



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 10 709 T2** 2007.01.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 270 068 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 10 709.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 253 989.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/22** (2006.01)

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 23/20 (2006.01)

B01J 23/18 (2006.01)

B01J 27/057 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

299213 P 18.06.2001 US

(73) Patentinhaber:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Gaffney, Anne Mae, West Chester, Pennsylvania
19380, US; Song, Ruozhi, Wilmington, Delaware
19809, US**

(54) Bezeichnung: **Herstellung von hydrothermal synthetisierten Mo-V-M-X-Oxid Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

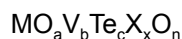
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Katalysators für die Oxidation von Alkanen oder einem Gemisch aus Alkanen und Alkenen zu ihren entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren durch katalytische Gasphasenoxidation; und auf ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Alkanen oder einem Gemisch aus Alkanen und Alkenen zu ihren entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren unter Verwendung des Katalysators. Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenso auf ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Alkanen oder einem Gemisch aus Alkanen und Alkenen in Gegenwart von Ammoniak zu ihren entsprechenden ungesättigten Nitrilen unter Verwendung des Katalysators.

[0002] Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, sind industriell als wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Fasern, synthetischen Harzen, synthetischen Kautschuken und dergleichen hergestellt worden. Das populärste Verfahren zur Herstellung dieser Nitrile ist, ein Olefin, wie Propen oder Isobuten, einer katalytischen Gasphasenreaktion mit Ammoniak und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators bei einer hohen Temperatur zu unterziehen. Bekannte Katalysatoren zur Durchführung dieser Reaktion umfassen einen Mo-Bi-P-O-Katalysator, einen V-Sb-O-Katalysator, einen Sb-U-V-Ni-O-Katalysator, einen Sb-Sn-O-Katalysator, einen V-Sb-W-P-O-Katalysator und einen Katalysator, der durch mechanisches Mischen eines V-Sb-W-O-Oxids und eines Bi-Ce-Mo-W-O-Oxids erhalten wurde. Jedoch lag im Hinblick auf den Preisunterschied zwischen Propan und Propen oder zwischen Isobutan und Isobuten die Aufmerksamkeit auf der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch eine Ammonoxidationsreaktion, wobei ein Niederalkan, wie Propan oder Isobutan, als ein Ausgangsmaterial verwendet wird, und es mit Ammoniak und Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird.

[0003] Insbesondere offenbart US-Patent Nr. 5,281,745 ein Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Nitrils, umfassend das Unterziehen eines Alkans und Ammoniak in dem gasförmigen Zustand der katalytischen Oxidation in Gegenwart eines Katalysators, der die Bedingungen erfüllt:

(1) der Metallmischoxidkatalysator wird durch die empirische Formel



dargestellt, worin X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Niob, Tantal, Wolfram, Titan, Aluminium, Zirkonium, Chrom, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Antimon, Wismut, Bor und Cer, und, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis $1,0$, $c = 0,01$ bis $1,0$, $x = 0,01$ bis $1,0$ und n eine Zahl ist, so das die Gesamtvalenz der Metallelemente erfüllt wird; und

(2) der Katalysator weist Röntgenbeugungsspeaks bei den folgenden Winkeln ($\pm 0,3^\circ$) von 2θ in ihrem Röntgenbeugungsdiagrammen auf: $22,1^\circ$, $28,2^\circ$, $36,2^\circ$, $45,2^\circ$ und $50,0^\circ$.

[0004] Ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure sind als Ausgangsmaterialien für verschiedene synthetische Harze, Beschichtungsmaterialien und Weichmacher industriell wichtig. Kommerziell umfaßt das derzeitige Verfahren zur Acrylsäureherstellung eine katalytische Zweischritt-Oxidationsreaktion, beginnend mit einer Propeneinspeisung. In der ersten Stufe wird Propen zu Acrolein über einen modifizierten Wismutmolybdatkatalysator umgewandelt. In der zweiten Stufe wird das Acroleinprodukt aus der ersten Stufe zu Acrylsäure unter Verwendung eines Katalysators, der hauptsächlich aus Molybdän- und Vanadiumoxiden besteht, umgewandelt. In den meisten Fällen sind die Katalysatorformulierungen durch den Katalysatorlieferant patentrechtlich geschützt, aber die Technologie ist allgemein etabliert. Außerdem besteht der Anreiz, ein Einschnittverfahren zu entwickeln, um die ungesättigte Säure aus ihrem entsprechenden Alken herzustellen. Deshalb beschreibt der Stand der Technik Fälle, wo Komplexmetalloxidkatalysatoren für die Herstellung von ungesättigter Säure aus einem entsprechenden Alken in einem einzelnen Schritt verwendet werden.

[0005] Die japanische, offengelegte Patentanmeldung Veröffentlichungs-Nr. 07-053448 offenbart die Herstellung von Acrylsäure durch die katalytische Gasphasenoxidation von Propen in Gegenwart von Metallmischoxiden, enthaltend Mo, V, Te, O und X, wobei X mindestens eines von Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In, Li, Na, K, Rb, Cs und Ce ist.

[0006] Kommerzielle Anreize bestehen für die Herstellung von Acrylsäure unter Verwendung einer preisgünstigen Propaneinspeisung ebenso. Deshalb beschreibt der Stand der Technik Fälle, wo ein Metallmischoxidkatalysator verwendet wird, um Propan zu Acrylsäure in einem Schritt umzuwandeln.

[0007] US-Patent Nr. 5,380,933 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer ungesättigten Carbonsäure, umfassend das Unterziehen eines Alkans einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion in Gegenwart ei-

nes Katalysators, der ein Metallmischoxid enthält, umfassend als wesentliche Komponenten Mo, V, Te, O und X, wobei X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Niob, Tantal, Wolfram, Titan, Aluminium, Zirkonium, Chrom, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Antimon, Wismut, Bor, Indium und Cer; und wobei die Anteile der jeweiligen wesentlichen Komponenten, bezogen auf die Gesamtmenge der wesentlichen Komponenten, ausschließlich Sauerstoff, die folgenden Beziehungen erfüllen:

$0,25 < r(\text{Mo}) < 0,98$, $0,003 < r(\text{V}) < 0,5$, $0,003 < r(\text{Te}) < 0,5$ und $0,003 < r(\text{X}) < 0,5$,

wobei $r(\text{Mo})$, $r(\text{V})$, $r(\text{Te})$ und $r(\text{X})$ die Molfraktionen von Mo, V, Te bzw. X sind, bezogen auf die Gesamtmenge der wesentlichen Komponenten, ausschließlich Sauerstoff.

[0008] Dennoch sucht der Stand der Technik nach wie vor nach Wegen, die Leistung dieser Metallmischoxidkatalysatoren zu verbessern.

[0009] Beispielsweise offenbaren Ueda, et al., „Hydrothermal Synthesis of Mo-V-M-O Complex Metal Oxide Catalysts Active For Partial Oxidation Of Ethane“, Chem. Commun., 1999, S. 517-518, Mo-V-M-O-Komplexmetalloxidkatalysatoren (M = Al, Fe, Cr oder Ti), die durch hydrothermale Synthese hergestellt werden, die Aktivität für die Partialoxidation von Ethan zu Ethen und Essigsäure zeigen.

[0010] Ueda, et al., „Selective Oxidation Of Light Alkanes Over Mo-Based Oxide Catalysts“, Res. Chem. Intermed., Bd. 26, Nr. 2, S. 137-144 (2000) offenbaren, daß Heteropolyverbindungen vom Anderson-Typ, die mit Vanadylkationen, VO^{+2} , verknüpft sind, durch hydrothermale Reaktion synthetisiert wurden, und gute katalytische Aktivität für die Oxidation von Ethen zu Essigsäure zeigten.

[0011] Watanabe, et al., „New Synthesis Route For Mo-V-Nb-Te Mixed Metal Oxides For Propane Ammoxidation“, Applied Catalysis A: General, 194-195, S. 479-485 (2000) offenbaren eine Untersuchung von mehreren Verfahren zur Herstellung von Mo-V-Nb-Te-Mischoxiden. Es wurde gezeigt, daß die hydrothermale Behandlung einen Präkursor eines Ammonoxidationskatalysators ergibt, der zweimal so hohe Aktivität nach der Kalzinierung zeigt, wenn der Katalysator durch das bekannte Eintrocknungsverfahren hergestellt wird. Mischoxide, die durch eine Festphasenreaktion hergestellt wurden, ergeben schlechte katalytische Aktivität.

[0012] Ueda, et al., „Selective Oxidation of Light Alkanes Over Hydrothermally Synthesized Mo-V-M-O (M = Al, Ga, Bi, Sb and Te) Oxide Catalysts“, Applied Catalysis A: General, 200, S. 135-143 (2000) offenbaren selektive Oxidationen von Ethan zu Ethen und Essigsäure, und von Propan zu Acrylsäure, durchgeführt über hydrothermisch synthetisierte Mo-V-M-O-Komplexmetalloxidkatalysatoren (M = Al, Ga, Bi, Sb und Te). Die Feststoffe wurden in zwei Gruppen klassifiziert, d. h. Mo-V-M-O (M = Al, möglicherweise Ga und Bi) und Mo-V-M-O (M = Sb und Te). Die ersteren waren für die Partialoxidation von Ethan zu Ethen und Essigsäure mäßig aktiv. Die letzteren waren für die oxidative Dehydrierung extrem aktiv und waren ebenso für die Partialoxidation von Propan zu Acrylsäure aktiv. Das Zermahlen der Katalysatoren nach der Wärmebehandlung bei 600 °C in N_2 erhöhte die Umwandlung von Propan und verbesserte die Selektivität für Acrylsäure.

