



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2009 017 443 A1** 2009.11.05

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 017 443.5**

(22) Anmeldetag: **15.04.2009**

(43) Offenlegungstag: **05.11.2009**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/885** (2006.01)

C07C 47/542 (2006.01)

C07C 45/36 (2006.01)

(60) Geschmacksmusterpriorität:
08154526.1 **15.04.2008**

(71) Anmelder:
BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:
Reitsötter, Kinzebach & Partner (GbR), 81679 München

(72) Erfinder:
Karpov, Andrey, 68159 Mannheim, DE; Hibst, Hartmut, 69198 Schriesheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Katalysatoren zur Selektivoxidation von Alkylaromaten**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Katalysatoren und Verfahren zur Partialoxidation von Alkylaromaten in der Gasphase. Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I $\text{Cu}_a\text{Mo}_b\text{M}_c\text{O}_c \cdot e\text{H}_2\text{O}$ (I) worin M für wenigstens ein unter Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, W, Re, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Zn, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, La, Ce ausgewähltes Element steht, a/b einen Wert von 0,1 bis 10 hat, c einen Wert von weniger als 0,1 hat, a+b+c den Wert 1 hat, d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet, und e einen Wert von 0 bis 20 hat. O-Xylol kann mit hoher Selektivität zu o-Tolylaldehyd oxidiert werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Katalysatoren zur Partialoxidation von Alkylaromaten in der Gasphase, insbesondere zur Selektivoxidation von Alkylaromaten zu aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden.

[0002] Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, werden technisch in großem Umfang durch katalytische Gasphasenoxidation von Alkylaromaten, wie o-Xylol, in Festbettreaktoren hergestellt. Dazu wird ein Gemisch aus einem sauerstoffhaltigen Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden Alkylaromaten bei erhöhter Temperatur durch eine Schüttung eines Katalysators geleitet.

[0003] Diese Selektivoxidation von Alkylaromaten verläuft vermutlich nach einem kombinierten Parallel- und Folgeschrittmechanismus. Das Edukt, wie o-Xylol, wird auf der Katalysatoroberfläche konsekutiv über intermediäre Oxidationsprodukte bis zum Endprodukt, z. B. Phthalsäureanhydrid, oxidiert. Auf jeder Stufe kann das intermediäre Oxidationsprodukt entweder weiter oxidiert oder von der katalytisch aktiven Oberfläche desorbiert werden. In einer konkurrierenden Parallelreaktion erfolgt eine Totaloxidation, die entweder direkt vom Edukt oder von einem Intermediat der selektiven Route ausgeht. Bei der selektiven Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid müssen 12 Bindungen gebrochen und wieder neu gebildet werden. Unter anderem erfolgen die Abstraktion von sechs Wasserstoff- und die Insertion von drei Sauerstoffatomen. Neben Phthalsäureanhydrid bilden sich viele zusätzliche Reaktionsprodukte. Diese können im Wesentlichen in zwei Untergruppen unterteilt werden. Die Moleküle o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure und Phthalid haben im Vergleich zu Phthalsäureanhydrid ein niedrigeres C-/O-Atomzahlenverhältnis. Diese Unteroxidationsprodukte weisen wie Phthalsäureanhydrid acht C-Atome auf. Sie sind die C₈-Intermediate der Gasphasenoxidation und können in das Zielprodukt Phthalsäureanhydrid überführt werden. Zur zweiten Gruppe gehören die Überoxidationsprodukte Maleinsäureanhydrid und die Kohlenstoffoxide CO bzw. CO₂ (oft als CO_x zusammengefasst). Des Weiteren können bei der o-Xylol-Oxidation folgende Nebenprodukte in geringerer Konzentration entstehen: Benzaldehyd, p-Benzochinon, Benzoesäure, Benzol, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Methylbenzylalkohol, Methylmaleinsäureanhydrid, Phthalan, o-Phthalaldehyd und Toluol.

[0004] Bereits geringe Ausbeutesteigerungen der industriellen Herstellungsverfahren führen zu deutlichen wirtschaftlichen Vorteilen. Es ist wünschenswert, über Katalysatoren zu verfügen, die mit hoher Selektivität zum gewünschten Endprodukt und/oder seinen Unteroxidationsprodukten führen. Die Unteroxidationsprodukte können nach bekannten Verfahren zum gewünschten Endprodukt weiteroxidiert werden.

[0005] Die EP 0256352 beschreibt ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, wobei in einer ersten Stufe o-Xylol in flüssiger Phase zu o-Toluylsäure oxidiert wird und die isolierte o-Toluylsäure in einem zweiten Schritt an einem üblichen Katalysator in der Gasphase weiter oxidiert wird. Es wird behauptet, dass mit der zweistufigen Verfahrensführung höhere Ausbeuten und/oder Reinheiten erzielt werden können als bei der reinen Oxidation in der Gasphase.

[0006] Die WO 00/27753 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch partielle Oxidation von o-Xylol in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, wobei man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthält, in Kombination mit einem Katalysator, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche katalytisch aktive Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält, verwendet.

[0007] Die EP 0 756 894 beschreibt Multimetalloxidmassen, die eine Molybdän, Vanadium sowie wenigstens eines der Elemente Wolfram, Niob, Tantal, Chrom und Cer umfassende Aktivphase und eine Kupfer und wenigstens eines der Elemente Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob, und Tantal umfassende Promotorphase enthalten. Aktivphase und Promotorphase liegen relativ zueinander wie in einem Gemisch aus feinteiliger Aktiv- und Promotorphase vor. Die Multimetalloxidmassen werden z. B. als Katalysatoren für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt.

[0008] Die NL 7209921 beschreibt eine Gasphasenoxidation von Toluol zu Benzaldehyd bei 200–600°C an einem Katalysator, der Molybdän und ein weiteres Element M (M = Fe, Ni, Co, Sb, Bi, V, P, Sm, Ta, Sm, Cr) im Verhältnis M/Mo < 1 enthält.

[0009] Die US 4 140 722 beschreibt eine Gasphaseoxidation von substituierten p-Xylolen zu substituierten Terephthalaldehyden an einem Katalysator, der W, Mo und Bi enthält.

[0010] Die US 5 324 702 beschreibt eine Gasphasenoxidation von o-Xylol an $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei 400–600°C zu einem Gemisch aus o-Tolylaldehyd, Phthalsäureanhydrid und Phthalid.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Multimetalloxide als Katalysatoren für die partielle Oxidation von Alkylaromaten aufzufinden, die mit hoher Selektivität zu aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden führen.

[0012] Die Aufgabe wird gelöst durch Verfahren zur Partialoxidation von Alkylaromaten in der Gasphase unter Verwendung eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I enthält



worin

M für wenigstens ein unter Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, W, Re, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Zn, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, La, Ce, ausgewähltes Element steht,

a/b einen Wert von 0,1 bis 10 hat,

c einen Wert von weniger als 0,1 hat,

a + b + c den Wert 1 hat,

d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet,

e einen Wert von 0 bis 20 hat.

[0013] Die Erfindung betrifft außerdem einen Gasphasenoxidations-Katalysator mit einer katalytisch aktiven Masse, die im Wesentlichen aus einem Metallmischoxid der allgemeinen Formel I besteht.

[0014] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren basieren auf Kupfermolybdaten. Durch Einbau von Atomen M in die Kupfermolybdat-Struktur können die katalytischen Eigenschaften des Multimetalloxids bezüglich seiner Aktivität und Selektivität modifiziert werden.

[0015] In der Formel I hat a/b vorzugsweise einen Wert von 0,2 bis 5, insbesondere von 0,33 bis 3, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,5.

[0016] In der Formel I hat c vorzugsweise einen Wert von 0,0001 bis 0,05.

[0017] In der Formel I steht M vorzugsweise für wenigstens ein unter V, Nb, Cr, Re, Fe, Co, Ag, Zn, B, Al, Ga, Pb, P, Sb, Bi, La, Ce ausgewähltes Element.

[0018] Die Multimetalloxide umfassen vorzugsweise Kristallite bzw. bestehen im Wesentlichen aus Kristalliten, die den Strukturtyp eines oder mehrerer der nachfolgend aufgelisteten Kupfermolybdate aufweisen:

$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$	(Karteikarte 01-078-0380 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)),
$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$	(Karteikarte 01-084-1106 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)),
$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	(Karteikarte 01-084-0842 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)),
CuMoO_4	Mitteldruckmodifikation (Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)),
CuMoO_4	Hochdruckmodifikation (Karteikarte 01-077-0699 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)),
$\text{Cu}_{3,85}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	(Karteikarte 01-070-2494 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)),
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	(Karteikarten 01-087-0455 oder 00-024-0055 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)),
$\text{Cu}_{1,49}\text{Mo}_8\text{O}_{24}$	(Karteikarte 01-082-0843 der ICDD PDF-2 Kartei (Release 2006)).

[0019] In Klammern ist die Fundstelle für den zugehörigen Röntgenbeugungsfingerabdruck angegeben. Das Vorliegen von Kristalliten eines der genannten Strukturtypen kann anhand eines Röntgenpulverdiffraktogramms des Multimetalloxids ermittelt werden. Wenn die charakteristischen und intensivsten Beugungslinien im Diffraktogramm (z. B. angegeben als Netzebenenabstände d [Å]) mit denen des Röntgenbeugungsfingerabdrucks übereinstimmen, weist das Multimetalloxid den betreffenden Strukturtyp auf. Liegt mehr als eine kris-

talline Phase vor, können in der Regel die charakteristischen Beugungslinien im Diffraktogramm den zugrunde liegenden Strukturtypen zugeordnet werden.

[0020] Das Multimetalloxid kann als einheitliche Phase vorliegen oder ein Gemisch von kristallinen und/oder amorphen Phasen der Zusammensetzungen $\text{Cu}_w\text{Mo}_x\text{M}_y\text{O}_z$, $\text{Cu}_w\text{Mo}_x\text{O}_z$, $\text{Cu}_w\text{M}_y\text{O}_z$, $\text{Mo}_x\text{M}_y\text{O}_z$, Cu_wO_z , Mo_xO_z und/oder M_yO_z umfassen, wobei w, x, y, z jeweils unabhängig so gewählt sind, dass die Summenzusammensetzung des Gemisches der Formel I entspricht.

[0021] Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen sind auf verschiedene Weise erhältlich. Sie können z. B. durch eines der folgenden Verfahren hergestellt werden:

- (i) Umsetzung wenigstens einer Molybdänquelle, einer Kupferquelle und gegebenenfalls einer Quelle des Elements M;
- (ii) Behandeln eines Multimetalloxids der Formel $\text{Cu}_a\text{Mo}_b\text{O}_d \cdot e\text{H}_2\text{O}$ (worin $a + b = 1$ und d und e die oben angegebene Bedeutung haben) mit einer Quelle des Elements M;
- (iii) Behandeln eines Multimetalloxids der Formel $\text{Cu}_a\text{Mo}_b\text{M}^1\text{O}_d \cdot e\text{H}_2\text{O}$ mit einer Quelle des Elements M^2 (worin a, b, c, d, e die oben angegebene Bedeutung haben; und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind und die oben für M angegebene Bedeutung haben).

[0022] In der Regel schließt sich eine thermische Behandlung bei einer Temperatur von wenigstens 200°C an.

[0023] Zur Herstellung des Metallmischoxids nach (i) werden im Allgemeinen eine Molybdänquelle, eine Kupferquelle und gegebenenfalls eine Quelle des Elements M innig miteinander vermengt. Das Vermengen kann trocken erfolgen, erfolgt aber vorzugsweise in einer Lösung und/oder Suspension in einem Lösungsmittel. Als Lösungsmittel können polare organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Polyole, Polyether oder Amine, z. B. Pyridin, dienen, bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet.

