-15

X	US 5 792 719 A (EBERLE HANS-JUERGEN [DE] ET AL) 11 August 1998 (1998-08-11)	1,9,14
Y	column 1, line 30 - line 40 column 2, line 27 - line 66 column 3, line 21 - line 51 column 4, line 38 - line 41 tables 1, 3 examples A, D, F, H claims 1, 3-6	1,9,14

X	US 4 162 234 A (GRASSELLI ROBERT K [US] ET AL) 24 July 1979 (1979-07-24)	1,10,15
Y	column 1, line 18 - line 61 tables I-X claims 1-21	1,10,15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/053897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011275856 A1	10-11-2011	CN 102939155 A	20-02-2013
		EP 2563510 A1	06-03-2013
		JP 2013529128 A	18-07-2013
		KR 20130097079 A	02-09-2013
		RU 2012150724 A	10-06-2014
		SG 185060 A1	28-12-2012
		TW 201204460 A	01-02-2012
		US 2011275856 A1	10-11-2011
		WO 2011134932 A1	03-11-2011
US 4645754 A	24-02-1987	JP H0468974 B2	04-11-1992
		JP S60216844 A	30-10-1985
		US 4645754 A	24-02-1987
US 5792719 A	11-08-1998	AT 182087 T	15-07-1999
		DE 19519172 A1	28-11-1996
		EP 0744214 A1	27-11-1996
		ES 2135819 T3	01-11-1999
		JP 3248560 B2	21-01-2002
		JP H08318160 A	03-12-1996
		US 5792719 A	11-08-1998
US 4162234 A	24-07-1979	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/053897

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J32/00 B01J23/887 B01J23/70 B01J23/00 C07C51/235
C07C51/31
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 2011/275856 A1 (KARPOV ANDREY [DE] ET AL) 10. November 2011 (2011-11-10) Absatz [0008] Absatz [0022] Vergleichsbeispiele V2A, V3A, 1B-3B, 1C Beispiele 1A-3A, 1B, 10 Tabellen 1-3 Ansprüche 1-6, 9, 11 ----- -/--	1-8, 10-13 1-8, 10-13

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Mai 2015	05/06/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kyriopoulos, Aliki

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/053897

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 645 754 A (TAMURA FUMIHIDE [JP] ET AL) 24. Februar 1987 (1987-02-24) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 13 Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 6 Spalte 5, Zeile 53 - Zeile 54 Spalte 5, Zeile 66 - Spalte 6, Zeile 6 Spalte 7, Zeile 13 - Zeile 16 Beispiele 1-12 Kontrolle 1, 2, 6, 8, 10, 11, 13-15 Abbildungen 1-6 Ansprüche 1, 2, 5, 7, 10, 11, 15, 16, 19, 22, 23, 26 -----	1-15
X	US 5 792 719 A (EBERLE HANS-JUERGEN [DE] ET AL) 11. August 1998 (1998-08-11)	1,9,14
Y	Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 40 Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 66 Spalte 3, Zeile 21 - Zeile 51 Spalte 4, Zeile 38 - Zeile 41 Tabellen 1, 3 Beispiele A, D, F, H Ansprüche 1, 3-6 -----	1,9,14
X	US 4 162 234 A (GRASSELLI ROBERT K [US] ET AL) 24. Juli 1979 (1979-07-24)	1,10,15
Y	Spalte 1, Zeile 18 - Zeile 61 Tabellen I-X Ansprüche 1-21 -----	1,10,15

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/053897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011275856 A1	10-11-2011	CN 102939155 A	20-02-2013
		EP 2563510 A1	06-03-2013
		JP 2013529128 A	18-07-2013
		KR 20130097079 A	02-09-2013
		RU 2012150724 A	10-06-2014
		SG 185060 A1	28-12-2012
		TW 201204460 A	01-02-2012
		US 2011275856 A1	10-11-2011
		WO 2011134932 A1	03-11-2011
US 4645754 A	24-02-1987	JP H0468974 B2	04-11-1992
		JP S60216844 A	30-10-1985
		US 4645754 A	24-02-1987
US 5792719 A	11-08-1998	AT 182087 T	15-07-1999
		DE 19519172 A1	28-11-1996
		EP 0744214 A1	27-11-1996
		ES 2135819 T3	01-11-1999
		JP 3248560 B2	21-01-2002
		JP H08318160 A	03-12-1996
		US 5792719 A	11-08-1998
US 4162234 A	24-07-1979	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０７Ｃ 11/167	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｃ	11/167	
Ｃ０７Ｃ 5/333	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｃ	5/333	
Ｃ０７Ｄ 307/89	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｄ	307/89	Ａ
Ｃ０７Ｂ 61/00	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｂ	61/00	３００

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

(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
(72)発明者 ウルリヒ ハモン
ドイツ連邦共和国 マンハイム カルミートシュトラーセ ８
(72)発明者 カトリン アレクサンドラ ヴェルカーニーヴァウト
ドイツ連邦共和国 ビアケンハイデ アルベアティーネーシェーラーシュトラーセ １
(72)発明者 ヨーゼフ マハト
ベルギー国 アントヴェルペン ヘイゼラールスストラート ７４ ビュス １０２
(72)発明者 クリスティアン ヴァルスドルフ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ヴィッテルスバッハシュトラーセ ６１
(72)発明者 コーネリア ドーブナー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン プファラーフリードリヒーシュトラーセ ２アー

Ｆターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA11 BA13A BB06A BB06B BB11A BC01A BC02A BC02B
BC03A BC03B BC04A BC05A BC06A BC08A BC09B BC10A BC10B BC16A
BC22A BC23A BC25A BC26A BC31A BC31B BC32A BC35A BC36A BC39A
BC40A BC41A BC42A BC43A BC50A BC50B BC51A BC52A BC54A BC54B
BC55A BC56A BC58A BC59A BC59B BC60A BC60B BC62A BC66A BC66B
BC67A BC68A BD03A BD05A BD05B BD07A BD08A CB15 CB17 CB20
DA06 EA06 EA30 EB14X EB14Y EB18Y EC02X EC02Y EC21Y FA03
FB23 FC08
4H006 AA02 AC46 BA05 BA12 BA14 BA30 BA56 BA60 BA81 BA82
BC10 BE30 BS10
4H039 CA29 CA65 CC10 CC30 CC40 CC50