[0013] Chen, et al., „Selective Oxidation Of Ethane Over Hydrothermally Synthesized Mo-V-Al-Ti Oxide Catalyst“, Catalysis Today, 64, S. 121-128 (2001) offenbaren die Synthese eines einphasigen Materials, $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{Al}_1\text{O}_x$, durch das hydrothermale Verfahren, welches Aktivität für die Gasphasenoxidation von Ethan zu Ethen und Essigsäure zeigt. Die Zugabe von Titan zu dem $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{Al}_1\text{O}_x$ -Oxidkatalysator führte zu einer merklichen Erhöhung der Aktivität für die Ethan-selektive Oxidation.

[0014] Die vorliegende Erfindung wird in ihren verschiedenen Aspekten in den beiliegenden Ansprüchen dargestellt.

[0015] Es ist herausgefunden worden, daß bestimmte Metallmischoxidkatalysatoren, die durch eine hydrothermale Synthesebehandlung gemäß der Erfindung hergestellt wurden, für die Partialoxidation von einem Alkan oder einem Gemisch aus einem Alkan und einem Alken, um eine ungesättigte Carbonsäure herzustellen; oder für die Ammonoxidation eines Alkans oder eines Gemisches aus einem Alkan und einem Alken, um ein ungesättigtes Nitril herzustellen, verwendet werden können.

[0016] In einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators bereit, umfassend ein Metallmischoxid mit der empirischen Formel



wobei M ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Te, Sb und Nb, darstellt,
wobei X ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sc, Y, La, Re, Ir, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, Si, Ge, As, Pb, S, Se, Sn, Bi, F, Cl, Br und I, darstellt, und wobei, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis $1,0$, $c = 0,01$ bis $1,0$, $d = 0$ bis 1 und e von der Oxidationsstufe der anderen Elemente abhängt,
mit der Maßgabe, daß, wenn $d = 0$, M aus der Gruppe, bestehend aus Nb und Te, ausgewählt ist, und
mit der weiteren Maßgabe, daß, wenn $d = 0$ und $M = \text{Te}$, $0,01 \leq b < 0,50$ oder $0,17 < c \leq 1,0$,
wobei das Verfahren umfaßt:

- (i) das Mischen von Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X, wie benötigt, und eines Lösungsmittels, welches Wasser umfaßt, um ein erstes Gemisch zu bilden, welches mindestens 2, aber weniger als alle der Elemente Mo, V, M und X enthält;
- (ii) das Erwärmen des ersten Gemisches bei einer Temperatur von 80 °C bis 150 °C für von 5 Minuten bis 48 Stunden;
- (iii) dann, das Mischen von Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X, wie benötigt, mit dem ersten Gemisch, um ein zweites Gemisch zu bilden, welches die Elemente Mo, V, M und X in den entsprechenden Atomverhältnissen a , b , c und d enthält, wobei, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis $1,0$, $c = 0,01$ bis $1,0$ und $d = 0$ bis 1 ;
- (iv) das Erwärmen des zweiten Gemisches bei einer Temperatur von 50 °C bis 300 °C für von 1 Stunde bis mehrere Wochen in einem geschlossenen Gefäß unter Druck;
- (v) das Gewinnen von unlöslichem Material aus dem geschlossenen Gefäß unter Erhalten eines Katalysators.

[0017] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer ungesättigten Carbonsäure bereit, welches das Herstellen eines Katalysators gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung und das Unterwerfen eines Alkans oder eines Gemisches eines Alkans und eines Alkens einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion in Gegenwart des Katalysators umfaßt.

[0018] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Nitrils bereit, welches das Herstellen eines Katalysators gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung und das Unterwerfen eines Alkans oder eines Gemisches eines Alkans und eines Alkens und Ammoniak einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion in Gegenwart des Katalysators umfaßt.

[0019] Vorzugsweise ist in dem Fall, wo $d > 0$, wenn $a = 1$, $b = 0,1$ bis $0,6$, $c = 0,1$ bis $0,5$ und $d = 0,0001$ bis $0,5$; stärker bevorzugt $b = 0,3$ bis $0,6$, $c = 0,15$ bis $0,5$ und $d = 0,001$ bis $0,1$. Der Wert von e , d. h. die Menge an vorhandenem Sauerstoff, hängt von der Oxidationsstufe der anderen Elemente in dem Katalysator ab.

[0020] Bevorzugt wird der Katalysator durch eine „hydrothermale“ Technik gebildet, wobei: die Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X, wie benötigt, und ein Lösungsmittel, das Wasser umfaßt, gemischt werden, um ein erstes Gemisch zu bilden, welches mindestens 2, aber weniger als alle der Elemente Mo, V, M und X enthält; das erste Gemisch bei einer Temperatur von 80 °C bis 150 °C für von 5 Minuten bis 48 Stunden erwärmt wird; dann, die Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X, wie benötigt, mit dem ersten Gemisch gemischt werden, um ein zweites Gemisch zu bilden, welches die Elemente Mo, V, M und X in den entsprechenden Atomverhältnissen a , b , c und d enthält, wobei, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis $1,0$, $c = 0,01$ bis $1,0$ und $d = 0$ bis 1 ; das zweite Gemisch bei einer Temperatur von 50 °C bis 300 °C für von 1 Stunde bis mehrere Wochen in einem geschlossenen Gefäß unter Druck erwärmt wird; und das unlösliche Material aus dem geschlossenen Gefäß unter Erhalten eines Katalysators gewonnen wird.

[0021] Gegebenenfalls, wenn auch bevorzugt, wird das gewonnene unlösliche Material kalziniert.

[0022] Insbesondere werden die Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X und ein Lösungsmittel, das Wasser umfaßt, gemischt, um ein erstes Gemisch zu bilden. Das erste Gemisch enthält mindestens 2, aber weniger als alle der Elemente Mo, V, M und X, die benötigt werden, um die gewünschte Katalysatorzusammensetzung herzustellen, wobei M ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Te, Sb und Nb, darstellt, X ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sc, Y, La, Re, Ir, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, Si, Ge, As, Pb, S, Se, Sn, Bi, F, Cl, Br und I, darstellt, wobei Mo, V, M und X in solchen Mengen vorliegen, daß das Atomverhältnis von Mo : V : M : X $a : b : c : d$ ist, und wobei, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis $1,0$, $c = 0,01$ bis $1,0$, $d = 0,01$ bis $1,0$, mit der Maßgabe, daß, wenn $d = 0$, M aus der Gruppe, bestehend aus Nb und Te, ausgewählt ist, und mit der weiteren Maßgabe, daß, wenn $d = 0$ und $M = \text{Te}$, $0,01 \leq b < 0,50$ oder $0,17 < c \leq 1$. Bei einem Katalysator, der die Elemente Mo, V, M und X ($d > 0$) enthält, ist es bevorzugt, die Verbindungen der Elemente Mo, M und X, die Verbindungen der Elemente Mo und M oder die Verbindungen der Elemente V und M unter Bildung des ersten Gemisches zu mischen. Bei einem Katalysator, der die Elemente Mo, V und M ($d = 0$) ent-

hält, ist es bevorzugt, die Verbindungen der Elemente Mo und M oder die Verbindungen der Elemente V und M unter Bildung des ersten Gemisches zu mischen. In jedem Fall ist es bevorzugt, die Komponenten des ersten Gemisches in den Atomverhältnissen der Elemente, die in dem Endkatalysator vorliegen, zu verwenden.

[0023] Das so gebildete erste Gemisch wird bei einer Temperatur von 80 °C bis 150 °C für von 5 Minuten bis 48 Stunden gehalten. Jedes Lösungsmittel oder jeder Teil des Lösungsmittels, das aus dem Gemisch während dieser Behandlung verdampft, kann kondensiert und zu dem Gemisch rückgeführt werden, wenn so gewünscht, um eine flüssige Phase zu halten. Alternativ kann diese Behandlung des ersten Gemisches in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt werden.

[0024] Nach der zuvor genannten Behandlung des ersten Gemisches wird das erste Gemisch mit Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X, wie benötigt, gemischt, um ein zweites Gemisch zu bilden, welches die Elemente Mo, V, M und X in den entsprechenden Atomverhältnissen a, b, c und d enthält, wobei, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis 1,0, $c = 0,01$ bis 1,0 und $d = 0$ bis 1. Bevorzugt werden nur die Verbindungen der Elemente, die in dem ersten Gemisch fehlen, in diesem Mischverfahren zugegeben.

[0025] Das zweite Gemisch wird dann bei einer Temperatur 50 °C bis 300 °C, bevorzugt 100 °C bis 250 °C, am stärksten bevorzugt 150 °C bis 200 °C für von 1 Stunde bis mehrere Wochen, bevorzugt 2 Stunden bis 7 Tage, am stärksten bevorzugt 5 bis 72 Stunden, in einem geschlossenen Gefäß gehalten. Das geschlossene Gefäß kann unter Druck stehen. Der Druck kann autogener Druck der eingeschlossenen Materialien bei der speziellen verwendeten Temperatur sein, oder kann ein angelegter Druck sein, wie er durch Einspeisen einer unter Druck gesetzten gasförmigen Atmosphäre in das geschlossene Gefäß erhalten werden könnte. In jedem Fall kann ein Gasraum über dem eingeschlossenen Gemisch eine oxidierende Atmosphäre, wie Luft, Sauerstoff-angereicherte Luft oder Sauerstoff; eine reduzierende Atmosphäre, wie Wasserstoff; eine inerte Atmosphäre, wie Stickstoff, Argon, Helium oder Gemische davon; oder Gemische davon umfassen. Außerdem kann der Gasraum über dem eingeschlossenen Gemisch mit geringen Niveaus an Katalysatorpromotoren, wie NO_x -Verbindungen, SO_x -Verbindungen, gasförmigen Halogeniden oder Halogenen, beschickt werden.

[0026] Nach der zuvor genannten Behandlung wird das unlösliche Material aus dem geschlossenen Gefäß gewonnen. Dieses unlösliche Material ist ein sehr aktiver Katalysator, aber die Selektivität für das gewünschte Reaktionsprodukt, beispielsweise Acrylsäure, ist im allgemeinen schlecht. Wenn das gewonnene unlösliche Material der Kalzinierung unterworfen wird, verringert sich die Aktivität, aber die Selektivität für das gewünschte Reaktionsprodukt, beispielsweise Acrylsäure, erhöht sich.

[0027] In der „hydrothermalen“ Technik wird Wasser als Lösungsmittel bei der Katalysatorherstellung bevorzugt verwendet. Das Wasser kann jegliches Wasser sein, das zur Verwendung in chemischen Synthesen nützlich ist, einschließlich destilliertes Wasser und deionisiertes Wasser ohne Einschränkung. Jedoch kann das verwendete Lösungsmittel außerdem polare Lösungsmittel, wie beispielsweise mit Wasser mischbare Alkohole, Diöle, Glykole, Polyole, Ether, Carboxylate, Nitrile und Amide umfassen. Die Menge an verwendetem Lösungsmittel ist nicht kritisch.

[0028] Bevorzugt wird das Gefäß, das für die hydrothermale Behandlung verwendet wird, aus einem Material gebildet, das zu der hydrothermalen Reaktion inert ist, oder wird mit einem Material ausgekleidet, das zu der hydrothermalen Reaktion inert ist, beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE).

[0029] Nach der hydrothermalen Behandlung wird das unlösliche Material aus dem Behandlungsgefäß gewonnen. Das unlösliche Material kann durch jedes konventionelle Verfahren, beispielsweise Zentrifugation oder Filtration, gewonnen werden. Bevorzugt wird das hydrothermal behandelte Material vor der Gewinnung des unlöslichen Materials abgekühlt. Wenn gewünscht, kann das unlösliche Material ein- oder mehrmals mit Wasser gewaschen werden.

[0030] Das gewonnene unlösliche Material kann dann durch jedes geeignete Verfahren, das in der Technik bekannt ist, getrocknet werden. Diese Verfahren umfassen ohne Einschränkung Vakuumtrocknen, Gefrier-trocknen und Lufttrocknen.

[0031] Beispiele, um jegliches restliches Wasser zu entfernen, sind: das Vakuumtrocknen wird im allgemeinen bei Drücken zwischen 10 mmHg und 500 mmHg mit oder ohne Wärmeanwendung durchgeführt. Das Gefrier-trocknen erfordert typischerweise das Gefrieren des gewonnenen Materials unter Verwendung von beispielsweise flüssigem Stickstoff und Trocknen des gefrorenen Materials unter Vakuum. Das Lufttrocknen kann bei Temperaturen zwischen 25 °C und 90 °C bewirkt werden.

[0032] Die Kalzinierung des gewonnenen unlöslichen Materials kann in einer oxidierenden Atmosphäre, beispielsweise in Luft, Sauerstoff-angereicherter Luft oder Sauerstoff, oder in der wesentlichen Abwesenheit von Sauerstoff, beispielsweise in einer inerten Atmosphäre oder im Vakuum, durchgeführt werden. Die inerte Atmosphäre kann jedes Material sein, das im wesentlichen inert ist, d. h. nicht mit dem Katalysatorpräkursor reagiert oder damit interagiert. Geeignete Beispiele umfassen ohne Einschränkung Stickstoff, Argon, Xenon, Helium oder Gemische davon. Bevorzugt ist die inerte Atmosphäre Argon oder Stickstoff. Die inerte Atmosphäre kann über die Oberfläche des Katalysatorpräkursors fließen oder kann nicht darüber fließen (eine statische Umgebung). Wenn die inerte Atmosphäre über die Oberfläche des Katalysatorpräkursors fließt, kann die Fließgeschwindigkeit über einen breiten Bereich variieren, beispielsweise bei einer Raumgeschwindigkeit von 1 bis 500 h^{-1} .

[0033] Die Kalzinierung wird normalerweise bei einer Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $850 \text{ }^\circ\text{C}$, bevorzugt $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$, stärker bevorzugt $500 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $640 \text{ }^\circ\text{C}$, durchgeführt. Die Kalzinierung wird für eine Dauer durchgeführt, die ausreichend ist, um den zuvor genannten Katalysator zu bilden. Typischerweise wird die Kalzinierung für 0,5 bis 30 Stunden, bevorzugt 1 bis 25 Stunden, stärker bevorzugt 1 bis 15 Stunden, durchgeführt, um das gewünschte verbesserte Metallmischoxid zu erhalten.

[0034] In einer bevorzugten Vorgehensweise wird die Kalzinierung in zwei Stufen durchgeführt, d. h. das gewonnene unlösliche Material wird auf eine erste Temperatur in einer oxidierenden Atmosphäre erwärmt, und dann wird das so behandelte gewonnene unlösliche Material von der ersten Temperatur auf eine zweite Temperatur in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre erwärmt. Typischerweise wird in der ersten Stufe der Katalysatorpräkursor in einer oxidierenden Umgebung (beispielsweise Luft) bei einer Temperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$, bevorzugt $275 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $325 \text{ }^\circ\text{C}$ für von 15 Minuten bis 8 Stunden, bevorzugt 1 bis 3 Stunden, kalziniert. In der zweiten Stufe wird das Material aus der ersten Stufe in einer nicht-oxidierenden Umgebung (beispielsweise einer inerten Atmosphäre) bei einer Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $750 \text{ }^\circ\text{C}$, bevorzugt $550 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $650 \text{ }^\circ\text{C}$, für 15 Minuten bis 8 Stunden, bevorzugt für von 1 bis 3 Stunden, kalziniert. Gegebenenfalls kann ein reduzierendes Gas, wie beispielsweise Ammoniak oder Wasserstoff, während der zweiten Kalzinierungsstufe zugegeben werden.

[0035] In einer besonders bevorzugten Vorgehensweise wird in der ersten Stufe das Material, das kalziniert werden soll, in die gewünschte oxidierende Atmosphäre bei Raumtemperatur gegeben und dann auf die Kalzinierungstemperatur der ersten Stufe erhöht und dort für die gewünschte Kalzinierungszeit der ersten Stufe gehalten. Die Atmosphäre wird dann durch die gewünschte nicht-oxidierende Atmosphäre für die Kalzinierung der zweiten Stufe ersetzt, die Temperatur wird auf die gewünschte Kalzinierungstemperatur der zweiten Stufe erhöht und dort für die gewünschte Kalzinierungszeit der zweiten Stufe gehalten.

[0036] In einer anderen bevorzugten Vorgehensweise wird das unlösliche Material, das aus dem Kontaktgemisch gewonnen wurde, in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre, bevorzugt in einer inerten Atmosphäre, kalziniert. In dem Fall, wo das Promotorelement, d. h. das Element X, ein Halogen ist, kann dieses Halogen zu der zuvor genannten nicht-oxidierenden Atmosphäre zugegeben werden.

[0037] Obwohl jeder Typ des Erwärmungsmechanismus, beispielsweise ein Ofen, während der Kalzinierung verwendet werden kann, ist es bevorzugt, die Kalzinierung unter einem Fluß der bezeichneten gasförmigen Umgebung durchzuführen. Deshalb ist es vorteilhaft, die Kalzinierung in einem Bett mit kontinuierlichem Fluß der gewünschten Gase durch das Bett der festen Katalysatorpräkursorteilchen durchzuführen.

[0038] Die Ausgangsmaterialien für das obige Metallmischoxid sind nicht besonders eingeschränkt. Ein breiter Bereich an Materialien, einschließlich beispielsweise Oxide, Nitrate, Halogenide oder Oxyhalogenide, Alkoxide, Acetylacetonate und Organometallverbindungen, können verwendet werden. Beispielsweise kann Ammoniumheptamolybdat für die Quelle an Molybdän in dem Katalysator verwendet werden. Jedoch können Verbindungen, wie MoO_3 , MoO_2 , MoCl_5 , MoOCl_4 , $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, Molybdänacetylacetonat, Phosphomolybdänsäure und Silicomolybdänsäure, ebenso anstelle von Ammoniumheptamolybdat verwendet werden. Ebenso kann Vanadylsulfat (VOSO_4) für die Quelle an Vanadium in dem Katalysator verwendet werden. Jedoch können die Verbindungen, wie V_2O_5 , V_2O_3 , VOCl_3 , VCl_4 , $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Vanadiumacetylacetonat und Vanadylacetylacetonat, ebenso anstelle von Vanadylsulfat verwendet werden. TeO_2 kann für die Quelle an Tellur in dem Katalysator verwendet werden. Jedoch können TeCl_4 , $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ und $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ebenso anstelle von TeO_2 verwendet werden. Die Niobquelle kann Ammoniumnioboxalat, Nb_2O_5 , NbCl_5 , Niobsäure oder $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ sowie das konventionellere Nioboxalat umfassen.

[0039] In bezug auf die anderen Elemente oder Verbindungen davon, die verwendet werden können, um die

verbesserten Katalysatoren der vorliegenden Erfindung herzustellen, werden keine speziellen Einschränkungen auferlegt. In diesem Sinne sind die folgenden Aufzählungen nur illustrativ für verfügbare Quellen an einigen dieser Elemente oder der Verbindungen davon, und sollen nicht darauf beschränkt sein.

[0040] Die Goldquelle kann Ammoniumtetrachloraurat, Goldbromid, Goldchlorid, Goldcyanid, Goldhydroxid, Goldiodid, Goldoxid, Goldtrichloridsäure oder Goldsulfid sein.

[0041] Die Silberquelle kann Silberacetat, Silberacetylacetonat, Silberbenzoat, Silberbromid, Silbercarbonat, Silberchlorid, Silbercitrylhydrat, Silberfluorid, Silberiodid, Silberlactat, Silbernitrat, Silbernitrit, Silberoxid, Silberphosphat oder eine Lösung aus Silber in einer wässrigen anorganischen Säure, beispielsweise Salpetersäure, sein.

[0042] Die Kupferquelle kann Kupferacetat, Kupferacetatmonohydrat, Kupferacetathydrat, Kupferacetylacetonat, Kupferbromid, Kupfercarbonat, Kupferchlorid, Kupferchloridhydrat, Kupferfluorid, Kupferformiathydrat, Kupfergluconat, Kupferhydroxid, Kupferiodid, Kupfermethoxid, Kupfernitrathydrat, Kupferniträt, Kupferoxid, Kupfertrithydrat oder eine Lösung aus Kupfer in einer wässrigen anorganischen Säure, beispielsweise Salpetersäure, sein.

[0043] Die Yttriumquelle kann ein Yttriumsalz, beispielsweise Yttriumnitrat, das in Wasser gelöst ist, sein.

[0044] Die Scandiumquelle kann Scandiumacetat, Scandiumbromidhydrat, Scandiumchlorid, Scandiumchloridhexahydrat, Scandiumchloridhydrat, Scandiumfluorid, Scandiumiodid, Scandiumisopropoxid, Scandiumnitrathydrat, Scandiumoxalhydrat, Scandiumoxid oder eine Lösung aus Scandium in einer wässrigen anorganischen Säure, beispielsweise Salpetersäure, sein.

[0045] Die Rheniumquelle kann Ammoniumperrhenat, Rheniumcarbonyl, Rheniumchlorid, Rheniumfluorid, Rheniumoxid, Rhenumpentacarbonylbromid, Rhenumpentacarbonylchlorid und Rheniumsulfid sein.

[0046] Die Iridiumquelle kann Iridiumacetylacetonat, Iridiumbromidhydrat, Iridiumchlorid, Iridiumchloridhydrochloridhydrat, Iridiumchloridhydrat, Iridiumoxid, Iridiumoxidhydrat, Iridiumoxoacetattrihydrat oder Iridium, gelöst in einer wässrigen anorganischen Säure, beispielsweise Salpetersäure, sein.

[0047] Die Zinkquelle kann Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkacrylat, Zinkbis-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandioat), Zinkbromid, Zinkcarbonathydroxid, Zinkchlorid, Zinkcitrat, Zinkcyclohexanbutyrat, Zink-3,5-di-tert-butylsalicylat, Zinkfluorid, Zinkiodid, Zink-L-lactat, Zinkmethacrylat, Zinknitrat, Zinkoxid, Zinkperchlorat oder Zinkstearat sein.

[0048] Die Galliumquelle kann Ga_2O , GaCl_3 , GaCl_2 , Galliumacetylacetonat, Ga_2O_3 oder $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ sein.

[0049] Die Bromquelle kann als eine der obigen Reagenzien als ein Bromid, beispielsweise als das Bromidsalz von X (wobei X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus W, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu), beispielsweise als Molybdänbromid, Tellurtetrabromid oder Vanadiumbromid; oder als eine Lösung aus Brom in einer wässrigen anorganischen Säure, beispielsweise Salpetersäure, zugegeben werden. Die Bromquelle kann ebenso während der Kalzinierung des gewonnenen unlöslichen Materials oder nach der Kalzinierung als ein Brombehandlungsschritt zugegeben werden. Beispielsweise kann die Bromquelle zu der Kalzinierungsatmosphäre oder zu dem Oxidations- oder Ammonoxidationsreaktoreinspeisungsstrom als beispielsweise HBr, Br_2 , Ethylbromid oder dergleichen, zugegeben werden, um mit dem Brom eine fördernde Wirkung zu erreichen.

[0050] Die Chlorquelle kann ebenso als eine der obigen Reagenzien als ein Chlorid, beispielsweise als das Chloridsalz von X (wobei X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus W, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu), beispielsweise als Molybdänchlorid, Tellurtetrachlorid oder Vanadiumchlorid, zugegeben werden. Die Chlorquelle kann ebenso während der Kalzinierung des gewonnenen unlöslichen Materials oder nach der Kalzinierung als ein Chlorbehandlungsschritt zugegeben werden. Beispielsweise kann die Chlorquelle zu der Kalzinierungsatmosphäre oder zu dem Oxidations- oder Ammonoxidationsreaktoreinspeisungsstrom als beispielsweise HCl, Cl_2 , Ethylchlorid oder dergleichen, zugegeben werden, um mit dem Chlorid eine fördernde Wirkung zu erreichen.

[0051] Die Fluorquelle kann als eine der obigen Reagenzien als ein Fluorid, beispielsweise als das Fluoridsalz von X (wobei X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus W, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu), beispielsweise als Molybdänfluorid, Tellurfluorid oder Vanadiumfluorid, zugegeben werden. Die Fluorquelle kann ebenso während der Kalzinierung des gewonnenen unlöslichen Materials oder nach der Kalzinierung als ein Fluorbehandlungsschritt zugegeben werden. Beispielsweise kann die Fluorquelle zu der Kalzinierungsatmosphäre oder zu dem Oxidations- oder Ammonoxidationsreaktoreinspeisungsstrom als beispielsweise HF, F₂, Ethylfluorid oder dergleichen zugegeben werden, um mit dem Fluorid eine fördernde Wirkung zu erreichen.

[0052] Die Iodquelle kann als eine der obigen Reagenzien als ein Iodid, beispielsweise als das Iodsalz von X (wobei X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus W, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu), beispielsweise als Molybdänioidid, Tellurioidid oder Vanadiumiodid zugegeben werden. Die Iodquelle kann ebenso während der Kalzinierung des gewonnenen unlöslichen Materials oder nach der Kalzinierung als ein Iodbehandlungsschritt zugegeben werden. Beispielsweise kann die Iodquelle zu der Kalzinierungsatmosphäre oder zu dem Oxidations- oder Ammonoxidationsreaktoreinspeisungsstrom als beispielsweise HI, I₂, Ethyliodid oder dergleichen zugegeben werden, um mit dem Iodid eine fördernde Wirkung zu erreichen.

[0053] Der Katalysator, der durch die zuvor genannten Techniken gebildet wurde, zeigt selbst gute katalytische Aktivitäten. Jedoch kann das Metallmischoxid zu einem Katalysator mit höheren Aktivitäten durch Zermahlen umgewandelt werden.

[0054] Es gibt keine spezielle Einschränkung auf das Mahlverfahren, und konventionelle Verfahren können eingesetzt werden. Als ein Trockenmahlverfahren kann ein Verfahren zur Verwendung einer Gasstrommühle beispielsweise erwähnt werden, wobei grobe Teilchen in einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom zum Zermahlen aneinander stoßen können. Das Zermahlen kann nicht nur mechanisch, sondern ebenso unter Verwendung eines Mörsers oder dergleichen im Fall eines Vorgangs im kleinen Maßstab durchgeführt werden.

[0055] Als ein Naßmahlverfahren, wobei das Zermahlen in einem nassen Zustand unter Zugabe von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel zu dem obigen Metallmischoxid durchgeführt wird, kann ein konventionelles Verfahren zur Verwendung einer rotierenden Zylindermittelmühle oder einer Mittelrührmühle erwähnt werden. Die rotierende Zylindermittelmühle ist eine Naßmühle des Typs, wobei ein Behälter für den Gegenstand, der zermahlen werden soll, gedreht wird, und umfaßt beispielsweise eine Kugelmühle und eine Stabmühle. Die Mittelrührmühle ist eine Naßmühle des Typs, wobei der Gegenstand, der zermahlen werden soll, der in einem Behälter enthalten ist, durch eine Rührvorrichtung gerührt wird, und umfaßt beispielsweise eine rotierende Schneckenmühle und eine rotierende Scheibenmühle.

[0056] Die Bedingungen für das Zermahlen können geeigneterweise eingestellt werden, um die Beschaffenheit des obengenannten verbesserten Metallmischoxids, die Viskosität, die Konzentration usw. des Lösungsmittels, das im Fall von Naßmahlen verwendet wird, oder die optimalen Bedingungen der Mahlvorrichtung zu erfüllen.

[0057] Außerdem ist es in einigen Fällen möglich, die katalytischen Aktivitäten durch weitere Zugabe eines Lösungsmittels zu dem zermahlenden Katalysatorpräkursor unter Bildung einer Lösung oder Aufschlammung, gefolgt von erneutem Trocknen weiter zu verbessern. Es gibt keine spezielle Einschränkung auf die Konzentration der Lösung oder Aufschlammung, und es ist üblich, die Lösung oder Aufschlammung so einzustellen, daß die Gesamtmenge der Ausgangsmaterialverbindungen für den zermahlenden Katalysatorpräkursor 10 bis 60 Gew.-% beträgt. Dann wird diese Lösung oder Aufschlammung durch ein Verfahren getrocknet, wie Sprühtrocknen, Gefriertrocknen, Eindampfen zur Trockne oder Vakuumtrocknen, bevorzugt durch Sprühtrocknungsverfahren. Außerdem kann ähnliches Trocknen ebenso in dem Fall durchgeführt werden, wo das Naßzermahlen durchgeführt wird.

