



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200948474 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098102655

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/28 (2006.01)

B01J23/88 (2006.01)

B01J23/86 (2006.01)

B01J23/887 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01J37/02 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/09 歐洲專利局 08154240.9

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：克沙奇 亞力山大 CZAJA, ALEXANDER (DE)；克勞斯 馬汀 KRAUS, MARTIN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

包含含有鉬之多種金屬氧化物之經塗佈觸媒

COATED CATALYSTS COMPRISING A MULTIMETAL OXIDE COMPRISING MOLYBDENUM

(57)摘要

本發明係關於一種經塗佈觸媒，其包含：(a)一載體；(b)一第一層，其含有鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物；(c)一第二層，其包含含有鉬及至少一種其他金屬之多種金屬氧化物。第一層之鉬氧化物較佳係 MoO_3 。第二層之多種金屬氧化物較佳係通式 II 之多種金屬氧化物：

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Cr}_b\text{X}^1_c\text{Fe}_d\text{X}^2_e\text{X}^3_f\text{O}_y$ (II)





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200948474 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098102655

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/28 (2006.01)

B01J23/88 (2006.01)

B01J23/86 (2006.01)

B01J23/887 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01J37/02 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/09 歐洲專利局 08154240.9

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：克沙奇 亞力山大 CZAJA, ALEXANDER (DE)；克勞斯 馬汀 KRAUS, MARTIN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

包含含有鉬之多種金屬氧化物之經塗佈觸媒

COATED CATALYSTS COMPRISING A MULTIMETAL OXIDE COMPRISING MOLYBDENUM

(57)摘要

本發明係關於一種經塗佈觸媒，其包含：(a)一載體；(b)一第一層，其含有鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物；(c)一第二層，其包含含有鉬及至少一種其他金屬之多種金屬氧化物。第一層之鉬氧化物較佳係 MoO_3 。第二層之多種金屬氧化物較佳係通式 II 之多種金屬氧化物：

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Cr}_b\text{X}^1_c\text{Fe}_d\text{X}^2_e\text{X}^3_f\text{O}_y$ (II)



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含含有鉬之催化活性的多種金屬氧化物之經塗佈觸媒。

【先前技術】

製備上述類型之經塗佈觸媒的方法係例如自 WO 95/11081、WO 2004/108267、WO 2004/108284、US-A 2006/0205978、EP-A 714700及DE-A 102005010645得知。活性組合物係含有鉬之多種金屬氧化物。術語「多種金屬氧化物」表示活性組合物，除鉬與氧外，亦含有至少一種其他化學元素。

例如，上述類型之觸媒適於催化丙烯醛至丙烯酸之非均相催化部分氣相氧化反應。

DE-A 10350822及DE-A 102004025445揭示可長期基本上連續地操作在一個及相同之固定觸媒床上，由丙烯醛至丙烯酸之非均相催化氣相部分氧化反應。然而，固定觸媒床之活性在操作的過程中會變差。

縱然如此，為能操作更換較麻煩且昂貴之固定觸媒床，只要可能，在先前技術中曾以多種方式嘗試阻止固定觸媒床之老化過程。

EP-A 990636及EP-A 1106598建議藉由在操作過程中，在其他基本恒定之操作條件下，逐漸增加固定觸媒床之溫度，以便在反應氣體混合物通過固定觸媒床之單程中基本保持丙烯醛轉換率，而在基本上彌補固定觸媒床活性的減

少。此步驟之缺點係，隨著固定觸媒床溫度的逐漸增加，老化過程逐漸加速。最終，不得不完全更換觸媒床。

DE-A 102004025445建議，對於長期操作丙烯醛至丙烯酸之非均相催化部分氣相氧化反應，藉由隨著固定觸媒床之操作時間逐漸增加，逐漸升高氣相之工作壓力，而阻止固定觸媒床之鈍化。此步驟之缺點係隨著非均相催化部分氣相氧化反應之工作壓力的增加，要求升高壓縮輸出。

EP-A 614872推薦藉由在若干年之固定觸媒床之操作時間後，中斷用於部分氧化之製程，且在高溫下使由氧氣、蒸汽及惰性氣體組成之再生氣體混合物通過固定觸媒床，接著繼續部分氧化以延長固定觸媒床之壽命。

用於延長固定觸媒床之壽命的上述先前技術製程之共同點係其等不能預防性地阻止固定觸媒床之鈍化，而是僅嘗試阻止已經發生之鈍化結果。

EP-A 0 630 879描述在含有鉬、鈹及鐵的多種金屬氧化觸媒上催化氧化丙烯、異丁烯或第三丁醇之方法，其基本上係在無催化活性之鉬氧化物存在下進行。鉬氧化物之存在可防止多種金屬氧化物催化劑之鈍化。鉬氧化物可以單獨的鉬氧化物顆粒形式存在，若適當則於載體上以與多種金屬氧化觸媒之顆粒的混合物之形式存在。此發明亦提及製備粉末狀鉬氧化物與粉末狀多種金屬氧化物觸媒之混合物，及擠壓該混合物以形成有形的觸媒體或將其施用至載體之可能性。

德國專利申請案DE 10 2007 010 422，其有待在本發明

之優先日時公開，描述阻礙用於丙烯醛至丙烯酸之非均相催化部分氣相氧化反應的經塗佈觸媒之鈍化，經塗佈觸媒之活性組合物含有Mo與V之極細的多種元素氧化物且已藉由添加至催化活性的組合物而施覆於載體，該催化活性的組合物係由含有Mo及V之多種金屬氧化物、鉬氧化物或形成鉬氧化物之鉬化合物組成。經塗佈的觸媒上塗佈有鉬氧化物或前體化合物與多種金屬氧化物之混合物。

本發明之目的係提供基於含有鉬之多種金屬氧化物的觸媒，其具有改良之鈍化行為。

【發明內容】

該矛的係藉由一經塗佈觸媒達成，該觸媒含有：

- (a) 一載體；
- (b) 一第一層，其含有鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物；
- (c) 一第二層，其包含含有鉬及至少一種其他金屬之催化活性的多種金屬氧化物。

此目的進一步藉由一種用於製備本發明之經塗佈觸媒的方法達成，其中藉由黏結劑，將由鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物組成的第一層施用至載體，(如適當)乾燥且煅燒覆有該第一層之載體，及藉由黏結劑，將含有鉬之多種金屬氧化物之第二層施用至該第一層，及乾燥且煅燒覆有該第一與第二層之載體。

此目的進一步藉由在有機化合物之氣相催化氧化反應之方法中，使用本發明之經塗佈觸媒而達成。

【實施方式】

第一層可包括鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物。前體化合物係在高溫作用下及在分子氧存在下，形成鉬氧化物之鉬化合物。高溫以及分子氧之作用可在將前體化合物施用至載體表面後進行。為此，可在例如氧氣或空氣下進行熱處理。

除鉬氧化物，適合的前體化合物實例包含鉬酸鉍 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ 及多鉬酸鉍(諸如七鉬酸鉍四水合物 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$)。另一個實例係水合氧化鉬 $(\text{MoO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O})$ 。然而，氫氧化鉬亦可作為該等前體化合物。

事實上在觸媒於催化氣相氧化反應之使用期間，該前體化合物亦可藉由熱及氧氣的作用轉化成鉬氧化物。

然而，第一層較佳含有鉬氧化物。應了解其意指僅由程度 ≥ 98 重量%之Mo與O組成之物質，較佳至程度 ≥ 99 重量%且更佳至程度 ≥ 99.9 重量%及更高。最佳鉬氧化物係三氧化鉬 (MoO_3) 。

其他適合的鉬氧化物係例如 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 、 Mo_8O_{23} 及 Mo_4O_{11} (參看，例如，Surface Science 292 (1993)261-6，或J. Solid State Chem.124 (1996)104)。

通常，適合的鉬氧化物之比表面積 S_M 係 $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳 $\leq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且更佳 $\leq 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。然而，比表面積 S_M 通常係 $\geq 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ，經常 $\geq 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 且在多數情況下係 $\geq 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面積應理解為意指BET表面積(根據Brunauer-Emmet-Teller

(BET)由氣體吸附(N_2)確定)。關於 S_M 之以上陳述尤其適用於極細的鉬氧化物係 MoO_3 時。低值 S_M 之優點的理由係具有低值 S_M 的鉬氧化物在氧化性烷烴脫氫反應中實質上表現不活潑。

由此辨別之顆粒直徑分佈及顆粒直徑 d_x (例如 d_{10} 、或 d_{50} 、或 d_{90})係基於利用Malvern Mastersizer S雷射繞射光譜儀(Malvern儀器, Worcestershire WR 14 1AT, 英國)根據ISO 13320所得之確定值。以實驗結果表示之顆粒直徑 d_x 係定義成使得總顆粒體積之X%係由具有此直徑或更小直徑之顆粒組成。

為製備本發明觸媒, 通常使用前體化合物或鉬氧化物(尤其 MoO_3), 其 $0.1\ \mu m \leq d_{50} \leq 800\ \mu m$, 較佳 $0.5\ \mu m \leq d_{50} \leq 600\ \mu m$, 更佳 $0.75\ \mu m \leq d_{50} \leq 400\ \mu m$ 且最佳 $1\ \mu m \leq d_{50} \leq 200\ \mu m$ 。原則上, 調節前體化合物或鉬氧化物(例如 MoO_3)之粒度至載體表面上第一層之所需厚度 T_A 。通常, $d_{50} \leq T_A$, 較佳 $\leq 0.75 \cdot T_A$, 更佳 $\leq 0.5 \cdot T_A$ 且最佳 $\leq 0.3 \cdot T_A$ 。然而, d_{50} 一般係 $\geq 0.001 \cdot T_A$, 或 $\geq 0.01 \cdot T_A$, 經常 $\geq 0.05 \cdot T_A$ 且在許多情況中 $\geq 0.1 \cdot T_A$ 。

原則上, 可自另一含有Mo之前體化合物獲得適合的鉬氧化物(例如 MoO_3)。為此, 起始材料可為例如七鉬酸銨四水合物 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 。例如, 在 $350^\circ C$ 下, 於亦具有溫度 $350^\circ C$ 之空氣流中熱處理3小時, 將其轉化成 MoO_3 。可根據需要以任何所需方式, 藉由適當研磨及篩選調節 MoO_3 之粒度。亦可以相應方式根據需要調節 MoO_3

之比表面積。隨著熱處理持續時間的逐漸增加及/或熱處理溫度的提升(在惰性氣體或含有分子氧的氣體(例如空氣)下， MoO_3 形成完成)，比表面積降低。

在 350°C 下完全形成 MoO_3 時，在 550 至 650°C 下，於具有對應溫度之空氣流中熱處理4至8小時通常足以將 MoO_3 之比表面積 S_M 降至 $\leq 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 值。

然而，亦可使用可購得的鉬氧化物。適合根據本發明之方法的實例係 Climax Molybdenum Marketing公司(美國Phoenix)之 MoO_3 ，其具有66.60重量%之Mo含量及 $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積 S_M (商品名：「pure Moly Oxide Crystalline POC」)。

通常，上述 MoO_3 另具有下列無關的組分規格： $\text{Na} \leq 8$ ppm重量比、 $\text{K} \leq 29$ ppm重量比、 $\text{Fe} \leq 4$ ppm重量比、 $\text{Pb} \leq 1$ ppm重量比、 $\text{Al} \leq 4$ ppm重量比、 $\text{Cr} \leq 2$ ppm重量比、 $\text{Ca} \leq 2$ ppm重量比、 $\text{Cu} \leq 2$ ppm重量比、 $\text{Mg} \leq 5$ ppm重量比、 $\text{Ni} \leq 2$ ppm重量比、 $\text{Si} \leq 5$ ppm重量比、 $\text{Sn} \leq 1$ ppm重量比、及 $\text{Ti} \leq 2$ ppm重量比。

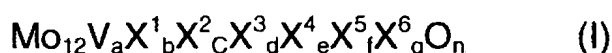
然而，根據本發明，亦可使用 Climax Molybdenum Marketing公司之「POS」商品型 MoO_3 。另，用於根據本發明之方法的商用 MoO_3 亦可為H.C. Starck，D-38615 Goslar之 MoO_3 (商品名：「三氧化鉬I」)。此具有 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積 S_M 。此 MoO_3 之Mo含量係66.6重量%。此具有下列無關的組分規格： $\text{NH}_4 \leq 0.011$ 重量%、 $\text{Al} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Ca} \leq 5$ ppm重量比、 $\text{Co} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Cr} \leq 5$ ppm重量

比、 $\text{Cu} \leq 5$ ppm重量比、 $\text{Fe} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{K} \leq 80$ ppm重量比、 $\text{Mg} \leq 5$ ppm重量比、 $\text{Mn} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Na} \leq 20$ ppm重量比、 $\text{Ni} \leq 5$ ppm重量比、 $\text{P} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Pb} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Si} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Sn} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Ti} \leq 5$ ppm重量比、 $\text{V} \leq 10$ ppm重量比、 $\text{Zn} \leq 10$ ppm重量比、及 $\text{Zr} \leq 10$ ppm重量比。

然而，亦可使用H.C. Starck.之「II」型「三氧化鉬」。
另外，亦可使用來自下列製造商之 MoO_3 ：

- Metal-Tech.-Ltd.(以色列)，純度 >98 重量%， $S_M=1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ；
- Gulf Chemical(美國德克薩斯)，Mo 65.76重量%， $S_M=1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ；
- 南京化學製品工業(中國)，Mo 66.6重量%， $S_M=0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ；
- Kankal Exports(印度)，純度 ≥ 99 重量%， $S_M=1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ；
- Taiyo Koko Co. Ltd.(日本)，純度 ≥ 99.7 重量%， $S_M=1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ；
- 安徽池州黃山嶺鉛鋅礦(中國)，純度 ≥ 99.7 重量%，Mo 66.5重量%， $S_M=0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ；
- CCI Moly B.V.(荷蘭)，純度 >99.5 重量%，Mo >66 重量%， $S_M=2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

催化活性的含有鉬之多種金屬氧化物可例如係含有Mo及V之多種金屬氧化物，具有通式(I)



其中每個變數定義如下：

X^1 = W、Nb、Ta、Cr及/或Ce；

X^2 = Cu、Ni、Co、Fe、Mn及/或Zn；

X^3 = Sb及/或Bi；

X^4 = 一或多種鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs)及/或H；

X^5 = 一或多種鹼土金屬(Mg、Ca、Sr、Ba)；

X^6 = Si、Al、Ti及/或Zr；

a = 1至6；

b = 0.2至4；

c = 0至18，較佳0.5至18；

d = 0至40；

e = 0至2；

f = 0至4；

g = 0至40；及

n = 由I中除氧之外的元素之原子價及頻率決定之數值。

已知該等含有鉬及鈮之多種金屬氧化物可作為丙烯至丙烯醛之選擇性氣相氧化反應的觸媒。

催化活性的含有鉬之多種金屬氧化物，較佳係通式II之多種金屬氧化物



其中

X^1 = Co及/或Ni；

X^2 = Si及/或Al；

X^3 = Li、Na、K、Cs及/或Rb；

$$0.2 \leq a \leq 1,$$

$$0 \leq b \leq 2$$

$$2 \leq c \leq 10,$$

$$0.5 \leq d \leq 10,$$

$$0 \leq e \leq 10,$$

$$0 \leq f \leq 0.5 \text{ 及}$$

y = 由II中除氧之外的元素之原子價及頻率決定之數值，前提係電中性。

較佳的是，經塗佈觸媒其催化活性氧化物組成中，如 X^1 ，僅含有Co。 X^2 較佳係Si，且 X^3 較佳係K、Na及/或Cs；更佳係 $X^3 = K$ 。

化學計量係數 a 較佳係 $0.4 \leq a \leq 1$ ，更佳係 $0.4 \leq a \leq 0.95$ 。化學計量係數 b 較佳係在 $0.1 \leq b \leq 2$ 範圍內且更佳係在 $0.1 \leq b \leq 1$ 範圍內。化學計量係數 c 較佳係在 $4 \leq c \leq 8$ 範圍內且更佳係在 $6 \leq c \leq 8$ 範圍內。變數 d 之值較佳係在 $1 \leq d \leq 5$ 範圍內且最佳係在 $2 \leq d \leq 4$ 範圍內。化學計量係數 f 適當係 ≥ 0 。較佳係 $0.01 \leq f \leq 0.5$ 且更佳為 $0.05 \leq f \leq 0.2$ 。

氧之化學計量係數 y 的值因陽離子之原子價及頻率產生，前提係電中性。有利的本發明之經塗佈觸媒係具有催化活性氧化物組成之彼等，其CO/Ni之莫耳比至少為2:1，較佳係至少3:1且更佳係至少4:1。最佳僅存在Co。

該等含有鉬之多種金屬氧化物不僅適於丙烯至丙烯醛之選擇性氣相氧化反應，亦適於其他烯、烷烴、烷酮或烷醇至 α, β -不飽和醛及/或羧酸之部分氣相氧化反應。實例包含

自異丁烯、異丁烷、第三丁醇或第三丁基甲醚製備異丁烯醛及甲基丙烯酸。

使用本發明之經塗佈觸媒的較佳氣相氧化反應為烯至1,3-二烯，尤其1-丁烯及/或2-丁烯至1,3-丁二烯之氧化脫氫反應。

根據本發明使用之極細含有鉬之多種金屬氧化物，一般係藉由自催化活性氧化物組合物之基本成分的初始化合物獲得的均勻乾混合物，且在150至350℃之溫度下熱處理該均勻乾混合物而獲得。

為製備該類型及其他類型之適宜的極細多種金屬氧化物組合物，已知初始材料為具有特定化學計量比的所需多種金屬氧化物組合物的基本成分之初始化合物(除氧以外)；此等係用於獲得非常均勻、較佳為極細的乾混合物，其然後接受熱處理。原料或已為氧化物或為在氧氣存在下，藉由加熱可轉化成氧化物之化合物。除氧化物之外，初始化合物因此特別為鹵化物、硝酸鹽、甲酸鹽、草酸鹽、乙酸鹽、碳酸鹽或氫氧化物。

Mo之適合的初始化合物亦係其氧基化合物(鉬酸鹽)或自其衍生之酸。

Bi、Fe及Co之適合的初始化合物尤其係其硝酸鹽。

初始化合物之均勻混合一般可以乾燥形式或以水溶液或懸浮液形式進行。

較佳是以水溶液或含水懸浮液之形式進行均勻混合。尤其當初始化合物不包含以溶解形式存在的原料與初始化合

物時，在所述之混合製程中即獲得均勻乾混合物。使用之溶劑較佳係水。隨後，乾燥含水組合物(溶液或懸浮液)且(若適合)立即熱處理因此獲得之均勻乾混合物。較佳係藉由噴霧乾燥(出口溫度通常係100至150°C)且在水溶液或懸浮液結束後立即實行乾燥製程。

當頻繁發現所得粉末對於緊接之其他處理過細時，可添加水進行適當揉捏。在許多情況下，在揉捏過程中，發現添加較低碳數有機羧酸(例如乙酸)係有利的。一般添加量以所用粉末組合物計係5至10重量%。所得之經揉捏組合物隨後可經適當成型為擠製物，其經所述之熱處理且隨後被研磨成細粉。

適合於可根據本發明獲得之經塗佈觸媒的載體材料係例如多孔或較佳非多孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鋯、碳化矽或矽酸鹽(諸如矽酸鎂或矽酸鋁)(例如自CeramTec之C 220滑石)。載體之材料化學上惰性。

載體可具有規則或不規則形狀，較佳係具有明確表面粗糙度之規則形狀的載體，例如具有礫層之球體、圓柱或空心圓筒。其最長尺寸通常係1至10 mm。

載體材料可為多孔或者非多孔。載體材料較佳係非多孔(孔總體積基於載體體積較佳 ≤ 1 體積%)。載體表面粗糙度之增加通常導致由第一及第二層組成之經施用的塗層之黏合強度增加。

載體之表面粗糙度 R_z 較佳係在30至100 μm 範圍內，較佳係在50至70 μm 之間(根據Hommelwerke之DIN 4768表1

「DIN-ISO 表面參數之 Hommel 測試儀」)。最佳係來自 CeramTec 的由 C 220 滑石組成之粗糙表面載體。

根據本發明，最適合使用基本上非多孔、表面粗糙、由滑石組成之球狀載體(例如來自 CeramTec 之 C 220 滑石)，其直徑係 1 至 8 mm，較佳係 2 至 6 mm，更佳係 2 至 3 或 4 至 5 mm。然而，亦適合使用圓柱體作為載體，其長度係 2 至 10 mm 且其外徑係 4 至 10 mm。在環形體作為載體之情況下，壁厚通常另係 1 至 4 mm。環形載體較佳具有 2 至 6 mm 之長度，4 至 8 mm 之外徑以及 1 至 2 mm 之壁厚。尤其，幾何形狀 7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之環形體亦適合作為載體。

施用至載體上之由鉬氧化物或前體化合物組成之第一層的塗層厚度 T_A 通常係 5 至 1000 μm 。較佳係 10 至 500 μm ，最佳係 20 至 250 μm 且極佳係 30 至 150 μm 。

施用至第一層上之由含有鉬之多種金屬氧化物組合物組成之第二層的塗層厚度 T_B 通常係 5 至 1000 μm 。較佳係 10 至 500 μm ，最佳係 20 至 250 μm 且極佳係 30 至 150 μm 。

以與鉬氧化物或前體化合物之粒度相同之方式，調節含有 Mo 之極細的多種金屬氧化物之粒度(細度)至所需塗層厚度 T_B 。因此，關於鉬氧化物或前體化合物之最長尺寸 d_L 作出的所有敘述相應地適用於極細的含有 Mo 之多種金屬氧化物的最長尺寸 d_L 。

由多種金屬氧化物組成之第二層與由鉬氧化物組成之第一層在最終煅燒的觸媒中之質量比通常係 100:1 至 1:1，較

佳係 50:1 至 5:1。

極細組合物(鉬氧化物或前體化合物或含有鉬之多種金屬氧化物)可根據先前技術中描述之方法施用至載體表面，如 US-A 2006/ 0205978 及 EP-A 0 714 700 中所述。

通常，藉由液體黏結劑，將極細的組合物施用至載體表面或至第一層表面。有用的液體黏結劑包含例如水、有機溶劑，或有機物質(例如有機溶劑)在水或在有機溶劑中所形成之溶液。

有機黏結劑之實例包含單或多羥基有機醇例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或甘油，單或多元有機羧酸諸如丙酸、草酸、丙二酸、戊二酸或馬來酸；胺基醇諸如乙醇胺或二乙醇胺；及單或多官能有機鹽胺諸如甲鹽胺。可溶於水、有機液體或水與有機液體之混合物的適合有機黏結劑催化劑係例如單糖及寡糖，諸如葡萄糖、果糖、蔗糖及乳糖。

使用之液體黏結劑最佳係包含 20 至 98 重量%之水及 2 至 80 重量%之有機化合物之溶液。在上述液體黏結劑中有機化合物之比例較佳係 2 至 50 重量%且更佳係 5 至 20 重量%。

通常較佳的是在標準壓力(1 atm)下其沸點或昇華溫度係 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 的有機黏結劑或黏結劑部份。在標準壓力下，此等有機黏結劑或黏結劑部份之沸點或昇華點最佳同時低於在含有元素 Mo 之極細多種金屬氧化物之製備過程中使用的最高煅燒溫度。通常，此最高煅燒溫度係 $\leq 600^{\circ}\text{C}$ ，經常 $\leq 500^{\circ}\text{C}$ 或 $\leq 400^{\circ}\text{C}$ ，在有些情況下甚至

$\leq 300^{\circ}\text{C}$ 。

最佳液體黏結劑係包含20至98重量%之水及2至80重量%之甘油之溶液。在此等水溶液中甘油含量較佳係2至50重量%且更佳係5至20重量%。

鉬氧化物或前體化合物及含有Mo之極細的多種金屬氧化物可使極細物質以分散在液體黏結劑中之方式應用且所得懸浮液噴霧在移動且(若合適)熱的載體上，如DE-A 1642921、DE-A 2106796及DE-A 2626887中所述。

噴霧施用結束之後，如DE-A 2909670中所述，可藉由輸送熱空氣而減少所得的經塗佈觸媒之含濕量。

在鉬氧化物或前體化合物之第一層已經施用後，可乾燥且煅燒經塗佈之載體。隨後，以同樣方式，將含有Mo之多種金屬氧化物的第二層施用至第一層(乾燥且煅燒)。然而，亦可以上述方式將第二層直接施用至第一層(未預先乾燥及煅燒)，僅乾燥且煅燒覆有第一及第二層之載體。較佳是在施用第一層後即乾燥經塗佈的載體。

然而，較佳的是先使用液體黏結劑潤濕載體且然後在極細組合物中滾轉經潤濕的載體，而將極細的組合物(鉬氧化物或前體化合物)施用至經黏結劑潤濕之載體表面。為達到所需的層厚度，較佳是重複若干次上述製程，即依序潤濕經基礎塗佈之載體，且然後將其與極細乾組合物接觸而被塗佈。

在鉬氧化物或前體化合物之第一層已經施用後，可乾燥且煅燒經塗佈的載體。隨後，以同樣方式施用多種金屬氧

化物之第二層，且乾燥及煅燒覆有第一與第二層之載體。

通常，在150至600℃之溫度下煅燒經塗佈的載體，較佳在270至500℃。煅燒時間通常係2至24 h，較佳5至20 h。在氧氣環境中煅燒，較佳是在空氣及/或稀薄空氣。在本發明之一實施例中，根據溫度排程煅燒，其中煅燒係在150至350℃之間，較佳200至300℃之間的溫度下進行2至10 h，接著在350及550℃之間，較佳400至500℃之間的溫度下煅燒。對於施用第二層前之第一層的煅燒，約300℃之煅燒溫度可為足夠，在施用第二層後，較佳在至少400℃下煅燒。

鉬氧化物、形成鉬氧化物的前體化合物及催化活性、含有鉬之多種金屬氧化物組合物，各者均可包含造孔劑。其可存在於極細的組合物中或加至液體黏結劑中。適合之造孔劑係例如丙二酸、三聚氰胺、羥乙基壬基酚、硬脂酸、葡萄糖、澱粉、富馬酸及丁二酸。較佳係硬脂酸、羥乙基壬基酚及三聚氰胺。造孔劑通常以1至40重量%之量存在於施用至載體的組合物中，較佳係1至20重量%，此等數值係基於特殊層之所有組分的總和(鉬氧化物或前體化合物、造孔劑、黏結劑、或多種金屬氧化物、造孔劑、黏結劑)。

為工業規模上進行根據本發明之製程，應用DE-A 2909671中揭示之製程係明智的，但較佳使用EP-A 714700中推薦之黏結劑。換言之，將待塗佈之載體注入較佳為傾斜(傾斜角通常係30至90°)的旋轉容器(例如旋轉鍋或塗層

罐)中。在兩以特殊距離連續排列的計量裝置下，旋轉容器而特別處理球狀、圓柱或空心圓柱載體。兩計量裝置中第一個宜為噴嘴，經由該噴嘴，在旋轉鍋中滾轉的載體係被噴灑待使用的液體黏結劑及以控制方式被潤濕。第二個計量裝置配置在被噴進的液體黏結劑之霧化錐外且用於提供極細的組合物，例如藉由搖動槽。以控制方式潤濕之載體球會吸聚提供的活性組合物，該活性組合物因在圓柱或球狀載體外表面上的滾動而被壓實形成黏著塗層。

若有需要，在隨後的旋轉過程中，以此方式經基礎塗佈之載體再次穿過噴霧嘴，且以控制方式被潤濕，以在連續運動過程中聚集極細組合物之另一層等等。通常不需要中間乾燥。藉由最後供應之熱量，部分或完全去除根據本發明使用之液體黏結劑，例如藉由熱氣(諸如 N_2 或空氣)之作用。

根據本發明之製程的上述實施例的特別優點包括其可在一步驟中製備具有包含兩或更多種不同組合物且以層形式之塗層的經塗佈觸媒。令人吃驚的是，根據本發明之製程使得連續層彼此之間及基礎層與載體表面的完全令人滿意的黏著。此在環形載體情況下亦成立。

本發明亦提供本發明之經塗佈觸媒於用於有機化合物之催化氣相氧化反應的製程，例如丙烯至丙烯醛、丙烯醛至丙烯酸、異丁烯或第三丁醇至異丁烯醛或甲基丙烯酸，或用於烯烴至二烯之氧化脫氫反應的製程之用途。在上述用途中，最佳係經塗佈觸媒在用於烯烴至二烯之氧化脫氫反

應的製程之用途，特別係1-丁烯及/或2-丁烯至丁二烯。

茲以下列實例詳細說明本發明。

實例

實例1 製備化學計量 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{K}_{0.08}\text{Bi}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}$ 之前體組合 物A

溶液A：

先使10 l不銹鋼容器注有3200 g水。隨著錨式攪拌機的攪拌，將4.9 g KOH溶液(32重量% KOH)加至最初注入的水中。加熱該溶液至60°C。然後，在10分鐘內，分批添加1066 g七鉬酸鉍溶液 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ，54重量% Mo)。另攪拌所得懸浮液10分鐘。

溶液B：

先使5 l不銹鋼容器注有1663 g硝酸鈷(II)溶液(12.4重量% Co)，攪拌(錨式攪拌機)下加熱至60°C。然後，在10分鐘內，分批添加616 g硝酸鐵(III)溶液(13.6重量% Fe)，同時保持該溫度。另攪拌所得溶液10 min。接著添加575 g硝酸鉍溶液(10.9重量% Bi)，同時保持該溫度。另攪拌10分鐘後，分批添加102 g固體形式的硝酸鉻(III)且另攪拌所得暗紅色溶液10 min。

沉澱：

保持60°C的同時，在15分鐘內，藉由蠕動泵將溶液B泵入溶液A中。在添加期間及其後，藉由強力混合器(Ultra-Turrax)攪拌該混合物。添加結束後，另攪拌該混合物5 min。

噴霧乾燥：

在 1.5 h 內，於 NIRO 之噴霧塔(噴頭 No. F0 A1，速度 25000 rpm)中噴霧乾燥所得的懸浮液。容器溫度保持在 60°C。噴霧塔之氣體進口溫度係 300°C，氣體輸出溫度係 110°C。所得粉末具有小於 40 μm 之粒度(d90)。

煅燒：

在強制通風爐 (500 l (STP)/h)的加蓋瓷盤中，於 460°C 下，分批(500 g)煅燒所得粉末。

煅燒及冷卻結束後，獲得 296 g 淺棕色粉末(前體組合物 A)。

對比例 製備對比性經塗佈的觸媒 VS1

將 49.5 g 前體組合物 A 施用至 424 g 載體(直徑 2-3 mm 具有礫層之滑石球體)。為此，先將載體注入塗佈鼓(容量 2 l，中央鼓軸相對於水平之傾斜角=30°)。將鼓設定成旋轉(25 rpm)。使用壓縮空氣操作之霧化器噴嘴用於在約 30 min(噴霧空氣 500 l(STP/h))內，將約 32 ml 液體黏結劑(10:1 甘油:水混合物)噴霧至載體上。安置噴嘴使得在鼓之滾離區的上半部分，噴霧錐潤濕在鼓內運送的載體。藉由粉末螺旋將細粉末狀前體組合物 A 引入鼓中且粉末添加點係在滾離區內但低於噴嘴錐。以使粉末均勻分佈在表面上之方式計量粉末添加量。在塗佈完成後，在乾燥箱內，於 120°C 下乾燥由前體組合物 A 與載體組成之最終經塗佈的觸媒 2 小時。

其後，在德國 Heraeus 之強制通風爐(K型，750/2 S，容

量 55 l) 中，於 455°C 下煅燒經塗佈的觸媒。

實例 2 製備本發明之雙層經塗佈的觸媒(第一層：具有作為造孔劑之羥乙基壬基酚的 MoO_3 ，第二層：具有作為造孔劑之三聚氰胺的前體組合物 A)

根據 VS1 中步驟，將 24.7 g MoO_3 施加至 400 g 載體(直徑 2-3 mm 具有砂礫層之滑石球體)。違背 VS1 中所述之方法，另將造孔劑(2.47 g 羥乙基壬基酚，BASF Lutensol AP6)溶於黏結劑中(總計 15 ml)，且因其係液體產物故不與鉬氧化物粉末混合。最終產物係 S2a。

在第二步驟中，製備經塗佈的觸媒 S2：

將 49.5 g 前體組合物 A 與 4.95 g 三聚氰胺混合。根據 VS1 中之步驟，將所得粉末施用 424 g 至 S2a。消耗量及步驟與 VS1 相同。

形成之經雙層塗佈的觸媒係 S2。

實例 3 製備本發明之經雙層塗佈的觸媒(第一層： MoO_3 ，第二層：具有造孔劑三聚氰胺之前體組合物 A)

根據 VS1 中之步驟，將 24.71 g MoO_3 施加至 400 g 載體(直徑 2-3 mm 具有礫層之滑石球體)。消耗的黏結劑量係 10 ml；施用時間係 15 min。與 VS1 不同，在 300°C 下僅煅燒 120 min。最終產物係 S3a。

在第二步驟中，製備經塗佈的觸媒 S3：

將 49.5 g 前體組合物 A 與 4.95 g 三聚氰胺均勻混合。根據 VS1 中步驟，將所得粉末施用至 424 g S3a。消耗的黏結劑

的量係31 ml；施用時間係43 min。

形成的經雙層塗佈的觸媒係S3。

實例4 製備本發明之經雙層塗佈的觸媒(第一層：
 MoO_3 ，第二層：前體組合物A)

根據VS1中步驟，將24.71 g MoO_3 施加至400 g載體(直徑2-3 mm具有礫層之滑石球體)。消耗的黏結劑量係13 ml；施用時間係24 min。與VS1不同，在300°C下僅煅燒120 min。所得產物係S4a。在第二步驟中，如下製備經塗佈的觸媒S4：根據VS1中步驟，將49.5 g前體組合物A施用至425 g S4a。消耗的黏結劑量係31 ml；施用時間係36 min。最終的經雙層塗佈的觸媒係S4。

發明專利說明書

Bolt 23/22 (2006.01)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98102655

Bolt 23/22 (2006.01)

※申請日：98.1.22

※IPC 分類：

Bolt 23/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

Bolt 23/27 (2006.01)

包含含有鉬之多種金屬氧化物之經塗佈觸媒

COATED CATALYSTS COMPRISING A MULTIMETAL
OXIDE COMPRISING MOLYBDENUM

Bolt 21/06 (2006.01)

Bolt 27/2 (2006.01)

二、中文發明摘要：

Bolt 27/03 (2006.01)

本發明係關於一種經塗佈觸媒，其包含：

- (a) 一載體；
- (b) 一第一層，其含有鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物；
- (c) 一第二層，其包含含有鉬及至少一種其他金屬之多種金屬氧化物。

第一層之鉬氧化物較佳係 MoO_3 。第二層之多種金屬氧化物較佳係通式 II 之多種金屬氧化物：

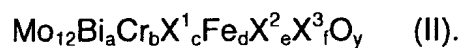


三、英文發明摘要：

The invention relates to a coated catalyst comprising

- (a) a support body,
- (b) a first layer comprising a molybdenum oxide or a precursor compound which forms molybdenum oxide,
- (c) a second layer comprising a multimetal oxide comprising molybdenum and at least one further metal.

The molybdenum oxide of the first layer is preferably MoO_3 . The multimetal oxide of the second layer is preferably a multimetal oxide of the general formula II



七、申請專利範圍：

1. 一種經塗佈觸媒，其包含：
 - (a) 一載體；
 - (b) 一第一層，其含有鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物；
 - (c) 一第二層，其包含含有鉬及至少一種另一金屬之多種金屬氧化物。
2. 如請求項1之經塗佈觸媒，其中該第一層之鉬氧化物係 MoO_3 。
3. 如請求項1或2之經塗佈觸媒，其中該第二層之含有鉬的多種金屬氧化物係下列通式II之多種金屬氧化物：



其中

$\text{X}^1 = \text{Co}$ 及 / 或 Ni ；

$\text{X}^2 = \text{Si}$ 及 / 或 Al ；

$\text{X}^3 = \text{Li}$ 、 Na 、 K 、 Cs 及 / 或 Rb ；

$0.2 \leq a \leq 1$ ，

$0 \leq b \leq 2$

$2 \leq c \leq 10$ ，

$0.5 \leq d \leq 10$ ，

$0 \leq e \leq 10$ ，

$0 \leq f \leq 0.5$ 及

$y =$ 由通式II中除氧之外的元素之原子價及頻率決定之數值，前提係電中性。

4. 一種用於製備如請求項1至3中任一項之經塗佈觸媒之方法，其中係藉由黏結劑，將包含鉬氧化物或形成鉬氧化物之前體化合物的第一層施用至載體，若適當，乾燥及煅燒該覆有第一層之載體；以及藉由黏結劑，將含有鉬之多種金屬氧化物之第二層施用至所得的該第一層，並乾燥及煅燒該覆有該第一及第二層之載體。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