[0024] Als Molybdänquelle, Kupferquelle und Quelle des Elements M werden Oxide oder Verbindungen der Elemente verwendet, die beim Erwärmen, zumindest beim Erwärmen in Anwesenheit von Sauerstoff in Oxide überführbar sind. Hierzu zählen Hydroxide, Oxidhydroxide, Polyoxometallate, Carboxylate, Carbonate, und insbesondere Nitrate.

[0025] Geeignete Molybdänquellen sind beispielsweise Mo-Pulver, Ammoniummolybdat bzw. Ammoniumpolymolybdate (z. B. Ammoniumdimolybdat, Ammoniumheptamolybdat, Ammoniumoctamolybdat, Ammoniumdecamolybdat), Molybdänoxide, wie MoO_3 , MoO_2 , Molybdänhalogenide, Molybdänoxyhalogenide und Molybdänorganyle. Aufgrund seiner allgemeinen Verrügbbarkeit und guten Löslichkeit wird bevorzugt Ammoniumheptamolybdat verwendet.

[0026] Geeignete Quellen für das Element Kupfer sind beispielsweise Cu-Pulver, Kupferoxide (wie z. B. Cu_2O , CuO), Kupferhydroxide, Kupfernitrat, Kupferacetat, Kupferoxalat, Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kupferorganyle. Bevorzugt werden Kupfernitrat oder Kupferacetat verwendet.

[0027] Als Quelle des Elements M werden in der Regel solche Verbindungen gewählt, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Es können beispielsweise die Carboxylate, insbesondere die Acetate oder Oxalate, Nitrate, Oxide, Carbonate oder Halogenide eingesetzt werden. Elementsauerstoffsäuren oder deren Ammoniumsalze können eingesetzt werden, wenn M z. B. für P steht. Formulierungen aus Nanopartikeln von Oxiden oder Hydroxiden der Elemente M können ebenfalls verwendet werden. Weiterhin können Polyanionen wie Heteropolysäuren von Anderson-, Dawson- oder Keggin-Typ als Quellen für die Elemente M verwendet werden.

[0028] Je nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung des Multimetalloxids der Formel I werden zu dessen Herstellung die sich aus a, b und c der Formel I ergebenden Mengen von Molybdänquelle, Kupferquelle und Quelle des Elements M vermengt.

[0029] Das Vermengen der Molybdänquelle, Kupferquelle und Quelle des Elements M kann im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 375°C, vorzugsweise bei 20 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 60 bis 100°C vorgenommen. Liegt die Temperatur der Umsetzung oberhalb der Temperatur des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels, wird die Umsetzung zweckmäßigerweise unter dem Eigendruck des Reaktionssystems in einem Druckgefäß ausgeführt. Vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Die Dauer dieser Umsetzung kann in Abhängigkeit von der Art der umgesetzten Ausgangsmaterialien und den angewandten Temperaturbedingungen wenige Mi-

nuten bis mehrere Tage betragen.

[0030] Das so gebildete Gemenge kann aus der Reaktionsmischung isoliert und bis zur weiteren Verwendung gelagert werden. Die Isolierung kann z. B. durch Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des erhaltenen Feststoffs erfolgen. Zur Trocknung eignen sich übliche Trockner, wie Walzentrockner, oder Gefriertrockner. Besonders vorteilhaft wird die Trocknung der erhaltenen Lösung und/oder Suspension mittels Sprühtrocknung durchgeführt. Die Sprühtrocknung wird im Allgemeinen unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck vorgenommen. Je nach angewandtem Druck und verwendetem Lösungsmittel bestimmt sich die Eingangstemperatur des Trocknungsgases. Im Allgemeinen wird als Trocknungsgas Luft verwendet, es können aber selbstverständlich auch andere Trocknungsgase wie Stickstoff oder Argon, benutzt werden. Die Eingangstemperatur des Trocknungsgases in den Sprühtrockner wird vorteilhaft so gewählt, dass die Ausgangstemperatur des durch Verdampfung des Lösungsmittels abgekühlten Trocknungsgases 200°C für einen längeren Zeitraum nicht übersteigt. In der Regel wird die Ausgangstemperatur des Trocknungsgases auf 50 bis 150°C, vorzugsweise 100 bis 140°C eingestellt.

[0031] Die Quelle des Elements M kann beispielsweise auch einer zu versprühenden oder zu trocknenden Lösung der Molybdän- und Kupferquelle zugesetzt werden.

[0032] Das Trocknen liefert in der Regel ein amorphes Produkt. Zweckmäßigerweise kann man das Produkt kompaktieren und in eine Fraktion geeigneter Korngröße, z. B. zwischen 500–1000 µm, klassieren.

[0033] Bei der Herstellung nach dem Verfahren (ii) behandelt man ein Multimetalloxid der Formel $Cu_a Mo_b O_d \cdot eH_2O$ mit einer Quelle des Elements M, vorzugsweise durch Tränken mit einer Lösung der Quelle des Elements M in einem wässrigen oder nicht wässrigen Lösungsmittel. Das Tränken kann auch unter hydrothermischen Bedingungen erfolgen. Eine thermische oder hydrothermische Nachbehandlung ist ebenfalls möglich. Die Herstellung nach dem Verfahren (iii) erfolgt in analoger Weise.

[0034] Wahlweise kann die Behandlung der Multimetalloxidmasse mit einer Quelle des Elements M auch nach dem weiter unten beschriebenen Aufbringen auf Trägerkörper erfolgen.

[0035] Typischerweise schließt eine thermische Behandlung an, vorzugsweise unter kontrollierter Atmosphäre. Eine solche thermische Behandlung erfolgt statisch oder bevorzugt bewegt unter rotierenden Bewegungen des Ofenraumes. Typische Temperaturregime für die thermische Behandlung liegen im Bereich von 200 bis 800°C, bevorzugt von 250 bis 500°C, besonders bevorzugt von 300 bis 400°C. Die thermische Behandlung kann unter inerter (beispielsweise Stickstoff oder Edelgase), oxidierender (beispielsweise Sauerstoff) oder variierender Atmosphäre (zunächst oxidierende dann reduzierende Atmosphäre) stattfinden. Dem Fachmann ist bekannt, dass auch Mischungen aus den genannten Gasen verwendet werden können. Dabei bedeutet die Bezeichnung oxidierend, dass im zugeführten Gasstrom nach Umsetzung aller enthaltenen Oxidations- und Reduktionsmittel, Oxidationsmittel im Gasstrom verbleibt, also brutto ein oxidierender Gasstrom zugeführt wird. Dabei bedeutet die Bezeichnung reduzierend, dass im zugeführten Gasstrom nach Umsetzung aller enthaltenen Oxidations- und Reduktionsmittel, Reduktionsmittel im Gasstrom verbleibt, also brutto ein reduzierender Gasstrom zugeführt wird. Inert bedeutet in diesem Zusammenhang dass entweder keine Oxidationsmittel oder Reduktionsmittel zugeführt werden, oder Oxidations- und Reduktionsmittel im zugeführten Gasstrom brutto inert sind, dass heißt, dass im zugeführten Gasstrom nach Umsetzung aller enthaltenen Oxidations- und Reduktionsmittel, weder Oxidationsmittel noch Reduktionsmittel im Gasstrom verbleibt.

[0036] Es kann unter stehender oder fließender Atmosphäre thermisch behandelt werden, vorzugsweise wird eine Behandlung unter einem fließenden Gasstrom vorgenommen, wobei eine ständige Frischgaszufuhr vor einer Gaszyklisierung bevorzugt wird. Die Zusammensetzung der Atmosphäre kann als Funktion der Kalzinierungstemperatur und –dauer variiert werden. Typischerweise wird eine bewegte thermische Behandlung, beispielsweise durch beispielsweise rotierende Kalzinierungstrommeln, Schütteln oder Fluidisierung bevorzugt. Für die Herstellung im Labor sind Öfen wie in der Fig. 1 der DE A 10122027 bevorzugt.

[0037] Die thermische Behandlung kann auch unter den Temperaturbedingungen der Gasphasenoxidation im Gasphasenoxidationsreaktor erfolgen. In diesem Fall wird ein so genannter Präkatalysator in den Reaktor eingebracht, der unter den Temperaturbedingungen der Gasphasenoxidation in einen erfindungsgemäßen Katalysator umgewandelt wird.

[0038] Ebenfalls eingeschlossen ist im Rahmen der Erfindung das Waschen der Multimetalloxidmasse (siehe JP-A 8-57319 oder EP-A 1254707) mit geeigneten Flüssigkeiten. Insbesondere wässrige Lösungen von anor-

ganischen oder organischen Säuren, sowie alkoholische Lösungen (mit und ohne Säuren) und wässrige Wasserstoffperoxidlösungen sind Beispiele für geeignete Lösungsmittel. Typischerweise werden bei einem solchen Waschvorgang die Phasenheterogenität herabgesetzt und Fremdphasen (z. B. die sogenannte k-Phase) herausgewaschen.

[0039] Das Multimetalloxid kann in Form eines Vollkatalysators oder vorzugsweise in Form eines Schalenkatalysators für die Partialoxidation in der Gasphase eingesetzt werden.

[0040] Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften können der Multimetalloxidmasse feinteilige, z. B. nanoskalige, Oxide wie beispielsweise TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , zugesetzt werden.

[0041] Zur Herstellung eines Vollkatalysators wird die pulverförmiger Multimetalloxidmasse z. B. durch z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen von zur gewünschten Katalysatorgeometrie verdichtet. Zur Vollkatalysatorherstellung können neben der pulverförmigen Metallmischoxidmasse gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat mitverwendet werden.

[0042] Zur Herstellung von Schalenkatalysator wird die pulverförmiger Multimetalloxidmasse auf vorgeformte inerte Katalysatorträger geeigneter Geometrie aufgebracht.

[0043] Als inertes Trägermaterial können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben.

[0044] Das Trägermaterial ist in der Regel nicht-porös. Der Ausdruck "nicht-porös" ist dabei im Sinne von "bis auf technisch unwirksame Mengen an Poren nicht-porös" zu verstehen, da technisch unvermeidlich eine geringe Anzahl Poren im Trägermaterial, das Idealerweise keine Poren enthalten sollte, vorhanden sein können.

[0045] Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern.

[0046] Zur schalenförmigen Beschichtung des inerten Trägermaterials werden bekannte Verfahren angewendet. Beispielsweise kann eine Suspension der Aktivmasse oder eines Vorläufers in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur auf den Katalysatorträger aufgesprüht werden. Anstelle von Dragiertrommeln können auch Wirbelbettbeschichter eingesetzt werden.

[0047] Das Suspensionsmedium ist im Allgemeinen Wasser, dem vorzugsweise Bindemittel wie höhere Alkohole, mehrwertige Alkohole, z. B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder cyclische Harnstoffe, wie N,N'-Dimethylethylenharnstoff oder N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, oder (Co)Polymere, gelöst oder vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt werden, wobei im Allgemeinen Bindemittelgehalte von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension geeignet sind. Geeignete polymere Bindemittel sind z. B. Vinylacetat/Vinyllaurat-, Vinylacetat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylacetat/Ethylen-Copolymere. Bei einer thermischen Behandlung bei Temperaturen über 200 bis 500°C entweicht das Bindemittel durch thermische Zersetzung und/oder Verbrennung aus der aufgetragenen Schicht.

[0048] Die Schichtdicke der Katalysatorschale bzw. die Summe der Schichtdicken der Schalen; die die katalytisch aktiven Bestandteile enthalten, beträgt im Allgemeinen 10 bis 250 μm .

[0049] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden für die partielle Oxidation von Alkylaromaten zu aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden verwendet.

[0050] Der eingesetzte Alkylaromat ist eine Verbindung mit wenigstens einer carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Ringstruktur, die unter den Bedingungen einer Gasphasenpartialoxidation zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden umgesetzt werden kann. Es eignen sich insbesondere ein-

oder mehrfach alkylierte Aromaten, insbesondere methylierte und/oder ethylierte Aromaten.