[0058] Das Oxid, das durch das obengenannte Verfahren erhalten wurde, kann als ein Endkatalysator verwendet werden, aber er kann außerdem der Wärmebehandlung normalerweise bei einer Temperatur von 200 °C bis 700 °C für von 0,1 bis 10 Stunden unterworfen werden.

[0059] Das so erhaltene Metallmischoxid kann selbst als ein fester Katalysator verwendet werden, aber kann zu einem Katalysator zusammen mit einem geeigneten Träger, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid,

Alumosilicat, Diatomeenerde oder Zirkoniumdioxid gebildet werden. Außerdem kann es zu einer geeigneten Form und Teilchengröße in Abhängigkeit des Umfangs oder Systems des Reaktors geformt werden.

[0060] Die vorliegende Erfindung stellt ebenso ein Verfahren zur Herstellung einer ungesättigten Carbonsäure bereit, umfassend das Unterwerfen eines Alkans oder eines Gemisches aus einem Alkan und einem Alken einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion in Gegenwart eines Katalysators gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung.

[0061] Bei der Herstellung einer solchen ungesättigten Carbonsäure ist es bevorzugt, ein Ausgangsmaterialgas einzusetzen, das Dampf enthält. In einem solchen Fall wird als ein Ausgangsmaterialgas, das in das Reaktionssystem zugeführt werden soll, ein Gasgemisch, das ein Dampf-enthaltendes Alkan oder ein Dampf-enthaltendes Gemische aus Alkan und Alken und ein Sauerstoff-enthaltendes Gas umfaßt, normalerweise verwendet. Jedoch können das Dampf-enthaltende Alkan, oder das Dampfenthaltende Gemisch aus Alkan und Alken und das Sauerstoff-enthaltende Gas wechselweise zu dem Reaktionssystem zugeführt werden. Der Dampf, der eingesetzt werden soll, kann in Form von Dampfgas in dem Reaktionssystem vorliegen, und seine Einführungsweise ist nicht besonders eingeschränkt.

[0062] In bezug auf die Verwendung eines Halogens als ein Element des Katalysators der vorliegenden Erfindung ist es möglich, eine gasförmige Halogenquelle, wie zuvor angegeben, zu der Gaseinspeisung zu der Reaktion zuzugeben.

[0063] Außerdem kann ein Verdünnungsgas, ein Inertgas wie Stickstoff, Argon oder Helium, zugeführt werden. Das Molverhältnis (Alken oder Gemisch aus Alken und Alken) (Sauerstoff) : (Verdünnungsgas) : (H₂O) in dem Ausgangsmaterialgas beträgt bevorzugt (1) : (0,1 bis 10) : (0 bis 20) : (0,2 bis 70), stärker bevorzugt (1) : (1 bis 5,0) (0 bis 10) : (5 bis 40).

[0064] Wenn der Dampf zusammen mit dem Alkan oder dem Gemisch aus Alkan und Alken als Ausgangsmaterialgas zugeführt wird, wird die Selektivität für eine ungesättigte Carbonsäure deutlich verbessert, und die ungesättigte Carbonsäure kann aus dem Alkan oder Gemisch aus Alkan und Alken in guter Ausbeute einfach durch Kontaktieren in einer Stufe erhalten werden. Jedoch nutzt die konventionelle Technik ein Verdünnungsgas, wie Stickstoff, Argon oder Helium, für den Zweck der Verdünnung des Ausgangsmaterials. Als ein solches Verdünnungsgas kann ein Inertgas, wie Stickstoff, Argon oder Helium, zusammen mit dem Dampf eingesetzt werden, um die Raumgeschwindigkeit, den Sauerstoffpartialdruck und den Dampfpartialdruck einzustellen.

[0065] Als das Ausgangsmaterialalkan ist es bevorzugt, ein C₃₋₈-Alkan, bevorzugt Propan, Isobutan oder n-Butan; stärker bevorzugt Propan oder Isobutan; am stärksten bevorzugt Propan, einzusetzen. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann aus einem solchen Alkan eine ungesättigte Carbonsäure, wie eine α,β -ungesättigte Carbonsäure, in guter Ausbeute erhalten werden. Wenn beispielsweise Propan oder Isobutan als das Ausgangsmaterialalkan verwendet wird, werden Acrylsäure oder Methacrylsäure jeweils in guter Ausbeute erhalten.

[0066] In der vorliegenden Erfindung ist es als das Ausgangsmaterialgemisch aus Alkan und Alken möglich, ein Gemisch aus C₃₋₈-Alkan und C₃₋₈-Alken, bevorzugt Propan und Propen, Isobutan und Isobuten oder n-Butan und n-Buten einzusetzen. Als das Ausgangsmaterialgemisch aus Alkan und Alken sind Propan und Propen oder Isobutan und Isobuten stärker bevorzugt. Am stärksten bevorzugt ist ein Gemisch aus Propan und Propen. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann aus einem solchen Gemisch aus einem Alkan und einem Alken eine ungesättigte Carbonsäure, wie eine α,β -ungesättigte Carbonsäure, in guter Ausbeute erhalten werden. Wenn beispielsweise Propan und Propen oder Isobutan und Isobuten als das Ausgangsmaterialgemisch aus Alkan und Alken verwendet werden, wird Acrylsäure oder Methacrylsäure jeweils in guter Ausbeute erhalten. Bevorzugt liegt in dem Gemisch aus Alkan und Alken das Alken in einer Menge von mindestens 0,5 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-% bis 95 Gew.-%; am stärksten bevorzugt 3 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vor.

[0067] Als eine Alternative kann ein Alkanol, wie Isobutanol, das unter den Reaktionsbedingungen dehydrieren wird, um ihr entsprechendes Alken zu bilden, d. h. Isobuten, ebenso als eine Einspeisung in das vorliegende Verfahren oder in Verbindung mit den zuvor erwähnten Einspeisungsströmen verwendet werden.

[0068] Die Reinheit des Ausgangsmaterialalkans ist nicht besonders eingeschränkt, und ein Alken, enthaltend ein Niederalkan, wie Methan oder Ethan, Luft oder Kohlendioxid, als Verunreinigungen, kann ohne spezielle Probleme verwendet werden. Außerdem kann das Ausgangsmaterialalkan ein Gemisch aus verschiede-

nen Alkanen sein. Ebenso ist die Reinheit des Ausgangsmaterialgemisches aus Alkan und Alken nicht besonders eingeschränkt, und ein Gemisch aus Alkan und Alken, enthaltend ein Niederalken, wie Ethen, ein Niederalkan, wie Methan oder Ethan, Luft oder Kohlendioxid, als Verunreinigungen, kann ohne spezielle Probleme verwendet werden. Außerdem kann das Ausgangsmaterialgemisch aus Alkan und Alken ein Gemisch aus verschiedenen Alkanen und Alkenen sein.

[0069] Es gibt keine Einschränkung in bezug auf die Quelle des Alkens. Es kann an sich oder in Beimischung mit einem Alkan und/oder anderen Verunreinigungen gekauft werden. Alternativ kann es als ein Nebenprodukt der Alkanoxidation erhalten werden. Ebenso gibt es keine Einschränkung in bezug auf die Quelle des Alkans. Es kann an sich oder in Beimischung mit einem Alken und/oder anderen Verunreinigungen gekauft werden. Außerdem können das Alkan, ungeachtet der Quelle, und das Alken, ungeachtet der Quelle, nach Bedarf gemischt werden.

[0070] Der ausführliche Mechanismus der Oxidationsreaktion der vorliegenden Erfindung ist nicht eindeutig verständlich, aber die Oxidationsreaktion wird durch Sauerstoffatome, die in dem oben verbesserten Metallmischoxid vorliegen, oder durch molekularen Sauerstoff, der in dem Einsatzgas vorliegt, durchgeführt. Um molekularen Sauerstoff in das Einsatzgas einzuführen, kann dieser molekulare Sauerstoff reines Sauerstoffgas sein. Da jedoch die hohe Reinheit nicht erforderlich ist, ist es normalerweise wirtschaftlich, ein Sauerstoffenthaltendes Gas wie Luft zu verwenden.

[0071] Es ist ebenso möglich, nur ein Alkan oder ein Gemisch aus Alkan und Alken im wesentlichen in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff für die katalytische Gasphasenreaktion zu verwenden. In einem solchen Fall ist es bevorzugt, ein Verfahren anzupassen, wobei ein Teil des Katalysators geeignet aus der Reaktionszone von Zeit zu Zeit abgezogen, dann zu einem Oxidationsregenerator geschickt, regeneriert und dann zu der Reaktionszone zur Wiederverwendung rückgeführt wird. Als das Regenerierungsverfahren des Katalysators kann beispielsweise ein Verfahren erwähnt werden, welches das Kontaktieren eines Oxidationsgases, wie Sauerstoff, Luft oder Stickstoffmonoxid, mit dem Katalysator in dem Regenerator normalerweise bei einer Temperatur von 300 bis 600 °C umfaßt.

[0072] Dieser Aspekt der vorliegenden Erfindung wird in bezug auf einen Fall, wo Propan als das Ausgangsmaterialalkan verwendet wird und Luft als die Sauerstoffquelle verwendet wird, ausführlich beschrieben. Das Reaktionssystem kann ein Festbettsystem oder ein Fließbettsystem sein. Da jedoch die Reaktion eine exotherme Reaktion ist, kann ein Fließbettsystem bevorzugt eingesetzt werden, wodurch es leicht ist, die Reaktionstemperatur zu kontrollieren. Der Anteil an Luft, die in das Reaktionssystem zugeführt werden soll, ist für die Selektivität für die resultierende Acrylsäure wichtig, und er beträgt normalerweise höchstens 25 mol, bevorzugt 0,2 bis 18 mol pro mol Propan, wodurch hohe Selektivität für Acrylsäure erhalten werden kann. Diese Reaktion kann normalerweise unter Atmosphärendruck durchgeführt werden, kann aber unter einem leicht erhöhten Druck oder leicht reduzierten Druck durchgeführt werden. In bezug auf andere Alkane, wie Isobutan, oder auf Gemische aus Alkanen und Alkenen, wie Propan und Propen, kann die Zusammensetzung des Einsatzgases gemäß den Bedingungen für Propan ausgewählt werden.

[0073] Typische Reaktionsbedingungen für die Oxidation von Propan oder Isobutan zu Acrylsäure oder Methacrylsäure können in der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Das Verfahren kann in einer Einzeldurchgangsweise (nur frische Einspeisung wird in den Reaktor eingespeist) oder in einer Umlaufweise (mindestens ein Teil des Reaktorabflusses wird zu dem Reaktor rückgeführt) durchgeführt werden. Allgemeine Bedingungen für das erfindungsgemäße Verfahren sind folgende: die Reaktionstemperatur kann von 200 °C bis 700 °C variieren, aber liegt normalerweise in dem Bereich von 200 °C bis 550 °C, stärker bevorzugt 250 °C bis 480 °C, am stärksten bevorzugt 300 °C bis 400 °C; die Gasraumgeschwindigkeit, SV, in der Gasphasenreaktion liegt normalerweise in dem Bereich von 100 bis 10.000 h⁻¹, bevorzugt 300 bis 6.000 h⁻¹, stärker bevorzugt 300 bis 2.000 h⁻¹; die durchschnittliche Kontaktzeit mit dem Katalysator kann 0,01 bis 10 Sekunden oder mehr sein, liegt aber normalerweise in dem Bereich von 0,1 bis 10 Sekunden, bevorzugt 2 bis 6 Sekunden; der Druck in der Reaktionszone beträgt normalerweise 0 bis 5,17 bar (0 bis 75 psig), aber beträgt bevorzugt nicht mehr als 3,45 bar (50 psig). Bei einem Einzeldurchgangsverfahren ist es bevorzugt, daß der Sauerstoff aus einem Sauerstoffhaltenden Gas wie Luft zugeführt wird. Das Einzeldurchgangsverfahren kann ebenso unter Sauerstoffzugabe praktiziert werden. In der Praxis des Umlaufverfahrens ist Sauerstoffgas selbst die bevorzugte Quelle, um so die Anhäufung von Inertgasen in der Reaktionszone zu vermeiden.

[0074] Natürlich ist es bei der Oxidationsreaktion der vorliegenden Erfindung wichtig, daß die Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffkonzentrationen in den Einsatzgasen bei den entsprechenden Niveaus gehalten werden, um das Eindringen eines entflammaren Regimes in die Reaktionszone oder speziell an dem Auslaß der Re-

aktorzone zu minimieren oder zu vermeiden. Im allgemeinen ist es bevorzugt, daß die Auslaßsauerstoffniveaus niedrig sind, um sowohl das Nachbrennen zu minimieren als auch in der Umlaufweise des Vorgangs die Menge an Sauerstoff in dem rückgeführten gasförmigen Abflußstrom zu minimieren. Außerdem ist der Betrieb der Reaktion bei einer niedrigen Temperatur (unter 450 °C) extrem günstig, da das Nachbrennen weniger zu einem Problem wird, was die Erreichung von höherer Selektivität für die gewünschten Produkte ermöglicht. Der erfindungsgemäße Katalysator arbeitet effizienter bei dem oben dargestellten niedrigeren Temperaturbereich, was die Bildung von Essigsäure und Kohlenoxiden verringert und die Selektivität für Acrylsäure erhöht. Als ein Verdünnungsgas, um die Raumgeschwindigkeit und den Sauerstoffpartialdruck einzustellen, kann ein Inertgas wie Stickstoff, Argon oder Helium eingesetzt werden.

[0075] Wenn die Oxidationsreaktion von Propan und speziell die Oxidationsreaktion von Propan und Propen durch das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, können Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Essigsäure usw. als Nebenprodukte zusätzlich zu Acrylsäure hergestellt werden. Außerdem kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren manchmal ein ungesättigter Aldehyd in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen gebildet werden. Wenn beispielsweise Propan in dem Ausgangsmaterialgemisch vorliegt, kann Acrolein gebildet werden; und wenn Isobutan in dem Ausgangsmaterialgemisch vorliegt, kann Methacrolein gebildet werden. In einem solchen Fall kann ein solcher ungesättigter Aldehyd zu der gewünschten ungesättigten Carbonsäure durch dessen erneutes Unterwerfen einer katalytischen Gasphasenoxidation mit dem verbesserten Metallmischoxid-enthaltenden Katalysator der vorliegenden Erfindung oder durch dessen Unterwerfen einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion mit einem konventionellen Oxidationsreaktionskatalysator für einen ungesättigten Aldehyd umgewandelt werden.

[0076] Die vorliegende Erfindung stellt ebenso ein Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Nitrils bereit, welches das Unterwerfen eines Alkans oder eines Gemisches aus einem Alkan und einem Alken einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion mit Ammoniak in Gegenwart eines Katalysators gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung umfaßt.

[0077] In bezug auf die Verwendung eines Halogens als ein Element des erfindungsgemäßen Katalysators ist es möglich, eine gasförmige Halogenquelle, wie zuvor angegeben, zu der Gaseinspeisung zu der Reaktion zuzugeben.

[0078] Bei der Herstellung eines solchen ungesättigten Nitrils als das Ausgangsmaterialalkan ist es bevorzugt, ein C₃₋₈-Alkan, wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Hexan und Heptan, zu verwenden. Jedoch ist es im Hinblick auf die industrielle Anwendung von Nitrilen, die hergestellt werden sollen, bevorzugt, ein Niederalkan mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, speziell Propan und Isobutan, einzusetzen.

[0079] Ebenso ist es als das Ausgangsmaterialgemisch aus Alkan und Alken möglich, ein Gemisch aus C₃₋₈-Alkan und C₃₋₈-Alken, wie Propan und Propen, Butan und Buten, Isobutan und Isobuten, Pentan und Penten, Hexan und Hexen und Heptan und Hepten, einzusetzen. Jedoch ist es im Hinblick auf die industrielle Anwendung von Nitrilen, die hergestellt werden sollen, stärker bevorzugt, ein Gemisch aus einem Niederalkan mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und ein Niederalkan mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, speziell Propan und Propen oder Isobutan und Isobuten, einzusetzen. Bevorzugt liegt in dem Gemisch aus Alkan und Alken das Alken in einer Menge von mindestens 0,5 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-% bis 95 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 3 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vor.

[0080] Die Reinheit des Ausgangsmaterialalkans ist nicht besonders eingeschränkt, und ein Alkan, enthaltend ein Niederalkan, wie Methan oder Ethan, Luft oder Kohlendioxid, als Verunreinigungen, kann ohne spezielle Probleme verwendet werden. Außerdem kann das Ausgangsmaterialalkan ein Gemisch aus verschiedenen Alkanen sein. Ebenso ist die Reinheit des Ausgangsmaterialgemisches aus Alkan und Alken nicht besonders eingeschränkt, und ein Gemisch aus Alkan und Alken, enthaltend ein Niederalkan, wie Ethen, ein Niederalkan, wie Methan oder Ethan, Luft oder Kohlendioxid, als Verunreinigungen, kann ohne spezielle Probleme verwendet werden. Außerdem kann das Ausgangsmaterialgemisch aus Alkan und Alken ein Gemisch aus verschiedenen Alkanen und Alkenen sein.

[0081] Es gibt keine Einschränkung in bezug auf die Quelle an Alken. Es kann an sich oder in Beimischung mit einem Alkan und/oder anderen Verunreinigungen gekauft werden. Alternativ kann es als ein Nebenprodukt der Alkanoxidation erhalten werden. Ebenso gibt es keine Einschränkung in bezug auf die Quelle des Alkans. Es kann an sich oder in Beimischung mit einem Alken und/oder anderen Verunreinigungen gekauft werden. Außerdem können das Alkan, ungeachtet der Quelle, und das Alken, ungeachtet der Quelle, nach Bedarf gemischt werden.

[0082] Der ausführliche Mechanismus der Ammonoxidationsreaktion von diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung ist nicht eindeutig verständlich. Jedoch wird die Oxidationsreaktion durch die Sauerstoffatome, die in dem oben verbesserten Mischmetalloxid vorliegen, oder durch den molekularen Sauerstoff in dem Einsatzgas durchgeführt. Wenn molekularer Sauerstoff in das Einsatzgas eingeführt wird, kann der Sauerstoff reines Sauerstoffgas sein. Da jedoch die hohe Reinheit nicht erforderlich ist, ist es normalerweise wirtschaftlich, ein Sauerstoff-enhaltendes Gas wie Luft zu verwenden.

[0083] Als das Einsatzgas ist es möglich, ein Gasgemisch, das ein Alkan oder ein Gemisch aus einem Alkan oder einem Alken und Ammoniak umfaßt, und ein Sauerstoffenthaltendes Gas zu verwenden. Jedoch können ein Gasgemisch, das ein Alkan oder ein Gemisch aus einem Alkan und einem Alken und Ammoniak umfaßt, und ein Sauerstoff-enhaltendes Gas wechselweise zugeführt werden.

[0084] Wenn die katalytische Gasphasenreaktion unter Verwendung eines Alkans oder eines Gemisches aus einem Alkan und einem Alken und Ammoniak, das im wesentlichen frei von molekularem Sauerstoff ist, als das Einsatzgas durchgeführt wird, ist es ratsam, ein Verfahren einzusetzen, wo ein Teil des Katalysators periodisch abgezogen und zu einem Oxidationsregenerator zur Regenerierung geschickt wird, und der regenerierte Katalysator zu der Reaktionszone zurückkehrt. Als ein Verfahren zur Regenerierung des Katalysators kann ein Verfahren erwähnt werden, wo ein oxidierendes Gas wie Sauerstoff, Luft oder Stickstoffmonoxid durch den Katalysator in dem Regenerator normalerweise bei einer Temperatur von 300 °C bis 600 °C fließen kann.

[0085] Dieser Aspekt der vorliegenden Erfindung wird in bezug auf einen Fall, wo Propan als das Ausgangsmaterial verwendet wird, Alkan und Luft als die Sauerstoffquelle verwendet werden, ausführlicher beschrieben. Der Anteil an Luft, die für die Reaktion zugeführt werden soll, ist in bezug auf die Selektivität für das resultierende Acrylnitril wichtig. Hohe Selektivität für Acrylnitril wird nämlich erhalten, wenn Luft in einem Bereich von höchstens 25 mol, speziell 1 bis 15 mol, pro mol Propan zugeführt wird. Der Anteil an Ammoniak, das für die Reaktion zugeführt werden soll, liegt bevorzugt in dem Bereich von 0,2 bis 5 mol, speziell 0,5 bis 3 mol, pro mol Propan. Diese Reaktion kann normalerweise unter Atmosphärendruck durchgeführt werden, aber kann unter einem leicht erhöhten Druck oder einem leicht verringerten Druck durchgeführt werden. In bezug auf andere Alkane, wie Isobutan, oder auf Gemische aus Alkanen und Alkenen, wie Propan und Propen, kann die Zusammensetzung des Einsatzgases gemäß den Bedingungen für Propan ausgewählt werden.

[0086] Das Verfahren von diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann bei einer Temperatur von beispielsweise 250 °C bis 480 °C durchgeführt werden. Stärker bevorzugt beträgt die Temperatur 300 °C bis 400 °C. Die Gasraumgeschwindigkeit, SV, bei der Gasphasenreaktion liegt normalerweise in dem Bereich von 100 bis 10.000 h⁻¹, bevorzugt 300 bis 6.000 h⁻¹, stärker bevorzugt 300 bis 2.000 h⁻¹. Als ein Verdünnungsgas zum Einstellen der Raumgeschwindigkeit und des Sauerstoffpartialdrucks kann ein Inertgas, wie Stickstoff, Argon oder Helium, eingesetzt werden. Wenn die Ammonoxidation von Propan durch das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich zu Acrylnitril durchgeführt wird, können sich Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Acetonitril, Cyanwasserstoffsäure und Acrolein als Nebenprodukte bilden.

Beispiele Katalysatorherstellung

Vergleichsbeispiel 1

[0087] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich) und 20 ml wässrige Lösung aus Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml wässrige Lösung aus Vanadylsulfathydrat (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von MoV_{0,5}Te_{0,17}O_x auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 1

[0088] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 5 ml Gallium(III)nitrathydrat in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahy-

drat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Ga}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 2

[0089] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml VBr_3 in Wasser (Aldrich, 0,1 M in Br) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, und dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Br}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 3

[0090] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml VF_3 in Wasser (Aldrich, 0,1 M in F) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{F}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 4

[0091] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 5%iger Salpetersäure (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Bi}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 5

[0092] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml VI_3 in Wasser (Aldrich, 0,1 M in I) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen,

in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $I_{0,005}MoV_{0,5}Te_{0,17}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 6

[0093] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 0,01 g GeO_2 (Aldrich) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $F_{0,005}MoV_{0,5}Te_{0,17}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 7

[0094] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 5 ml $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $La_{0,025}MoV_{0,5}Te_{0,17}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 8

[0095] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $Y_{0,005}MoV_{0,5}Te_{0,17}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 9

[0096] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 1,06 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $Y_{0,005}MoV_{0,5}Te_{0,33}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu

Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 10

[0097] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 5 ml AgNO_3 in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Ag}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 11

[0098] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Zn}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 12

[0099] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 0,2 ml $\text{Au}(\text{OH})_3$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Au}_{0,001}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 13

[0100] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M in As) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{As}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 14

[0101] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 1 ml $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Pb}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Referenzbeispiel 15

[0102] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,53 g Tellurdioxid (Aldrich), 0,2 ml SeO_2 in Wasser (Aldrich, 0,1 M) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) tropfenweise bei Umgebungstemperatur unter Rühren zugegeben. Die gemischte Suspension wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Se}_{0,001}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 16

[0103] Zu einem 100-ml-Pyrex-Becherglas wurden 1,06 g Tellurdioxid (Aldrich) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben. Das Gemisch wurde auf einer heißen Platte bei 80 bis 100 °C für 5 min erhitzt, dann wurden 6,7 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zugegeben, und das Gemisch wurde für weitere 5 min bei derselben Temperatur erhitzt. Die Becherglasinhalte wurden zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE übertragen und wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 300 °C bei 3 °C/min kalziniert und bei 300 °C für 1 Stunde in Luft und 1 Stunde in Ar gehalten, dann in Ar von 300 bis 575 °C bei 10 °C/min erhitzt und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 17

[0104] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 1,06 g Tellurdioxid (Aldrich) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben. Das Gemisch wurde zuerst hydrothermal bei 150 °C für 1 h behandelt, und dann wurden 6,7 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zu der Bombe bei 60 °C unter Rühren zugegeben. Die Bombeninhalte wurden hydrothermal bei 175 °C für 60 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 575 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 18

[0105] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 1,06 g Tellurdioxid (Aldrich) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben. Das Gemisch wurde zuerst hydrothermal bei 100 °C für 1 h behandelt, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zu der Bombe bei 60 °C unter Rühren zugegeben. Die Bombeninhalte wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftrennung gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 300 °C bei 3 °C/min kalziniert und bei 300 °C für 1 Stunde in Luft und 1 Stunde in Ar gehalten, dann in Ar von 300 bis 575 °C bei 10 °C/min erhitzt und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 19

[0106] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 1,59 g Tellurdioxid (Aldrich) und 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben. Das Gemisch wurde zuerst hydrothermal bei 100 °C für 1 h behandelt, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zu der Bombe bei 60 °C unter Rühren zugegeben. Die Bombeninhalte wurden hydrothermal bei 175 °C für 60 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftrennung gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 575 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,5}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 20

[0107] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 1,03 g Tellurdioxid (Aldrich), 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) und 1 ml wässriges MoCl_5 (Aldrich, 0,1 M in Cl) zugegeben. Das Gemisch wurde zuerst hydrothermal bei 100 °C für 1 h behandelt, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zu der Bombe bei 60 °C unter Rühren zugegeben. Die Bombeninhalte wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftrennung gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 300 °C bei 3 °C/min kalziniert und bei 300 °C für 1 Stunde in Luft und 1 Stunde in Ar gehalten, dann in Ar von 300 bis 575 °C bei 10 °C/min erhitzt und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Cl}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 21

[0108] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 1,03 g Tellurdioxid (Aldrich), 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) und 1 ml $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M in As) zugegeben. Das Gemisch wurde zuerst hydrothermal bei 80 °C für 1 h behandelt, und dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zu der Bombe bei 60 °C unter Rühren zugegeben. Die Bombeninhalte wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftrennung gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 600 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 600 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{As}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 22

[0109] Zu einem 100-ml-Pyrex-Becherglas wurden 1,06 g Tellurdioxid (Aldrich), 20 ml Ammoniumheptamo-

lybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) und 1 ml $H_5As_3O_{10}$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M in As) zugegeben. Das Gemisch wurde auf einer heißen Platte bei 80 bis 100 °C für 5 min erhitzt, dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zugegeben, und das Gemisch wurde für weitere 5 min bei derselben Temperatur erhitzt. Die Becherglasinhalte wurden zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE übertragen und wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 575 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $As_{0,025}MoV_{0,5}Te_{0,33}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 23

[0110] Zu einem 100-ml-Pyrex-Becherglas wurden 1,06 g Tellurdioxid (Aldrich), 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) und 1 ml $Pb(NO_3)_2$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) zugegeben. Die Aufschlammung wurde auf einer heißen Platte bei 80 bis 100 °C für 5 min erhitzt, dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zugegeben, und das Gemisch wurde für weitere 5 min bei derselben Temperatur erhitzt. Die Becherglasinhalte wurden zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE übertragen und wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 300 °C bei 3 °C/min kalziniert und bei 300 °C für 1 Stunde in Luft und 1 Stunde in Ar gehalten, dann in Ar von 300 bis 575 °C bei 10 °C/min erhitzt und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $Pb_{0,025}MoV_{0,5}Te_{0,33}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 24

[0111] Zu einem 100-ml-Pyrex-Becherglas wurden 1,06 g Tellurdioxid (Aldrich), 20 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) und 0,2 ml $Au(OH)_3$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) zugegeben. Das Gemisch wurde auf einer heißen Platte bei 80 bis 100 °C für 5 min erhitzt, dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zugegeben, und das Gemisch wurde für weitere 5 min bei derselben Temperatur erhitzt. Die Becherglasinhalte wurden zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE übertragen und wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 300 °C bei 3 °C/min kalziniert und bei 300 °C für 1 Stunde in Luft und 1 Stunde in Ar gehalten, dann in Ar von 300 bis 575 °C bei 10 °C/min erhitzt und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $Au_{0,025}MoV_{0,5}Te_{0,33}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Vergleichsbeispiel 2

[0112] Zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE wurden 0,93 g $Sb_2(SO_4)_3$ (Aldrich) und 21 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben. Das Gemisch wurde zuerst hydrothermal bei 150 °C für 30 min behandelt, und dann wurden 7 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zu der Bombe bei 80 °C unter Rühren zugegeben. Die Bombeninhalte wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkrafftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 300 °C bei 3 °C/min kalziniert und bei 300 °C für 1 Stunde in Luft und 1 Stunde in Ar gehalten, dann in Ar von 300 bis 575 °C bei 10 °C/min erhitzt und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $MoV_{0,33}Sb_{0,17}O_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Vergleichsbeispiel 3

[0113] Zu einem 100-ml-Pyrex-Becherglas wurden 1,06 g $Sb_2(SO_4)_3$ (Aldrich) und 24 ml Ammoniumheptamo-

lybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) zugegeben. Das Gemisch wurde auf einer heißen Platte bei 80 bis 100 °C für 5 min erhitzt, dann wurden 8 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zugegeben, und das Gemisch wurde für weitere 5 min bei derselben Temperatur erhitzt. Die Becherglasinhalte wurden zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE übertragen und wurde hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 575 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{MoV}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 25

[0114] Zu einem 100-ml-Pyrex-Becherglas wurden 0,93 g $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ (Aldrich), 21 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) und 1 ml VF_3 in Wasser (Aldrich, 0,1 M in F) zugegeben. Das Gemisch wurde auf einer heißen Platte bei 80 bis 100 °C für 5 min erhitzt, dann wurden 7 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zugegeben, und das Gemisch wurde für weitere 5 min bei derselben Temperatur erhitzt. Die Becherglasinhalte wurden zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE übertragen und wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 575 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{F}_{0,025}\text{MoV}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Beispiel 26

[0115] Zu einem 100-ml-Pyrex-Becherglas wurden 0,93 g $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ (Aldrich), 21 ml Ammoniumheptamolybdattetrahydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in Mo) und 1 ml $\text{Au}(\text{OH})_3$ in Wasser (Aldrich, 0,1 M) zugegeben. Das Gemisch wurde auf einer heißen Platte bei 80 bis 100 °C für 5 min erhitzt, dann wurden 10 ml Vanadylsulfathydrat in Wasser (Aldrich, 1,0 M in V) zugegeben, und das Gemisch wurde für weitere 5 min bei derselben Temperatur erhitzt. Die Becherglasinhalte wurden zu einer 45-ml-Parr-Acid-Digestion-Bombe mit einem Innenrohr aus PTFE übertragen und wurden hydrothermal bei 175 °C für 20 Stunden behandelt. Schwarze Feststoffe, die an der Wand und am Boden der Bombe gebildet wurden, wurden durch Schwerkraftfiltration gesammelt, mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen, in einem Vakuumofen bei 25 °C über Nacht getrocknet und dann in Luft von 25 bis 275 °C bei 10 °C/min kalziniert und bei 275 °C für 1 Stunde gehalten, dann in Ar von 275 bis 575 °C bei 2 °C/min kalziniert und bei 575 °C für 2 Stunden gehalten. Der Endkatalysator wies eine nominale Zusammensetzung von $\text{Au}_{0,025}\text{MoV}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{O}_x$ auf. Der so erhaltene Katalysator wurde in eine Form gepreßt und dann zerbrochen und zu Körnchen von 10 bis 20 Mesh zur Reaktorbewertung gesiebt.

Bewertung und Ergebnisse

[0116] Die Katalysatoren wurden in einem 10 cm langen Pyrex-Rohrreaktor (Innendurchmesser: 3,9 mm) bewertet. Das Katalysatorbett (4 cm lang) wurde mit Glaswolle an ungefähr Mittellänge in dem Reaktor plaziert und wurde mit einem elektrischen Ofen erhitzt. Masseflußregler und -meßgeräte regulierten die Gasfließgeschwindigkeit. Die Oxidation wurde unter Verwendung eines Einsatzgasstroms von Propan, Dampf und Luft mit einer Einspeisungsrate von Propan : Dampf : Luft von 1 : 3 : 96 durchgeführt. Der Reaktorabfluß wurde durch FTIR analysiert. Die Ergebnisse bei einer Verweilzeit von 3 Sekunden werden in den Tabellen 1 bis 4 gezeigt.

Tabelle 1

Katalysator	Zusammensetzung	Temp. °C	% C3-Umw.	% AA-Ausbeute
Vgl.-Bsp. 1	$\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	393	27	2
Bsp. 1	$\text{Ga}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	372	35	6
Bsp. 2	$\text{Br}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	402	51	7
Bsp. 3	$\text{F}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	284	29	12
Bsp. 4	$\text{Bi}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	366	23	5
Bsp. 5	$\text{I}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	376	25	7
Bsp. 6	$\text{Ge}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	366	36	11
Bsp. 7	$\text{La}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	384	42	8
Bsp. 8	$\text{Y}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	385	42	11
Bsp. 9	$\text{Y}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	385	40	13
Bsp. 10	$\text{Ag}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	403	24	4
Bsp. 11	$\text{Zn}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	393	39	6
Bsp. 12	$\text{Au}_{0,001}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	385	28	10
Bsp. 13	$\text{As}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	393	56	9
Bsp. 14	$\text{Pb}_{0,005}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	384	36	12
Bsp. 15	$\text{Se}_{0,001}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$	403	27	3

Tabelle 2

Katalysator	Zusammensetzung	Temp. °C	% C3-Umw.	% AA-Ausbeute
Bsp. 16	$\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	368	56	27
Bsp. 16	$\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	400	78	20
Bsp. 17	$\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	394	52	29
Bsp. 18	$\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	396	56	30
Bsp. 19	$\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,5}\text{O}_x$	381	50	31

Tabelle 3

Katalysator	Zusammensetzung	Temp. °C	% C3-Umw.	% AA-Ausbeute
Bsp. 20	$\text{Cl}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	357	65	26
Bsp. 21	$\text{As}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	390	44	25
Bsp. 22	$\text{As}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	369	48	21
Bsp. 23	$\text{Pb}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	369	34	21
Bsp. 24	$\text{Au}_{0,025}\text{MoV}_{0,5}\text{Te}_{0,33}\text{O}_x$	387	29	14

Tabelle 4

Katalysator	Zusammensetzung	Temp. °C	% C3-Umw.	% AA-Ausbeute
Vgl.-Bsp. 2	$\text{MoV}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{O}_x$	402	97	6
Vgl.-Bsp. 3	$\text{MoV}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{O}_x$	393	64	1
Bsp. 25	$\text{F}_{0,025}\text{MoV}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{O}_x$	260	21	8
Bsp. 26	$\text{Au}_{0,025}\text{MoV}_{0,33}\text{Sb}_{0,17}\text{O}_x$	241	13	8

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Katalysators, umfassend ein Metallmischoxid mit der empirischen Formel



wobei M ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Te, Sb und Nb, darstellt, wobei X ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sc, Y, La, Re, Ir, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, Si, Ge, As, Pb, S, Se, Sn, Bi, F, Cl, Br und I, darstellt, und

wobei, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis $1,0$, $c = 0,01$ bis $1,0$, $d = 0$ bis 1 und e von der Oxidationsstufe der anderen Elemente abhängt,

mit der Maßgabe, dass, wenn $d = 0$, M aus der Gruppe, bestehend aus Nb und Te, ausgewählt ist, und

mit der weiteren Maßgabe, dass, wenn $d = 0$ und $M = \text{Te}$, $0,01 \leq b \leq 0,50$ oder $0,17 \leq c \leq 1,0$, wobei das Verfahren umfasst:

(i) das Mischen von Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X, wie benötigt, und eines Lösungsmittels, welches Wasser umfasst, um ein erstes Gemisch zu bilden, welches mindestens 2, aber weniger als alle der Elemente Mo, V, M und X enthält,

(ii) das Erwärmen des ersten Gemisches bei einer Temperatur von 80°C bis 150°C für von 5 Minuten bis 48 Stunden,

(iii) dann, das Mischen von Verbindungen der Elemente Mo, V, M und X, wie benötigt, mit dem ersten Gemisch, um ein zweites Gemisch zu bilden, welches die Elemente Mo, V, M und X in den entsprechenden Atomverhältnissen a , b , c und d enthält, wobei, wenn $a = 1$, $b = 0,01$ bis $1,0$, $c = 0,01$ bis $1,0$ und $d = 0$ bis 1 ,

(iv) das Erwärmen des zweiten Gemisches bei einer Temperatur von 50°C bis 300°C für von 1 Stunde bis mehrere Wochen in einem geschlossenen Gefäß unter Druck,

(v) das Gewinnen von unlöslichem Material aus dem geschlossenen Gefäß unter Erhalten eines Katalysators.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend:

(vi) das Kalzinieren des gewonnenen unlöslichen Materials.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das erste Gemisch die Elemente Mo und M umfasst.

4. Verfahren zum Herstellen einer ungesättigten Carbonsäure, welches umfasst:

a) das Herstellen eines Katalysators durch das in einem der Ansprüche 1 bis 3 beanspruchte Verfahren, und

b) das Unterwerfen eines Alkans oder eines Gemisches eines Alkans einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion in der Gegenwart des in Schritt a) hergestellten Katalysators.

5. Verfahren zum Herstellen eines ungesättigten Nitrils, welches umfasst:

a) das Herstellen eines Katalysators durch das in einem der Ansprüche 1 bis 3 beanspruchte Verfahren, und

b) das Unterwerfen eines Alkans oder eines Gemisches eines Alkans und Ammoniak einer katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion in der Gegenwart des in Schritt a) hergestellten Katalysators.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen