

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5645825号
(P5645825)

(45) 発行日 平成26年12月24日(2014.12.24)

(24) 登録日 平成26年11月14日(2014.11.14)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/88 (2006.01)	BO1J 23/88 Z
BO1J 35/02 (2006.01)	BO1J 35/02 301A
CO7C 45/35 (2006.01)	CO7C 45/35
CO7C 47/22 (2006.01)	CO7C 47/22 A
CO7C 253/26 (2006.01)	CO7C 253/26

請求項の数 21 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-526466 (P2011-526466)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年9月2日(2009.9.2)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2012-501839 (P2012-501839A)		ア
(43) 公表日	平成24年1月26日(2012.1.26)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/061326		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02010/028991		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成22年3月18日(2010.3.18)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成24年8月30日(2012.8.30)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	102008042061.1	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成20年9月12日(2008.9.12)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100112793
(31) 優先権主張番号	61/096,553		弁理士 高橋 佳大
(32) 優先日	平成20年9月12日(2008.9.12)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

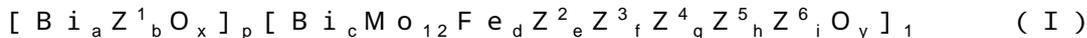
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 幾何形状触媒成形体の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般的な化学量論式 I



【式中、

Z¹は、タングステンまたはタングステンおよびモリブデンであり、但し、この場合 Z¹のモル全体量の少なくとも10モル%は、タングステンであり、

Z²は、ニッケルおよびコバルトからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z³は、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁴は、亜鉛、燐、砒素、硼素、アンチモン、錫、セリウム、バナジウムおよびクロムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁵は、珪素、アルミニウム、チタン、タングステンおよびジルコニウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁶は、銅、銀、金、イットリウム、ランタンおよびランタニドからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

aは、0.1~3であり、

bは、0.1~10であり、

dは、0.01~5であり、

e は、1 ~ 10 であり、
 f は、0.01 ~ 2 であり、
 g は、0 ~ 5 であり、
 h は、0 ~ 10 であり、
 i は、0 ~ 1 であり、
 p は、0.05 ~ 6 であり、および
 x, y は、I 中の酸素とは異なる元素の原子価および頻度によって定められる数である]
 で示される多重元素酸化物 I を活性材料として含有する幾何形状触媒成形体 K の製造法で
 あって、この場合、

粒径

$$d_{50}^{A1}$$

10

を有する微粒状混合酸化物 $B i_a Z^1_b O_x$ は、出発材料 A 1 として、

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \mu\text{m}$$

が満たされることを前提条件に予め形成され、
 多重元素酸化物 I の成分 $T = [B i_c M o_{12} F e_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i O_y]_1$ 中の酸素と
 は異なる元素の源を水性媒体中で使用して、緊密な水性混合物 M が形成されるが、但し、
 使用される前記源の全ての源は、水性混合物 M の製造の経過中に直径

$$d_{90}^0$$

20

が 5 μm 以下である粉砕度 Q を通過し、
 および

水性混合物 M は、化学量論式 I^*

$$B i_c M o_{12} F e_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i \quad (I^*)$$

中の元素 B i、M o、F e、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 を含有し；

水性混合物 M から乾燥および 出発材料 A 2 の粉砕度の調整 によって粒径

$$d_{90}^{A2}$$

を有する微粒状出発材料 A 2 は、

$$400 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \mu\text{m};$$

30

を満たすということを前提条件に形成され

出発材料 A 1 および出発材料 A 2、または出発材料 A 1、出発材料 A 2 および微粒状成形
 助剤が互いに混合されて微粒状出発材料 A 3 に変わり、但し、この微粒状出発材料 A 3 は
 、出発材料 A 1 および A 2 を経て出発材料 A 3 中に導入される、酸素とは異なる、化学量
 論式 I^{**}

$$[B i_a Z^1_b]_p [B i_c M o_{12} F e_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i]_1 \quad (I^{**})$$

中の多重元素酸化物の元素を含有し、

微粒状出発材料 A 3 を用いて幾何形状成形体 V が形成され、および

この成形体 V は、高められた温度で熱的に処理され、幾何形状触媒成形体 K が得られる、
 前記の幾何形状触媒成形体 K の製造法において、化学量論的係数 c が条件 $0 < c \leq 0.8$
 を満たし、

40

全ての粒径は、2 bar の絶対分散圧力で ISO 13320 により測定した、体積に対
 する粒径分布に基づく、

ことを特徴とする、前記の幾何形状触媒成形体 K の製造法。

【請求項 2】

c が 0.001 以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

c が 0.7 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

50

多重元素酸化物 I 中に含有されている B i の全モル量、 $n B i$ 、の多重元素酸化物 I 中に含有されている M o の全モル量、 $n M o$ 、に対する比 $n B i : n M o$ は、 $0.3 \sim 2 : 1$ である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 50 \mu\text{m}$$

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 項に記載の方法。

【請求項 6】

$$200 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \mu\text{m}$$

10

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 項に記載の方法。

【請求項 7】

微粒状出発材料 A 2 の粒径

$$d_{50}^{A2}$$

は、条件

$$10 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 100 \mu\text{m}$$

を満たすことを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

微粒状出発材料 A 2 の粒径

$$d_{90}^{A2}$$

20

の微粒状出発材料 A 2 の粒径

$$d_{10}^{A2}$$

に対する比は、 $5 \sim 20$ の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

使用される源の全てが水性混合物 M の製造の経過中にコロイド溶液または真性溶液の状態を通過することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 10】

成分 T が元素 S i を含有し、珪素とは異なる元素の使用される源の全てが水性混合物 M の製造の経過中に真性溶液の状態を通過し、および元素 S i の源としてシリカゾルが使用されることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

微粒状出発材料 A 2 が水性混合物 M を噴霧乾燥することによって製造されることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

微粒状混合酸化物 $B i_a Z^1_b O_x$ は、混合酸化物 $B i_2 W_4 O_{15}$ であることを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 13】

微粒状出発材料 A 1 と微粒状出発材料 A 2 と微粒状疎水化珪酸を含む成形助剤とを互いに混合し、微粒状出発材料 A 3 に変えることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

微粒状出発材料 A 1 と微粒状出発材料 A 2 と微粒状黒鉛を含む成形助剤とを互いに混合し、微粒状出発材料 A 3 に変えることを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

50

幾何形状成形体Vを微粒状出発材料A3を用いて微粒状出発材料A3の圧縮によって成形することを特徴とする、請求項1から14までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

圧縮成形を、ストランドプレス、押出またはタブレット化によって行なうことを特徴とする、請求項15記載の方法。

【請求項17】

幾何形状成形体Vはリングであることを特徴とする、請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

リング状成形体Vの側面圧縮強さSDは12N <math>SD < 25 N</math>の条件を満たすことを特徴とする、請求項17記載の方法。

10

【請求項19】

成形体Vの熱処理の範囲内で温度は350℃を上廻り、および温度は600℃を上廻らないことを特徴とする、請求項1から18までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】

触媒成形体Kは、非担持触媒成形体Kであり、この非担持触媒成形体Kの製造法には微粉砕法が引き続き、この微粉砕法により微粒状材料が生じ、この微粒状材料は、液状結合剤により幾何形状担体成形体の表面上に施されることを特徴とする、請求項1から18までのいずれか1項または請求項19に記載の方法。

【請求項21】

20

3～6個のC原子を含有する、アルカン、アルカノール、アルカナール、アルケンおよび/またはアルケナールを触媒床上で不均一系触媒により気相部分酸化する方法において、触媒床が、請求項1から20までいずれか一項の方法により製造される触媒成形体を含むことを特徴とする、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的な化学量論式I^S



【式中、

30

Z¹は、タングステンまたはタングステンおよびモリブデンであり、但し、この場合Z¹のモル全体量の少なくとも10モル%は、タングステンであり、

Z²は、ニッケルおよびコバルトからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z³は、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁴は、亜鉛、燐、砒素、硼素、アンチモン、錫、セリウム、バナジウム、クロムおよび蒼鉛からなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁵は、珪素、アルミニウム、チタン、タングステンおよびジルコニウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

40

Z⁶は、銅、銀および金からなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

aは、0.1～3であり、

bは、0.1～10であり、

dは、0.01～5であり、

eは、1～10であり、

fは、0.01～2であり、

gは、0～5であり、

hは、0～10であり、

iは、0～1であり、

pは、0.05～6であり、および

50

x, y は、 I^S 中の酸素とは異なる元素の原子価および頻度によって定められる数である
)で示される多重元素酸化物 I^S を活性材料として含有する幾何形状触媒成形体 K^S の製造
 法であって、

この場合、

粒径

$$d_{50}^{A1}$$

を有する微粒状混合酸化物 $Bi_aZ^1_bO_x$ は、出発材料A1として、

$$1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 100\ \mu\text{m}$$

10

が満たされることを前提条件に予め形成され、

多重元素酸化物 I^S の成分 $T^S = [Mo_{12}Fe_dZ^2_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hZ^6_iO_y]_1$ 中の酸素とは
 異なる元素の源を水性媒体中で使用して、緊密な水性混合物Mが形成されるが、但し、
 使用される前記源の全ての源は、水性混合物Mの製造の経過中に直径

$$d_{90}^0$$

が $5\ \mu\text{m}$ 以下である粉砕度Qを通過し、

および

水性混合物Mは、化学量論式 I^{S^*}

$$Mo_{12}Fe_dZ^2_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hZ^6_i \quad (I^{S^*})$$

20

中の元素Mo、Fe、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 を含有し；

水性混合物Mから乾燥および粉砕度

$$d_{90}^{A2}$$

の調整によって粒径

$$d_{90}^{A2}$$

を有する微粒状出発材料A2は、

$$400\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10\ \mu\text{m}$$

が満たされているということを前提条件に形成され

出発材料A1および出発材料A2、または出発材料A1、出発材料A2および微粒状成形
 助剤が互いに混合されて微粒状出発材料A3に変わり、但し、この微粒状出発材料A3は
 、出発材料A1およびA2を経て出発材料A3中に導入される、酸素とは異なる、化学量
 論式 $I^{S^{**}}$

30

$$[Bi_aZ^1_b]_p [Mo_{12}Fe_dZ^2_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hZ^6_i]_1 \quad (I^{S^{**}})$$

中の多重元素酸化物の元素を含有し、

微粒状出発材料A3を用いて幾何形状触媒成形体Vが形成され、および

この成形体Vは、高められた温度で熱処理され、幾何形状触媒成形体 K^S が得られる、前
 記の幾何形状触媒成形体 K^S の製造法に関する。

【0002】

更に、本発明は、触媒成形体 K^S の使用に関する。

40

【0003】

活性材料として多重元素酸化物 I^S を含有する幾何形状触媒成形体 K^S 、ならびにこのよ
 うな触媒形の製造法は、公知である（例えば、ドイツ連邦共和国特許出願第102007
 003778.5号、欧州特許出願公開第575897号明細書、WO 2007/01
 7431、WO 02/24620、WO 2005/42459、WO 2005/4
 7224、WO 2005/49200、WO 2005/113127、ドイツ連邦共
 和国特許出願第102008040093.9号、ドイツ連邦共和国特許出願第1020
 08040094.7号およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10200700560
 6号明細書参照）。

【0004】

50

更に、触媒 K^S (幾何形状触媒成形体 K^S) が気相中での 3 ~ 6 個の C 原子を有するアルカン、アルコール、アルケンおよび / またはアルケナールの不均一触媒反応による部分酸化の実施に適していることは、公知である。

【 0 0 0 5 】

分子状酸素を有する有機化合物の完全な酸化は、前記工程で、有機化合物が分子状酸素の反応作用下で、有機化合物中に含有されている炭素が全体的に炭素の酸化物に変換され、および有機化合物中に含有されている水素が全体的に水素の酸化物に変換されるように反応されることである。それとは異なる、分子状酸素の反応作用下での有機化合物の全ての反応は、本願明細書中で有機化合物の部分酸化として記載されている。

【 0 0 0 6 】

特に、前記刊行物の記載によれば、部分酸化は、部分的酸化すべき有機化合物が反応の終結後に少なくとも 1 つの酸素原子を部分酸化の実施前よりも大量に化学的に結合して含有するように、分子状酸素の反応作用下で有機化合物を反応させることである。

【 0 0 0 7 】

しかし、本願明細書中で、部分酸化の概念は、脱水素および部分的なアンモ酸化、即ちアンモニアの存在下での部分的な酸化も含む。

【 0 0 0 8 】

触媒 K^S (幾何形状触媒成形体 K^S) は、プロペンからアクロレインへ、およびイソブテンからメタクロレインへの不均一系触媒による部分的な気相酸化の実施のため、ならびにプロペンからアクリルニトリルへ、およびイソブテンからメタクリルニトリルへの不均一系触媒による部分的な気相アンモ酸化の実施のために特に好適である。

【 0 0 0 9 】

一般に、プロペン (イソブテン) からアクロレイン (メタクロレイン) への不均一系触媒による部分的な気相酸化は、WO 2005 / 42459 中に例示的に記載されているように、プロペン (イソブテン) からアクリル酸 (メタクリル酸) への 2 工程での不均一系触媒による部分的な気相酸化の第 1 の工程を形成する。

【 0 0 1 0 】

従って、プロペン (イソブテン) からアクロレイン (メタクロレイン) への不均一系触媒による部分的な気相酸化に付随して現れる、アクリル酸 (メタクリル酸) の副生成物の形成は、一般に望ましいものではなく、通常、望ましい価値のある生成物の形成を従属させる。

【 0 0 1 1 】

更に、幾何形状触媒成形体 K^S の性能 (目的生成物の形成 (価値のある生成物の形成) の活性および選択性) が 3 ~ 6 個の C 原子を有するアルカン、アルコール、アルケンおよび / またはアルケナール (例えば、相応するオレフィン系不飽和アルデヒドおよび / またはカルボン酸) の不均一系触媒による部分的な気相酸化の連続的な運転の経過中に、運転時間の増大と共に最大値になるまで増大することは、公知である (これは、特に、幾何形状触媒成形体 K^S によって、プロペンからアクロレインおよび / またはアクリル酸への、ならびにイソブテンからメタクロレインおよび / またはメタクリル酸への不均一系触媒による部分的な気相酸化が起こる場合であるが、しかし、プロペンからアクリルニトリルへの、ならびにイソブテンからメタクリルニトリルへの不均一系触媒による部分的な気相酸化の場合にも当てはまる)。また、幾何形状触媒成形体 K^S の性能が増大する前記の運転段階は、幾何形状触媒成形体 K^S の成形段階 (または略して簡単に "成形" とも) と呼称される。この運転段階は、一般に数ヶ月の時間に亘って、および一部分はむしろ 1 年間を超えて延長され、この場合目的生成物の形成の活性および選択性は、これらの最大値を一般に異なる運転時点で達成する。

【 0 0 1 2 】

幾何形状触媒成形体 K^S の活性についての基準またはこの幾何形状触媒成形体 K^S を含む触媒床の基準は、部分的に酸化すべき有機化合物を含有する反応混合物の通過の際に触媒床によって有機化合物 (例えば、プロペンまたはイソブテン) の一定の変換率を達成させ

10

20

30

40

50

るために必要とされる温度である。例えば、塩浴が周囲を流れる、管束反応器の管内に触媒床が存在する場合には、触媒床の活性が増大すると、通常、さらに不変の条件下で、触媒床を通る反応ガス混合物の1回の通過に対して、望ましい部分酸化変換率の達成に必要とされる、管束反応器中への塩浴の入口温度は、連続的に減少されうる。低い温度での触媒床の運転は、通常、この触媒床の寿命を延長する。

【0013】

目的生成物の選択性(価値のある生成物の選択性)は、触媒床を通る反応ガス混合物の1回の通過の際に形成される価値のある生成物のモル量と、部分的に酸化すべき有機出発化合物の変換されたモル量との比(・100モル%)である。即ち、価値のある生成物の形成の高められた初期選択性は、一定の価値のある生成物量の形成に必要とされる原料物質の需要を減少させる。

10

【0014】

従って、総括的に幾何形状触媒成形体 K^S の一般的な興味は、一面で不均一系触媒による気相部分酸化の連続的な運転において、できるだけ高い初期活性を示し、他面、同時に価値のある生成物の形成のできるだけ高い初期活性を保証することにある。

【0015】

公知技術水準で推奨される、幾何形状触媒成形体 K^S の特性は、多重元素酸化物 - I - 活性材料の成分 T^S 中での元素Biの存在を排除する(例えば、欧州特許出願公開第575893号明細書、WO 02/24620)かまたはせいぜい場合により"一緒に含まれるもの"として含まれることによって特徴付けられる(例えば、ドイツ連邦共和国特許出願公開第102007004961号明細書、WO 2007/017431およびドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号参照)。公知技術水準の実験による実施例は、全ての場合にそれぞれの多重元素酸化物 - I^S - 活性材料の成分 T^S の構成成分としてBiを排除している。

20

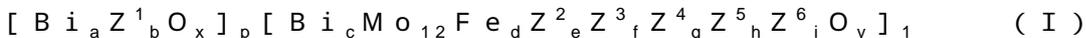
【0016】

この事情に照らしてみても、本発明の課題は、殊にプロペンからアクリレンへの、ならびにイソブテンからメタアクリレンへの不均一系触媒による気相部分酸化のための使用の範囲内で、連続的な部分酸化運転で価値のある生成物の形成の高められた初期活性ならびに長時間安定性の著しい減少なしにできるだけはるかに高められた初期活性を有する、幾何形状触媒成形体 K^S およびその製造法を提供することであった。

30

【0017】

この課題の解決として、一般的な化学量論式I



[式中、

Z^1 は、タングステンまたはタングステンおよびモリブデンであり、但し、この場合 Z^1 のモル全体量の少なくとも10モル%は、タングステンであり、

Z^2 は、ニッケルおよびコバルトからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z^3 は、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

40

Z^4 は、亜鉛、燐、砒素、硼素、アンチモン、錫、セリウム、バナジウムおよびクロムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z^5 は、珪素、アルミニウム、チタン、タングステンおよびジルコニウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z^6 は、銅、銀、金、イットリウム、ランタンおよびランタニドからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

aは、0.1~3であり、

bは、0.1~10であり、

dは、0.01~5であり、

eは、1~10であり、

50

f は、0.01 ~ 2 であり、

g は、0 ~ 5 であり、

h は、0 ~ 10 であり、

i は、0 ~ 1 であり、

p は、0.05 ~ 6 であり、および

x, y は、I 中の酸素とは異なる元素の原子価および頻度によって定められる数である]

で示される多重元素酸化物 I を活性材料として含有する幾何形状触媒成形体 K の製造法であって、

この場合、

粒径

$$d_{50}^{A1}$$

10

を有する微粒状混合酸化物 $B i_a Z^1_b O_x$ は、出発材料 A 1 として、

$$1 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \mu m$$

が満たされることを前提条件に予め形成され、

多重元素酸化物 I の成分 $T = [B i_c M o_{12} F e_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i O_y]_1$ 中の酸素とは異なる元素の源を水性媒体中で使用して、緊密な水性混合物 M が形成されるが、但し、

使用される前記源の全ての源は、水性混合物 M の製造の経過中に直径

$$d_{90}^0$$

20

が $5 \mu m$ 以下である粉砕度 Q を通過し、

および

水性混合物 M は、化学量論式 I^*

$$B i_c M o_{12} F e_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i \quad (I^*)$$

中の元素 B i、M o、F e、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 を含有し、

水性混合物 M から乾燥および粉砕度

$$d_{90}^{A2}$$

の調整によって粒径

$$d_{90}^{A2}$$

を有する微粒状出発材料 A 2 は、

$$400 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \mu m$$

30

を満たすということを前提条件に形成され

出発材料 A 1 および出発材料 A 2、または出発材料 A 1、出発材料 A 2 および微粒状成形

助剤が互いに混合されて微粒状出発材料 A 3 に変わり、但し、この微粒状出発材料 A 3 は

、出発材料 A 1 および A 2 を経て出発材料 A 3 中に導入される、酸素とは異なる、化学量

論式 I^{**}

$$[B i_a Z^1_b]_p [B i_c M o_{12} F e_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i]_1 \quad (I^{**})$$

中の多重元素酸化物の元素を含有し、

微粒状出発材料 A 3 を用いて幾何形状成形体 V が形成され、この成形体 V は、高められた

温度で熱処理され、幾何形状触媒成形体 K が得られる、前記の幾何形状触媒成形体 K の製

造法において、

化学量論的係数 c が条件 $0 < c \leq 0.8$ を満たすことを特徴とする、前記の幾何形状触媒

成形体 K の製造法が提供される。

【0018】

本発明によれば、有利には、c は、0.001 以上であり、好ましくは、0.002 以上であり、特に有利には、c は、0.003 以上または 0.005 以上である。

【0019】

本発明による幾何形状触媒成形体 K の視点（殊に、プロペンからアクロレインへの、ま

50

たはイソブテンからメタクロレインへの不均一系触媒による気相部分酸化の範囲内で)を考慮すると、 c は、使用技術的に有利に0.7以下または0.6以下である。

【0020】

従って、本発明により特に好ましい、 c のための値は、例えば関係式 $0.007 < c < 0.5$ 、または $0.01 < c < 0.4$ 、または $0.02 < c < 0.3$ 、または $0.03 < c < 0.2$ 、または $0.04 < c < 0.1$ を満たす。更に、本発明による好ましい値の範囲は、範囲 $0.005 < c < 0.08$ 、または $0.01 < c < 0.06$ である。

【0021】

更に、本発明によれば、 p が0.1~4、または0.2~3、または0.2~2、または0.3~1であることは、有利である。

10

【0022】

更に、本発明による目的にとって、多重元素酸化物I中に含有されているBiの全モル量(n_{Bi})と多重元素酸化物I中に含有されているMoの全モル量(n_{Mo})との比、即ち $n_{Bi} : n_{Mo}$ が、(0.3~2):12、特に(0.4~1.8):12、特に有利に(0.5~1.6):12であることは、好ましい。

【0023】

更に、本発明による処理形式にとって、

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 75 \mu\text{m}, \text{または} 1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 50 \mu\text{m}, \text{または} 1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 25 \mu\text{m}$$

は、好ましい。更に、

20

$$d_{50}^{A1}$$

のための好ましい値の範囲は、

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 10 \mu\text{m}, 1.2 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 8 \mu\text{m}, 1.5 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6 \mu\text{m}, 1.5 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 4 \mu\text{m} \text{ および } 2 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3 \mu\text{m}$$

である。

【0024】

相応して、本発明によれば、

$$300 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10$$

30

$$\mu\text{m}, \text{または} 200 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \mu\text{m}, \text{または} 170 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 30 \mu\text{m}, \text{または} 150 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40 \mu\text{m}, \text{または} 130 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40 \mu\text{m}$$

は、好ましい。有利には、

$$100 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 50 \mu\text{m}$$

でもある。

【0025】

更に、微粒状出発材料A2にとって、

$$10 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 100 \mu\text{m}, \text{特に} 20 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 60 \mu\text{m}$$

40

が満たされることは、本発明による方法にとって好ましいことが証明された。

【0026】

最後に、付加的に本発明による方法にとって、微粒状出発材料A2の粒径

$$d_{90}^{A2}$$

微粒状出発材料A2の粒径

$$d_{10}^{A2}$$

との比、即ち

$$d_{90}^{A2} : d_{10}^{A2}$$

(同一の長さ単位で記載した)が、5~20の範囲内、特に10~15の範囲内にあるこ

50

とは、好ましい。

【0027】

乾燥粉末中での粒径分布を測定するため、ならびにこの粒径分布から得られる粒径、例えば d_{10} 、 d_{50} および d_{90} を測定するために、(別記しない限り)それぞれの微粒状粉末は、分散チャンネルを介して乾燥分散装置シンパテック (Sympatec) RODOS (Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld) 中に導入され、そこで圧縮空気で乾燥分散され、およびフリージェット流で測定セル中に吹き込まれる。更に、この測定セル中で ISO 13320 によりレーザー回折スペクトロメーター Malvern Mastersizer S (Malvern Instruments, Worcestershire WR 14 1AT, United Kingdom) を用いて容積に対する粒径分布が測定される。この場合、測定結果として記載される粒径 d_x は、全粒子容積の X% が前記直径またはよりいっそう小さい直径を有する粒子からなるように定義されている。即ち、全粒子容積の (100 - X)% は、直径 d_x 超を有する粒子からなる。本願明細書中で別記されていない場合には、粒径の測定およびこれから得られる d_x 、例えば

$$d_{90}^Q, d_{50}^{A1} \text{ および } d_{90}^{A2}$$

は、測定の際に使用される(測定中の乾燥粉末の分散の強さを定める)2 パール絶対の分散圧力に関連する。

【0028】

前記刊行物中で X 線回折図に関連する記載は、Cu - K 線を使用しながら X 線として形成される X 線回折図に関連する (Theta - Theta Bruker D8 Advance 回折計、管電圧: 40 kV、管電流: 40 mA、V20 アパーチャー (可変)、V20 コリメーター (可変)、検出アパーチャー (0.1 mm)、測定間隔 (2θ = 2 シータ): 0.02°、工程毎の測定時間: 2, 4 秒、検出器: Si 半導体検出器)。

【0029】

X 線回折図中の反射の強さの定義は、本願明細書中でドイツ連邦共和国特許出願公開第 19835247 号明細書中に記載された定義ならびにドイツ連邦共和国特許出願公開第 10051419 号明細書およびドイツ連邦共和国特許出願公開第 10046672 号明細書中に記載された定義に関連する。

【0030】

すなわち、X 線回折図の直線において、2 軸に対して垂直な強度軸に沿って見た場合に、 A^1 が、反射 1 のピーク位置であり、かつ B^1 が、ピーク位置 A^1 の左側の最も近傍に位置する明白な最小値 (反射肩を有する最小値は無視する) であり、かつ B^2 が、相応してピーク位置 A^1 の右側の最も近傍に位置する明白な最小値であり、かつ C^1 が、ピーク位置 A^1 から 2 軸に対して垂直に引かれた直線が点 B^1 と B^2 とを結ぶ直線と交差する点である場合、反射 1 の強度は、ピーク位置 A^1 から点 C^1 に延びる直線区間 A^1C^1 の長さである。この場合、最小値という表現は、反射 1 のベース領域における曲線に対するタンジェントの傾斜勾配が負の値から正の値に移行する点か又は傾斜勾配がゼロに向かう点を意味し、その際、この傾斜勾配を決定するために、2 軸及び強度軸の座標を考慮する。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 10046672 号明細書中の図 6 は、強度測定の例示的な実施を示す。X 線反射の強度測定のための詳細な記載は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 10122027 号明細書中にも見出せる。回折線の半価幅についての説明は、本願明細書中で、相応して直線区間の長さに関連し、この直線区間は、直線区間 A^1C の中央に 2 軸に対して平行線が引かれる場合に 2 つの区間位置 H^1 と H^2 との間にもたらされ、この場合 H^1 、 H^2 は、前記平行線と、 A^1 の左側および右側で X 線回折図の前記に定義されたような直線とのそれぞれ第 1 の交差点を意味する。一般に、多重元素酸化物 I の活性材料の X 線回折反射の半価幅は、1° 以下、ならびに多くの場合に 0.5° 以下である。

【0031】

固体の比表面積に対する本願明細書中の全ての記載は、別記しない限り、D I N 6 6 1 3 1による測定（プルナウアー-エメット-テラー（B E T）法に従うガス吸着（N₂）による固体の比表面積の測定）に関連する。

【0032】

多重元素酸化物Iの成分 $T = [B i_c M o_{12} F e_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i O_y]_1$ 中の酸素とは異なる元素の全ての源が水性混合物Mの製造経過中に粉砕度Qを通過しなければならないという本発明による要件は、この多重元素酸化物の直径

$$d_{90}^Q$$

が5 μm以下であることによって特徴付けられ、この要件は、粗粒状の源（粗粒状出発材料）から出発すると表現される。しかし、このような源を水性混合物M中に混入する経過中に、この源は、少なくとも1回、要件

$$d_{90}^Q \leq 5 \mu m$$

を満たさなければならない（勿論、

$$d_{90}^Q$$

は、常に0 μm超である）

この要件

$$d_{90}^Q \leq 5 \mu m$$

は、原則的に1つの源が溶剤中に溶解され（例えば、水性媒体中；この場合、"溶解"の概念は、分子状溶液またはイオン性溶液の範囲内にあることを意味する）、その際に生じる溶液が水性混合物Mの製造に使用される場合に満たされる。これは、源（出発化合物、出発物質）を溶剤中に溶解する際に源が溶剤中に分子状で、またはイオンの的に分散されることによって引き起こされる。

【0033】

即ち、溶液中に存在する、溶解された出発物質（源）の最大の幾何形状単位は、不可欠の"分子状"の寸法を有し、したがって、この寸法は、必要な場合には、5 μm未満である。しかし、勿論、同一の溶液中には、成分Tの元素の1つを上廻る源（しかし、この場合には、1つの源は、成分Tの1つの上廻る元素を含有していてもよく、ひいては、同時に1つを上廻る元素のための源であってよい）が溶解していてもよく、その際に生じる溶液は、水性混合物Mの製造に使用される。

【0034】

この要件

$$d_{90}^Q \leq 5 \mu m$$

は、成分Tの元素の1つの源がコロイド溶液の溶剤中に存在する場合も満たされる。

【0035】

コロイド溶液は、真性（分子状またはイオン性）溶液と懸濁液との間の1つの結合を成す。このコロイド分散系中には、分子または原子の小さな蓄積物が存在するが、しかし、この蓄積物は、裸眼でも顕微鏡でも確認することができない。

【0036】

コロイド状溶液は、目視的に完全に澄明に現れ（しばしば、着色されているとしても）、それというのも、このコロイド状溶液中に含有されている粒子は、1 ~ 250 nm（特に、150 nmまで、特に有利に100 nmまで）だけの直径を有しているからであり、それ故に、対応するもの

$$d_{90}^Q$$

は、必要に応じて5 μm以下である。コロイド状に溶解された粒子を常用の濾過によって分離することは、僅かな寸法のために不可能である。しかし、このコロイド状に溶解され

10

20

30

40

50

た粒子は、植物性、動物性または人造の出所（例えば、羊皮、ブタの膀胱またはセロファン）の膜を用いる限外濾過によって"溶剤"と分離されてよい。"目視的に空の"真性（分子状またはイオン性）溶液とは異なり、光線は、転向なしではコロイド状溶液を通過することができない。光線は、コロイド状に溶解された粒子によって散乱され、および転向される。コロイド溶液を安定するように維持し、十分に粒子凝集を回避させるために、前記粒子は、しばしば湿潤助剤および分散助剤ならびに別の添加剤を添加して含有する。

【0037】

例えば、元素状珪素は、本発明による方法の場合にシリカゾルの形で水性混合物Mの製造に導入されてよい。シリカゾルは、水中の非晶質二酸化珪素のコロイド溶液である。シリカゾルは、水と同様に可動性であり、沈殿しうる成分を含有しない。このシリカゾルの SiO_2 含量は、しばしば数年間貯蔵安定性（沈殿なし）で50質量%まで、およびそれ以上であることができる。

10

【0038】

この要件

$$d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$$

は、1つの源が、例えば乾式で前記粒度に微粉碎される（例えば、研磨によって）場合も満たされる。

【0039】

原則的に、このような粉末は、直接にそれ自体として、緊密な水性混合物Mの製造に使用されてよい。しかし、勿論、前記粉末は、液状媒体中に懸濁されてもよく、さらに、前記懸濁液の形で水性混合物Mの製造に使用されてもよい。

20

【0040】

本発明によれば、有利に、水性混合物Mの製造に使用される全ての源（出発化合物、出発物質）のための

$$d_{90}^0$$

は、4 μm 以下または3 μm 以下、特に有利に2 μm 以下または1 μm 以下、殊に有利に0.8 μm 以下または0.5 μm 以下である。更に、十分に良好には、水性混合物Mの製造に使用される全ての源（出発化合物、出発物質）のための

30

$$d_{90}^0$$

は、0.3 μm 以下または0.2 μm 以下である。

【0041】

水性混合物Mの製造の経過中に成分Tの元素の併用される全ての源がコロイド溶液または真性（分子状またはイオン性）溶液の状態を通過するような本発明による方法は、特に好ましい（その際に生じる水性混合物Mは、前記工程で水性混合物M^Lと呼称される）。

【0042】

水性混合物Mの製造の経過中に成分Tの珪素とは異なる元素の併用される全ての源が真性（分子状またはイオン性）溶液を通過するような本発明による方法は、殊に好ましい（その際に生じる水性混合物Mは、前記工程で水性混合物M^{L*}と呼称される）。更に、水性混合物Mが元素状珪素の源を含有する場合には、これは、有利に同一のコロイド溶液である（特に有利には、シリカゾルである）。このような水性混合物Mは、本願明細書中で水性混合物M^{L**}と呼称されている。

40

【0043】

緊密な水性混合物Mは、本願明細書中で、水性混合物Mから微粒状出発材料A2への移行の際にガス状で逃避する物質含量の少なくとも50質量%、有利に少なくとも60質量%、特に有利に少なくとも70質量%、殊に有利に少なくとも80質量%、なお良好に少なくとも90質量%が水蒸気からなるような混合物Mである。前記のガス状で逃避する物質含量は、水と共に、なお化合物、例えばHCl、HNO₃、二酸化炭素、アンモニア、

50

アルコール（例えば、メタノール、エタノール、グリコールおよびグリセリン）、ケトン、例えばアセトンまたは別の、水中で標準条件（1 a t m、2 5 ）下で可溶性の有機化合物を含有することができる。

【 0 0 4 4 】

望ましい本発明による多重元素酸化材料の成分 T の元素のための供給源として、原理的に既に酸化物である化合物および/または加熱により少なくとも分子状酸素の存在で酸化物に変換可能な化合物がこれに該当する。

【 0 0 4 5 】

このような出発化合物（源）としては、酸化物と共に、なかんずくハロゲン化物、硝酸塩、蟻酸塩、蔞酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、アミン複合体、アンモニウム塩および/または水酸化物（ならびに前記塩の水和物）がこれに該当する。

10

【 0 0 4 6 】

有利な M o 源は、アンモニウムヘプタモリブデン酸塩四水和物である。しかし、原則的には、例えば三酸化モリブデンも使用可能である。本発明による有利な Z²源は、Z²元素の硝酸塩または硝酸塩水和物である。本発明による好ましい Z³源は、Z³元素の水酸化物および硝酸塩またはこれらの水和物である。元素状鉄には、本発明による方法の場合、有利には、硝酸鉄水和物が使用される。水性混合物 M の製造のために、ビスマス源として、特にビスマスの水溶性塩、例えば硝酸塩、炭酸塩、水酸化物および/または酢酸塩が使用されるかまたは直接にこれらの水溶液が使用される。

【 0 0 4 7 】

シリカゾルは、本発明による好ましい S i 源を形成する。本発明による好ましいランタニドは、E r、T b、H o、E u、T m、N d、L u、D y、G d、C e および S m である。これらの源としては、特に L a および Y の場合と同様に相応する硝酸塩水和物が使用される。

20

【 0 0 4 8 】

多重元素酸化物 I の成分 T の元素の該当する源と共に、それぞれの水性混合物 M 中には、少なくとも幾何形状成形体 V の熱処理の条件下で幾何形状触媒成形体 K の形成下にガス状に逃出する化合物に崩壊し、および/または分解する（化学的に反応される）物質がなお混入されてよい。この種の物質は、例えば細孔形成剤として機能することができ、および活性内部表面積を調節する目的のために含まれてもよい。このような（補助）物質としては、例えば N H₄ O H、(N H₄)₂ C O₃、N H₄ H C O₃、N H₄ N O₃、尿素、N H₄ C H O₂、H₂ C O₃、H N O₃、H₂ S O₄、N H₄ C H₃ C O₂、N H₄ C l、H C l、N H₄ H S O₄、(N H₄)₂ S O₄、蔞酸アンモニウム、前記化合物の水和物ならびに有機物質、例えばステアリン酸、マロン酸、前記酸のアンモニウム塩、澱粉（例えば、ジャガイモ澱粉およびトウモロコシ澱粉）、セルロース、粉碎されたクルミ殻、微粒状プラスチック粉（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンから）、等がこれに該当する。

30

【 0 0 4 9 】

本発明によれば、有利には、微粒状の出発材料 A 2 は、水性混合物 M（殊に、水性混合物 M^L、または M^{L*}、または M^{L**} の場合に）からこの水性混合物 M を噴霧乾燥することによって製造される。即ち、この場合、水性混合物 M は、最初に微粒状小液滴に分配され、引続き乾燥される。本発明によれば、好ましくは、熱風流中での乾燥が行なわれる。しかし、原則的に前記の噴霧乾燥のために別の熱いガスが使用されてもよい（例えば、窒素、または窒素で希釈された空気ならびに他の不活性ガス）。

40

【 0 0 5 0 】

この場合、噴霧乾燥は、原則的に熱いガスに対して並流ならびに向流で行なうことができる。特に、この噴霧乾燥は、熱いガスに対して小液滴の向流で行なわれる。特に好ましいのは、熱風の向流である。この場合、典型的にはガス侵入温度は、2 5 0 ~ 4 5 0 の範囲内、特に 2 7 0 ~ 3 7 0 の範囲内にある。この場合、典型的なガス侵入温度は、1 0 0 ~ 1 6 0 の範囲内にある。

【 0 0 5 1 】

50

この場合、本発明によれば、有利には、噴霧乾燥は、微粒状出発材料 A 2 に望ましい粒径

d_{90}^{A2}

のように実施される。

【0052】

噴霧乾燥の結果として直接に生じ（即ち、生じる噴霧粉末の相応する D_{90} である）、したがって、生じる噴霧粉末が直接に本発明により使用すべき出発材料 A 2 を形成しうる。

【0053】

生じる噴霧粉末の粉砕度が望ましい

d_{90}^{A2}

と比較して小さすぎる場合には、例えばその後の圧縮によって出発材料 A 2 にとって望ましい粉砕度に粗大化されてよい。反対に、噴霧乾燥の際に直接に生じる噴霧粉末は、微粉砕によって必要な場合には出発材料 A 2 にとって望ましい粉砕度に微粉砕されてもよい。

【0054】

しかし、勿論、緊密な水性混合物 M は、最初に常用の蒸発濃縮（特に、減圧下に乾燥温度は、一般に 150 を越えるべきではない）によって乾燥され、その際に生じる乾燥材料は、次の微粉砕によって本発明により必要とされる粉砕度

d_{90}^{A2}

に調節されてもよい。しかし、原則的に水性混合物 M は、本発明による方法の場合に凍結乾燥によって乾燥されてもよい。

【0055】

Z^2 は、本発明による方法の場合、有利には専ら Co である。

【0056】

Z^3 は、本発明による方法の場合、有利に K、Cs および / または Sr、特に有利に K である。

【0057】

Z^5 は、本発明による方法の場合、有利に Si である。

【0058】

化学量論的係数 a は、有利に 0.3 ~ 3、特に 0.5 ~ 3、特に有利に 1.5 ~ 2.5 である。

【0059】

化学量論的係数 b は、有利に 1 ~ 6、特に有利に 2 ~ 5、殊に有利に 3 ~ 5 である。

【0060】

特に有利に、 Z^1 の全モル量に対して少なくとも 20 モル%、有利に少なくとも 40 モル% または少なくとも 50 モル%、特に有利に少なくとも 60 モル% または少なくとも 80 モル%、ならびに殊に有利に少なくとも 90 モル% または 100 モル% は、タンゲステンである。

【0061】

化学量論的係数 e は、特に 3 ~ 8、特に有利に 4 ~ 7、殊に有利に 5 ~ 6 である。

【0062】

化学量論的係数 f は、有利に 0.02 ~ 2、特に有利に 0.03 ~ 1 または 0.05 ~ 0.5 である。

【0063】

化学量論的係数 d は、有利に 0.1 ~ 4.5、特に 0.5 ~ 4、特に有利に 1 ~ 4 または 2 ~ 4 である。

【0064】

化学量論的係数 h は、特に 0 超 ~ 10、特に有利に 0.1 ~ 8 または 0.2 ~ 7、殊に有利に 0.3 ~ 6 または 0.4 ~ 5、最も好ましくは 0.5 ~ 3 または 1 ~ 3 である。

【0065】

化学量論的係数 g および i は、双方が同時に 0 であってもよいが、しかし、互いに別々

10

20

30

40

50

に、0とは異なる値を取ってもよい。

【0066】

即ち、実施例B1～B13および比較例V1～V15（これらの比較例は、微粒状出発材料A2を使用することによって実施例になる）は、さらに不変の条件下（プロペン部分酸化のための触媒としての次の使用を含めて）で、また微粒状出発材料A2を使用しながら実施され、これらの相応する化学量論式I^{*}は、 $Mo_{12}Ni_{3.0}Co_{2.5}Fe_{3.0}Bi_{0.01}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Ni_{3.0}Co_{4}Fe_{3.0}Bi_{0.02}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Sb_{0.2}Co_{4.2}Fe_{1.4}Zn_{0.2}Bi_{0.03}W_{0.1}K_{0.06}$ 、または $Mo_{12}Sb_{0.2}Co_{4.2}Fe_{1.4}Zn_{0.2}Bi_{0.8}W_{0.1}K_{0.06}$ 、または $Mo_{12}Ni_{2.8}Co_{5.2}Fe_{1.8}Zn_{0.2}Bi_{0.05}K_{0.1}$ 、または $Mo_{12}Ni_{2.8}Co_{5.2}Fe_{1.8}Bi_{0.7}K_{0.1}$ 、または $Mo_{12}Co_{5}Fe_{1}Ni_{3}W_{0.5}Bi_{0.1}K_{0.1}$ 、または $Mo_{12}Co_{5}Fe_{1}Ni_{3}W_{0.5}Bi_{0.8}K_{0.1}$ 、または $Mo_{12}Co_{7}Fe_{3.0}Bi_{0.02}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{7}Fe_{3.0}Bi_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{7}Fe_{3.0}Bi_{0.1}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{7}Fe_{3.0}Bi_{0.2}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{7}Fe_{3.0}Bi_{0.5}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{7}Fe_{3.0}Bi_{0.01}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.02}Gd_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.03}Y_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.01}Er_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.02}Sm_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.06}Eu_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.03}Dy_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.02}Yb_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.03}Tb_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.05}Ho_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.04}Ce_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ 、または $Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Bi_{0.06}La_{0.05}Si_{1.6}K_{0.08}$ である。この場合、実施例B1の微粒状出発材料A2中には含まれないが、上記の化学量論式によって含まれる元素は、源としての前記微粒状出発材料の硝酸塩水和物を使用して溶液B中に溶解される。これとは異なり、Wは、パラタングステン酸アンモニウムとして溶液Aに添加される。

【0067】

また、同時に、前記の全ての場合に、ならびに実施例B1～B13において、

$$d_{50}^{A1}$$

は、2.2 μm、または2.4 μm、または2.6 μm、または2.8 μm、または3.0 μm、または3.5 μm、または4.0 μm、または4.5 μm、または5.0 μm、または5.5 μm、または6.0 μm、または6.5 μm、または7.0 μmである。

【0068】

更に、また、全ての実施例B1～B13を含めて、前記の全ての場合に、

$$d_{90}^{A2}$$

は、50 μm、または52 μm、または54 μm、56 μm、または58 μm、または60 μm、または62 μm、または64 μm、または66 μm、または68 μm、または70 μm、または72 μm、または74 μm、または76 μm、または78 μm、または80 μm、または82 μm、または84 μm、または86 μm、または88 μm、または90 μmである。例示的に、前記の全ての場合に、

$$d_{50}^{A1} = 2,4 \mu\text{m} \text{ および } d_{90}^{A2} = 68 \mu\text{m}$$

であってよい。この場合、化学量論的係数pは、0.25、または0.35、または0.4であってよい。

【0069】

微粒状混合酸化物 $Bi_aZ^1_b$ は、自体公知の方法で予め形成させることができる（例えば、欧州特許出願公開第575897号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3338380号明細書、欧州特許出願公開第835号明細書、WO 02/24620、WO 2007/017431、ドイツ特許出願第102007003778.5号、WO

10

20

30

40

50

2005/030393およびドイツ特許出願第102008040093.9号)。

【0070】

この場合には、一般に、元素Biの少なくとも1つの源および元素Wの少なくとも1つの源ならびに場合によっては元素Moの1つの源(即ち、元素Biを含有する少なくとも1つの出発化合物および元素Wを含有する少なくとも1つの出発化合物)は、水性媒体中で互いに緊密に混合され、この水性混合物は、乾燥され、その際に生じる乾燥材料は、400~900の範囲内の温度(特に600~900、特に有利に700~900)でか焼され(熱処理され)、ならびにその際に生じるか焼物を微粉碎することによって、本発明により必要とされる粒径

d_{50}^{A1}

10

が確立され、微粒状出発材料A1が得られる。

【0071】

Bi、WおよびMoの源として、原則的に、既に前記元素の酸化物である化合物、または加熱により少なくとも分子状酸素の存在で酸化物に変換可能な化合物がこれに該当する。

【0072】

特に、ビスマスの水溶性塩、例えばタングステン酸との硝酸塩、炭酸塩、水酸化物および/または酢酸塩(この場合、水中で本質的に不溶性のタングステン酸は、特に微粒状粉末として使用され、この微粒状粉末の d_{90} は、使用技術的に有利に5 μ m以下または2 μ m以下、特に0.1~1 μ mである)および/またはこれらのアンモニウム塩は、水中で混合され、この水性混合物は、乾燥され(特に、噴霧乾燥され)、引続き乾燥された材料は、前記の記載と同様に熱処理される。Moが併用される場合には、例えば三酸化モリブデンまたはヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物をMo源として使用することができる。

20

【0073】

乾燥を噴霧乾燥によって行なった場合には、生じる噴霧粉末は、か焼前に有利に粗大化される(例えば、使用技術的に有利には、水20質量%までを添加しながら混練され、例えば押出機を用いて押出、か焼の目的のために簡単に取り扱うことができる押出品に変え、この押出品は、次に乾燥され、その後にか焼される)。通常、前記熱処理は、空気流中で(例えば、前記の押出品の場合には、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10325487号明細書の記載と同様に回転管炉中で)行なわれる。生じるか焼された混合酸化物を本発明による本質的な粒径

30

d_{50}^{A1}

に区分することは、通常、ミル中での微粉碎によってもたらされる。次に、必要に応じて、微粉碎物は、望ましい粉碎度に分級される。

【0074】

本発明による方法の範囲内で予め形成された好ましい混合酸化物 $Bi_aZ^1_b$ は、混合酸化物 $Bi_2W_4O_{15}$ ($Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3$)、 $Bi_2W_2O_9$ ($Bi_2W_2O_9 \cdot 1/2WO_3$)、 $Bi_2W_3O_{12}$ ($Bi_2W_2O_9 \cdot WO_3$)、 $Bi_2W_5O_{18}$ ($Bi_2W_2O_9 \cdot 3WO_3$)、 $Bi_2W_6O_{21}$ ($Bi_2W_2O_9 \cdot 4WO_3$)、 $Bi_2W_8O_{27}$ ($Bi_2W_2O_9 \cdot 6WO_3$)および $Bi_2W_1O_6$ であり、この中で $Bi_2W_4O_{15}$ は、本発明によれば、特に好ましい(従って、実施例B1~B13ならびに比較例V1~V15(プロペン部分酸化のための前記混合酸化物の使用を含めて)は、 $Bi_2W_3O_{12}$ 、または $Bi_2W_5O_{18}$ 、または $Bi_2W_6O_{21}$ 、または $Bi_2W_8O_{27}$ 、または $Bi_2W_1O_6$ 、または $Bi_2W_2O_9$ を使用しながら、使用される微粒状 $Bi_2W_4O_{15}$ の相応する粒径の微粒状出発材料A1として実施されてもよい)。

40

【0075】

水性混合物M中への場合と同様に、少なくとも1つのBi源と少なくとも1つのW源(ならびに場合によっては付加的なMo源)との水性混合物中へ、混合酸化物 $Bi_aZ^1_bO_x$

50

の製造の範囲内で、混合酸化物 $B i_a Z^1_b O_x$ の形成に使用される熱処理の条件下でガス状で逃出する化合物に崩壊され、および/または分解される（化学的に反応される）物質がなおも混入されてもよい。この種の物質は、例えば細孔形成剤として機能することができ、および混合酸化物 $B i_a Z^1_b O_x$ の活性内部表面積に影響を及ぼす目的のために含まれてもよい。

【0076】

このような（補助）物質としては、例えば NH_4OH 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $NH_4CH_3CO_2$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4Cl 、 HCl 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、稼酸アンモニウム、前記化合物の水和物ならびに有機物質、例えばステアリン酸、マロン酸、前記酸のアンモニウム塩、澱粉（例えば、ジャガイモ澱粉およびトウモロコシ澱粉）、セルロース、粉碎されたクルミ殻、微粒状プラスチック粉（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンから）、等がこれに該当する。

10

【0077】

微粒状出発材料 A 3 を微粒状出発材料 A 1 および A 2 から製造する場合、使用技術的に有利ではあるが、必ずしも必要ではない微粒状成形助剤が併用される。

【0078】

この微粒状出発材料は、既に微粒状出発材料 A 1 および A 2 の混合前にこれら微粒状出発材料の双方中に混入されてもよいし、これら双方の微粒状出発材料 A 1、A 2 の一方だけに混入されてもよい。

20

【0079】

しかし、勿論、微粒状成形助剤は、微粒状出発材料 A 1 と微粒状出発材料 A 2 との微粒状混合物中に混合されてもよいし、ここでのみ（この時点で初めて）前記微粒状混合物中に混合されてもよい。

【0080】

微粒状成形助剤（殊に、前記元素が Z^5 を含む場合、 $d_{90} > 5 \mu m$ を有する成形助剤が使用され；この成形助剤は、通常、酸素とは異なる、多重元素酸化物 I の別の元素を含有しない）の群には、第 1 にいわゆる固化防止剤が属する。

【0081】

これは、混合の範囲内で、例えば出発材料 A 1 内および/または出発材料 A 2 内での粒子の再凝集（"同時固化（Zusammenbacken）"）を十分に抑制するために、使用技術的に有利に併用される微粒状材料であり、それというの、このような再凝集は、有効な粒径に影響を及ぼしうるからである。微粒状固化防止剤の本発明による好ましい群は、疎水化された微粒状珪酸、殊に疎水化された微粒状合成珪酸（二酸化珪素）の群である。合成珪酸は、一面で直接に熱分解法により砂から形成されることができ、他面、沈殿反応によって水ガラスから形成されることができる。

30

【0082】

殊に、合成珪酸は、表面 OH 基のために親水性であり、即ちこの合成珪酸は、水によって湿潤される。例えば、前記の表面 OH 基とクロロシランとの反応によって、熱分解法珪酸ならびに沈降珪酸から疎水化された生成物を製造することができる。例えば、疎水化は、ジメチルジクロロシランとの反応によって水蒸気存在で約 400 °C で流動床反応器中に行なうことができる（特に、熱分解法珪酸の場合に使用される）。

40

【0083】

殊に、沈降珪酸の場合、クロロシランは、沈殿懸濁液に 50 ~ 90 °C の温度で徹底的な攪拌下に添加される。引続き、濾過、水での中和洗浄、フィルターケーキの乾燥および 300 ~ 400 °C での熱処理が行なわれる。H. Brunner, D. Schutte, Chem. Ing. Techn. 89, 437 (1965) ならびに DT 2435860 および DT 1117245 には、疎水化された微粒状珪酸の製造が詳細に記載されている。疎水化された沈降珪酸の市販製品は、例えば S I P E R N A T（登録商標）の商品である。

50

【0084】

本発明によれば、有利には、微粒状固化防止剤としては、Deugussa社またはEVONIK Industrie社のSipernat（登録商標）D17が併用される。Sipernat（登録商標）D17は、その質量に対して化学的に結合した炭素を約2質量%含有し、水によって湿潤されない。このSipernat（登録商標）D17の振動密度（ISO 787-11による）は、150g/lである。このSipernat（登録商標）D17の d_{50} 値は、10 μ mであり（ISO 13320-1によるレーザー回折）、比表面積（ISO 5794-1による窒素吸着、付属書類D）は、100m²/gである。

【0085】

有利には、微粒状固化防止剤、例えばSipernat（登録商標）D17は、微粒状出発材料A1中に混入され、その後この微粒状出発材料A1は、微粒状出発材料A2と混合され、微粒状出発材料A3に変わる。この場合、一般に、微粒状固化防止剤の添加量は、微粒状出発材料A1の質量に対して0.1~3質量%である。

【0086】

また、固化防止剤の添加は、2つの出発材料A1とA2との均一な混合に必要なとされるエネルギー入力を減少させ、このことは、殊に混合の際に微粒状出発材料A2の粒径を得るのに有利な結果をもたらす。

【0087】

幾何形状成形体Vへの微粒状出発材料A3の本発明による成形が本発明により有利に圧縮（圧搾またはコンプレッション）によって行なわれる場合には、微粒状出発材料A3に他の微粒状成形助剤として滑剤、例えば黒鉛、カーボンブラック、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ステアリン酸、澱粉、鉱油、植物油、水、三弗化硼素および/または窒化硼素を添加することは、使用技術的に有利である。

【0088】

滑剤を相応する成形の範囲内で併用することは、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第102007004961号明細書、WO 2005/030393、米国特許第2005/0131253号明細書、WO 2007/017431、ドイツ連邦共和国特許出願公開第102007005606号明細書およびドイツ特許出願第102008040093.9号中に見出せる。本発明によれば、好ましくは、もっぱら微粒状黒鉛が滑剤として併用される。有利に添加される黒鉛は、Asbury Graphite Mills, Inc., 社、New Jersey 08802, USA、のAsbury 3160およびAsbury 4012ならびにTimcal Ltd.社、6743 Bodio, スイス国、のTimrex（登録商標）である。

【0089】

有利に、微粒状黒鉛（本発明により適した黒鉛の典型的な d_{90} 値は、30~300 μ mである）は、第1に微粒状出発材料A1と微粒状出発材料A2との混合物に添加される。しかし、この微粒状黒鉛は、2つの微粒状出発材料A1、A2の混合前にこれら2つの微粒状出発材料A1、A2のそれぞれに（またはこれら2つの微粒状出発材料A1、A2の一方に）混入されてもよい。微粒状出発材料A3は、微粒状出発材料A3の質量に対して例えば微粒状滑剤15質量%までを含有することができる。しかし、多くの場合に微粒状出発材料A3中の滑剤含量は、9質量%以下、たいてい5質量%以下、しばしば4質量%以下であり；これは、殊に微粒状滑剤が黒鉛である場合である。一般に、前記添加量は、0.5質量%以上、多くに場合に2.5質量%以上である。

【0090】

必要な場合には、微粒状出発材料A3には、他の成形助剤としてなお微粒状強化剤、例えばガラス、アスベスト、炭化珪素またはチタン酸カリウムからなるマイクロ繊維が添加されてよく、このマイクロ繊維は、圧縮による成形が終結した後に、（生じる成形体の）得られた圧縮体の完全性に対して有利な結果をもたらす。

【0091】

触媒成形体Kを生じる、成形体Vの本発明による熱処理の範囲内で、併用される成形助剤は、生じる触媒成形体K中で維持されたままであってよく、ならびにガス状化合物(例えば、CO、CO₂)への熱分解および/または化学分解によって該ガス状化合物から少なくとも部分的にガス状で逃出してもよい。触媒成形体K中に残留する成形助剤は、この成形助剤の触媒反応による使用の範囲内で多重元素酸化物 - I - 活性材料として本質的に専ら希釈作用を有する。

【0092】

一般に、(幾何形状触媒前駆体成形体の)成形体Vの望ましい幾何形状への微粒状出発材料A3は、微粒状前駆体混合物に対する外力(圧力)の作用によって圧縮される。この場合使用すべき成形装置、またはこの場合使用すべき成形法は、何らの制限も受けない。

10

【0093】

例えば、圧縮成形は、ストランドプレス(Strangpressen)、タブレット化または押出によって行なうことができる。この場合、微粒状出発材料A3は、特に触感乾式的に使用される。しかし、この微粒状出発材料A3は、例えばその添加された物質の全質量が10%になるまで含有されていてよく、この物質は、標準条件(25、1atm)下で液状である。また、微粒状出発材料A3は、固体の溶媒和化合物(例えば、水和物)を含有することができ、この固体の溶媒和化合物は、前記のような液状物質を化学的に結合した形および/または物理的に結合した形で有する。しかし、勿論、微粒状出発材料A3は、このような物質を完全に不含であってもよい。

【0094】

20

微粒状出発材料A3を圧縮することによる、本発明による好ましい成形法は、タブレット化である。タブレット化の基本は、例えば"Die Tablette", Handbuch der Entwicklung, Herstellung und Qualitätsicherung, W. A. Ritschel und A. Bauer-Brandl, 第2版, Verlag Aulendorf社刊, 2002, 中に記載されており、完全に相応して本発明によるタブレット化法に適用することができる。

【0095】

好ましくは、本発明によるタブレット化は、WO 2005/030393、ドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号、ドイツ連邦共和国特許出願第102008040094.7号およびWO 2007/017431の記載と同様に実施される。

30

【0096】

微粒状出発材料A3それ自体を直接に成形体Vの望ましい幾何形状に圧縮する(唯一の圧縮工程で)代わりに、本発明によれば、第1の成形工程として最初に中間圧縮を実施し、微粒状出発材料A3を粗大化する(一般に100~2000μm、有利に150~1500μm、特に有利に400~1250μm、または400~1000μm、または400または800μmの粒径に)ことは、しばしば有利である。

【0097】

この場合には、既に中間圧縮の前に、例えば微粒状滑剤(例えば、黒鉛)が添加されていてよい。引続き、粗大化された粉末を基礎にして、最終的な成形が行なわれ、この場合には、必要に応じて先に再び、例えば微粒状滑剤(例えば、黒鉛)ならびに場合によっては他の成形助剤および/または強化助剤が添加されていてよい。

40

【0098】

微粒状出発材料A3の圧縮に使用するための成形装置またはこの場合に使用すべき成形法と同様に、生じる成形体Vの努力して得ようとする幾何形状は、本発明による方法の場合には、何らの制限も受けない。即ち、触媒前駆体成形体(成形体K)は、規則的に成形されていてよいし、不規則的に成形されていてよく、この場合基礎的に成形された成形体Vは、一般に本発明によれば好ましい。

【0099】

例えば、成形体Vは、本発明による方法で球の幾何形状を有することができる。この場

50

合、球の直径は、例えば2～10mm、または4～8mmであることができる。しかし、(成形体Vの)触媒前駆体成形体の幾何形状は、中実円柱体または中空円筒体(リング状)であることができる。双方の場合に、外径(A)および高さ(H)は、例えば2～10mm、または2もしくは3～8mmであってよい。中空円筒(環)の場合には、一般に壁厚は1～3mmであることが好ましい。しかし、勿論、触媒前駆体幾何形状としては、WO 02/062737中に開示されかつ推奨されている、全ての幾何形状がこれに該当する。中実円柱体の場合に、外径は、1～10mmであってよい。

【0100】

微粒状出発材料A3の圧縮の範囲内で使用される成形圧力は、本発明による方法の場合に一般に50kg/cm²～5000kg/cm²になる。特に、成形圧力は、200～3500kg/cm²、特に有利に600～2500kg/cm²である。

10

【0101】

殊に、リング状の成形体Vの場合には、成形圧縮は、本発明による方法の場合にはドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号、ドイツ連邦共和国特許出願第102008040094.7号およびWO 2005/030393の教示に従って、生じるリング状成形体Vの側面圧縮強さSDが12N SD 25Nであるように実施される。特に、SDは、13N以上および24N以下、または14N以上および22N以下、ならびに殊に有利に15N以上および20N以下である。

【0102】

この場合、側面圧縮強さの実験による測定は、WO 2005/030393ならびにWO 2007/017431の記載と同様に実施される。勿論、環に似た成形体Vは、ドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号に推奨されているように、本発明によれば殊に好ましい。リング状の成形体Vまたは環に似た成形体Vの前面は、本発明による方法の場合、湾曲していてもよいし、湾曲していなくともよい(殊に、ドイツ連邦共和国特許出願公開第102007003961号明細書、欧州特許出願公開第184790号明細書およびドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号)。このような幾何形状成形体Vの高さを算出する場合、このような湾曲は、考慮に入れない。

20

【0103】

微粒状出発材料A3を圧縮することによって得られた成形体Vを熱処理することによって製造した、本発明により得られた触媒成形体Kは、非担持触媒(非担持触媒成形体K)と呼称される。

30

【0104】

微粒状出発材料A3を圧縮することによって得られる成形体Vの本発明による特に好ましいリング形状は、条件H/A=0.3～0.7を満たす。特に好ましいのは、H/A=0.4～0.6である。

【0105】

更に、比I/A(この場合、Iは、リング形状の内径である)が、0.3～0.7、特に0.4～0.7であることは、本発明によれば、前記のリング状成形体Vにとって有利である。

40

【0106】

前記のリング形状は、このリング形状が有利なL/A比の一つと有利なI/A比の一つとを同時に有する場合に特に有利である。このような可能な組合せは、例えばH/A=0.3～0.7およびI/A=0.3～0.8または0.4～0.7である。他の選択可能な方法によれば、H/Aは、0.4～0.6であることができ、同時にI/Aは、0.3～0.8または0.4～0.7であることができる。更に、該当するリング形状にとって、Hが2～6mm、特に2～4mmであることは、好ましい。更に、リングの場合に、Aが4～8mm、特に4～6mmであることは、好ましい。本発明による好ましいリング形状の肉厚は、1～1.5mmである。

【0107】

50

従って、前記のリング状成形体Vの可能なリング形状は、(A×H×I)5mm×2mm×2mm、または5mm×3mm×2mm、×5mm×3mm×3mm、または5、5mm×3mm×3、5mm、または6mm×3mm×4mm、または6.5mm×3mm×4、5mm、または7mm×3mm×5mm、または7mm×7mm×3mm、または7mm×7mm×4mmである。

【0108】

本発明による成形体V(殊に、リング状成形体V;引続く全てのことは、殊に熱処理にも当てはまる)を熱処理し、幾何形状触媒成形体Kを得ることは、本発明による方法の範囲内で一般に350を上廻る温度(それによって、本願明細書中で、温度は、か焼材料内での温度を意味する)で行なわれる。しかし、通常では、前記熱処理の範囲内でこの温度は650を上廻らない。本発明によれば、前記熱処理の範囲内で、600の温度、有利に550の温度、特に有利に500の温度を上廻らないのが有利である。

10

【0109】

更に、成形体Vの熱処理の範囲内で、温度は、特に380を上廻り、有利に温度は、400を上廻り、特に有利に温度は、420を上廻り、殊に有利に温度は、440を上廻る。この場合、前記熱処理は時間的な経過において複数の区間に区分されていてもよい。例えば、最初に150~350、有利に220~290の温度での熱処理(段階1)を実施することができ、引続き400~600、有利に430~550の温度での熱処理(段階2)を実施することができる。

20

【0110】

通常では、成形体Vの前記熱処理は数時間(多くの場合には5時間よりも長く)行なう必要がある。しばしば、熱処理の全時間は、10時間を超えて延長される。多くの場合には、成形体Vの熱処理の範囲内で処理時間は、45時間または25時間を上廻らない。しばしば、全処理時間は、20時間を下廻る。原則的に、熱処理は、よりいっそう高い温度でよりいっそう短い処理時間に亘って実施されることができ、または高すぎない温度でよりいっそう長い処理時間中で実施されることができ、成形体Vの熱処理の本発明による好ましい実施態様において、465を上廻らず、440以上の温度窓での処理時間は、10時間超~20時間に延長される。

【0111】

全ての実施例および比較例において、最終か焼は、490以下、殊に475以下の最終か焼温度で行なわれる。これは、なかんずく、商業的規模で高い最終か焼温度範囲内でエネルギー費が釣り合いを超えて増加し、および空気存在での最終か焼の場合には、黒鉛燃焼の危険が釣り合いを超えて増加することに帰因する。更に、生じる幾何形状触媒成形体Kの長時間安定性は、高すぎる最終か焼温度および/または最終か焼時間を被りうる。更に、成形体Vの熱処理の本発明による好ましい実施態様において、465を上廻り(490ではない)、465以上の温度窓での処理時間は、2時間~10時間に延長される。

30

【0112】

しかし、原則的に本明細書中で取り扱われるかまたは実施される全ての実施例および比較例は、さらに不変の条件下で430、または432、または434、または436、または438、または440、または442、または444、または446、または448、または450、または452、または454、または456、または458、または460、または462、または464、または466、または468、または470、または472、474または475の最終か焼温度で実施されてもよい。

40

【0113】

しかし、全ての実施例B1~B13中ならびに全ての比較例V1~V16中(プロペン部分酸化のための触媒としての引続く使用を含めて)の最終か焼は、さらに不変の条件下で9、または8、または7、または6、または5、または4、または3、または2、または1時間に短縮された最終か焼時間中にそれぞれ2、または4、または6、または8、ま

50

たは10、または12、または14、または16、または20 だけ高められた最終か焼温度で実施されてもよい。

【0114】

成形体Vの熱処理(段階1とも呼称される(分解段階とも呼称される))は、不活性ガス中でも、酸化雰囲気、例えば空気(不活性ガスと酸素とからなる別の混合物)中でも、還元雰囲気(例えば不活性ガス、NH₃、COおよび/またはH₂、またはメタン、アクリレン、メタクリレンからなる混合物)中でも行なうことができる。もちろん、前記熱処理は真空中で実施することもできる。また、か焼雰囲気は、か焼時間に亘って可変に形成されていてよい。本発明によれば、有利には、成形体Vの熱処理は、酸化雰囲気中で行なわれる。使用技術的に有利には、この酸化雰囲気は、主に固定空気または移動空気からなる。しかし、この酸化雰囲気は、同様に(例えば、全ての実施例および比較例の場合に)N₂25体積%と空気75体積%、またはN₂50体積%と空気50体積%、またはN₂75体積%と空気25体積%、またはN₂100体積%からの固定または可動の混合物からなることができる(殊に、本明細書中で取り扱われたかまたは実施された実施例および比較例の場合に)。

10

【0115】

原理的に、成形体Vの熱処理は、多種多様なタイプの炉中、例えば加熱可能な循環空気室(循環空気炉)、トレー式炉、回転管炉、ベルト式焼成装置または縦型炉中で実施することができる。本発明によれば、成形体Vの熱処理は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10046957号明細書およびWO 02/24620に推奨されているようにベルト式焼成装置中に行なうのが有利である。この場合、か焼材料内でのホットスポット形成は、ベンチレーターを用いてか焼材料を支持するガス透過性搬送ベルトにより、か焼雰囲気の高められた容積流がか焼材料を通して搬送されることによって十分に回避される。

20

【0116】

350未満での成形体Vの熱処理は、一般に、成形体V中に含有されている、触媒成形体Kの努力して得ようとする多重元素酸化物-I-活性材料の元素(元素状成分)の源ならばに場合によっては併用される成形助剤を熱分解することの目的を達成しようとするものである。しばしば、この分解段階は、か焼材料の加熱の範囲内で350以上の温度で行なわれる。

30

【0117】

原則的に熱処理は、米国特許第2005/0131253号明細書の記載と同様に行なうことができる。

【0118】

典型的には、前記したように本発明により得られるリング状の非担持触媒成形体Kの側面圧縮強さは、5~13N、しばしば8~11Nである。

【0119】

本発明により製造された非担持触媒成形体Kは、それ自体必要に応じて、3~6個のC原子を有するアルカン、アルカノール、アルケンおよび/またはアルケナールの不均一系触媒による部分的な気相酸化の触媒として使用される必要はない。むしろ、この非担持触媒成形体Kは、微粉碎に掛けられてもよく、その際に生じる微粒状材料(場合によってはその際に生じる微粒状材料の分級後に)は、適当な液状結合剤(例えば、水)を用いて適した、例えば球状またはリング状の担体(幾何形状担体成形体)の表面上にもたらされる(例えば、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2909671号明細書ならびにドイツ連邦共和国特許出願公開第10051419号明細書中に開示された方法原理を使用して)。乾燥後、または担体上への活性材料外殻の塗布直後、生じる外殻触媒は、前記の不均一系触媒による部分的な気相酸化のための触媒として使用されてよく、例えばWO 02/49757およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10122027号明細書には、類似した活性材料が記載されている。

40

【0120】

前記の処理形式で、担体材料としては、常用の多孔質または無孔質の酸化アルミニウム

50

、二酸化珪素、二酸化ジルコニウム、炭化珪素または珪酸塩、例えば珪酸マグネシウムもしくは珪酸アルミニウムが使用されてよい。この担体は、規則的または不規則的に成形されていてよく、この場合には、明らかに形成された表面粗さを有する、規則的に成形された担体（例えば、既に述べた球または環）が好ましい。特に有利には、本質的に非極性の表面粗さを有する、ステアタイトからなる環を使用することであり、この管の最長寸法（担体成形体の表面上の存在する2つの点を結合する最長の直線）は、典型的には2～12 mm、しばしば4～10 mmである（ドイツ連邦共和国特許出願公開第4442346号明細書も参照のこと）。前記の最長寸法は、他の担体成形体、例えば球、中実円柱体および他の環がこれに該当する。

【0121】

10

担体成形体上に施された活性材料外殻（粉末材料）の層厚は、有利に10～1000 μmの範囲内、有利に100～700 μmの範囲内、特に有利に300～500 μmの範囲内から選択される。また、可能な外殻厚さは、10～500 μmまたは200～300 μmである。しばしば、担体成形体の表面粗さ R_z は、40～200 μmの範囲内、大抵は40～100 μmの範囲内である（DIN 4768 1頁により、Fa. Hommelwerke社（ドイツ）の「DIN-ISO表面測定値用Hommel型試験器」（Hommel Tester fuer DIN-ISO Oberflaechenmessungen）を用いて測定した）。担体材料は、無孔質であることが適切である（担体の容積に対する細孔の全容積は、1容積%以下である）。

【0122】

20

原則的に、成形体Vへの微粒状出発材料A3の成形（圧縮）は、微粒状出発材料A3を適当な液状結合剤を用いて前記の幾何形状担体成形体の表面上に施すことによってもできる。乾燥後、その際に生じる前駆体成形体Vは、本発明による方法で熱処理されることができ、本発明による外殻触媒成形体Kを得ることができる。

【0123】

また、本発明により製造された非担持触媒成形体Vを微粉砕することによって製造された活性材料粉末それ自体は、渦動床または流動床中で本明細書中で取り扱われた不均一系触媒による部分的な気相酸化のために使用されることができる。

【0124】

更に、本発明による幾何形状触媒成形体Kのできるだけ顕著な長時間安定性に関連して（殊に、プロペンからアクロレインへの、またはイソブテンからメタクロレインへの不均一系触媒による気相部分酸化のための触媒としての本発明による幾何形状触媒成形体Kの使用の際に）、化学量論的係数cのための本発明による条件に加えて積

30

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (p/2)^{-1}$$

の値F（幾何形状触媒成形体Kの安定性値F）が820以上であることは、有利であり、この場合2つの直径

$$d_{50}^{A1}, d_{90}^{A2}$$

を使用することができ、長さ単位μmで積を形成する。

【0125】

40

本発明によれば、Fは、830以上、有利に840以上、なおいっそう有利に850以上である。

【0126】

特に有利には、Fは、870以上または900以上であり、殊に有利には、Fは、950以上または1000以上である。殊に好ましくは、Fは、1050以上であるか、または1100以上もしくは1150以上であるか、または2000以上である。

【0127】

既に触媒床の運転開始時に目的生成物の形成の満足な初期選択性の視点を考慮すると、Fは、有利に5000以下または4000以下、一部分が2500以下、または2400以下、または2200以下である。

50

【 0 1 2 8 】

また、Fの有利な値は、2 0 0 0 以下、または1 8 0 0 以下、または1 6 0 0 以下もしくは1 5 0 0 以下である。

【 0 1 2 9 】

即ち、Fの本発明による好ましい値は、5 0 0 0 F 1 0 0 0、または4 0 0 0 F 2 0 0 0、または2 5 0 0 F 8 5 0、または2 4 5 0 F 9 0 0、または2 4 0 0 F 9 5 0である。

【 0 1 3 0 】

本発明によれば、Fの特に好ましい値は、1 9 0 0 F 1 0 0 0、または1 8 0 0 F 1 0 5 0である。

10

【 0 1 3 1 】

本発明によれば、Fの殊に好ましい値は、1 7 0 0 F 1 1 0 0、または1 5 0 0 F 1 1 5 0である。

【 0 1 3 2 】

本発明による幾何形状触媒成形体Kの長時間安定性または前記の幾何形状触媒成形体を含む触媒床の長時間安定性は、前記形成の経過中に生じる活性が部分酸化のさらなる運転でできるだけ緩徐に減少することは、特に顕著である。刊行物W O 2 0 0 5 / 4 2 4 5 9およびW O 2 0 0 5 / 4 9 2 0 0が推奨しているように周期的に繰り返される再生法は、触媒の寿命を付加的に延長することができる。

【 0 1 3 3 】

高められた化学量論的係数cは、本発明による幾何形状触媒成形体Kの長時間安定性を減少させうる。

20

【 0 1 3 4 】

d_{50}^{A1} , d_{50}^{A2} ならびに d_{90}^{A2}

の高められた値と減少された化学量論的係数pとは、反対の効果を生じる。

【 0 1 3 5 】

本発明によるB i ドーピングによって、

d_{50}^{A1} , d_{50}^{A2} ならびに d_{90}^{A2}

に比較的大きな値を想定することができ、および化学量論的係数pに比較的小さな値を想定することができ、初期活性および初期選択性の点で何ら重大な損失を引き起こすことはない。こうして、総じて満足な初期活性ならびに満足な初期選択性の際にFおよびF*の比較的高められた値を実現させることができる。

30

【 0 1 3 6 】

本発明による方法の場合に、値Fの条件に加えて、積(この場合、粒径

d_{50}^{A1}

(微粒状出発材料A 1)、

d_{50}^{A2}

(微粒状出発材料A 2)は、再び長さ単位μ mで記載される)

40

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0.7} \cdot (p/2)^{-1}$$

の値F*のために、条件F* 1 5 以上(特に、1 8 以上)、特に有利に3 5または2 5 F* 1 8が満たされる場合には、この結果、既に述べた説明と比較して付加的な利点をもたらされる。

【 0 1 3 7 】

本発明により得られた触媒成形体Kは、全ての不均一系触媒による部分的な気相酸化のための触媒として適しており、この気相酸化のために本明細書中には既に幾何形状担体成形体K^Sは適していることが述べられている。しかし、本発明により得られる幾何形状触媒成形体Kは、プロペンからアクロレインへの部分酸化およびイソブテンおよび/または

50

第三ブタノールからメタクロレインへの部分酸化のための触媒として特に好適である。これは、殊に本発明によるリング状非担持触媒成形体Kに言えることである。この場合、部分酸化は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第102007004961号明細書、WO 02/49757、WO 02/24620、ドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号、WO 2005/030393、欧州特許出願公開第575897号明細書、WO 2007/082827、WO 2005/113127、WO 2005/047224、WO 2005/042459およびWO 2007/017431の記載と同様に実施されてよい。

【0138】

この場合、本明細書中で、本発明により得られたリング状非担持触媒の個別に強調されたリング形状は、殊に、反応ガス出発混合物中に含まれるプロペン、イソ-ブテンおよび/または第三ブタノール(もしくはそのメチルエーテル)での触媒充填物の負荷量が130 Nl/l以上 触媒充填物・h(純粋に不活性材料からなる前方および/または後方の充填物は、負荷観察の際に本明細書中で触媒充填物に属するとは見なされない)であることは、有利であることが判明した。

10

【0139】

しかし、本発明により得られた、リング状の非担持成形触媒Kの利点は、触媒充填物の前記の負荷量が140 Nl/l・h以上、または150 Nl/l・h以上、または160 Nl/l・h以上である場合に存在する。通常の場合には、触媒充填物の前記負荷量は、600 Nl/l・h以下、しばしば500 Nl/l・h以下、しばしば400 Nl/l・h以下または350 Nl/l・h以下である。160 Nl/l・h~300もしくは250または200 Nl/l・hの範囲内の負荷量は、特に有利である。

20

【0140】

勿論、本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kは、プロペンからアクロレインへの、もしくはイソ-ブテンおよび/または第三ブタノール(もしくはそのメチルエーテル)からメタクロレインへの部分酸化のための触媒として、部分酸化されるべき出発化合物での130 Nl/l・h以下、または120 Nl/l・h以下、または110 Nl/l・h以下の触媒充填物を負荷した場合でも運転されることができる。しかし、一般に、この負荷量は、60 Nl/l・h以上、または70 Nl/l・h以上、または80 Nl/l・h以上の値である。

30

【0141】

原則的に、部分酸化されるべき出発化合物(プロペン、イソ-ブテンおよび/または第三ブタノール(もしくはそのメチルエーテル))との触媒充填物の負荷量は、2つの調節ねじによって調節することができる:

a) 反応ガス出発混合物(触媒固定床に供給される反応ガス混合物)との触媒充填物の負荷量、および/または

b) 反応ガス出発混合物の部分酸化されるべき出発化合物の含有量。

【0142】

本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kは、部分酸化されるべき有機化合物での130 Nl/l・hを上回る触媒充填物の負荷量の際に、前記の負荷調節を特に前記の調節ねじa)によって行う場合が殊に適している。

40

【0143】

反応ガス出発混合物中のプロペン割合(イソ-ブテン割合もしくは第三ブタノール割合(もしくはそのメチルエーテル割合))は、一般に(即ち、負荷量にほとんど依存せずに)、4~20体積%、頻繁に5~15体積%、または5~12体積%、または5~8体積%である(それぞれ反応ガス出発混合物の全体積に対して)。

【0144】

しばしば、本発明により得られた、例えばリング状の非担持触媒成形体K(または他の幾何形状触媒成形体K)を用いる接触部分酸化(負荷量にほとんど依存しない)の気相部分酸化法は、反応ガス出発混合物中での部分酸化されるべき(有機)化合物(例えばプロ

50

ペン) : 酸素 : 無関係なガス (水蒸気を含む) の体積比 1 : (1 . 0 ~ 3 . 0) : (5 ~ 2 5)、有利に 1 : (1 . 5 ~ 2 . 3) : (1 0 ~ 1 5) で実施される。

【 0 1 4 5 】

この場合、無関係なガス (または不活性ガス) とは、部分酸化の経過中に少なくとも 9 5 m o l %、有利に少なくとも 9 8 m o l % までが化学的に変化しないままガスであると解釈される。

【 0 1 4 6 】

前記の反応ガス出発混合物において、無関係なガスは、2 0 体積%以上、または 3 0 体積%以上、または 4 0 体積%以上、または 5 0 体積%以上、または 6 0 体積%以上、または 7 0 体積%以上、または 8 0 体積%以上、または 9 0 体積%以上、または 9 5 体積%以上が分子状窒素からなることができる。

10

【 0 1 4 7 】

しかし、部分酸化されるべき有機化合物 1 5 0 N l / l · h 以上での触媒充填物の負荷量の際に、反応ガス出発混合物に対して不活性の希釈ガス、例えばプロパン、エタン、メタン、ペンタン、ブタン、C O₂、C O、水蒸気および/または希ガスを併用することも推奨される。一般に、この不活性ガスおよびこれらの混合物は、既に、部分酸化されるべき有機化合物での触媒充填物のよりわずかな負荷量の際に使用されてもよい。循環ガスを希釈ガスとして併用することもできる。循環ガスとは、部分酸化の生成物ガス混合物から目的化合物をほとんど選択的に分離した際に残留する残留ガスであると解釈される。この場合、本発明により得られた、例えばリング状の触媒成形体 K を用いたアクロレインまたはメタクロレインへの部分酸化は、本来の目的化合物としてのアクリル酸またはメタクリル酸への二段階の部分酸化の第 1 段階だけであってよく、したがって、前記循環ガス形成は、大抵は第 2 段階の後で初めて行われることを考慮しなければならない。このような二段階の部分酸化の範囲内で、一般に、第 1 段階の生成物ガス混合物は、それ自体で、場合により冷却および/または二次酸素添加の後に第 2 の部分酸化段階に供給される。

20

【 0 1 4 8 】

本発明により得られた、例えばリング状の触媒成形体 K を使用するプロペンからアクロレインへの部分酸化の際に、反応ガス出発混合物 (選択された負荷に依存しない) の典型的な組成は、例えば次の成分を含有することができる :

プロペン 6 ~ 6 . 5 体積%、
 H₂O 1 ~ 3 . 5 体積%、
 C O 0 . 2 ~ 0 . 5 体積%、
 C O₂ 0 . 6 ~ 1 . 2 体積%、
 アクロレイン 0 . 0 1 5 ~ 0 . 0 4 体積%、
 O₂ 1 0 . 4 ~ 1 1 . 3 体積%および
 残りの量として 1 0 0 体積%まで分子状窒素 ;

30

または :

プロペン 5 . 6 体積%、
 酸素 1 0 . 2 体積%、
 C O_x 1 . 2 体積%、
 N₂ 8 1 . 3 体積%および
 H₂O 1 . 4 体積%。

40

【 0 1 4 9 】

最初の組成は、殊に触媒固定床に対して 1 3 0 N l / l · h 以上のプロペン負荷の際に適しており、最後の組成は、殊に触媒固定床に対して 1 3 0 N l / l · h 未満、殊に 1 0 0 N l / l · h 以下のプロペン負荷の際に適している。

【 0 1 5 0 】

反応ガス出発混合物の他の選択可能な組成として、(選択された負荷とは無関係に) 次の成分含量を有するものがこれに該当する :

プロペン 4 ~ 2 5 体積%、

50

プロパン 6 ~ 70 体積%、
 H_2O 5 ~ 60 体積%、
 O_2 8 ~ 65 体積%および
 H_2 0.3 ~ 20 体積% ;
 または

プロペン 4 ~ 25 体積%、
 プロパン 6 ~ 70 体積%、
 H_2O 0 ~ 60 体積%、
 O_2 8 ~ 16 体積%、
 H_2 0 ~ 20 体積%、

10

CO 0 ~ 0.5 体積%、
 CO_2 0 ~ 1.2 体積%、
 アクロレイン 0 ~ 0.04 体積%、
 残りの量として100体積%まで本質的に N_2 ;

または

プロパン 50 ~ 80 体積%、
 プロペン 0.1 ~ 20 体積%、
 H_2 0 ~ 10 体積%、
 N_2 0 ~ 20 体積%、
 H_2O 5 ~ 15 体積%、および

20

酸素含量とプロペン含量とのモル比が1.5 ~ 2.5である十分な量の分子状酸素、
 または

プロペン 6 ~ 9 体積%、
 分子状酸素 8 ~ 18 体積%、
 プロパン 6 ~ 30 体積%、および
 分子状窒素 32 ~ 72 体積%。

【0151】

しかし、この反応ガス出発混合物は、次のような組成を有することもできる：

プロペン 4 ~ 15 体積%、

水 1.5 ~ 30 体積% (しばしば6 ~ 15 体積%)、

30

プロペン、水、酸素および窒素とは異なる成分 0 ~ 10 体積% (有利に 0 ~ 5 体積%)、
 含まれる分子状酸素対含まれる分子状プロペンのモル比が1.5 ~ 2.5となるよう
 な量の分子状酸素、および残りの量として全体量100体積%まで分子状窒素。

【0152】

他の可能な反応ガス出発混合物の組成は、次のものを含有することができる：

プロペン 6.0 体積%、

空気 60 体積%および

H_2O 34 体積%。

【0153】

他の選択可能な方法によれば、欧州特許出願公開第990636号明細書の実施例1に
 よるかまたは欧州特許出願公開第990636号明細書の実施例2によるかまたは欧州特
 許出願公開第1106598号明細書の実施例3によるかまたは欧州特許出願公開第11
 06598号明細書の実施例26によるかまたは欧州特許出願公開第1106598号明
 細書の実施例53による組成の反応ガス出発混合物が使用されてもよい。

40

【0154】

また、本発明により得られる、例えばリング状の触媒成形体Kは、ドイツ連邦共和国特
 許出願公開第10246119号明細書もしくはドイツ連邦共和国特許出願公開第102
 45585号明細書の方法のために適している。

【0155】

更に、本発明による適した反応ガス出発混合物は、次の組成パターンであることができ

50

る：

プロペン 7 ~ 11 体積%、

水 6 ~ 12 体積%、

プロペン、水、酸素および窒素とは異なる成分 0 以上 ~ 5 体積%、

含有された分子状酸素と含有された分子状プロペンとのモル比が 1 . 6 ~ 2 . 2 である、十分な量の分子状酸素、および残りの量として 100 体積%までの全体量が分子状窒素である。

【0156】

目的化合物としてメタクロレインの場合には、反応ガス出発混合物が特にドイツ連邦共和国特許出願公開第 4407020 号明細書に記載されたような組成であることができる。

10

【0157】

プロペン部分酸化のための反応温度は、本発明により得られた、例えばリング状の触媒成形体 K を使用する際にしばしば 300 ~ 380 である。同様のことは、目的化合物としてメタクロレインの場合にも当てはまる。

【0158】

反応圧力は、前記の部分酸化に対して一般に 0 . 5 もしくは 1 . 5 ~ 3 もしくは 4 バールである（本明細書中で別記しない限り、常に絶対圧力を意味する）。

【0159】

反応ガス出発混合物での触媒充填物の全負荷は、前記の部分酸化の場合に典型的には 1000 ~ 10000 Nl / l · h、大抵は 1500 ~ 5000 Nl / l · h、しばしば 2000 ~ 4000 Nl / l · h である。

20

【0160】

反応ガス出発混合物中で使用されるべきプロペンとして、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第 10232748 号明細書に記載されたように、特にポリマーグレードのプロペンおよび化学グレードのプロペンがこれに該当する。

【0161】

酸素源として、通常では空気が使用される。

【0162】

本発明により得られた、例えばリング状の触媒成形体 K の使用における部分酸化は、最も簡単な場合に、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4431957 号明細書、欧州特許出願公開第 700714 号明細書および欧州特許出願公開第 700893 号明細書に記載されたような、例えば一帯域 - 多重触媒管 - 固定床反応器中で実施させることができる。

30

【0163】

通常は前記管束型反応器中で、前記触媒管はフェライト系の鋼から完成されており、かつ典型的には 1 ~ 3 mm の肉厚を有する。この触媒管の内径は、一般に 20 ~ 30 mm、しばしば 22 ~ 26 mm である。典型的な触媒管の長さは、例えば 3 . 20 m である。使用技術的に有利には、管束容器中に取り付けられた触媒管の数は、少なくとも 1000、特に少なくとも 5000 に達する。しばしば、反応器中に取り付けられた触媒管の数は、15000 ~ 35000 である。40000 を上回る数の触媒管を有する管束型反応器は、むしろ除外される。前記容器内に、前記触媒管は、通常では均一に分布して配置されていて、その際、前記の分布は有利に、互いに隣り合う触媒管の中心の内軸の間隔（いわゆる接触管分布）が 35 ~ 45 mm である（欧州特許第 468290 号明細書参照）ように選択される。

40

【0164】

しかしながら、この部分酸化は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19910506 号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 10313213 号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 10313208 号明細書および欧州特許出願公開第 1106598 号明細書に記載されているような、特に部分酸化されるべき有機化合物での触媒充填物の高めた負荷の際に推奨される多帯域（例えば二帯域） - 多重触媒管 - 固定床反応器中でも実施

50

することができる。二帯域 - 多重触媒管 - 固定床反応器の場合の典型的な触媒管の長さは、3.50 mである。他の全ての点は、本質的に単独帯域 - 多重触媒管型 - 固定床反応器の記載にも言えることである。触媒充填物が内部に存在する触媒管の周囲には、各温度区域において熱交換媒体が案内される。それ自体、例えば塩、例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよび/または硝酸ナトリウム、または低融点の金属、例えばナトリウム、水銀ならびに種々の金属の合金の融液が適している。それぞれの熱処理帯域内での熱交換媒体の流速は、一般に、前記熱処理帯域中への入口個所の熱交換媒体の温度が、前記熱処理帯域から出口個所までに0~15、しばしば1~10、または2~8、または3~6上昇するように選択される。

【0165】

それぞれの熱処理帯域に関して考慮すると、反応ガス混合物に対して並流または向流で案内することができる前記熱交換媒体の入口温度は、有利に、刊行物欧州特許出願公開第1106598号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19948523号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19948248号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10313209号明細書、欧州特許出願公開第700714号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10313208号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10313213号明細書、WO 00/53557、WO 00/53558、WO 01/36364、WO 00/53557ならびに前記刊行物に先行技術として引用された他の刊行物に推奨されているような温度が選択される。前記熱処理帯域内で、前記熱交換媒体は有利に蛇行するように案内される。一般に、多重触媒管 - 固定床反応器は、付加的に触媒床中のガス温度を測定するための温度管を備えている。有利に、前記温度管の内径および熱電素子用の内側の収納管の直径は、反応熱を生じる体積と熱を導出する表面との比が温度管および作業管において同じになるように選択されるかまたは僅かにのみ異なるように選択される。圧力損失は、作業管および温度管で同じGHSVに対して等しいのが有利である。温度管の場合の圧力損失の等化は、破砕した触媒を触媒成形体に添加することにより行うことができる。この等化は、有利に全体の温度管の長さにわたって均質に行なわれる。

【0166】

触媒充填物を触媒管中に準備するために、既述したように、本発明により得られた、例えばリング状の触媒成形体Kだけが使用されてよいか、または例えば本発明により得られた、例えばリング状の触媒成形体Kと活性材料を有しない、不均一系触媒による部分的な気相酸化に関連して本質的に不活性の挙動を有する成形体とからなる十分に均一な混合物が使用されてもよい。このような不活性な成形体の材料として、例えば多孔質または無孔質の酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化ジルコニウム、炭化珪素、珪酸塩、例えば珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムおよび/またはステアタイト(例えば、Ceramat (DE)社のタイプC220)がこれに該当する。

【0167】

このような不活性な希釈成形体の形状は、原理的に任意であることができる。即ち、この形状は、例えば球、多辺形、円柱または例えばリング状の触媒成形体Kと同様にリングであることができる。頻繁に、不活性な希釈成形体として、希釈すべき触媒成形体Kの形状に相応する形状が選択される。しかし、触媒充填物に沿って、触媒成形体Kの形状を変化させるか又は十分に同等の寸法で異なる形状の触媒成形体Kを使用することもできる。あまり有利でない方法の場合には、前記触媒成形体Kの活性材料は、触媒充填物に沿って変化させることもできる。

【0168】

全く一般的に、既述したように、触媒充填物は、有利に体積比活性(即ち、体積の単位に関して標準化された活性)を反応ガス混合物の流動方向に向かって一定に保持するか又は(連続的に、急激にまたは段階的に)増大するように構成される。

【0169】

体積比活性の低下は、簡単な方法で、例えば、本発明により均一に製造された、例えば

10

20

30

40

50

リング状の触媒成形体Kの基本量を不活性の希釈成形体で均一に希釈することにより達成することができる。希釈成形体の割合は高ければ高いほど、一定の体積の充填物中に含有されている活性材料または触媒活性は、ますます僅かになる。しかし、1つの減少は、反応管内部容積のユニット中に含有されている活性材料の量が少なくなるように、本発明により得られる触媒成形体Kの形状が変化することによって達成されてもよい。

【0170】

本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kを用いた不均一系触媒による気相部分酸化のために、触媒充填物は、有利に全体の長さに関して均一に1種だけのリング状の非担持成形触媒Kで構成されているか又は次のように構成されている。反応器の入口には、触媒充填物の全長のそれぞれ10～60%、有利に10～50%、特に有利に20～40%、殊に有利に25～35%の長さ（即ち、例えば0.70～1.50m、有利に0.90～1.20mの長さ）で、本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kと不活性の希釈成形体とからなるほぼ均一な混合物（この場合、これら双方は、有利にほぼ同じ形状を有する）が置かれ、その際、希釈成形体の質量割合（触媒成形体Kと希釈成形体との質量密度は一般にわずかに異なるだけである）は、通常、5～40質量%、または10～40質量%、または20～40質量%、または25～35質量%である。この第1の充填物区間に引き続き、さらに有利には、触媒充填物の長さの終端まで（即ち、例えば1.00～3.00mまたは1.00～2.70mの長さまで、有利に1.40～3.00m、または2.00～3.00m）、（第1の区間よりも）わずかな程度でだけ希釈された本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kの充填物または特に有利に第1の区間において使用されたものと同じリング状の非担持触媒成形体Kだけの（希釈されていない）充填物が存在する。もちろん、全体の充填物に亘り一定の希釈を選択することもできる。また、第1の区間において、その所要空間に対してわずかな活性材料密度の本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kだけで充填し、かつ第2の区間において、その所要空間に対してより高い活性材料密度を有する本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kで充填することができる（例えば、第1の区間中では6.5mm×3mm×4.5mm [A×H×I]、および第2の区間中では5×2×2mm）。

【0171】

全体で、触媒として本発明により得られた、例えばリング状の触媒成形体Kを用いて実施されるアクロレインまたはメタクロレインの製造のための部分酸化において、触媒充填物、反応ガス出発混合物、負荷量および反応温度は、一般に、反応ガス出発混合物が前記触媒充填物を1回通過する際に、部分酸化されるべき有機化合物（プロペン、イソブテン、第三ブタノールもしくはそのメチルエーテル）の変換率が少なくとも90モル%、または少なくとも92モル%、有利に少なくとも94モル%であるように選択される。この場合、アクロレイン形成もしくはメタクロレイン形成の選択率は、規則的に80モル%以上もしくは85モル%以上になる。勿論、この場合ホットスポット温度ができる限り低くなるように努められる。

【0172】

最終的に、本発明により得られたリング状の非担持触媒成形体Kは、反応器充填物において有利な破壊挙動を有していることも確認される。

【0173】

本発明により得られた、幾何形状触媒成形体Kを含む新しい触媒充填物（触媒固定床）の運転は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第10337788号明細書の記載と同様に開始されることができる。

【0174】

本発明による幾何形状触媒成形体Kの成形は、この成形が本質的に不変の変換率の際に反応ガス出発混合物との触媒充填剤の高められた負荷量で実施されることによって促進される。

【0175】

その他の点では、本発明により得られた幾何形状触媒成形体Kは、全く一般的に、3～

10

20

30

40

50

6個（即ち、3、4、5または6個）のC原子を有するアルカン（殊に、プロパン）、アルカノール、アルカナール、アルケンおよびアルケナールを、例えばオレフィン系不飽和アルデヒドおよび/またはカルボン酸、ならびに相応するニトリルへ気相接触部分酸化する（特にプロペンからアクリルニトリルへ、および2-メチルプロパンもしくは第三ブタノール（もしくはそのメチルエーテル）からメタクリルニトリルへのアンモ酸化の）ための、ならびに前記の3、4、5または6個のC原子を有する有機化合物の気相接触酸化脱水素のための高められた初期活性および高められた目的生成物形成選択性を有する触媒として適している。

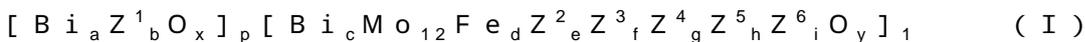
【0176】

本発明による触媒成形体Kの大工業的製造（ならびに全ての実施例B1～B13および比較例V1～V16）は、ドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号およびドイツ連邦共和国特許出願第102008040094.7号の記載と同様に使用技術的に有利に行なわれる（特に好ましくは、ドイツ連邦共和国特許出願第102008040094.7号の実施例I.3による）。

【0177】

それによって、本発明は、殊に次の本発明による実施態様を含む：

1. 一般的な化学量論式I



〔式中、

Z¹は、タングステンまたはタングステンおよびモリブデンであり、但し、この場合Z¹のモル全体量の少なくとも10モル%は、タングステンであり、

Z²は、ニッケルおよびコバルトからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z³は、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁴は、亜鉛、燐、砒素、硼素、アンチモン、錫、セリウム、バナジウムおよびクロムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁵は、珪素、アルミニウム、チタン、タングステンおよびジルコニウムからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

Z⁶は、銅、銀、金、イットリウム、ランタンおよびランタニドからなる群からの1つの元素または1つを上廻る元素であり、

aは、0.1～3であり、

bは、0.1～10であり、

dは、0.01～5であり、

eは、1～10であり、

fは、0.01～2であり、

gは、0～5であり、

hは、0～10であり、

iは、0～1であり、

pは、0.05～6であり、および

x, yは、I中の酸素とは異なる元素の原子価および頻度によって定められる数である]で示される多重元素酸化物Iを活性材料として含有する幾何形状触媒成形体Kの製造法であって、この場合、

粒径

$$d_{50}^{A1}$$

を有する微粒状混合酸化物Bi_aZ¹_bO_xは、出発材料A1として、

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \mu\text{m}$$

が満たされることを前提条件に予め形成され、

10

20

30

40

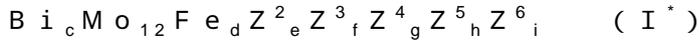
50

多重元素酸化物 I の成分 $T = [Bi_c Mo_{12} Fe_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i O_y]_1$ 中の酸素とは異なる元素の源を水性媒体中で使用して、緊密な水性混合物 M が形成されるが、但し、使用される前記源の全ての源は、水性混合物 M の製造の経過中に直径

$$d_{90}^0$$

が $5 \mu m$ 以下である粉砕度 Q を通過し、
および

水性混合物 M は、化学量論式 I^*



中の元素 Bi、Mo、Fe、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 を含有し；

水性混合物 M から乾燥および粉砕度

$$d_{90}^{A2}$$

の調整によって粒径

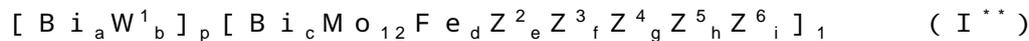
$$d_{90}^{A2}$$

を有する微粒状出発材料 A 2 は、

$$400 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \mu m$$

を満たすということを前提条件に形成され；

出発材料 A 1 および出発材料 A 2、または出発材料 A 1、出発材料 A 2 および微粒状成形助剤が互いに混合されて微粒状出発材料 A 3 に変わり、但し、この微粒状出発材料 A 3 は、出発材料 A 1 および A 2 を経て出発材料 A 3 中に導入される、酸素とは異なる、化学量論式 I^{**}



中の多重元素酸化物の元素を含有し、

微粒状出発材料 A 3 を用いて幾何形状成形体 V が形成され、この成形体 V は、高められた温度で熱処理され、幾何形状触媒成形体 K が得られる、前記の幾何形状触媒成形体 K の製造法において、

化学量論的係数 c が条件 $0 < c \leq 0.8$ を満たすことを特徴とする、前記の幾何形状触媒成形体 K の製造法が提供される。

【0178】

2. c が 0.001 以上であることを特徴とする、実施態様 1 に記載の方法。

【0179】

3. c が 0.002 以上であることを特徴とする、実施態様 1 に記載の方法。

【0180】

4. c が 0.005 以上であることを特徴とする、実施態様 1 に記載の方法。

【0181】

5. c が 0.7 以下であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【0182】

6. c が 0.6 以下であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【0183】

7. $0.007 \leq c \leq 0.5$ であることを特徴とする、実施態様 1 に記載の方法。

【0184】

8. $0.01 \leq c \leq 0.4$ であることを特徴とする、実施態様 1 に記載の方法。

【0185】

9. $0.02 \leq c \leq 0.3$ であることを特徴とする、実施態様 1 に記載の方法。

【0186】

10. $0.03 \leq c \leq 0.2$ であることを特徴とする、実施態様 1 に記載の方法。

【0187】

10

20

30

40

50

- 11.0.04 c 0.1であることを特徴とする、実施態様1に記載の方法。
【0188】
- 12.0.005 c 0.08であることを特徴とする、実施態様1に記載の方法。
【0189】
- 13.0.01 c 0.06であることを特徴とする、実施態様1に記載の方法。
【0190】
14. pが0.1~4であることを特徴とする、実施態様1から13までのいずれか1つに記載の方法。
【0191】
15. pが0.2~3であることを特徴とする、実施態様1から13までのいずれか1つに記載の方法。 10
【0192】
16. pが0.3~1であることを特徴とする、実施態様1から13までのいずれか1つに記載の方法。
【0193】
17. 多重元素酸化物I中に含有されているBiの全モル量、 n_{Bi} 、と多重元素酸化物I中に含有されているMoの全モル量、 n_{Mo} 、との比、即ち $n_{Bi} : n_{Mo}$ は、0.3~2:12であることを特徴とする、実施態様1から16までのいずれか1つに記載の方法。 20
【0194】
18. $n_{Bi} : n_{Mo}$ は、0.4~1.8:12であることを特徴とする、実施態様17に記載の方法。
【0195】
19. $n_{Bi} : n_{Mo}$ は、0.5~1.6:12であることを特徴とする、実施態様17に記載の方法。
【0196】
20.
 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 50 \mu\text{m}$
- であることを特徴とする、実施態様1から19までのいずれか1つに記載の方法。 30
【0197】
21.
 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 10 \mu\text{m}$
- であることを特徴とする、実施態様1から19までのいずれか1つに記載の方法。
【0198】
22.
 $1.5 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6 \mu\text{m}$
- であることを特徴とする、実施態様1から19までのいずれか1つに記載の方法。 40
【0199】
23.
 $2 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3 \mu\text{m}$
- であることを特徴とする、実施態様1から19までのいずれか1つに記載の方法。
【0200】
24.
 $200 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \mu\text{m}$
- であることを特徴とする、実施態様1から23までのいずれか1つに記載の方法。
【0201】 50

25 .

$$150 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40 \mu\text{m}$$

であることを特徴とする、実施態様1から23までのいずれか1つに記載の方法。

【0202】

26 .

$$100 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 50 \mu\text{m}$$

であることを特徴とする、実施態様1から23までのいずれか1つに記載の方法。

【0203】

27 .

微粒状出発材料A2の粒径

$$d_{50}^{A2}$$

が条件

$$10 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 100 \mu\text{m}$$

を満たすことを特徴とする、実施態様1から26までのいずれか1つに記載の方法。

【0204】

28 .

微粒状出発材料A2の粒径

$$d_{50}^{A2}$$

が条件

$$20 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 60 \mu\text{m}$$

を満たすことを特徴とする、実施態様1から26までのいずれか1つに記載の方法。

【0205】

29 .

微粒状出発材料A2の粒径

$$d_{90}^{A2}$$

と微粒状出発材料A2の粒径

$$d_{10}^{A2}$$

との比は、5～20の範囲内にあることを特徴とする、実施態様1から28までのいずれか1つに記載の方法。

【0206】

30 .

$$d_{90}^0$$

が使用される源の全てに対して3μm以下であることを特徴とする、実施態様1から29までのいずれか1つに記載の方法。

【0207】

31 .

$$d_{90}^0$$

が使用される源の全てに対して1μm以下であることを特徴とする、実施態様1から29までのいずれか1つに記載の方法。

【0208】

32 .

$$d_{90}^0$$

が使用される源の全てに対して0.5μm以下であることを特徴とする、実施態様1から29までのいずれか1つに記載の方法。

【0209】

33 . 使用される源の全てが水性混合物Mの製造の経過中にコロイド溶液または真性溶液

10

20

30

40

50

の状態を通過することを特徴とする、実施態様 1 から 3 2 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 0 】

3 4 . 成分 T が元素 S i を含有し、珪素とは異なる元素の使用される源の全てが水性混合物 M の製造の経過中に真性溶液の状態を通過し、および元素 S i の源としてシリカゾルが使用されることを特徴とする、実施態様 1 から 3 2 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 1 】

3 5 . 微粒状出発材料 A 2 が水性混合物 M を噴霧乾燥することによって製造されることを特徴とする、実施態様 1 から 3 4 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 2 】

3 6 . Z^2 が C o であることを特徴とする、実施態様 1 から 3 5 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 3 】

3 7 . Z^3 が K 、 C s および / または S r であることを特徴とする、実施態様 1 から 3 6 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 4 】

3 8 . Z^5 が S i であることを特徴とする、実施態様 1 から 3 7 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 5 】

3 9 . a が 0 . 5 ~ 3 であることを特徴とする、実施態様 1 から 3 8 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 6 】

4 0 . a が 1 . 5 ~ 2 . 5 であることを特徴とする、実施態様 1 から 3 8 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 7 】

4 1 . b が 2 ~ 5 であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 0 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 8 】

4 2 . b が 3 ~ 5 であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 0 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 1 9 】

4 3 . Z^1 の全モル量の少なくとも 2 0 モル % がタングステンであることを特徴とする、実施態様 1 から 4 2 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 2 0 】

4 4 . Z^1 の全モル量の少なくとも 8 0 モル % がタングステンであることを特徴とする、実施態様 1 から 4 2 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 2 1 】

4 5 . Z^1 の全モル量がタングステンであることを特徴とする、実施態様 1 から 4 2 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 2 2 】

4 6 . e が 3 ~ 8 であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 5 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 2 3 】

4 7 . e が 4 ~ 7 であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 5 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 2 4 】

4 8 . f が 0 . 0 3 ~ 1 であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 7 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 2 5 】

4 9 . d が 1 ~ 4 であることを特徴とする、実施態様 1 から 4 8 までのいずれか 1 つに記載の方法。

10

20

30

40

50

載の方法。

【0226】

50. hが0.1~8であることを特徴とする、実施態様1から49までのいずれか1つに記載の方法。

【0227】

51. hが0.5~3であることを特徴とする、実施態様1から49までのいずれか1つに記載の方法。

【0228】

52. 微粒状混合酸化物 $Bi_aZ^1_bO_x$ は、混合酸化物 $Bi_2W_4O_{15}$ であることを特徴とする、実施態様1から51までのいずれか1つに記載の方法。

10

【0229】

53.

積

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (p/2)^{-1}$$

の値Fが820以上であり、この場合2つの直径

d_{50}^{A1} および d_{90}^{A2}

は、長さ単位 μm で記載することができることを特徴とする、実施態様1から52までのいずれか1つに記載の方法。

20

【0230】

54. 1000 F 5000であることを特徴とする、実施態様53に記載の方法。

【0231】

55. 2000 F 4000であることを特徴とする、実施態様53に記載の方法。

【0232】

56.

積

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0.7} \cdot (p/2)^{-1}$$

の値F*は、15以上であり、この場合2つの粒径

30

d_{50}^{A1} および d_{50}^{A2}

は、長さ単位 μm で記載することができることを特徴とする、実施態様1から55までのいずれか1つに記載の方法。

【0233】

57. 35 F* 18であることを特徴とする、実施態様56に記載の方法。

【0234】

58. 微粒状出発材料A1と微粒状出発材料A2と微粒状疎水化珪酸を含む成形助剤とを互いに混合し、微粒状出発材料A3に変えることを特徴とする、実施態様1から57までのいずれか1つに記載の方法。

40

【0235】

59. 微粒状出発材料A1と微粒状出発材料A2と微粒状黒鉛を含む成形助剤とを互いに混合し、微粒状出発材料A3に変えることを特徴とする、実施態様1から58までのいずれか1つに記載の方法。

【0236】

60. 幾何形状成形体Vを微粒状出発材料A3を用いて微粒状出発材料A3の圧縮によって成形することを特徴とする、実施態様1から59までのいずれか1つに記載の方法。

【0237】

61. 圧縮成形を、ストランドプレス、押出またはタブレット化によって行なうことを特徴とする、実施態様60に記載の方法。

50

【 0 2 3 8 】

6 2 . 幾何形状成形体 V はリングであることを特徴とする、実施態様 1 から 6 1 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 3 9 】

6 3 . リング状成形体 V の側面圧縮強さ S D は 1 2 N S D 2 5 N の条件を満たすことを特徴とする、実施態様 6 2 に記載の方法。

【 0 2 4 0 】

6 4 . 幾何形状成形体 V は球であることを特徴とする、実施態様 1 から 6 1 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 4 1 】

6 5 . 幾何形状成形体 V は、中実円柱体であることを特徴とする、実施態様 1 から 6 1 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 4 2 】

6 6 . リングの外径は 2 ~ 1 0 m m であり、高さは 2 ~ 1 0 m m であり、および肉厚は 1 ~ 3 m m であることを特徴とする、実施態様 6 2 または 6 3 に記載の方法。

【 0 2 4 3 】

6 7 . 球の直径は、2 ~ 1 0 m m であることを特徴とする、実施態様 6 4 に記載の方法。

【 0 2 4 4 】

6 8 . 中実円柱体の外径は、1 ~ 1 0 m m であり、および高さは、2 ~ 1 0 m m であることを特徴とする、実施態様 6 5 に記載の方法。

【 0 2 4 5 】

6 9 . 微粒状出発材料 A 3 を用いての幾何形状成形体 V の成形を、微粒状出発材料 A 3 を液状結合剤を用いて幾何形状担体成形体の表面上に施すことによって、行なうことを特徴とする、実施態様 1 から 5 9 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 4 6 】

7 0 . 成形体 K の熱処理の範囲内で温度は 3 5 0 を上廻り、および温度は 6 0 0 を上廻らないことを特徴とする、実施態様 1 から 6 9 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 4 7 】

7 1 . 成形体 K の熱処理の範囲内で温度は 4 2 0 を上廻り、および温度は 5 0 0 を上廻らないことを特徴とする、実施態様 1 から 6 9 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 4 8 】

7 2 . 熱処理は空気存在で行なわれることを特徴とする、実施態様 1 から 7 1 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 4 9 】

7 3 . 触媒成形体 K は、非担持触媒成形体 K であり、この非担持触媒成形体 K の製造法には微粉砕法が引き続き、この微粉砕法により微粒状材料を生じさせ、この微粒状材料を、液状結合剤により幾何形状担体成形体の表面上に施すことを特徴とする、実施態様 1 から 6 8 までのいずれか 1 つ、または実施態様 7 0 から 7 2 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 2 5 0 】

7 4 . 実施態様 1 から 7 3 までのいずれか 1 つに記載の方法により得られる、触媒成形体。

【 0 2 5 1 】

7 5 . 非担持触媒成形体の 1 つである触媒成形体を微粉砕することによって得られ、および実施態様 1 から 6 8 までのいずれか 1 つに記載の方法により得られる、触媒。

【 0 2 5 2 】

7 6 . 3 ~ 6 個の C 原子を含有する、アルカン、アルカノール、アルカナール、アルケンおよび / またはアルケナールを触媒床上で不均一系触媒により気相部分酸化する方法において、触媒床が実施態様 7 4 に記載の触媒成形体または実施態様 7 5 に記載の触媒を含むことを特徴とする、3 ~ 6 個の C 原子を含有する、アルカン、アルカノール、アルカナール

10

20

30

40

50

ル、アルケンおよび/またはアルケナールを触媒床上で不均一系触媒により気相部分酸化する方法

【0253】

77. プロペンからアクロレインへの不均一系触媒による気相部分酸化の方法であることを特徴とする、実施態様76に記載の方法。

【0254】

78. イソブテンからメタクロレインへの不均一系触媒による気相部分酸化の方法であることを特徴とする、実施態様76に記載の方法。

【0255】

79. プロペンからアクリルニトリルへのアンモ酸化の方法またはイソブテンからメタクリルニトリルへのアンモ酸化の方法であることを特徴とする、実施態様76に記載の方法。

10

【0256】

80. 3~6個のC原子を含有する、アルカン、アルカノール、アルカナール、アルケンおよび/またはアルケナールを不均一系触媒により気相部分酸化する方法における触媒としての実施態様74に記載の触媒成形体または実施態様75に記載の触媒の使用。

【0257】

81. プロペンからアクロレインへ、またはイソブテンからメタクロレインへの不均一系触媒による気相部分酸化の方法、またはプロペンからアクリルニトリルへ、またはイソブテンからメタクリルニトリルへのアンモ酸化の方法で行なわれることを特徴とする、実施態様80に記載の使用。

20

【実施例】

【0258】

実施例および比較例

I) 次の化学量論式:

$[Bi_2W_2O_{15}]_p [Bi_c Mo_{12} Fe_{3.0} Co_e Si_{1.6} K_{0.08} O_x]_1$

で示される活性材料を用いてのリング状非担持触媒成形体B1~B13ならびにリング状の比較非担持触媒成形体V1~V16の製造

1) リング状の比較非担持触媒成形体V1の製造

$([Bi_2W_4O_{15}]_{0.50} [Mo_{12} Fe_{3.0} Co_{5.5} Si_{1.6} K_{0.08} O_x]_1)$

30

【0259】

a) 微粒状出発材料A1 $Bi_2W_4O_{15} (Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3)$

横ビーム攪拌機を備えた、特殊鋼からなる $1.75m^3$ の二重ジャケット容器(中間空間が熱処理水で貫流された)中で、25 μm を有する硝酸中の硝酸ビスマス水溶液773kg(Bi 11.3質量%;無水硝酸:3~5質量%;硝酸を用いてSidech S.A.社、1495 Tilly,ベルギー国、のビスマス金属から製造した、純度: Bi 99.997質量%超、 Pb 7mg/kg未満、 Ni 、 Ag 、 Fe 5mg/kg宛、 Cu 、 Sb 3mg/kg宛および Cd 、 Zn 1mg/kg宛)中に25 μm で20分間で少量ずつ25 μm を有するタングステン酸214.7kg(W 74.1質量%、平均粒径(製造業者によりASTM B330に従って測定された)0.4~0.8 μm 、灼熱減量(空気中で750 $^\circ C$ で2時間)6~8質量%、嵩密度5~8g/inch³、H.C.Stark, D-38615 Goslar)を攪拌混入した(70rpm)。引続き、生じた水性混合物をさらに25 μm で3時間攪拌し、引続き噴霧乾燥させた。噴霧乾燥は、Niro社のタイプFS 15の回転ディスク型噴霧塔内で、熱風並流中で300 \pm 10 $^\circ C$ のガス入口温度、100 \pm 10 $^\circ C$ のガス出口温度、1800rpmのディスク回転数、200l/時間の通過量および1800Nm³/時間の空気量で行なった。生じる噴霧粉末は、12.8質量%の灼熱減量(磁器製のつぼ(このつぼは、900 $^\circ C$ で質量が一定なるまで灼熱された)中で600 $^\circ C$ で3時間空気中で灼熱した)および(1.1 μm 絶対分散圧力)28.0 μm の d_{50} (d_{10} =9.1 μm 、 d_{90} =55.2 μm)を有していた。次の第1表は、使用された絶対分散圧に依存する、代表的な d_x 値についての概要を示す

40

50

:

【 0 2 6 0 】

【 表 1 】

第1表

	2 パール	1,5 パール	1,2 パール	1,1 パール
d_{10} (μm)	0,91	1,17	3,4	9,1
d_{50} (μm)	5,8	8,5	19,7	28,0
d_{90} (μm)	27,5	34,3	47,2	55,2

10

【 0 2 6 1 】

引続き、得られた噴霧粉末を、25 を有する水16.7質量%（噴霧粉末の質量に対して）と一緒に排出型混練機中で30分間混練し、押出機により直径6mmのストランドに押し出した。このストランドを6cmの断片に切断し、3帯域ベルト式乾燥機で120分間の滞留時間で90~95（帯域1）、115（帯域2）および125（帯域3）の温度で空気乾燥させ、次いで830 の範囲内の温度で熱処理した（か焼；通気した回転管炉（低圧0.3ミリパール、200Nm³/h空気、50kg/h押出物、回転数：1rpm、））。か焼温度を正確に設定することは、重要なことであり、か焼生成物の望ましい相組成の方向に向けなければならないが、しかし、他面、か焼された材料は、0.2m²/g以上のBET表面積を有する。この場合、相WO₃（単斜晶）およびBi₂WO₆（斜方晶）は望ましく、-Bi₂WO₆（ルッセルライト）の存在は望ましくない。従って、か焼後の化合物-Bi₂WO₆の含量が5強度%（2 θ = 28, 4°（CuK α 線）でのX線粉末回折図中の-Bi₂WO₆の回折反射強度と2 θ = 30.0°でのBi₂WO₆の反射強度との比（int.r.）として計算した）を上廻らなければならない場合には、調製は繰り返され、前記の限界値が達成されるかまたは前記の限界値を下廻るまで、か焼温度を上昇させるべきであるかまたは不変のか焼温度の際に滞留時間を増大させるべきである。こうして得られた、予め形成された、か焼された混合酸化物を、Hosokawa Alpine AG社、Augsbuurg、のBiplex-交叉流分級型ミルタイプ500BQを用いて2500rpmで微粉碎した。その結果、生じる微粒状出発材料A1のd₅₀値（2.0パール絶対の分散圧力で測定した）は、

20

30

$$d_{50}^{A1} = 2,45 \mu\text{m} \quad (d_{10}^{A1} = 1,05 \mu\text{m}, \quad d_{90}^{A1} = 5,9 \mu\text{m})$$

であり、BET表面積は、0.8m²/gであり、および-Bi₂WO₆含量は、3強度%（=100%・int.r.）であった。次に、微粒状出発材料A1をそれぞれ20kgの割合で混合羽根および切断羽根を備えた傾斜ミキサー（混合羽根の回転数：60rpm、切断羽根の回転数：3000rpm）中で5分間でタイプSipernat（登録商標）D17（振動密度150g/l；SiO₂粒子のd₅₀値（ISO 13320-1によるレーザー回折）=10 μm 、比表面積（ISO 5794-1による窒素吸着、付属書類D）=100m²/g）のDegussa社の疎水化された微粒状SiO₂0.5質量%（それぞれの微粒状出発材料A1に対して）と均一に混合した。

40

【 0 2 6 2 】

b) 微粒状出発材料A2の製造 (Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08})

横ビーム攪拌機を備えた、特殊鋼からなる温水加熱された1.75m³の二重ジャケット容器中で、60 で攪拌下（70rpm）で60 の温度を有する水660 lに60 の温度を有する水酸化カリウム水溶液1.075kg（KOH47.5質量%）を計量供給し、引続き差動計量天秤を介して600kg/hの計量供給速度で温度25 のヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物237.1kg（粒径d₁mm未満を有する白色の結晶、MoO₃81.5質量%、NH₃7.0~8.5質量%、アルカリ金属最大150mg/kg、H.C.Starck, D-38642 Goslar）を計量供給し、生

50

じる僅かに混濁した溶液を60で60分間攪拌する(70rpm)ことにより、溶液Aを製造した。

【0263】

横ビーム攪拌機を備えた、特殊鋼からなる温水加熱された1.75m³の二重ジャケット容器中で、60で60の温度を有する硝酸コバルト(II)水溶液282.0kg(Co12.5質量%、MFT Metals & Ferro-Alloys Trading GmbH社、D-41747 Vliersen、のコバルト金属から硝酸を用いて製造した、純度99.6質量%超、Ni0.3質量%未満、Fe100mg/kg未満、Cu50mg/kg未満)を装入し、これに攪拌(70rpm)下にことにより、溶液Aを製造した。引続き、60を維持しながら、この混合物を30分間さらに攪拌した。次に、60を維持しながら溶液Bを最初に装入された溶液A中に排出し、さらに60で15分間70rpmで攪拌した。引続き、生じた水性混合物に、Grace社のタイプLudox TM 50のシリカゲル19.9kg(SiO₂ 50.1質量%、密度:1.29g/ml、pH 8.5~9.5、アルカリ金属含有量 最大で0.5質量%)を添加し、その後さらになお60で15分間70rpmで攪拌した。

引続き、この混合物をNiro社のタイプFS 15の回転ディスク型噴霧塔内で熱風向流で噴霧乾燥した(ガス入口温度:350±10、ガス出口温度:140±5、ディスク回転数:15000rpm、通過量:270kg/h、空気量:2100Nm³/h)。生じる噴霧粉末(=微粒状出発材料A2)は、30.0質量%の灼熱減量(600で3時間空気中で灼熱する)および

d_{90}^{A2} 値

(2.0パール絶対の分散圧力で測定した)59.6µm

($d_{10}^{A2} = 4.5\mu\text{m}$, $d_{50}^{A2} = 26.3\mu\text{m}$)

を有していた。

【0264】

c) リング状の比較非担持触媒成形体V1の製造

Sipernat(登録商標)D17を添加して含有する微粒状出発材料A1と微粒状出発材料A2とを、化学量論式:

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.50}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

の多重金属酸化物活性材料に必要とされる量(全体量:3kg)でプレートに対向して回転する刃形のヘッド(プレートの回転数:44rpm、測定ヘッドの回転数:2500rpm)を備えた、アイリヒ(Eirich)強力ミキサー(タイプR02、充填容積:3~5l、出力:1.9kW、Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG, D-74736 Hardheim)中で5分間均一になるまで混合した。前記の全質量に対して、この質量にドラムフープミキサー(drum hoop mixer)(ホイールの直径:650mm、ドラム容積:5l)中で付加的にTimcal AG社の黒鉛TIMREX(登録商標)T44 1質量%($d_{50} = 20.8\mu\text{m}$)を30分間で約30rpmの回転数で均一になるまで混合した。次に、生じる混合物を2個の対向する鋼製ロールを備えた実験室用カレンダー中で9パールのプレス圧力で圧縮し、0.8mmの目開きを有するスクリーンに押圧した。引続き、圧縮物を上記のドラムフープミキサー中で約30rpmの回転数で30分間、前記圧縮物の質量に対してさらに前記黒鉛2.5質量%と混合し、引続きドイツ連邦共和国特許出願第102008040093.9号の記載と同様に、Kilian S100回転タブレット化プレス機(9個のダイを備えたタブレット成形機)(Kilian社、D-50735ケルン)中で窒素雰囲気下に20±1Nの側面圧縮強さSNおよび125mgの質量を有する、寸法5×3×2mm(A(外径)×H(高さ)×I(内径))のリング状非担持触媒前駆体成形体(成形体V)に圧縮した(充填高さ:7.5~9mm、プレス力:3.0~3.5kN)。

【0265】

10

20

30

40

50

最終的な熱処理のために、それぞれ150mm×150mmの四角形の基本面積を有する並存して配置された4個の格子ネット(床高さ:約15mm)上に均一に分配された、それぞれ製造されたリング状の非担持前駆体成形触媒V1000g宛を、最初に140に温度調節された空気650Nl/h(この空気流の代わりに、N₂25体積%と空気75体積%から、またはN50体積%と空気50体積%から、またはN₂75体積%と空気25体積%からなるガス流が使用されてもよい)が貫流する空気循環炉(Heraeus Instrument GmbH, D-63450 Hnau、タイプ:K 750/2)中で最初に120分間室温(25)から185へ加熱した。この温度を1時間維持し、次に50分間で225へ上昇させた。この225を2時間維持し、その後この温度を23分間でさらに270へ上昇させた。この温度を同様に1時間維持し、その後、この温度を177分間で本質的に線形で462±1に上昇させた。この最終か焼温度を10時間維持した。その後、約12時間で25へ冷却した。

10

【0266】

生じるリング状の比較非担持触媒成形体V1は、含有されるビスマスの全モル量と含有されるモリブデンの全モル量との比、nBi/nMo、1/12を有していた。

2) リング状の比較非担持触媒成形体V2の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.60}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

V2は、V1についての項目1)の記載と同様に製造されたが、しかし、処理工程1c)において、出発材料A1と出発材料A2との混合比を、か焼の際に化学量論式

[Bi₂W₄O₁₅]_{0.60}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁

が生じるように適合させた。

20

【0267】

比、nBi/nMo、は、1.2/12であった。

【0268】

3) 本発明によらない非担持触媒成形体V3の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.45}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

V3は、V1についての項目1)の記載と同様に製造されたが、しかし、処理工程1c)において、出発材料A1と出発材料A2との混合比を、か焼の際に化学量論式

[Bi₂W₄O₁₅]_{0.45}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁

が生じるように適合させた。

30

【0269】

nBi/nMoは、0.9/12であった。

【0270】

4) リング状の比較非担持触媒成形体V4の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.35}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

V4は、V1についての項目1)の記載と同様に製造されたが、しかし、処理工程1c)において、出発材料A1と出発材料A2との混合比を、か焼の際に化学量論式

[Bi₂W₄O₁₅]_{0.35}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁

が生じるように適合させた。

40

【0271】

nBi/nMoは、0.7/12であった。

【0272】

5) リング状の比較非担持触媒成形体V5の製造

V5は、V1についての項目1)の記載と同様に製造されたが、しかし、処理工程1c)において、出発材料A1と出発材料A2との混合比を、か焼の際に化学量論式

[Bi₂W₄O₁₅]_{0.25}[Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁

が生じるように適合させた。

【0273】

nBi/nMoは、0.5/12であった。

【0274】

50

6) リング状の非担持触媒成形体V6の製造

($[Bi_2W_4O_{15}]_{0.50}[Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$)

V6は、V1についての項目1)の記載と同様に製造されたが、しかし、出発材料A2の製造の際に処理工程1b)において、噴霧塔内の噴霧器ディスクの回転数を18000rpmへ上昇させた。こうして生じる噴霧粉末は、30.0質量%の灼熱減量(600で3時間空气中で灼熱する)および

d_{90}^{A2} 値

(2.0パール絶対の分散圧力で測定した) 47.1 μm

($d_{10}^{A2} = 3.9 \mu m$, $d_{50}^{A2} = 20.3 \mu m$)

10

を有していた。nBi/nMoは、1/12であった。

7) リング状の非担持触媒成形体V7の製造

($[Bi_2W_4O_{15}]_{0.60}[Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$)

V7は、V6についての項目6)の記載と同様に製造されたが、しかし、出発材料A1の製造の際に処理工程1a)において、通過量を、

d_{50}^{A1} 値

(2.0パール絶対の分散圧力で測定した) 3.0 μm

($d_{10}^{A1} = 1.10 \mu m$, $d_{90}^{A1} = 13.9 \mu m$)

が生じるように上昇させた。BET表面積は、0.5 m^2/g であり、 $-Bi_2WO_6$ 含量は、4強度%であった。nBi/nMoは、1/12であった。

20

【0275】

8) リング状の比較非担持触媒成形体V8の製造

($[Bi_2W_4O_{15}]_{0.50}[Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$)

V8は、V6についての項目6)の記載と同様に製造されたが、しかし、出発材料A1の製造の際に処理工程1a)において、通過量を、

d_{50}^{A1} 値

(2.0パール絶対の分散圧力で測定した) 2.10 μm

($d_{10}^{A1} = 0.92 \mu m$, $d_{90}^{A1} = 4.7 \mu m$)

が生じるように減少させた。BET表面積は、1.2 m^2/g であり、 $-Bi_2WO_6$ 含量は、4強度%であった。nBi/nMoは、1/12であった。

30

【0276】

9) リング状の比較非担持触媒成形体V9の製造

($[Bi_2W_4O_{15}]_{0.50}[Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$)

V9は、V6についての項目6)の記載と同様に製造されたが、しかし、出発材料A1の製造の際に処理工程1a)において、交叉流分級型ミル中での微粉碎後にさらなる微粉碎をスパイラル型ジェットミル中(噴射圧力: 8パール)で行ない、その結果、

d_{50}^{A1} 値

(2.0パール絶対の分散圧力で測定した) 1.60 μm

($d_{10} = 0.78 \mu m$, $d_{90} = 3.3 \mu m$)

が生じた。BET表面積は、1.9 m^2/g であり、 $-Bi_2WO_6$ 含量は、4強度%であった。nBi/nMoは、1/12であった。

40

【0277】

10) リング状の比較非担持触媒成形体V10の製造

($[Bi_2W_4O_{15}]_{0.50}[Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$)

V10は、V9についての項目9)の記載と同様に製造されたが、しかし、か焼の際に処理工程1c)で最終か焼温度を457 \pm 1 に調節した。nBi/nMoは、1/12であった。

【0278】

11) リング状の比較非担持触媒成形体V11の製造

50

([B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{5.5} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁)

V 1 1 は、V 1 0 についての項目 1 0) の記載と同様に製造されたが、しかし、出発材料 A 2 の製造の際に処理工程 1 b) において、噴霧塔内の噴霧器ディスクの回転数を 1 2 5 0 0 r p m へ減少させた。こうして生じる噴霧粉末は、3 0 . 0 質量%の灼熱減量 (6 0 0 で 3 時間空気中で灼熱する) および

d_{90}^{A2} 値

(2 . 0 バール絶対の分散圧力で測定した) 8 0 . 3 μ m

($d_{10}^{A2} = 7,0 \mu m$, $d_{50}^{A2} = 39,4 \mu m$)

を有していた。n B i / n M o は、1 / 1 2 であった。

10

【 0 2 7 9 】

1 2) リング状の比較非担持触媒成形体 V 1 2 の製造

([B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.10} [M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{5.5} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁)

V 1 2 は、V 1 1 についての項目 1 1) の記載と同様に製造されたが、しかし、処理工程 1 c) において、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 ([B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.10} [M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{5.5} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁) が生じるように適合させた。

【 0 2 8 0 】

n B i / n M o は、0 . 2 / 1 2 であった。

【 0 2 8 1 】

20

1 3) リング状の比較非担持触媒成形体 V 1 3 の製造

([B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.10} [M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{5.5} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁)

V 1 3 は、V 1 2 についての項目 1 2) の記載と同様に製造されたが、しかし、か焼の際に処理工程 1 c) で最終か焼温度を 4 7 0 ± 1 に調節した。n B i / n M o は、0 . 2 / 1 2 であった。

【 0 2 8 2 】

1 4) リング状の非担持触媒成形体 V 1 4 の製造

([B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{5.5} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁)

V 1 4 は、V 8 についての項目 8) の記載と同様に製造されたが、しかし、出発材料 A 2 の製造の際に処理工程 1 b) において、噴霧塔内の噴霧器ディスクの回転数を 1 2 5 0 0 r p m へ減少させた。こうして生じる噴霧粉末は、3 0 . 0 質量%の灼熱減量 (6 0 0 で 3 時間空気中で灼熱する) および

30

d_{90}^{A2} 値

(2 . 0 バール絶対の分散圧力で測定した) 8 0 . 3 μ m

($d_{10}^{A2} = 7,0 \mu m$, $d_{50}^{A2} = 39,4 \mu m$)

を有していた。n B i / n M o は、1 . 0 / 1 2 であった。

【 0 2 8 3 】

1 5) リング状の非担持触媒成形体 V 1 5 の製造

([B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [B i _{1.0} M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{5.5} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁)

V 1 5 は、V 1 についての項目 1) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる :

40

i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸ピスマス水溶液 2 0 5 . 7 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。

i i) 処理工程 1 c) に記載の V 1 5 の製造の際に、出発材料 1 A と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [B i _{1.0} M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{5.5} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁ が生じるように適合させた。n B i / n M o は、2 / 1 2 であった。

【 0 2 8 4 】

d_{90}^{A2}

50

は、 $59.9 \mu\text{m}$ であった。

【0285】

16) リング状の非担持触媒成形体V16の製造

($[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

V16は、V1についての項目1)の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料A2のための溶液Bの製造の際に、硝酸コバルト(II)水溶液の量を358.9kgに上昇させた。

ii) 出発材料A2を製造する際に、溶液A中への溶液Bの排出前に攪拌下(70rpm)に60で溶液B中へ付加的に処理工程1a)からの60の温度を有する硝酸中の硝酸ビスマス水溶液123.4kgを供給し、引続き60でさらに30分間攪拌した。

iii) 処理工程1c)に記載のV16の製造の際に、アイリヒ(Eirich)強力ミキサー中での出発材料Aとの混合を省略した。それによって、 $n\text{Bi}/n\text{Mo}$ は、 $0.6/12$ であった。

【0286】

d_{90}^{A2}

は、 $59.4 \mu\text{m}$ であった。

【0287】

17) リング状の非担持触媒成形体B1の製造

($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

B1は、V5についての項目5)の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料A2を製造する際に、溶液A中への溶液Bの排出前に攪拌下(70rpm)に60で溶液B中へ付加的に処理工程1a)からの60の温度を有する硝酸中の硝酸ビスマス水溶液4.2kgを供給し、引続き60でさらに30分間攪拌した。

ii) 処理工程1c)に記載のB1の製造の際に、出発材料A1と出発材料A2との混合比を、か焼の際に化学量論式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ が生じるように適合させた。 $n\text{Bi}/n\text{Mo}$ は、 $0.5/12$ であった。

【0288】

d_{90}^{A2}

は、 $59.5 \mu\text{m}$ であった。

【0289】

18) リング状の非担持触媒成形体B2の製造

($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

B2は、B1についての項目17)の記載と同様に製造されたが、しかし、か焼の際に処理工程1c)で最終か焼温度を 470 ± 1 に調節した。 $n\text{Bi}/n\text{Mo}$ は、 $0.5/12$ であった。

【0290】

19) リング状の非担持触媒成形体B3の製造

($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

B3は、V5についての項目5)の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料A2を製造する際に、溶液A中への溶液Bの排出前に攪拌下(70rpm)に60で溶液B中へ付加的に処理工程1a)からの60の温度を有する硝酸中の硝酸ビスマス水溶液6.3kgを供給し、引続き60でさらに30分間攪拌した。

ii) 処理工程1c)に記載のB3の製造の際に、出発材料A1と出発材料A2との混合比を、か焼の際に化学量論式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ が生じるように適合させた。 $n\text{Bi}/n\text{Mo}$ は、 $0.5/12$ であった。

10

20

30

40

50

【 0 2 9 1 】

 d_{90}^{A2}

は、59.6 μmであった。

【 0 2 9 2 】

20. リング状の非担持触媒成形体 B 4 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.235} [Bi_{0.03}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 4 は、B 3 についての項目 1 9) の記載と同様に製造されたが、しかし、か焼の際に処理工程 1 c) で最終温度を 4 7 0 ± 1 に調節した。n Bi / n Mo は、0 . 5 / 1 2 であった。

【 0 2 9 3 】

21. リング状の非担持触媒成形体 B 5 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.345} [Bi_{0.01}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 5 は、V 4 についての項目 4) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸ピスマス水溶液 2 . 1 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。

ii) 処理工程 1 c) に記載の B 5 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [Bi₂W₄O₁₅]_{0.345} [Bi_{0.01}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁ が生じるように適合させた。n Bi / n Mo は、0 . 7 / 1 2 であつた。

【 0 2 9 4 】

 d_{90}^{A2}

は、59.8 μmであった。

【 0 2 9 5 】

22. リング状の非担持触媒成形体 B 6 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.34} [Bi_{0.02}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 6 は、V 4 についての項目 4) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸ピスマス水溶液 4 . 2 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。

ii) 処理工程 1 c) に記載の B 6 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [Bi₂W₄O₁₅]_{0.34} [Bi_{0.02}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁ が生じるように適合させた。n Bi / n Mo は、V 4 の場合と同様に 0 . 7 / 1 2 であった。

【 0 2 9 6 】

 d_{90}^{A2}

は、60.0 μmであった。

23. リング状の非担持触媒成形体 B 7 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.325} [Bi_{0.05}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 7 は、V 4 についての項目 4) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸ピスマス水溶液 1 0 . 6 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。

ii) 処理工程 1 c) に記載の B 7 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [Bi₂W₄O₁₅]_{0.325} [Bi_{0.05}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁ が生じるように適合させた。n Bi / n Mo は、V 4 の場合と同様に 0 . 7 / 1 2 であった。

10

20

30

40

50

【 0 2 9 7 】

 d_{90}^{A2}

は、59.6 μmであった。

【 0 2 9 8 】

24. リング状の非担持触媒成形体 B 8 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.30} [Bi_{0.1}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 8 は、V 4 についての項目 4) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸

10

ビスマス水溶液 2 1 . 1 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。
i i) 処理工程 1 c) に記載の B 8 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [Bi₂W₄O₁₅]_{0.30} [Bi_{0.1}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁ が生じるように適合させた。n Bi / n Mo は、V 4 の場合と同様に 0 . 7 / 1 2 であった。

【 0 2 9 9 】

 d_{90}^{A2}

は、59.4 μmであった。

【 0 3 0 0 】

25. リング状の非担持触媒成形体 B 9 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.30} [Bi_{0.05}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 9 は、B 8 についての項目 2 4) の記載と同様に製造されたが、しかし、か焼の際に処理工程 1 c) で最終温度を 4 5 7 ± 1 に調節した。n Bi / n Mo は、0 . 7 / 1 2 であった。

20

【 0 3 0 1 】

26) リング状の非担持触媒成形体 B 1 0 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.50} [Bi_{0.3}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 1 0 は、V 1 についての項目 1) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸

30

ビスマス水溶液 6 1 . 7 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。
i i) 処理工程 1 c) に記載の B 1 0 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [Bi₂W₄O₁₅]_{0.50} [Bi_{0.3}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁ が生じるように適合させた。n Bi / n Mo は、1 . 3 / 1 2 であった。

【 0 3 0 2 】

 d_{90}^{A2}

は、59.7 μmであった。

【 0 3 0 3 】

27) リング状の非担持触媒成形体 B 1 1 の製造

([Bi₂W₄O₁₅]_{0.50} [Bi_{0.6}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁)

B 1 1 は、V 1 についての項目 1) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸

40

ビスマス水溶液 1 2 3 . 4 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。
i i) 処理工程 1 c) に記載の B 1 1 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [Bi₂W₄O₁₅]_{0.50} [Bi_{0.6}Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]₁ が生じるように適合させた。n Bi / n Mo は、1 . 6 / 1 2 であっ

50

た。

【 0 3 0 4 】

d_{90}^{A2}

は、59.9 μmであった。

28) リング状の非担持触媒成形体 B 1 2 の製造

([B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.25} [B i _{0.6} M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{7.0} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁)

B 1 2 は、V 1 についての項目 1) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 のための溶液 B の製造の際に、硝酸コバルト (I I) 水溶液の量を 3 5 8 . 9 k g に上昇させた。

10

i i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸ピスマス水溶液 1 2 3 . 4 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。

i i i) 処理工程 1 c) に記載の B 1 2 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.25} [B i _{0.6} M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{7.0} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁ が生じるように適合させた。n B i / n M o は、1 . 1 / 1 2 であった。

【 0 3 0 5 】

d_{90}^{A2}

は、59.4 μmであった。

20

【 0 3 0 6 】

29) リング状の非担持触媒成形体 B 1 3 の製造

B 1 3 は、V 1 についての項目 1) の記載と同様に製造されたが、しかし、次の点で異なる：

i) 出発材料 A 2 のための溶液 B の製造の際に、硝酸コバルト (I I) 水溶液の量を 3 5 8 . 9 k g に上昇させた。

i i) 出発材料 A 2 を製造する際に、溶液 A 中への溶液 B の排出前に攪拌下 (7 0 r p m) に 6 0 で溶液 B 中へ付加的に処理工程 1 a) からの 6 0 の温度を有する硝酸中の硝酸ピスマス水溶液 1 2 3 . 4 k g を供給し、引続き 6 0 でさらに 3 0 分間攪拌した。

i i i) 処理工程 1 c) に記載の B 1 2 の製造の際に、出発材料 A 1 と出発材料 A 2 との混合比を、か焼の際に化学量論式 [B i ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [B i _{0.6} M o ₁₂ F e _{3.0} C o _{7.0} S i _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁ が生じるように適合させた。n B i / n M o は、1 . 6 / 1 2 であった。

30

【 0 3 0 7 】

d_{90}^{A2}

は、59.4 μmであった。

【 0 3 0 8 】

I I . リング状の非担持触媒成形体 B 1 ~ B 1 3 およびリング状の比較非担持触媒成形体 V 1 ~ V 1 6 によって促進される、プロペンからアクロレインへの気相部分酸化におけるリング状の非担持触媒成形体 B 1 ~ B 1 3 およびリング状の比較非担持触媒成形体 V 1 ~ V 1 6 の初期性能の測定

40

リング状の非担持触媒成形体 B 1 ~ B 1 3 および V 1 ~ V 1 6 によって促進される、プロペンからアクロレインへの気相部分酸化におけるリング状の非担持触媒成形体 B 1 ~ B 1 3 および V 1 ~ V 1 6 の初期性能の測定のために、リング状の非担持触媒成形体 B 1 ~ B 1 3 および V 1 ~ V 1 6 を次に記載された試験に掛けた。

【 0 3 0 9 】

反応管 (V 2 A 鋼 ; 外径 2 1 m m 、肉厚 3 m m 、内径 1 5 m m 、長さ 1 2 0 c m) を上方から下方へ反応ガス混合物の流動方向で次のように充填した：

区間 1 : 長さ約 3 0 c m 、先行床 (加熱帯域) としての 1 . 5 ~ 2 . 0 m m の直径を有するステアタイト球 4 0 g (C e r a m T e c 社の C 2 2 0 S t e a t i t)

50

区間 2 : 長さ約 70 cm。

【 0 3 1 0 】

それぞれのリング状の非担持触媒成形体 B 1 ~ B 1 3 または V 1 ~ V 1 6 100 g での触媒充填。

【 0 3 1 1 】

反応管の温度をそのつど必要とされる塩浴温度 T^S () を有する分子状窒素分散型塩浴を用いてそのつど制御した (硝酸カリウム 53 質量%、亜硝酸ナトリウム 40 質量% および硝酸ナトリウム 7 質量%) 。

【 0 3 1 2 】

性能試験の実施中、反応管を連続的に次の組成の反応ガス出発混合物 (空気とポリマー 10

グレードのプロペンと分子状酸素とからなる充填ガス混合物) で充填した :

プロペン 5 体積% (ポリマーグレード)、

酸素 9.5 体積% および

N_2 85.5 体積%。

【 0 3 1 3 】

反応管中に新たに取り付けられた触媒床の初期性能を測定する目的のために、この反応管に 100 Nl / h の反応ガス出発混合物 (この反応管中への入口温度は、約 30 °C であつた) の容積流を供給し、その際、プロペン変換率 U^P (モル%) が反応管への充填ガス混合物の 1 回の通過の際に連続的に約 95 モル% であるように、塩浴温度 T^S () を絶えず調節した。初期性能のための基準として、60 時間の運転時間後に目的生成物の全形成 (アクロレインおよびアクリル酸) に対する T^S (初期活性を反映する) および選択性 S^{AC+AA} を測定した (反応管を 1 回通過する際に反応されたプロペンのモル量に対するモル% での S^{AC+AA})。反応管中への入口での圧力は、1.2 バール絶対であつた。第 2 表 および第 3 表は、測定された結果を示す。更に、前記の第 2 表および第 3 表は、付加的に 60 時間の運転時間後にそれぞれ生じる、アクロレイン形成の選択性 (S^{AC} (モル%)) ならびにリング状の非担持触媒成形体を製造する際に使用される

d_{50}^{A1} (μm) および d_{90}^{A2} (μm)

を示す。更に、第 2 表、第 3 表は、リング状の非担持触媒成形体を製造する際に使用される最終焼温度 (T 最終焼 ()) および特殊な相応する多重元素酸化物 - I - 活性材料の化学量論式を示す。 30

【 0 3 1 4 】

【表 2】

第 2 表

使用されるリング状の比較触媒成形体	d_{50}^{A1} / μm	d_{90}^{A2} / μm	T 最終焼 / °C	TS / °C	S _{AC} / モル %	S _{AC+AA} / モル %
V1 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,45	59,6	462 ± 1	331	86,1	94,3
V2 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,60} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,45	59,6	462 ± 1	335	86,2	94,7
V3 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,45} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,45	59,6	462 ± 1	334	85,1	93,8
V4 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,35} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,45	59,6	462 ± 1	334	81,0	91,9
V5 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,25} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,45	59,6	462 ± 1	335	75,5	87,7
V6 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,45	47,1	462 ± 1	335	85,7	94,2
V7 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	3,0	47,1	462 ± 1	339	81,6	91,9
V8 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,10	47,1	462 ± 1	336	88,0	95,4
V9 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	1,60	47,1	462 ± 1	348	88,6	96,4
V10 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	1,60	47,1	457 ± 1	333	88,3	95,7
V11 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	1,60	80,3	462 ± 1	344	87,1	95,4
V12 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,10} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	1,60	80,3	462 ± 1	334	75,7	87,2
V13 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,10} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	1,60	80,3	470 ± 1	330	86,4	94,3
V14 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,10	80,3	462 ± 1	341	86,1	94,4
V15 [Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50} [Bi _{1,0} Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x] ₁	2,45	59,9	462 ± 1	315	86,7	92,7
V16 Bi _{0,6} Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{7,0} Si _{1,6} Ko _{0,08} O _x	-	59,4	462 ± 1	306	90,9	93,3

10

20

30

40

【表 3】

第 3 表	使用されるリング状の非担持触媒									
		d_{50}^{A1} / μm	d_{90}^{A2} / μm	T _{最終か焼} / °C	T ^S / °C	S ^{AC} / モル %	S ^{AC+AA} / モル %			
B1	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.24} [Bi _{0.02} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,5	462 ± 1	307	84,5	91,1			
B2	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.24} [Bi _{0.02} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,5	470 ± 1	318	88,2	95,1			
B3	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.235} [Bi _{0.03} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,6	462 ± 1	304	84,5	91,1			
B4	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.235} [Bi _{0.03} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,6	470 ± 1	321	89,0	95,0			
B5	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.345} [Bi _{0.01} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,8	462 ± 1	321	83,7	92,0			
B6	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.34} [Bi _{0.02} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	60,0	462 ± 1	318	87,4	94,2			
B7	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.325} [Bi _{0.05} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,6	462 ± 1	320	90,6	96,0			
B8	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.30} [Bi _{0.1} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,4	462 ± 1	329	91,1	96,6			
B9	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.30} [Bi _{0.1} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,4	457 ± 1	317	91,2	96,2			
B10	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Bi _{0.3} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,7	462 ± 1	328	91,2	95,8			
B11	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Bi _{0.6} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,9	462 ± 1	322	89,5	94,5			
B12	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.25} [Bi _{0.6} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{7.0} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,4	462 ± 1	305	91,5	93,9			
B13	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Bi _{0.6} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{7.0} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2,45	59,4	462 ± 1	307	92,1	94,3			

10

20

30

40

【 0 3 1 6 】

比較例 V 1 ~ V 1 6 の全体量は、化学量論的割合、出発材料 A 1、A 2 の粒径および最終か焼温度の広範囲の変動にも拘わらず、多重元素酸化物 - I - 活性材料の成分 T へのピスマスのドーピングなしでは、T^S 3 2 9 以下を可能にする触媒床の初期活性の形成を不可能にすることが判明する。これとは異なり、T^S は、全ての実施例 B 1 ~ B 1 3 の場合には、均一に 3 2 9 以下の値である。

50

【0317】

V4とB5、B6、B7およびB8との比較は、同一のリング状触媒成形体の際に本質的に全ての製造の視点から、前記リング状触媒成形体の成分Tが本発明によるビスマストーピングを有する前記リング状触媒成形体が（高められた初期活性と共に）高められた初期選択性 S^{AC} を有することを示す。同様のことは、 S^{AC+AA} についても言えることである。V1とB11およびB10との比較ならびにV5とB1およびB3との比較は、同様に前記の説明を確認するものである。

【0318】

V15とB10およびB11との比較は、同一のリング状触媒成形体の際に本質的に全ての視点から、過剰に高められたビスマストーピングは、目的生成物の形成（ S^{AC} 、 S^{AC+AA} ）の初期選択性を減少させることを示す。

10

【0319】

B12およびB13とV16との比較は、本発明の目的の達成のために成分 $[Bi_xZ^{1-b}O_x]_p$ の存在が必要であることを明らかに証明する。

【0320】

実施例B2と実施例B1との比較、実施例B4と実施例B3との比較、および実施例B8と実施例B9との比較は、T最終か焼の制限された上昇がさらに本質的に同一の製造条件下で顕著に S^{AC+AA} を上昇させるが、しかし、本発明によるB i ドーピングとは異なり、同時に初期活性を促進させることがないことを示す。

【0321】

20

B13とB11との比較は、成分T中のコバルト含量の上昇がさらに本質的に不変の製造条件下で初期活性にプラスに作用し、 S^{AA} に関連して S^{AC} （アクリル酸形成の選択性）を促進させることを示す。

【0322】

米国暫定特許出願番号61/096553号、出願日2008年9月12日は、本願において参照のために開示されたものとする。上記の教示に関して、本発明の多様な変更および変化が可能である。従って、本発明は、特許請求の範囲内で、そこでの特別な記載とは異なるように実施し得る構成から出発することもできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 C 255/08 (2006.01) C 0 7 C 255/08
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 アンドレアス ライヒレ

ドイツ連邦共和国 ドレスデン ダーヴィンシュトラッセ 7アー

(72)発明者 カタリーナ ホアストマン

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール・ボッシュ・シュトラッセ (番地なし)

(72)発明者 フランク ロソヴスキ

ドイツ連邦共和国 マンハイム ゼッケンハイマー ハウプトシュトラッセ 137

(72)発明者 クラウス ヨアヒム ミュラー・エンゲル

ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー パーンホーフシュトラッセ 82

(72)発明者 ヨヘン ペッツォルト

ドイツ連邦共和国 ヴァイゼンハイム アム ベアク ダッケンハイマー ヴェーク 5

(72)発明者 ウルリヒ クレーマー

ドイツ連邦共和国 マンハイム 39 エア7

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開2000-169149(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01J 21/00-38/74