[0051] Die aromatischen Stammverbindungen können Substituenten tragen, welche sich unter den Bedingungen der Partialoxidation inert verhalten, also z. B. Halogen oder die Trifluormethyl-, Nitro-, Amino- oder Cyano-Gruppe. Auch nicht-inerte Substituenten kommen in Betracht, wenn sie unter Bedingungen der Partialoxidation in erwünschte Substituenten übergehen, wie beispielsweise die Aminomethyl- oder die Hydroxymethylgruppe.

[0052] Bevorzugte aromatische Kohlenwasserstoffe sind Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol sowie Methylpyridine.

[0053] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von o-Tolylaldehyd aus o-Xylol.

[0054] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von m-Tolylaldehyd aus m-Xylol.

[0055] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Partialoxidation betrifft die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zu diesem Zweck in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden.

[0056] Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Partialoxidation betreffen die Herstellung von Benzoesäure und/oder Benzaldehyd aus Toluol, oder von Pyridincarbonsäuren, wie Nicotinsäure, aus Methylpyridinen, wie β -Picolin.

[0057] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können alleine oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Katalysatoren werden im Allgemeinen in separaten Katalysatorschüttungen, die in einem oder mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein können, im Reaktor angeordnet.

[0058] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren oder Präkatalysatoren werden zweckmäßigerweise in die Reaktionsrohre eines Röhrenreaktors gefüllt, die von außen, z. B. mittels einer Salzsäuremelze, auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 250 bis 450°C, vorzugsweise 300 bis 420°C und besonders bevorzugt von 320 bis 400°C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 10000 h⁻¹, bevorzugt von 1500 bis 4000 geleitet.

[0059] Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Wasserdampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, Alkylaromat erzeugt. Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas enthält im Allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 4 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff. Besonders vorteilhaft wird als molekulare Sauerstoff enthaltendes Gas Luft verwendet.

[0060] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man den Alkylaromat an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse ein Multimetalloxid der Formel I enthält, zu einem intermediären Reaktionsgemisch um und setzt das intermediäre Reaktionsgemisch oder Fraktionen davon an einem wenigstens einem weiteren Katalysator weiter um.

[0061] Hierzu wird der Alkylaromat beispielsweise zunächst an einer Schüttung des erfindungsgemäßen Katalysators unter Teilumsatz zu einem Produktgemisch umgesetzt, das das gewünschte Oxidationsprodukt, Unteroxidationsprodukte davon und nicht umgesetzten Alkylaromat enthalten kann. Das Produktgemisch kann dann weiterverarbeitet werden, indem man alternativ

- a) den nicht umgesetzten Alkylaromat vom gewünschten Oxidationsprodukt und seinen Unteroxidationsprodukten abtrennt und zurückführt und den Strom aus gewünschtem Oxidationsprodukt und seinen Unteroxidationsprodukten einer oder mehreren weiteren Katalysatorschüttungen zuführt, wo die Unteroxidationsprodukte selektiv zum gewünschten Oxidationsprodukt oxidiert werden; oder

b) das Produktgemisch ohne weitere Aufarbeitung über eine zweite und gegebenenfalls weitere Katalysatorschüttungen leitet.

[0062] Eine derartige Reaktionsführung erweist sich besonders vorteilhaft für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol. Durch diese Art der Reaktionsführung wird insgesamt eine deutlich höhere Phthalsäureanhydrid-Ausbeute erzielt als mit Katalysatoren des Standes der Technik allein, da die erfindungsgemässen Schalenkatalysatoren, o-Xylol wesentlich selektiver zu Phthalsäureanhydrid bzw. seinen Unteroxidationsprodukten oxidieren können, als dies bei alleiniger Verwendung von Katalysatorsystemen auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis gemäß Stand der Technik möglich ist.

[0063] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Vorbemerkungen

[0064] Alle Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer des Herstellers Bruker AXS GmbH, 76187 Karlsruhe Gerätebezeichnung: D8 Discover mit GADDS (General Area Detector Diffraction System) aufgenommen. Zur Aufnahme der Diffraktogramme wurde Cu-Ka-Strahlung verwendet.

[0065] Kalzinationen wurden in einem Drehkugelofen nach der DE-A 10122027 durchgeführt (die Rotationsgeschwindigkeit betrug 15/min).

[0066] Die katalytische Testung erfolgte an 1 ml bzw. 1/3 ml der Probe in einem 48-fach Testreaktor gemäß DE 198 09 477.9.

[0067] GHSV (gas hourly space velocity) ist das Gasvolumen/Katalysatorvolumen pro Stunde. Die Zusammensetzung des Gasstroms ist durch die Konzentration an o-Xylol, Sauerstoff und Wasserdampf definiert. Die Differenz auf 100 Vol.-% bestand aus Stickstoff. Die Analyse des Produktgasstroms erfolgte durch eine gaschromatographische Analyse (GC 6890, Fa. Agilent).

Beispiel 1:

[0068] Das Beispiel beschreibt die Herstellung der Multimetalloxide A–H der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_a\text{Mo}_b\text{M}_c\text{O}_d \cdot e\text{H}_2\text{O}$ mit $c = 0$ in verschiedenen Synthese- und Kalzinierungsvarianten.

Beispiel A

Synthese einer gefriergetrockneten Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxiden mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_2$:

[0069] Man legte wässrige Ammoniumheptamolybdatlösung (1010 ml; 0,15 mol/l; 1,06 mol Mo) in einem 2 l-Becherglas vor und tropfte unter starkem Rühren wässrige Kupfernitratlösung (265 ml; 4 mol/l; 1,06 mol Cu) über einen 1 l-Tropftrichter langsam zu. Die Tropfgeschwindigkeit betrug zwischen 50–60 Tropfen pro Minute. Nach vollständiger Zugabe rührte man das Gemisch weitere 12 Stunden unter Sieden zum Rückfluss. Die Lösung wurde mit Hilfe einer 1 ml-Pipette langsam in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff eingetragen, wobei man mit einem Magnetrührstäbchen rührte. Die gefrorenen Pellets wurden auf Metallschalen von 15 cm Durchmesser überführt (maximale Betthöhe 0,5 cm) und in einer Gefriertrocknungsanlage der Firma Christ auf -30°C erwärmt. Die Haupttrocknung erfolgte über mehrere Stufen. Zunächst erfolgte eine Trocknung bei -25°C und 2,565 bar über 24 h, gefolgt von einer Trocknung über 24 h bei -10°C und 2,565 bar und anschließender Erwärmung auf 0°C .

[0070] Nach der Entnahme der Pellets aus der Gefriertrocknung wurden diese in Petrischalen bei 80°C im Trockenschrank 12 h an Luft nachgetrocknet.

[0071] Die getrockneten Pellets wurden mittels eines Kompaktors (Fa. Powtec) kompaktiert, auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 μm klassiert.

Beispiel A1

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft/Stickstoff):

[0072] Die Vorstufe aus dem Beispiel A wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 250°C betrug 2 Stunden. Danach erfolgte ein Umschalten auf inerte Bedingungen (Stickstoff) bei einem 10-fachen Volumenaustausch pro Stunde. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0073] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	1	7	5	15.851	8.113	51.182
330	1500	1	7	5	25.074	7.873	31.399
330	2000	1	7	10	19.088	7.717	40.429
330	2000	1	13	5	14.653	6.992	47.719
330	2000	1	7	20	22.723	6.728	29.608
330	2000	1	7	0	20.224	5.946	29.340
330	2500	1	7	5	16.564	5.245	31.667
310	2000	1	7	5	12.259	3.679	30.013
310	2000	1	7	0	15.806	3.332	21.079
290	2000	1	7	10	13.106	2.362	18.018

Beispiel A2

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft):

[0074] Die Vorstufe aus dem Beispiel A wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 250°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0075] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	1500	1	7	5	17.887	8.571	47.918
330	2000	1	7	5	18.004	7.814	43.403
330	2000	1	7	10	19.039	7.746	40.686
330	2000	1	7	20	18.059	7.242	40.104
330	2000	1	13	5	20.546	6.803	33.112
330	2000	1	7	0	20.907	5.779	27.641
330	2500	1	7	5	10.376	5.068	48.847
310	2000	1	7	5	11.636	3.606	30.988
310	2000	1	7	20	9.918	3.602	36.322
310	2000	1	7	10	9.617	3.524	36.643
310	2000	1	7	0	13.113	3.442	26.250
310	2000	1	13	10	12.604	3.303	26.202
310	1500	1	7	5	8.833	3.029	34.295
310	2000	1	13	0	12.882	2.494	19.357

Beispiel A3

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Stickstoff):

[0076] Die Vorstufe aus dem Beispiel A wurde in einem Drehkugelofen eines folgenden Kalzinierungs-Programms unterworfen. Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Stickstoff wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 240°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0077] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	1	7	5	33.361	10.913	32.713
330	2000	1	7	10	29.319	9.771	33.327
330	1500	1	7	5	26.154	9.767	37.343
330	2000	1	13	5	30.281	9.448	31.201
330	2000	1	7	0	34.981	8.640	24.698
330	2000	1	7	20	27.010	7.046	26.086
330	2500	1	7	5	16.243	6.674	41.090
310	2000	1	7	5	21.026	5.096	24.236
310	2000	1	13	5	15.589	4.944	31.717
310	2000	1	7	0	19.457	4.485	23.052
310	2000	1	13	10	16.457	4.415	26.826
310	2000	1	7	10	15.913	4.401	27.654
310	2000	1	13	0	21.306	3.783	17.754
310	2000	1	7	20	14.013	3.747	26.741
290	2000	1	7	0	9.946	2.230	22.426
275	2000	1	7	5	6.566	1.891	28.795

Beispiel B

Synthese einer gefriergetrockneten Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxiden mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$:

[0078] Man legte wässrige Ammoniumheptamolybdatlösung (1010 ml; 0,15 mol/l; 1,06 mol Mo) in einem 2 l-Becherglas vor und tropfte unter starkem Rühren wässrige Kupfernitratlösung (265 ml; 4 mol/l; 1,06 mol Cu) über einen 1 l-Tropftrichter langsam zu. Die Tropfgeschwindigkeit betrug zwischen 50–60 Tropfen pro Minute. Nach vollständiger Zugabe rührte man das Gemisch weitere 30 Minuten. Die Lösung wurde mit Hilfe einer 1 ml-Pipette langsam in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff eingetragen, wobei man mit einem Magnetrührstäbchen rührte. Die gefrorenen Pellets wurden auf Metallschalen von 15 cm Durchmesser überführt (maximale Betthöhe 0,5 cm) und in einer Gefriertrocknungsanlage der Firma Christ auf -30°C erwärmt. Die Haupttrocknung erfolgte über mehrere Stufen. Zunächst erfolgte eine Trocknung bei -25°C und 2,565 bar über 24 h, gefolgt von einer Trocknung über 24 h bei -10°C und 2,565 bar und anschließender Erwärmung auf 0°C .

[0079] Nach der Entnahme der Pellets aus der Gefriertrocknung wurden diese in Petrischalen bei 80°C im Trockenschrank 12 h an Luft nachgetrocknet.

[0080] Die getrockneten Pellets wurden mittels eines Kompaktors (Fa. Powtec) kompaktiert, auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 μm klassiert.

Beispiel B1

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft/Stickstoff):

[0081] Die Vorstufe aus dem Beispiel B wurde in einem Drehkugelofen eines folgenden Kalzinierungs-Programms unterworfen. Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C . Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 250°C betrug 2 Stunden. Danach erfolgte ein Umschalten auf inerte Bedingungen (Stickstoff) bei einem 10-fachen Volumenaustausch pro Stunde. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine

Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdats mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0082] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	1500	1	7	5	30.803	10.764	34.944
330	2000	1	7	10	32.198	10.222	31.747
330	2000	1	7	5	36.087	9.981	27.658
330	2000	1	13	5	33.635	9.287	27.613
330	2000	1	7	20	37.551	8.802	23.441
330	2000	1	7	0	38.779	8.086	20.852
330	2500	1	7	5	20.328	6.944	34.160
310	2000	1	7	10	15.813	5.311	33.589
310	2000	1	13	5	18.356	5.176	28.199
310	2000	1	7	5	15.429	5.165	33.479
310	2000	1	13	10	20.242	4.918	24.294
310	2000	1	7	0	14.841	4.809	32.404
310	1500	1	7	5	13.834	4.615	33.355
310	2000	1	7	20	15.271	4.601	30.131
310	2000	1	13	0	16.567	4.028	24.316
290	2000	1	7	10	10.896	2.377	21.818

Beispiel B2

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft):

[0083] Die Vorstufe aus dem Beispiel B wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalziniert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 230°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdats mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0084] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
360	4000	1	11	5	60.789	23.818	39.182
340	2000	1	7	5	45.641	20.322	44.526
350	2000	1	7	5	76.272	19.721	25.857
330	2000	1	11	5	39.561	15.698	39.681
350	2000	1	11	5	33.991	15.648	46.036
330	2000	1	15	5	41.183	14.378	34.912
330	2000	1	7	5	32.224	12.730	39.505
340	2000	1	11	5	26.472	12.511	47.263
360	4000	1	11	5	25.823	11.568	44.798
340	2000	3	7	5	22.996	10.198	44.344
330	2000	1	11	5	25.021	9.961	39.810
350	4000	1	11	5	13.473	9.669	71.768
310	2000	1	7	5	23.961	9.366	39.089
350	8000	1	11	5	17.429	9.348	53.636
340	4000	1	11	5	12.602	8.946	70.989
330	2000	1	15	5	24.445	7.545	30.866
360	8000	1	11	5	9.628	7.534	78.258
340	4000	1	7	5	14.407	7.102	49.292
290	2000	1	7	5	21.193	6.957	32.829
330	4000	1	7	5	14.091	6.078	43.131
330	2000	3	11	5	13.471	5.678	42.150
330	2000	3	7	5	12.330	5.427	44.018
310	4000	1	7	5	15.425	5.364	34.777
330	4000	1	11	5	10.365	4.934	47.598
330	2000	3	4	5	10.433	4.911	47.068
330	4000	1	15	5	13.033	4.822	36.997
340	8000	1	11	5	9.189	4.705	51.205
340	8000	1	7	5	10.194	4.363	42.800

Beispiel B3

Synthese eines Multimetalltoxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Stickstoff):

[0085] Die Vorstufe aus dem Beispiel B wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalziniert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Stickstoff wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 230°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0086] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	1	7	5	36.356	11.660	32.073
330	2000	1	13	5	38.451	10.338	26.886
330	2000	1	7	10	40.163	10.200	25.396
330	2000	1	7	0	43.445	9.178	21.126
330	2000	1	7	20	31.384	8.734	27.830
330	1500	1	7	5	41.469	8.449	20.375
330	2500	1	7	5	23.824	8.212	34.470
310	2000	1	7	5	24.451	6.068	24.818
310	2000	1	13	10	21.546	5.619	26.078
310	2000	1	13	5	24.275	5.583	22.999
310	2000	1	7	10	20.333	5.550	27.294
310	1500	1	7	5	14.139	5.162	36.508
310	2000	1	7	0	27.965	5.132	18.350
310	2000	1	13	0	23.184	4.591	19.802
310	2000	1	7	20	21.023	4.374	20.805
290	2000	1	7	10	11.141	2.616	23.484

Beispiel C

Synthese einer sprühgetrockneten Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxiden mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$:

[0087] Man legte wässrige Ammoniumheptamolybdatlösung (1010 ml; 0,15 mol/l; 1,06 mol Mo) in einem 2 l-Becherglas vor und tropfte unter starkem Rühren wässrige Kupfernitratlösung (265 ml; 4 mol/L; 1,06 mol Cu) über einen 1 l-Tropftrichter langsam zu. Die Tropfgeschwindigkeit betrug zwischen 50–60 Tropfen pro Minute. Nach vollständiger Zugabe rührte man das Gemisch weitere weitere 30 min.

[0088] Die Lösung wurde mit Hilfe einer Peristaltikpumpe in einen Sprühturm eingeleitet. Die Sprühturmeintrittstemperatur betrug dabei 350°C und die Turmaustrittstemperatur 120°C. Die Pumpgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass eine Austrittstemperatur von 105°C nicht unterschritten wurde. Das Pulver wurde in Petrischalen bei 80°C im Trockenschrank 12 h an Luft nachgetrocknet.

[0089] Das erhaltene Pulver wurde kompaktiert, auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert.

Beispiel C1

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft/Stickstoff):

[0090] Die Vorstufe aus dem Beispiel C wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalziniert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 250°C betrug 2 Stunden. Danach erfolgte ein Umschalten auf inerte Bedingungen (Stickstoff) bei einem 10-fachen Volumenaustausch pro Stunde. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdats mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0091] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	1	7	5	55.697	14.716	26.421
330	1500	1	7	5	40.381	13.510	33.455
330	2000	1	7	10	45.559	12.805	28.107
330	2000	1	7	0	67.294	12.004	17.838
330	2000	1	13	5	35.894	11.540	32.150
310	2000	1	7	5	49.725	11.063	22.248
330	2000	1	7	20	31.668	9.866	31.154
310	2000	1	7	0	54.642	9.815	17.962
310	2000	1	7	10	43.409	9.644	22.216
310	2000	1	13	5	30.914	9.146	29.587
330	2500	1	7	5	18.846	8.610	45.685
310	2000	1	13	10	29.223	8.419	28.810
290	2000	1	7	5	30.732	7.522	24.477
310	2000	1	13	0	32.692	7.438	22.753
310	2000	1	7	20	37.226	7.404	19.889
290	2000	1	7	10	27.333	6.618	24.212
290	2000	1	7	0	36.159	6.322	17.483
250	2000	1	7	5	12.039	1.507	12.519

Beispiel C2

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft):

[0092] Die Vorstufe aus dem Beispiel C wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinieren: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 240°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0093] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	1	7	5	59.471	14.467	24.325
330	1500	1	7	5	33.849	13.554	40.042
330	2000	1	7	10	47.715	13.162	27.584
330	2000	1	7	0	71.615	11.974	16.720
330	2000	1	13	5	35.074	11.948	34.066
310	2000	1	7	5	45.585	11.440	25.096
330	2000	1	7	20	35.121	10.478	29.833
310	2000	1	13	5	40.668	10.180	25.031
310	2000	1	7	0	54.370	9.840	18.099
310	2000	1	7	10	40.568	9.664	23.822
330	2500	1	7	5	19.253	8.889	46.172
310	2000	1	13	10	31.684	8.849	27.929
310	2000	1	13	0	33.022	8.062	24.414
310	2000	1	7	20	37.444	7.658	20.452
290	2000	1	7	5	24.139	7.369	30.528
290	2000	1	7	10	25.194	5.783	22.955
290	2000	1	7	0	19.277	5.604	29.072
275	2000	1	7	5	9.623	4.735	49.212

Beispiel C3

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ (Variante mit Kalzinierung unter Stickstoff):

[0094] Die Vorstufe aus dem Beispiel C wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Stickstoff wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 240°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdates mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0095] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tat o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	1	7	5	61.189	14.893	24.339
330	2000	1	7	10	50.045	13.499	26.974
330	1500	1	7	5	43.027	13.227	30.740
330	2000	1	7	0	69.998	12.837	18.339
330	2000	1	13	5	39.797	12.064	30.314
330	2000	1	7	20	42.856	11.457	26.734
310	2000	1	7	5	48.236	11.268	23.359
310	2000	1	7	10	43.837	10.555	24.078
310	2000	1	13	5	33.672	10.253	30.449
310	2000	1	7	0	59.757	9.894	16.556
310	2000	1	13	10	32.286	9.480	29.362
330	2500	1	7	5	23.671	9.430	39.836
310	2000	1	7	20	39.754	9.159	23.039
310	2000	1	13	0	35.265	7.938	22.510
290	2000	1	7	5	32.693	7.302	22.335
290	2000	1	7	10	28.783	6.753	23.463
290	2000	1	7	0	31.665	5.977	18.877
310	1500	1	7	5	14.319	5.882	41.079
275	2000	1	7	5	14.284	5.108	35.763

Beispiel D

Synthese einer gefriergetrockneten Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxiden mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_{1,9}$:

[0096] Man legte wässrige Ammoniumheptamolybdatlösung (184 ml; 0,15 mol/l; 0,19 mol Mo) in einem 1 l-Becherglas vor und tropfte unter starkem Rühren wässrige Kupfernitratlösung (59 ml; 4 mol/L; 0,236 mol Cu) über einen 1 l-Tropftrichter langsam zu. Die Tropfgeschwindigkeit betrug zwischen 50–60 Tropfen pro Minute. Nach vollständiger Zugabe rührte man das Gemisch weitere 30 Minuten. Die Lösung wurde mit Hilfe einer 1 ml-Pipette langsam in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff eingetragen, wobei man mit einem Magnetrührstäbchen rührte. Die gefrorenen Pellets wurden auf Metallschalen von 15 cm Durchmesser überführt (maximale Betthöhe 0,5 cm) und in einer Gefriertrocknungsanlage der Firma Christ auf -30°C erwärmt. Die Haupttrocknung erfolgte über mehrere Stufen. Zunächst erfolgte eine Trocknung bei -25°C und 2,565 bar über 24 h, gefolgt von einer Trocknung über 24 h bei -10°C und 2,565 bar und anschließender Erwärmung auf 0°C .

[0097] Nach der Entnahme der Pellets aus der Gefriertrocknung wurden diese in Petrischalen bei 80°C im Trockenschrank 12 h an Luft nachgetrocknet.

[0098] Die getrockneten Pellets wurden mittels eines Kompaktors (Fa. Powtec) kompaktiert, auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 μm klassiert

Beispiel D1

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_{1,9}$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft/Stickstoff):

[0099] Die Vorstufe aus dem Beispiel D wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C . Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war.

Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 250°C betrug 2 Stunden. Danach erfolgte ein Umschalten auf inerte Bedingungen (Stickstoff) bei einem 10-fachen Volumenaustausch pro Stunde. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Gemisches von Cu-Molybdaten mit der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und mit der $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Struktur (Nebenprodukt, Karteikarte 00-024-0055 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0100] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivität o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2500	1	7	5	51.930	11.551	22.243
310	2000	1	7	20	42.903	10.159	23.680
310	2000	1	13	10	32.589	9.960	30.564
310	2000	1	7	10	44.555	9.699	21.770
310	1500	1	7	5	24.315	9.657	39.718
330	2000	1	7	20	65.430	9.353	14.295
310	2000	1	13	5	37.632	9.093	24.162
330	2000	1	7	10	64.276	8.759	13.627
310	2000	1	7	5	45.404	8.755	19.283
330	2000	1	7	5	68.614	8.058	11.744
330	1500	1	7	5	68.295	7.540	11.040
330	2000	1	13	5	67.350	7.317	10.864
310	2000	1	13	0	34.416	7.229	21.004
310	2000	1	7	0	49.561	7.148	14.423
290	2000	1	7	10	30.403	6.897	22.686
330	2000	1	7	0	66.781	6.895	10.325
290	2000	1	7	5	35.220	6.635	18.840
290	2000	1	7	0	35.688	5.296	14.841
275	2000	1	7	5	16.087	4.963	30.848

Beispiel D2

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_{1.9}$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft):

[0101] Die Vorstufe aus dem Beispiel D wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 240°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Gemisches von Cu-Molybdaten mit der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und mit der $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Struktur (Nebenprodukt, Karteikarte 00-024-0055 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0102] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2500	1	7	5	69.658	15.021	21.564
310	2000	1	13	5	51.244	11.869	23.161
310	1500	1	7	5	48.591	11.744	24.170
310	2000	1	7	5	65.448	10.856	16.587
310	2000	1	13	10	48.819	10.837	22.198
310	2000	1	7	10	63.799	10.232	16.038
310	2000	1	13	0	46.620	9.520	20.421
310	2000	1	7	0	62.987	9.498	15.079
330	2000	1	7	5	88.628	9.477	10.693
330	2000	1	7	10	87.523	8.753	10.001
330	2000	1	13	5	87.179	8.710	9.991
310	2000	1	7	20	58.341	8.616	14.768
290	2000	1	7	5	50.148	8.097	16.147
330	2000	1	7	20	85.609	7.967	9.307
290	2000	1	7	10	47.728	7.865	16.478
330	2000	1	7	0	89.590	7.250	8.092
290	2000	1	7	0	47.329	7.138	15.083
275	2000	1	7	5	29.690	6.934	23.354
330	1500	1	7	5	91.198	6.798	7.454

Beispiel D3

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_{1.9}$ (Variante mit Kalzinierung unter Stickstoff):

[0103] Die Vorstufe aus dem Beispiel D wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Stickstoff wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 230°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Gemisches von Cu-Molybdaten mit der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und mit der $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Struktur (Nebenprodukt, Karteikarte 00-024-0055 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0104] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2500	1	7	5	66.182	15.872	23.983
310	2000	1	13	10	48.433	12.798	26.424
310	1500	1	7	5	43.640	12.371	28.347
310	2000	1	13	5	48.918	12.152	24.842
310	2000	1	7	5	62.635	12.021	19.192
310	2000	1	7	10	56.632	11.514	20.332
310	2000	1	7	20	57.844	11.103	19.195
330	2000	1	13	5	85.990	11.093	12.900
330	2000	1	7	5	88.690	10.472	11.807
310	2000	1	7	0	60.010	10.398	17.326
330	2000	1	7	20	86.746	10.044	11.579
330	2000	1	7	10	88.705	9.781	11.027
310	2000	1	13	0	44.357	9.129	20.581
330	2000	1	7	0	89.435	8.663	9.687
290	2000	1	7	5	51.279	8.210	16.010
290	2000	1	7	10	46.106	8.206	17.798
275	2000	1	7	5	29.941	6.815	22.762
290	2000	1	7	0	48.172	6.798	14.112
330	1500	1	7	5	93.380	6.298	6.745

Beispiel E

Synthese einer gefriergetrockneten Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxiden mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_{2,2}$:

[0105] Man legte wässrige Ammoniumheptamolybdatlösung (224 ml; 0,15 mol/l; 0,235 mol Mo) in einem 1 l-Becherglas vor und tropfte unter starkem Rühren wässrige Kupfernitratlösung (40 ml; 4 mol/L; 0,16 mol Cu) über einen 1 l-Tropftrichter langsam zu. Die Tropfgeschwindigkeit betrug zwischen 50–60 Tropfen pro Minute. Nach vollständiger Zugabe rührte man das Gemisch weitere 30 Minuten. Die Lösung wurde mit Hilfe einer 1 ml-Pipette langsam in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff eingetragen, wobei man mit einem Magnetrührstäbchen rührte. Die gefrorenen Pellets wurden auf Metallschalen von 15 cm Durchmesser überführt (maximale Betthöhe 0,5 cm) und in einer Gefriertrocknungsanlage der Firma Christ auf -30°C erwärmt. Die Haupttrocknung erfolgte über mehrere Stufen. Zunächst erfolgte eine Trocknung bei -25°C und 2,565 bar über 24 h, gefolgt von einer Trocknung über 24 h bei -10°C und 2,565 bar und anschließender Erwärmung auf 0°C .

[0106] Nach der Entnahme der Pellets aus der Gefriertrocknung wurden diese in Petrischalen bei 80°C im Trockenschrank 12 h an Luft nachgetrocknet.

[0107] Die getrockneten Pellets wurden mittels eines Kompaktors (Fa. Powtec) kompaktiert, auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 μm klassiert

Beispiel E1

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_{2,2}$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft/Stickstoff):

[0108] Die Vorstufe aus dem Beispiel E wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C . Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war.

Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 250°C betrug 2 Stunden. Danach erfolgte ein Umschalten auf inerte Bedingungen (Stickstoff) bei einem 10-fachen Volumenaustausch pro Stunde. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Gemisches aus einem Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und MoO_3 (Nebenprodukt, Karteikarte 00-005-0508 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0109] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	1	7	10	46.880	12.926	27.573
330	1500	1	7	5	46.727	12.680	27.135
330	2000	1	13	5	41.811	12.370	29.586
330	2000	1	7	5	56.159	12.262	21.835
330	2000	1	7	20	48.632	11.960	24.592
330	2000	1	7	0	58.196	11.120	19.107
330	2500	1	7	5	29.381	9.827	33.446
310	2000	1	7	5	28.421	8.575	30.170
310	2000	1	13	5	31.031	8.524	27.469
310	2000	1	13	10	29.817	8.486	28.458
310	2000	1	7	10	35.792	8.293	23.169
310	2000	1	7	20	27.344	7.896	28.877
310	2000	1	7	0	29.986	7.408	24.703
310	2000	1	13	0	31.417	6.589	20.974
310	1500	1	7	5	18.282	6.042	33.050
290	2000	1	7	5	13.060	4.804	36.781
290	2000	1	7	10	15.761	4.268	27.079
290	2000	1	7	0	13.702	3.945	28.789

Beispiel E2

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ (Variante mit Kalzinierung unter Luft):

[0110] Die Vorstufe aus dem Beispiel E wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Luft wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 230°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Gemisches aus einem Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und MoO_3 (Nebenprodukt, Karteikarte 00-005-0508 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0111] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	1500	1	7	5	56.497	12.981	22.977
330	2000	1	7	10	45.180	12.825	28.387
330	2000	1	7	5	52.052	12.435	23.890
330	2000	1	13	5	52.813	12.266	23.226
330	2000	1	7	20	50.741	11.339	22.347
330	2000	1	7	0	46.620	10.898	23.376
330	2500	1	7	5	28.231	10.526	37.285
310	1500	1	7	5	27.206	7.105	26.117
310	2000	1	13	10	21.866	6.366	29.116
310	2000	1	13	5	20.961	6.165	29.412
310	2000	1	7	5	20.313	5.837	28.737
310	2000	1	7	10	16.194	5.681	35.084
310	2000	1	7	20	18.303	5.504	30.071
310	2000	1	13	0	16.925	5.127	30.294
310	2000	1	7	0	15.613	5.083	32.558

Beispiel E3

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ (Variante mit Kalzinierung unter Stickstoff):

[0112] Die Vorstufe aus dem Beispiel E wurde in einem Drehkugelofen wie folgt kalzinert: Die Heizrate 1 betrug 1 K/min. Die Zieltemperatur 1 betrug 120°C. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 120°C betrug 2 Stunden. Der Fluss an Stickstoff wurde so eingestellt, dass ein 10-facher Volumenaustausch pro Stunde gewährleistet war. Die Heizrate auf die Zieltemperatur 2 betrug 1 K/min. Der Haltepunkt bei Zieltemperatur 230°C betrug 2 Stunden. Die Heizrate auf die Endtemperatur betrug 1 K/min. Die Endtemperatur betrug 330°C mit einem Haltepunkt von 2 h. Nach der Kalzinierung wurde erneut auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Gemisches aus einem Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und MoO_3 (Nebenprodukt, Karteikarte 00-005-0508 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0113] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	1500	1	7	5	49.798	12.960	26.025
330	2000	1	7	5	51.001	12.518	24.544
330	2000	1	7	10	48.495	11.928	24.597
330	2000	1	13	5	46.403	11.819	25.470
330	2000	1	7	20	44.927	11.201	24.932
330	2000	1	7	0	55.530	10.593	19.076
330	2500	1	7	5	29.502	9.127	30.938
310	2000	1	7	5	16.802	7.108	42.305
310	2000	1	13	5	25.801	6.955	26.956
310	2000	1	7	10	21.904	6.952	31.738
310	2000	1	13	10	26.442	6.919	26.166
310	2000	1	7	20	26.510	6.561	24.748
310	2000	1	13	0	20.728	5.850	28.223
310	2000	1	7	0	19.297	5.619	29.120
250	2000	1	7	5	15.458	0.683	4.420

Beispiel F

Hydrothermale Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_2$:

[0114] Man legte in einen 2,5 l-Autoklaven (Material HC-4; Werkstoff-Nr.: 2.4610) 28,6 g Cu_2O (0,4 mol Cu), 90,7 g MoO_3 (0,63 mol Mo) und 1200 g VE-Wasser vor. Der Autoklav wurde fünf Mal mit Stickstoff (20 bar) gespült, unter Rühren (700 Upm) auf 300°C erhitzt und 12 Stunden bei dieser Temperatur unter Stickstoff gehalten. Der Eigendruck betrug 133 bar. Nach 12 Stunden wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Das Produkt wurde über eine Glasfilternutsche abgesaugt und in einem Muffelofen bei 80°C 5 Stunden getrocknet. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdat mit der $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ -Struktur (Karteikarte 01-078-0380 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0115] Das getrocknete Produkt wurde mittels eines Kompaktors (Fa. Paul-Otto Weber GmbH) kompaktiert und auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
270	2000	1	7	5	16.2	3.1	19.2
290	2000	1	7	5	16.5	5.2	31.2
300	2000	1	7	5	23.1	7.3	31.5
310	2000	1	7	5	19.6	8.8	44.7
330	1500	1	7	5	42.9	9.6	22.3
330	2000	1	7	5	53.5	12.0	22.4
330	2000	1	7	5	28.4	9.6	33.9
330	2000	1	11	5	49.7	12.4	24.9
330	2000	1	15	5	49.0	11.8	24.1
330	2000	2	7	5	26.6	4.8	18.1
330	2000	3	7	5	12.3	3.6	29.0
330	2500	1	7	5	21.9	8.4	38.2
340	1500	1	7	5	59.3	13.4	22.5
340	1500	3	7	5	23.3	5.5	23.5
340	1750	1	7	5	53.0	12.2	22.9
340	2000	1	7	5	52.2	12.5	24.0
340	2000	1	7	10	51.2	12.3	24.0
340	2000	1	11	5	59.3	13.5	22.8
340	2000	1	15	5	64.3	14.0	21.7
340	2000	2	7	5	11.0	3.6	32.7
340	2000	3	7	5	16.4	4.7	28.6
340	2250	1	7	5	44.2	11.6	26.3
340	2500	1	7	5	44.3	10.6	23.8
340	2500	3	7	5	14.2	3.9	27.8
350	1500	1	7	5	83.8	9.7	11.6
350	2000	1	7	5	67.5	12.3	18.3
350	2500	1	7	5	51.7	13.8	26.7

Beispiel G

Hydrothermale Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{1.9}$:

[0116] Man legte in einen 2,5 l-Autoklaven (Material HC-4; Werkstoff-Nr.: 2.4610) 36,1 g Cu_2O (0,50 mol Cu), 90,7 g MoO_3 (0,63 mol Mo) und 1200 g VE-Wasser vor. Der Autoklav wurde fünf Mal mit Stickstoff (20 bar) gespült, unter Rühren (700 Upm) auf 300°C erhitzt und 12 Stunden bei dieser Temperatur unter Stickstoff gehalten. Der Eigendruck betrug 90 bar. Nach 12 Stunden wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Das Produkt wurde über eine Glasfilternutsche abgesaugt und in einem Muffelofen bei 80°C 5 Stunden getrocknet. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdats mit der $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ -Struktur (Karteikarte 01-084-1106 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0117] Das getrocknete Produkt wurde mittels eines Kompaktors (Fa. Paul-Otto Weber GmbH) kompaktiert und auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
270	2000	1	7	5	11.8	6.5	53.7
290	2000	1	7	5	20.9	6.1	29.2
300	2000	1	7	5	25.9	7.6	29.5
310	2000	1	7	5	33.9	10.7	31.7
330	1500	1	7	5	50.1	7.0	14.0
330	2000	1	7	5	82.0	11.0	13.4
330	2000	1	7	5	41.7	8.9	21.4
330	2000	1	11	5	72.5	11.7	16.1
330	2000	1	15	5	70.6	10.4	14.8
330	2000	2	7	5	32.1	6.7	21.0
330	2000	3	7	5	24.9	4.7	19.0
330	2500	1	7	5	34.6	10.9	31.4
340	1500	1	7	5	63.6	4.4	6.9
340	1500	3	7	5	22.5	6.3	28.0
340	1750	1	7	5	61.5	5.9	9.6
340	2000	1	7	5	51.1	8.8	17.3
340	2000	1	7	10	69.6	6.6	9.5
340	2000	1	11	5	58.9	7.0	11.9
340	2000	1	15	5	71.0	3.9	5.4
340	2000	2	7	5	23.8	4.8	20.1
340	2000	3	7	5	28.2	8.4	29.8
340	2250	1	7	5	69.3	7.9	11.5
340	2500	1	7	5	62.5	9.8	15.7
340	2500	3	7	5	22.7	7.1	31.5
350	1500	1	7	5	67.3	3.9	5.8
350	2000	1	7	5	70.6	4.4	6.3
350	2500	1	7	5	68.7	7.0	10.3

Beispiel H

Hydrothermale Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_{1.63}$:

[0118] Man legte in einen 2,5 l-Autoklaven (Material HC-4; Werkstoff-Nr.: 2.4610) 51,5 g Cu_2O (0,72 mol Cu), 90,7 g MoO_3 (0,63 mol Mo) und 1200 g VE-Wasser vor. Der Autoklav wurde fünf Mal mit Stickstoff (20 bar) gespült, unter Rühren (700 Upm) auf 300°C erhitzt und 12 Stunden bei dieser Temperatur unter Stickstoff gehalten. Der Eigendruck betrug 90 bar. Nach 12 Stunden wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Das Produkt wurde über eine Glasfilternutsche abgesaugt und in einem Muffelofen bei 80°C 5 Stunden getrocknet. Mittels XRD-Analyse wurde die Bildung eines Cu-Molybdats mit der $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ -Struktur (Karteikarte 01-084-0842 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0119] Das getrocknete Produkt wurde mittels eines Kompaktors (Fa. Paul-Otto Weber GmbH) kompaktiert und auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 µm klassiert. Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
270	2000	1	7	5	4.7	2.4	50.3
290	2000	1	7	5	9.2	5.6	60.7
300	2000	1	7	5	16.7	7.2	43.5
310	2000	1	7	5	29.9	8.2	27.3
330	1500	1	7	5	54.4	9.8	18.0
330	2000	1	7	5	42.4	10.9	25.7
330	2000	1	7	5	57.9	8.4	14.5
330	2000	1	11	5	51.4	6.5	12.6
330	2000	1	15	5	52.5	5.8	11.0
330	2000	2	7	5	28.0	6.9	24.5
330	2000	3	7	5	25.0	6.5	25.9
330	2500	1	7	5	30.2	11.9	39.3
340	1500	1	7	5	73.3	7.2	9.8
340	1500	3	7	5	33.2	10.7	32.2
340	1750	1	7	5	64.0	9.6	15.0
340	2000	1	7	5	59.6	8.7	14.5
340	2000	1	7	10	64.1	8.4	13.0
340	2000	1	11	5	67.0	6.6	9.9
340	2000	1	15	5	64.3	6.7	10.5
340	2000	2	7	5	24.0	6.6	27.4
340	2000	3	7	5	29.3	9.2	31.5
340	2250	1	7	5	61.5	9.2	15.0
340	2500	1	7	5	54.9	9.3	16.9
340	2500	3	7	5	27.1	9.3	34.4
350	1500	1	7	5	91.8	4.9	5.4
350	2000	1	7	5	88.1	6.4	7.2
350	2500	1	7	5	67.4	12.6	18.7

Beispiel 2:

Die Beispiele 2.1–2.3 beschreiben die Herstellung von Multimetalloxiden mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_a\text{Mo}_b\text{M}_c\text{O}_d$

Beispiel 2.1

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.495}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.005}\text{O}_d$

[0120] Es wurden zunächst drei wässrige Lösungen von Metallquellen hergestellt. Die Lösung 1 enthielt 176,6 g Ammoniumheptamolybdat (MoO_3 -Gehalt = 81,53 Gew.-%, 1,0 mol Mo) in 3 l VE-Wasser bei 60°C, die Lösung 2 enthielt 196,6 g Kupferacetat (Cu-Gehalt = 32 Gew.-%, 0,99 mol Cu) in 3 l VE-Wasser und die Lösung 3 enthielt 4,86 g Bismutnitrat (Bi-Gehalt = 43 Gew.-%, 0,01 mol) in 12,5 g HNO_3 (65 Gew.-%) und 12,5 g VE-Wasser. Man legte die Lösung 1 in einem 8 l-Glasreaktor vor und tropfte langsam unter starkem Rühren die Lösungen 2 und 3 zu. Des Weiteren wurden 87,1 g Ammoniak-Lösung (25 Gew.-%) zugegeben. Die entstehende Suspension wurde auf 80°C erhitzt, 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die Suspension in einem Sprühturm (Fa. Niro Inc., Mobile Minor 2000) sprühgetrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einem Drehkugelofen bei 300°C 12 Stunden an Luft kalziniert. Mittels XRD-Analyse wurde die Mitteldruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur (Karteikarte 01-085-1530 der

ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0121] Das kalzinierte Produkt wurde mittels eines Kompaktors (Fa. Paul-Otto Weber GmbH) kompaktiert und auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 μm klassiert. Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
270	2000	1	7	5	3.1	2.3	75.2
290	2000	1	7	5	14.1	4.8	34.0
310	2000	1	7	5	24.8	7.8	31.6
320	2000	1	7	5	34.6	9.7	28.0
330	2000	1	7	5	52.0	13.0	24.9
330	2000	1	4	5	52.3	15.1	28.8
330	2000	1	11	5	64.0	16.8	26.2
330	2000	1	7	10	54.6	17.2	31.5
330	2500	1	7	5	38.7	16.9	43.6
330	2500	1	11	5	45.2	17.4	38.6
330	3000	1	11	5	35.3	16.8	47.7
320	2000	1	4	5	29.8	13.6	45.6
320	2000	1	11	5	32.0	14.3	44.5
320	2000	1	7	10	26.6	15.1	56.9
320	2500	1	7	5	25.5	11.9	46.7
320	2500	1	11	5	29.0	13.3	45.9
340	2000	1	7	5	63.5	19.1	30.1
350	2000	1	7	5	82.1	15.3	18.7
330	2000	2	7	5	19.4	9.9	51.0
330	2000	2	11	5	20.4	10.5	51.6
330	2000	3	7	5	10.0	7.4	74.2
330	2000	3	11	5	14.6	7.6	52.3
320	2000	2	7	5	13.3	6.2	46.8

[0122] Die XRD-Analyse des Pulvers nach dem Ausbau der Probe aus dem Reaktor zeigte die Umwandlung der Mitteldruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur in die Hochdruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur (Karteikarte 01-077-0699 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006)

Beispiel 2.2

Synthese eines Multimetalloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.475}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.025}\text{O}_d$

[0123] Es wurden zunächst drei wässrige Lösungen von Metallquellen hergestellt. Die Lösung 1 enthielt 176,6 g Ammoniumheptamolybdat (MoO_3 -Gehalt = 81,53 Gew.-%, 1,0 mol Mo) in 3 l VE-Wasser bei 60°C, die Lösung 2 enthielt 188,7 g Kupferacetat (Cu-Gehalt = 32 Gew.-%, 0,95 mol Cu) in 3 l VE-Wasser und die Lösung 3 enthielt 24,3 g Bismutnitrat (Bi-Gehalt = 43 Gew.-%, 0,05 mol) in 50 g HNO_3 (65 Gew.-%) und 50 g VE-Wasser. Man legte die Lösung 1 in einem 8 l-Glasreaktor vor und tropfte langsam unter starkem Rühren die Lösungen 2 und 3 zu. Des Weiteren wurden 116,4 g Ammoniak-Lösung (25 Gew.-%) zugegeben. Die entstehende Suspension wurde auf 80°C erhitzt, 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die Suspension in einem Sprühturm (Fa. Niro Inc., Mobile Minor 2000) sprühgetrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einem Drehkugelofen bei 300°C 12 Stunden an Luft kalziniert. Mittels XRD-Analyse wurden die Mitteldruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Karteikarte

01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Nebenprodukt, Karteikarte 00-021-0103 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0124] Das kalzinierte Produkt wurde mittels eines Kompaktors (Fa. Paul-Otto Weber GmbH) kompaktiert und auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 μm klassiert. Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
290	2000	1	7	5	24.3	6.6	27.2
310	2000	1	7	5	44.2	10.9	24.6
320	2000	1	7	5	43.2	15.0	34.8
330	2000	1	7	5	67.7	17.7	26.1
330	2000	1	4	5	47.1	19.3	41.0
330	2000	1	11	5	63.2	17.7	28.0
330	2000	1	7	10	61.6	17.7	28.7
330	2500	1	7	5	52.0	19.6	37.7
330	2500	1	11	5	52.1	18.6	35.8
330	3000	1	11	5	41.2	17.5	42.6
320	2000	1	4	5	31.9	16.5	51.7
320	2000	1	11	5	45.4	15.8	34.8
320	2000	1	7	10	31.0	16.4	52.8
320	2500	1	7	5	38.5	14.0	36.4
320	2500	1	11	5	32.5	14.8	45.7
340	2000	1	7	5	79.4	16.0	20.1
350	2000	1	7	5	92.7	9.8	10.5
330	2000	2	7	5	39.2	14.3	36.5
330	2000	2	11	5	36.2	14.9	41.1
330	2000	3	7	5	25.0	11.1	44.5
330	2000	3	11	5	26.7	11.3	42.3
320	2000	2	7	5	19.7	9.5	48.2

[0125] Die XRD-Analyse des Pulvers nach dem Ausbau der Probe aus dem Reaktor zeigte die Umwandlung der Mitteldruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur in die Hochdruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Karteikarte 01-077-0699 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006). Als Nebenprodukt wurde $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Karteikarte 00-021-0103 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

Beispiel 2.3

Synthese eines Multimetallloxids mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_d$

[0126] Es wurden zunächst drei wässrige Lösungen von Metallquellen hergestellt. Die Lösung 1 enthielt 176,6 g Ammoniumheptamolybdat (MoO_3 -Gehalt = 81,53 Gew.-%, 1,0 mol Mo) in 3 l VE-Wasser bei 60°C, die Lösung 2 enthielt 178,7 g Kupferacetat (Cu-Gehalt = 32 Gew.-%, 0,9 mol Cu) in 3 l VE-Wasser und die Lösung 3 enthielt 48,6 g Bismutnitrat (Bi-Gehalt = 43 Gew.-%, 0,1 mol Bi) in 100 g HNO_3 (65 Gew.-%) und 100 g VE-Wasser. Man legte die Lösung 1 in einem 8 l-Glasreaktor vor und tropfte langsam unter starkem Rühren die Lösungen 2 und 3 zu. Des Weiteren wurden 154,6 g Ammoniak Lösung (25 Gew.-%) zugegeben. Die entstehende Suspension wurde auf 80°C erhitzt, 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die Suspension in einem Sprühturm (Fa. Niro Inc., Mobile Minor 2000) sprühtrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einem Drehkugelfofen bei 300°C 12 Stunden an Luft kalziniert.

Mittels XRD-Analyse wurden die Mitteldruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Nebenprodukt, Karteikarte 00-021-0103 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

[0127] Das kalzinierte Produkt wurde mittels eines Kompaktors (Fa. Paul-Otto Weber GmbH) kompaktiert und auf eine Fraktion zwischen 500 und 1000 μm klassiert. Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivität o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
270	2000	1	7	5	4.9	3.2	65.3
290	2000	1	7	5	16.1	7.6	47.0
310	2000	1	7	5	32.4	13.4	41.5
320	2000	1	7	5	45.5	16.9	37.1
330	2000	1	7	5	61.1	18.0	29.5
330	2000	1	4	5	57.9	19.6	33.9
330	2000	1	11	5	66.9	18.5	27.7
330	2000	1	7	10	65.1	19.6	30.1
330	2500	1	7	5	56.6	19.1	33.7
330	2500	1	11	5	50.3	20.0	39.7
330	3000	1	11	5	42.2	17.7	42.1
320	2000	1	4	5	35.7	17.1	47.9
320	2000	1	11	5	44.6	16.4	36.8
320	2000	1	7	10	39.1	17.0	43.6
320	2500	1	7	5	32.0	15.1	47.3
320	2500	1	11	5	31.4	15.9	50.6
340	2000	1	7	5	83.7	16.0	19.2
350	2000	1	7	5	94.9	9.1	9.6
330	2000	2	7	5	44.6	14.7	32.9
330	2000	2	11	5	34.4	16.0	46.6
330	2000	3	7	5	21.8	12.4	56.7
330	2000	3	11	5	26.3	12.3	46.9
320	2000	2	7	5	20.8	9.7	46.9

[0128] Die XRD-Analyse des Pulvers nach dem Ausbau der Probe aus dem Reaktor zeigte die Umwandlung der Mitteldruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur in die Hochdruckmodifikation der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Karteikarte 01-077-0699 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006). Als Nebenprodukte wurden $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Karteikarte 00-021-0103 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und Bi_2MoO_6 (Karteikarte 01-084-0787 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) nachgewiesen.

Beispiel 3:

[0129] Die Beispiele 3.1–3.7 beschreiben die Imprägnierung von Multimetalloxiden der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_a\text{Mo}_b\text{M}_c\text{O}_d \cdot e\text{H}_2\text{O}$ mit $c = 0$ mit Metallsalzlösungen. Die so erhaltenen Massen zersetzen sich während der katalytischen Tests zu Multimetalloxiden. Man bestimmte zunächst an einem Aliquot das Wasseraufnahmevermögen des Ausgangs-Multimetalloxids und tränkte das Multimetalloxid dann mit einem entsprechenden Volumen Metallsalzlösung.

Beispiel 3.1: Vorstufe zur Herstellung eines Multimetalloxids der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,495}\text{Mo}_{0,495}\text{Bi}_{0,01}\text{O}_d$ (Imprägnierung von $\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_2$ mit 1,210 Gew.-% Antimon):

[0130] Die Fraktion zwischen 500 und 1000 μm aus dem Beispiel A1 wurde mit wässriger Antimonacetat-Lösung (enthaltend 12,1 mg Sb/1 g Fraktion A1) auf einem Schüttler in einer Porzellanschale getränkt. Anschließend wurde die Probe bei 80°C unter Luft getrocknet, auf 500 bis 1000 μm klassiert.

[0131] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivität o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
340	2250	1	7	5	53,278	16.535	31.036
350	2500	1	7	5	76.330	16.481	21.591
340	1500	1	7	5	68.965	16.096	23.339
340	2500	1	7	5	52.314	15.411	29.459
330	1500	1	7	5	47.009	15.365	32.687
340	1750	1	7	5	68.478	15.037	21.958
340	2000	1	7	10	74.578	13.728	18.408
330	2000	1	7	5	39.774	13.284	33.398
330	2500	1	7	5	14.178	13.281	93.669
350	2000	1	7	5	86.263	12.943	15.004
340	2000	1	7	5	80.024	12.843	16.049
330	2000	1	11	5	82.417	12.196	14.798
330	2000	1	15	5	85.674	11.561	13.494
340	2000	1	11	5	87.480	11.396	13.027
310	2000	1	7	5	30.158	10.097	33.481
340	1500	3	7	5	30.519	10.000	32.768
330	2000	2	7	5	33.708	9.735	28.880
340	2000	3	7	5	21.511	8.602	39.988
340	2000	1	15	5	94.722	8.055	8.504
300	2000	1	7	5	25.971	7.981	30.731
350	1500	1	7	5	94.748	7.450	7.863
340	2500	3	7	5	17.178	7.192	41.866
290	2000	1	7	5	22.371	6.973	31.171
270	2000	1	7	5	18.765	5.963	31.779
250	2000	1	7	5	10.237	3.364	32.865

Beispiel 3.2: Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxid der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,52}\text{Mo}_{0,48}\text{O}_2$ (Imprägnierung von $\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_2$ mit 2,37 Gew.-% Kupfer):

[0132] Die Fraktion zwischen 500 und 1000 μm aus dem Beispiel C2 wurde mit wässriger Kupfernitrat-Lösung (enthaltend 23,7 mg Cu/1 g Fraktion C2) auf einem Schüttler in einer Porzellanschale getränkt. Anschließend wurde die Probe bei 80°C unter Luft getrocknet, auf 500 bis 1000 μm klassiert.

[0133] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Seletivität o-Tolylal- dehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
360	4000	1	11	5	32.746	22.063	67.376
350	2000	1	7	5	72.504	21.686	29.910
340	2000	1	7	5	52.182	19.922	38.178
340	2000	1	11	5	56.329	19.862	35.261
350	4000	1	11	5	38.284	18.962	49.530
330	2000	1	15	5	38.959	17.695	45.420
340	4000	1	11	5	27.292	16.745	61.353
330	2000	1	11	5	57.261	16.636	29.053
340	4000	1	7	5	29.813	15.770	52.897
360	8000	1	11	5	21.790	15.523	71.237
330	2000	1	7	5	79.275	15.437	19.472
310	2000	1	7	5	51.495	14.315	27.799
330	4000	1	7	5	46.273	13.703	29.613
330	4000	1	15	5	19.728	13.624	69.060
350	8000	1	11	5	14.503	13.526	93.269
360	4000	3	15	5	22.942	12.526	54.596
330	4000	1	11	5	35.733	12.287	34.385
340	2000	3	15	5	28.145	11.906	42.303
340	2000	3	7	5	25.146	11.852	47.134
330	2000	3	7	5	29.599	10.983	37.106
350	400	3	11	5	23.051	10.098	43.806
340	8000	1	11	5	18.525	10.089	54.462
340	8000	1	7	5	17.134	9.785	57.111
330	2000	3	11	5	26.884	9.512	35.382
330	2000	3	4	5	21.939	9.476	43.192
330	1500	3	7	5	34.146	9.378	27.465
310	4000	1	7	5	20.874	8.945	42.854
290	2000	1	7	5	31.489	8.887	28.223
330	2000	3.5	7	5	19.581	8.840	45.145
330	8000	1	7	5	20.540	8.411	40.951
340	4000	3	15	5	19.554	8.377	42.840
330	8000	1	11	5	14.736	8.355	56.697
330	2000	3.5	4	5	16.346	7.900	48.331
330	2000	3.5	11	5	15.981	7.659	47.928
330	8000	1	15	5	17.368	7.564	43.549
330	2500	3	7	5	13.372	7.478	55.922
330	2000	4	7	5	13.903	7.285	52.399
330	4000	3	11	5	18.870	6.827	36.180
330	2000	4	4	5	12.574	6.585	52.375
330	10000	1	11	5	25.732	6.574	25.549
330	2500	3.5	11	5	10.387	6.344	61.076
310	2000	3	11	5	16.153	6.192	38.332

330	2000	5	11	5	12.167	6.003	49.340
330	2000	6	11	5	10.208	5.122	50.176
270	2000	1	7	5	16.193	4.692	28.977

Beispiel 3.3: Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxid der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.499}\text{Mo}_{0.499}\text{Bi}_{0.002}\text{O}_d$ (Imprägnierung von $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ mit 0,48 Gew.-% Bismut):

[0134] Die Fraktion zwischen 500 und 1000 μm aus dem Beispiel A3 wurde mit wässriger Bismutnitrat-Lösung (enthaltend 4,8 mg Bi/1 g Fraktion A3) auf einem Schüttler in einer Porzellanschale getränkt. Anschließend wurde die Probe bei 80°C unter Luft getrocknet, auf 500 bis 100 μm klassiert.

[0135] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten. An einer Ausbauprobe des Katalysators wurde mittels XRD-Analyse das Vorliegen eines Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Mittel-druckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) bestätigt.

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivität o-Tolylal- dehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
350	2000	1	11	5	69.249	20.306	29.324
360	4000	1	11	5	52.727	18.627	35.328
350	2500	1	7	5	19.872	18.298	92.077
340	2000	1	7	5	44.185	16.856	38.148
350	1500	1	7	5	64.122	16.791	26.186
350	2000	1	7	5	44.492	15.644	35.162
340	1500	1	7	5	38.815	15.297	39.411
340	2000	1	11	5	35.079	14.642	41.740
350	4000	1	11	5	27.362	14.305	52.281
340	2000	1	15	5	43.718	14.041	32.117
330	2000	1	7	5	38.734	13.648	35.237
340	1750	1	7	5	35.452	13.378	37.735
330	2000	1	15	5	41.839	12.870	30.760
340	2000	1	7	10	38.235	12.659	33.109
360	8000	1	11	5	21.698	12.001	55.312
330	2000	1	11	5	34.490	11.688	33.887
340	2250	1	7	5	32.504	10.878	33.468
340	2500	1	7	5	22.132	10.475	47.330
340	4000	1	7	5	15.135	9.879	65.272
340	4000	1	11	5	21.376	9.672	45.249
330	1500	1	7	5	24.144	9.292	38.487
330	4000	1	7	5	16.618	7.702	46.345
350	8000	1	11	5	18.961	7.676	40.482
330	4000	1	15	5	20.292	6.943	34.213
360	4000	3	15	5	18.813	6.694	35.579
330	4000	1	11	5	12.967	6.689	51.588
340	2000	3	15	5	12.450	5.856	47.038
330	2000	2	7	5	14.051	5.582	39.728
330	2500	1	7	5	19.517	5.349	27.407
310	2000	1	7	5	14.726	5.147	34.955

350	4000	3	15	5	20.496	4.927	24.038
340	8000	1	11	5	10.902	4.909	45.027
350	4000	3	11	5	11.549	4.675	40.477
340	8000	1	7	5	14.836	4.568	30.787
330	2000	3	11	5	10.993	4.505	40.982
340	2000	3	7	5	9.739	4.353	44.701
330	2000	3	7	5	9.795	4.154	42.408
330	8000	1	7	5	14.656	3.770	25.722
330	8000	1	15	5	13.280	3.350	25.229
330	8000	1	11	5	14.145	3.258	23.030
340	4000	3	15	5	12.193	3.022	24.784
310	4000	1	7	5	8.139	2.994	36.791
330	10000	1	11	5	16.471	2.756	16.733
330	10000	1	15	5	18.764	2.623	13.978
290	2000	1	7	5	13.094	2.205	16.840
310	8000	1	7	5	24.161	1.124	4.653

Beispiel 3.4 (ex 6): Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxid der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.548}\text{Mo}_{0.448}\text{P}_{0.004}\text{O}_d$
(Imprägnierung von $\text{Cu}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_{1.9}$ mit 0,1 Gew.-% Phosphor):

[0136] Die Fraktion zwischen 500 und 1000 μm aus dem Beispiel D2 wurde mit wässriger Phosphorsäure (enthaltend 1,1 mg P /1 g Fraktion D2) auf einem Schüttler in einer Porzellanschale getränkt. Anschließend wurde die Probe bei 80°C unter Luft getrocknet, auf 500 bis 1000 μm klassiert.

[0137] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
330	2000	3	11	5	60.371	15.453	25.597
330	2000	3	7	5	44.477	13.501	30.355
330	2000	1	11	5	72.391	12.189	16.837
330	2000	1	15	5	76.657	11.669	15.223
330	1500	3	7	5	13.786	11.405	82.726
330	2500	3	11	5	43.484	11.203	25.764
330	2500	3	7	5	35.862	11.059	30.837
310	2000	1	7	5	70,052	10.777	15.385
300	2000	1	7	5	45.222	10.574	23.382
330	2750	3	7	5	32.900	10.282	31.252
330	2500	3	15	5	34.308	9.328	27.190
330	2000	3.5	7	5	26.409	8.923	33.789
340	2000	1	7	5	88.425	8.840	9.998
290	2000	1	7	5	22.434	8.327	37.115
330	2000	1	7	5	98.163	3.459	3.523

Beispiel 3.5: Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxid der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.4987}\text{Mo}_{0.4987}\text{Nb}_{0.0026}\text{O}_d$ (Imprägnierung von $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ mit 0,215 Gew.-% Niob):

[0138] Die Fraktion zwischen 500 und 1000 µm aus dem Beispiel A2 wurde mit wässriger Niobammoniumoxalat-Lösung (enthaltend 2,15 mg Nb/1 g Fraktion A2) auf einem Schüttler in einer Porzellanschale getränkt. Anschließend wurde die Probe bei 80°C unter Luft getrocknet, auf 500 bis 1000 µm klassiert.

[0139] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o.-Xylol erhalten:

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
360	4000	1	11	5	51.946	19.675	37.877
350	2000	1	11	5	77.760	18.952	24.373
350	2500	1	7	5	34.963	17.812	50.944
340	2000	1	11	5	54.743	17.504	31.975
350	4000	1	11	5	30.945	15.254	49.294
340	2000	1	7	5	47.818	14.953	31.269
350	1500	1	7	5	72.394	14.940	20.637
350	2000	1	7	5	57.429	14.384	25.048
340	1750	1	7	5	35.518	14.339	40.371
340	2000	1	11	5	51.179	14.307	27.955
340	2000	1	15	5	51.487	13.765	26.735
340	1500	1	7	5	45.454	13.557	29.826
330	2000	1	11	5	44.186	13.507	30.567
340	2000	1	7	10	44.660	13.370	29.937
330	2000	1	15	5	40.351	13.213	32.745
330	2000	1	7	5	37.838	12.795	33.815
360	8000	1	11	5	15.531	12.730	81.964
340	2250	1	7	5	38.389	11.629	30.292
340	4000	1	11	5	20.594	10.884	52.849
340	1500	1	7	5	24.024	10.555	43.935
340	4000	1	7	5	22.442	10.355	46.143
340	2500	1	7	5	42.216	9.423	22.322
350	8000	1	11	5	17.852	8.450	47.330
330	4000	1	15	5	16.589	8.362	50.406
360	4000	3	15	5	15.230	8.018	52.645
330	4000	1	11	5	25.694	7.523	29.278
330	4000	1	7	5	13.740	7.053	51.333
340	2000	3	15	5	16.833	6.453	38.333
310	2000	1	7	5	16.713	6.206	37.131
340	1500	3	7	5	26.100	5.647	21.636
330	2000	2	7	5	40.269	5.632	13.985
350	4000	3	15	5	19.388	5.592	28.840
350	4000	3	11	5	10.684	5.262	49.254
330	2000	3	11	5	10.766	5.098	47.355
340	8000	1	11	5	20.920	5.057	24.174

340	8000	1	7	5	21.576	4.844	22.450
340	2000	3	7	5	11.838	4.794	40.499
340	2000	2	7	5	9.956	4.325	43.441
330	2000	3	7	5	11.189	4.266	38.125
330	8000	1	15	5	16.918	3.963	23.423
340	2500	3	7	5	9.148	3.932	42.976
300	2000	1	7	5	12.272	3.930	32.021
340	4000	3	15	5	13.910	3.570	25.663
330	8000	1	7	5	12.406	3.551	28.625
310	4000	1	7	5	12.040	3.496	29.036
330	10000	1	15	5	18.172	3.139	17.274

Beispiel 3.6: Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxid der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.3998}\text{Mo}_{0.5997}\text{Cs}_{0.0005}\text{O}_d$ (Imprägnierung von $\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ mit 0,058 Gew.-% Cäsium):

[0140] Die Fraktion zwischen 500 und 1000 μm aus dem Beispiel E3 wurde mit wässriger Cäsiumnitrat-Lösung (enthaltend 0,58 mg Cs/1 g Fraktion E3) auf einem Schüttler in einer Porzellanschale getränkt. Anschließend wurde die Probe bei 80°C unter Luft getrocknet, auf 500 bis 1000 μm klassiert.

[0141] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten. An einer Ausbauprobe des Katalysators wurde mittels XRD-Analyse das Vorliegen eines Gemisches aus einem Cu-Molybdat mit der CuMoO_4 -Struktur (Hauptprodukt, Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) und MoO_3 (Nebenprodukt, Karteikarte 00-005-0508 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) bestätigt.

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivität o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
350	2000	1	11	5	10.553	8.009	75.899
340	2000	1	11	5	17.526	7.029	40.107
330	2000	1	7	5	19.530	6.572	33.651
330	2000	1	11	5	18.696	5.820	31.132
310	2000	1	7	5	9.486	4.030	42.490
330	3000	1	11	5	10.845	3.643	33.592

Beispiel 3.7: Vorstufe zur Herstellung von Multimetalloxid der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.4998}\text{Mo}_{0.4998}\text{La}_{0.0004}\text{O}_d$ (Imprägnierung von $\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ mit 0,052 Gew.-% Lanthan):

[0142] Die Fraktion zwischen 500 und 1000 μm aus dem Beispiel Al wurde mit wässriger Lanthannitrat-Lösung (enthaltend 0,52 mg La/1 g Fraktion Al) auf einem Schüttler in einer Porzellanschale getränkt. Anschließend wurde die Probe bei 80°C unter Luft getrocknet, auf 500 bis 1000 μm klassiert.

[0143] Folgende Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von o-Xylol erhalten. An einer Ausbauprobe des Katalysators wurde mittels XRD-Analyse das Vorliegen eines Cu-Molybdats mit der CuMoO_4 -Struktur (Mitteldruckmodifikation, Karteikarte 01-085-1530 der ICDD PDF-2 Kartei, Release 2006) bestätigt.

Reaktor	GHSV	o-Xylol	Sauerstoff	Wasser	Umsatz	Ausbeute o-Tolylal- dehyd	Selektivi- tät o-Tolyl- aldehyd
[°C]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
350	2000	1	11	5	63.773	18.204	28.546
360	4000	1	11	5	37.776	17.987	47.615
340	2000	1	7	5	37.888	14.882	39.279
340	2000	1	11	5	35.185	14.826	42.137
350	1500	1	7	5	49.550	13.956	28.164
350	2000	1	7	5	40.354	13.894	34.432
330	2000	1	7	5	38.683	13.598	35.152
350	2500	1	7	5	24.398	13.079	53.605
350	4000	1	11	5	26.619	12.494	46.937
340	2000	1	15	5	29.776	12.479	41.910
340	1500	1	7	5	30.929	12.274	39.685
340	2000	1	7	10	26.483	11.768	44.435
330	2000	1	15	5	30.761	11.306	36.752
340	1750	1	7	5	25.696	10.784	41.968
330	2000	1	11	5	27.866	10.629	38.144
360	8000	1	11	5	15.171	10.627	70.045
340	4000	1	11	5	11.697	8.841	75.580
340	2250	1	7	5	28.757	8.665	30.133
340	2500	1	7	5	21.679	8.449	38.975
340	4000	1	7	5	10.888	8.242	75.696
330	1500	1	7	5	19.123	7.274	38.038
330	4000	1	7	5	19.852	7.226	36.401
350	8000	1	11	5	8.716	7.034	80,700
310	2000	1	7	5	16.967	6.652	39.202
330	4000	1	15	5	24.964	5.819	23.311
340	2000	3	15	5	14.952	5.636	37.690
330	4000	1	11	5	18.074	5.495	30.402
330	2000	2	7	5	42.008	5.299	12.614
330	2000	3	11	5	10.758	4.879	45.357
340	2000	2	7	5	14.837	3.517	23.706
330	2000	3	7	5	16.003	3.469	21.678
330	8000	1	7	5	12.420	3.418	27.518
310	4000	1	7	5	10.881	3.000	27.570
340	4000	3	15	5	13.991	2.921	20.875
330	8000	1	15	5	12.024	2.878	23.938
330	8000	1	11	5	9.330	2.701	28.952
330	10000	1	15	5	21.338	2.165	10.144
330	10000	1	11	5	17.341	2.159	12.449

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0256352 [0005]
- WO 00/27753 [0006]
- EP 0756894 [0007]
- NL 7209921 [0008]
- US 4140722 [0009]
- US 5324702 [0010]
- DE 10122027 A [0036, 0065]
- JP 8-57319 A [0038]
- EP 1254707 A [0038]
- DE 19809477 [0066]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Partialoxidation von Alkylaromaten in der Gasphase unter Verwendung eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I enthält



worin

M für wenigstens ein unter Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, W, Re, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Zn, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, La, Ce, ausgewähltes Element steht,

a/b einen Wert von 0,1 bis 10 hat,

c einen Wert von weniger als 0,1 hat,

a + b + c den Wert 1 hat,

d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet,

e einen Wert von 0 bis 20 hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei a/b einen Wert von 0,2 bis 5 hat.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei a/b einen Wert von 0,33 bis 3 hat.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei c einen Wert von 0,001 bis 0,05 hat.

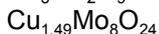
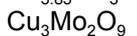
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei M für wenigstens ein unter V, Nb, Cr, Re, Fe, Co, Ag, Zn, B, Al, Ga, Pb, P, Sb, Bi, La, Ce ausgewähltes Element steht.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Multimetalloxid Kristallite umfasst, die den Strukturtyp eines oder mehrerer der nachfolgend aufgelisteter Kupfermolybdate aufweisen:



CuMoO_4 (Mitteldruckmodifikation)

CuMoO_4 (Hochdruckmodifikation)



7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Multimetalloxid ein Gemisch von kristallinen und/oder amorphen Phasen der Zusammensetzungen $\text{Cu}_w\text{Mo}_x\text{M}_y\text{O}_z$, $\text{Cu}_w\text{Mo}_x\text{O}_z$, $\text{Cu}_w\text{M}_y\text{O}_z$, $\text{Mo}_x\text{M}_y\text{O}_z$, Cu_wO_z , Mo_xO_z und/oder M_yO_z umfasst, wobei w, x, y, z jeweils unabhängig so gewählt sind, dass die Summenzusammensetzung des Gemisches der Formel I entspricht.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Alkylaromat unter Toluol, o-Xylol, m-Xylol und p-Xylol ausgewählt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, zur Herstellung von o-Tolylaldehyd aus o-Xylol.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man den Alkylaromat an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse ein Multimetalloxid der Formel I enthält, zu einem intermediären Reaktionsgemisch umsetzt und das intermediäre Reaktionsgemisch oder Fraktionen davon an einem wenigstens einem weiteren Katalysator weiter umsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die katalytisch aktive Masse des weiteren Katalysator Titandioxid und Vanadiumpentoxid umfasst.

12. Gasphasenoxidations-Katalysator, umfassend eine katalytisch aktive Masse, die im Wesentlichen aus einem Metallmischoxid der allgemeinen Formel I besteht



worin M, a, b, c, d und e wie im Anspruch 1 definiert sind.

13. Gasphasenoxidations-Katalysator nach Anspruch 12, wobei die katalytisch aktive Masse auf einen inerten Träger aufgebracht ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen