



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0918159-8 B1

(22) Data do Depósito: 02/09/2009

(45) Data de Concessão: 14/02/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUIR CORPOS DE CATALISADOR MOLDADOS, E,
PROCESSO PARA OXIDAÇÃO PARCIAL EM FASE GASOSA HETEROGENEAMENTE CATALISADA

(51) Int.Cl.: B01J 23/888; B01J 35/02; C07C 45/35; C07C 51/25; B01J 37/04

(30) Prioridade Unionista: 12/09/2008 DE 102008042061.1, 12/09/2008 US 61/096553

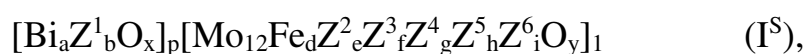
(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): ANDREAS RAICHLE; CATHARINA HORSTMANN; FRANK ROSOWSKI; JOCHEN
PETZOLDT; ULRICH CREMER; KLAUS JOACHIM MÜLLER-ENGEL

“PROCESSO PARA PRODUZIR CORPOS DE CATALISADOR MOLDADOS, E, PROCESSO PARA OXIDAÇÃO PARCIAL EM FASE GASOSA HETEROGENEAMENTE CATALISADA”

Descrição

5 A presente invenção refere-se a um processo para produzir corpos de catalisador moldados geométricos K^S que compreendem, como um material ativo, uma fonte de elementos múltiplos I^S de estequiometria geral I



10 sendo que

Z^1 =tungstênio ou tungstênio e molibdênio, com a condição de que pelo menos 10% em mol da quantidade total molar de Z^1 seja tungstênio,

Z^2 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de níquel e cobalto,

15 Z^3 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de os metais alcalinos, os metais alcalino-terrosos e tálio,

Z^4 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de zinco, fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério, vanádio, cromo e bismuto,

20 Z^5 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de silício, alumínio, titânio, tungstênio e zircônio,

Z^6 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de cobre, prata e ouro,

$$a = 0,1 \text{ a } 3,$$

25 $b = 0,1 \text{ a } 10,$

$$d = 0,01 \text{ a } 5,$$

$$e = 1 \text{ a } 10,$$

$$f = 0,01 \text{ a } 2,$$

$g = 0$ a 5 ,

$h = 0$ a 10 ,

$i = 0$ a 1 ,

$p = 0,05$ a 6 , e

5 $x, y =$ números determinados pelas valência e frequência dos elementos em I^S diferentes de oxigênio,

na qual

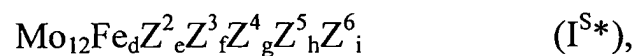
- um óxido misto finamente dividido $Bi_aZ_b^1O_x$ com um diâmetro de partícula d_{50}^{A1} , como material inicial A1, é pré-formado com a
10 condição de que $1 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \mu m$;

- fontes dos elementos diferentes de oxigênio no componente $T^S = [Mo_{12}Fe_dZ_e^2Z_f^3Z_g^4Z_h^5Z_i^6O_y]_1$ de óxido de multi-elementos I^S são usadas em um meio aquoso para obter uma mistura aquosa íntima M, com as condições de que:

15 - cada fonte usada, no curso da preparação da mistura aquosa M, passe através de um grau de divisão Q para o qual seu diâmetro d_{90}^Q é $\leq 5 \mu m$,

e

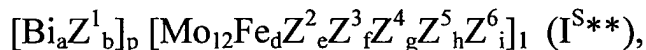
- a mistura aquosa M compreenda os elementos Mo, Fe, Z^2 , Z^3 ,
20 Z^4 , Z^5 e Z^6 na estequiometria é*



- a mistura aquosa M, por meio de secagem e ajuste do grau de divisão d_{90}^{A2} , seja usada para obter um material inicial finamente dividido A2 com um diâmetro de partícula d_{90}^{A2} , com a condição de que $400 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq$
25 $10 \mu m$;

- material inicial A1 e material inicial A2, ou material inicial A1, material inicial A2 e auxiliar de moldagem finamente dividido, são misturados uns com os outros para formarem um material inicial finamente dividido A3, com a condição de que o material inicial A3 compreenda os

elementos diferentes de oxigênio introduzidos no material inicial A3 via materiais iniciais A1 e A2 no óxido de multi-elementos I^S na estequiometria I^{S**}



5 - material inicial finamente dividido A3 é usado para formar corpos moldados geométricos V, e

- os corpos moldados V são tratados termicamente em temperatura elevada para obter os corpos de catalisador moldados geométricos K^S .

10 A presente invenção adicionalmente se refere ao uso de corpos de catalisador moldados K^S .

Corpos de catalisador moldados geométricos K^{S*} que compreendem uma fonte de elementos múltiplos I^S como uma matéria ativa e processos para produzir tais corpos de catalisador moldados são conhecidos
15 (cf., por exemplo, Pedido Alemão 102007003778,5, EP-A 575 897, WO 2007/017431, WO 02/24620, WO 2005/42459, WO 2005/47224, WO 2005/49200, WO 2005/113127, Pedido Alemão 102008040093,9, Pedido Alemão 102008040094,7 e DE-A 102007005606).

É adicionalmente sabido que os catalisadores $It K^S$ (corpos de catalisador moldados geométricos K^S) são adequados para realizar oxidações
20 parciais heterogeneamente catalisadas de alcanos, alcanóis, alquenos e/ou alquenais tendo de 3 a 6 átomos de carbono na fase gasosa.

Uma oxidação total de um composto orgânico com oxigênio molecular é entendida neste documento com o significado de que o composto orgânico é convertido sob a ação reativa de oxigênio molecular de tal modo
25 que todos os carbonos presentes no composto orgânico seja convertido em óxidos de carbono e todos os hidrogênios presentes no composto orgânico sejam convertidos em óxidos de hidrogênio. Todas as conversões diferentes de um composto orgânico sob a ação reativa de oxigênio molecular são

resumidas neste documento como oxidações parciais de um composto orgânico.

Em particular, oxidações parciais devem ser entendidas neste documento com o significado daquelas conversões de compostos orgânicos sob a ação reativa de oxigênio molecular na qual o composto orgânico a ser oxidado parcialmente, após a reação ter terminado, compreende pelo menos um átomo de oxigênio mais quimicamente ligado do que antes da realização da oxidação parcial.

Neste documento, o termo “oxidação parcial”, contudo, também deve compreender desidrogenação oxidativa e amoxidação parcial, i.e. oxidação parcial na presença de amônia.

Catalisadores K^S (corpos de catalisador moldados geométricos K^S) são particularmente adequados para realizar a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acroleína e de isobuteno a metacroleína, e para realizar a amoxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acrilonitrila e de isobuteno a metacrilonitrila.

Em geral, a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno (isobuteno) a acroleína (metacroleína) forma o primeiro estágio de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de dois estágios de propeno (isobuteno) a ácido acrílico (ácido metacrílico), como descrito por meio de exemplo em WO 2005/42459.

Formação de subprodutos de ácido acrílico (ácido metacrílico) que acompanha a uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno (isobuteno) a acroleína (metacroleína) é por conseguinte geralmente não indesejada e está normalmente incluída com o produto desejado de formação valiosa.

É adicionalmente sabido que o desempenho (a atividade e a seletividade de formação de produto alvo (produto de formação valiosa)) de

corpos de catalisador moldados geométricos K^S , no curso da operação contínua de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de alcanos, alcanóis, alquenos e/ou alquenais tendo de 3 a 6 átomos de carbono (por exemplo aos correspondentes ácidos carboxílicos e/ou aldeídos olefinicamente insaturados), inicialmente aumenta com a elevação do tempo de operação até um valor máximo (isto aplica-se em particular ao caso de uma oxidação parcial em fase gasosa de propeno a acroleína e/ou ácido acrílico e de isobuteno a metacroleína e/ou ácido metacrílico heterogeneamente catalisados por corpos de catalisador moldados geométricos K^S ; contudo, também é verdade para o caso de uma amoxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acrilonitrila e de isobuteno a metacrilonitrila). Esta fase operacional com um desempenho crescente dos corpos de catalisador moldados geométricos K^S é também chamada de fase de formação (se não, resumidamente, simplesmente como “formadora”) dos corpos de catalisador moldados geométricos K^S . Geralmente se prolonga durante períodos de vários meses e em alguns casos mesmo mais do que um ano, no curso do qual a atividade e a seletividade da formação de produto alvo alcançam seus respectivos valores máximos em tempos operacionais diferentes.

Uma medição da atividade de corpos de catalisador moldados geométricos K^S ou de um leito catalítico compreendendo eles é aquela temperatura que é exigida uma conversão específica do composto orgânico (por exemplo do propeno ou do isobuteno) como a mistura gasosa reacional compreendendo o composto orgânico a ser oxidado parcialmente através do leito catalítico. Quando o leito catalítico está presente, por exemplo, dentro de tubos ou de um reator de feixe de tubos ao redor dos quais flui um banho de sal, a temperatura interna do banho de sal que é exigida para alcançar a conversão de oxidação parcial desejada baseada em passagem única da mistura gasosa reacional através do leito catalítico para dentro do reator de

feixe de tubos pode ser normalmente gradualmente abaixada, sob condições operacionais normalmente não modificadas, com ativação crescente do leito catalítico. A operação do leito catalítico em uma temperatura mais baixa normalmente prolonga seu tempo de vida útil.

5 A seletividade de produto alvo (produto de seletividade valiosa) é entendida com o significado da razão de quantidade molar de produto valioso formado em passagem única da mistura gasosa reacional através do leito catalítico para a quantidade molar convertida de composto orgânico inicial a ser oxidado parcialmente (\bullet 100 em % em mol). Em outras
10 palavras, uma seletividade inicial aumentada de produto de formação valiosa reduz a quantidade de matéria-prima exigida para a preparação de uma quantidade específica de produto valioso.

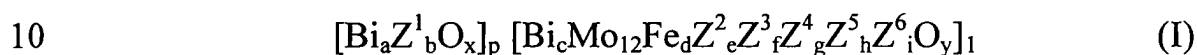
 No todo, há portanto um interesse geral em corpos de catalisador moldados geométricos K^S que, no curso de operação contínua da
15 oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, ao mesmo tempo têm por um lado uma atividade inicial máxima e por outro lado garantem uma seletividade inicial máxima de produto de formação valiosa.

 Feições características dos corpos de catalisador moldados geométricos K^S recomendadas na arte anterior que quer excluem a presença
20 do elemento Bi no componente T^S de material ativo de óxido de multi-elementos I (cf., por exemplo, EP-A 575 897, WO 02/04620) quer no melhor das hipóteses o inclui como opcional em que “*também funcionam*” (cf., por exemplo, DE-A 10 2007 004 961, WO 2007/017431 e Pedido Alemão 102008040093,9). Os exemplos de trabalho experimentais da arte anterior
25 excluem Bi em todos os casos como um constituinte do componente T^S do material ativo de óxido de multi-elementos I^S particular.

 Em vista deste fatos, um objetivo da presente invenção foi obter corpos moldados geométricos K^S e um processo para produzi-los, que, especialmente no contexto de uso de uma oxidação em fase gasosa

heterogeneamente catalisada de propeno a acroleína e de isobuteno a metacroleína, no curso de operação contínua de oxidação parcial, tanto garante uma seletividade inicial aumentada de produto de formação valiosa quanto tem uma atividade inicial aumentada, na medida do possível sem qualquer redução significativa em sua estabilidade de duração longa.

Este objetivo é alcançado em virtude do fornecimento de um processo para produzir corpos de catalisador moldados geométricos K que compreende, como um material ativo, uma fonte de elementos múltiplos I de estequiometria geral I



sendo que

Z^1 =tungstênio ou tungstênio e molibdênio, com a condição de que pelo menos 10% em mol da quantidade total molar de Z^1 seja tungstênio,

Z^2 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de níquel e cobalto,

Z^3 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de os metais alcalinos, os metais alcalino-terrosos e tálio,

Z^4 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de zinco, fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério, vanádio e cromo,

Z^5 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de silício, alumínio, titânio, tungstênio e zircônio,

Z^6 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de cobre, prata, ouro, ítrio, lantânio e os lantanídeos,

25 $a = 0,1$ a 3 ,

$b = 0,1$ a 10 ,

$d = 0,01$ a 5 ,

$e = 1$ a 10 ,

$f = 0,01$ a 2 ,

$g = 0$ a 5 ,

$h = 0$ a 10 ,

$i = 0$ a 1 ,

$p = 0,05$ a 6 , e

5 $x, y =$ números determinados pelas valência e frequência dos elementos em I diferentes de oxigênio,

na qual

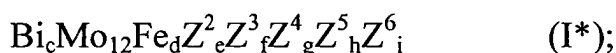
- um óxido misto finamente dividido $\text{Bi}_a\text{Z}_b^1\text{O}_x$ com um diâmetro de partícula d_{50}^{A1} , como material inicial A1, é pré-formado com a
10 condição de que $1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 100\ \mu\text{m}$;

- fontes dos elementos diferentes de oxigênio no componente $T = [\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6\text{O}_y]_1$ de óxido de multi-elementos I são usadas em um meio aquoso para obter uma mistura aquosa íntima M, com as condições de que:

15 -cada fonte usada, no curso da preparação da mistura aquosa M, passe através de um grau de divisão Q para o qual seu diâmetro d_{90}^Q é $\leq 5\ \mu\text{m}$,

e

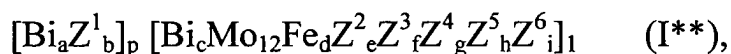
- a mistura aquosa M compreenda os elementos Bi, Mo, Fe, Z^2 ,
20 Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 na estequiometria I*



- a mistura aquosa M, por meio de secagem e ajuste do grau de divisão d_{90}^{A2} , seja usada para obter um material inicial finamente dividido A2 com um diâmetro de partícula d_{90}^{A2} , com a condição de que $400\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq$
25 $10\ \mu\text{m}$;

- -material inicial A1 e material inicial A2, ou material inicial A1, material inicial A2 e auxiliar de moldagem finamente dividido, são misturados uns com os outros para formarem um material inicial finamente dividido A3, com a condição de que o material inicial A3 compreenda os

elementos diferentes de oxigênio introduzidos no material inicial A3 via materiais iniciais A1 e A2 no óxido de multi-elementos I na estequiometria I**



5 - material inicial finamente dividido A3 é usado para formar corpos moldados geométricos V, e

- os corpos moldados V são tratados termicamente em temperatura elevada para obter os corpos de catalisador moldados geométricos K,

10 sendo que o coeficiente estequiométrico c satisfaz a condição $0 < c \leq 0,8$.

De acordo com a invenção, c é preferivelmente $\geq 0,001$, vantajosamente $\geq 0,002$ e, mais preferivelmente, c é $\geq 0,003$ ou $\geq 0,005$.

15 Considerando-se o aspecto da estabilidade de duração longa dos corpos de catalisador moldados geométricos K da invenção (especialmente no contexto de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acroleína ou de isobuteno a metacroleína), c é apropriadamente em termos de aplicação $\leq 0,7$ ou $\leq 0,6$.

20 Valores de c que são particularmente favoráveis de acordo com a invenção portanto satisfazem, por exemplo as relações $0,007 \leq c \leq 0,5$, ou $0,01 \leq c \leq 0,4$, ou $0,02 \leq c \leq 0,3$, ou $0,03 \leq c \leq 0,2$, ou $0,04 \leq c \leq 0,1$. Uma outra faixa de valores que é vantajosa de acordo com a invenção é a faixa de $0,005 \leq c \leq 0,08$, ou $0,01 \leq c \leq 0,06$.

25 Em adição, é vantajoso de acordo com a invenção quando p é 0, 1 a 4, ou 0,2 a 3, ou 0,2 a 2, ou 0,3 a 1.

Além disso, é vantajoso para os objetivos da invenção quando a razão da quantidade molar total de Bi presente no óxido de multi-elementos I (n_{Bi}) para a quantidade molar total de Mo presente no óxido de multi-elementos I (n_{Mo}), i.e. $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Mo}}$, é (0,3 a 2):12, preferivelmente (0,4 a 1,8):12, e

mais preferivelmente (0,5 a 1,6):12.

Em adição, é favorável para o procedimento da invenção quando $1\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 75\text{ }\mu\text{m}$, ou $1\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 50\text{ }\mu\text{m}$, ou $1\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 25\text{ }\mu\text{m}$. Outras faixas preferidas de valores para d_{50}^{A1} são as faixas de $1\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 10\text{ }\mu\text{m}$, $1,2\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 8\text{ }\mu\text{m}$, $1,5\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6\text{ }\mu\text{m}$, $1,5\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 4\text{ }\mu\text{m}$ e $2\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3\text{ }\mu\text{m}$.

Em uma maneira correspondente, é vantajoso de acordo com a invenção quando $300\text{ }\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10\text{ }\mu\text{m}$, ou $200\text{ }\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20\text{ }\mu\text{m}$, ou $170\text{ }\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 30\text{ }\mu\text{m}$, ou $150\text{ }\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40\text{ }\mu\text{m}$, ou $130\text{ }\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40\text{ }\mu\text{m}$.

10 Também é favorável $100\text{ }\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 50\text{ }\mu\text{m}$.

Também é verificado como vantajoso para o processo de acordo com a invenção quando, para o material inicial finamente dividido A2, também, $10\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 100\text{ }\mu\text{m}$, preferivelmente $20\text{ }\mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 60\text{ }\mu\text{m}$.

15 Finalmente, é adicionalmente vantajoso para o processo de acordo com a invenção quando a razão do diâmetro de partícula d_{90}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 para o diâmetro de partícula d_{10}^{A2} do material inicial finamente dividido A2, i.e. $d_{90}^{A2}:d_{10}^{A2}$ (relatado na mesma unidade de comprimento) está dentro da faixa de 5 a 20, preferivelmente dentro da faixa de 10 a 15.

20 Para determinar as distribuições de diâmetros de partículas em pós secos e os diâmetros de partícula que podem ser obtidos das mesmas, por exemplo d_{10} , d_{50} e d_{90} , o pó finamente dividido particular (salvo indicação explicitamente ao contrário) foi conduzido através de um canal de dispersão para dentro do dispersador seco Sympatec RODOS (Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld),
25 secamente dispersado lá com ar comprimido e soprado para dentro da célula de teste em um jato livre. Nesta célula de teste, a distribuição de diâmetros de partículas baseada em volume é então determinada de acordo com ISO 13320 com o espectrômetro de difração de laser Malvern Mastersizer S (Malvern

Instruments, Worcestershire WR14 1AT, Reino Unido). Os diâmetros de partícula d_x relatados como os resultados de medição são definidos de tal modo que X% do volume de partículas total consista de partículas tendo este ou um diâmetro menor. Isto significa que $(100 - X) \%$ do volume de partículas total consiste de partículas com um diâmetro $> d_x$. Salvo indicação explicitamente em contrário, determinações de diâmetro de partícula e valores de d_x obtidos das mesmas, por exemplo d_{90}^0 , d_{50}^{41} e d_{90}^{42} , são baseados em uma pressão absoluta de dispersão utilizada na determinação (que determina o grau de dispersão do pó seco durante a medição) de 200 kPa.

Todos os dados relacionados com um difratograma de raios-X neste documento são baseados em um difratograma de raios-X usando radiação de Cu-K α como a radiação-X (difratômetro Theta-Theta Bruker D8 Advance, voltagem do tubo, 40 kV, corrente do tubo: 40 mA, abertura V20 (variável), colimador V20 (variável), abertura do detector (0,1 mm), intervalo de medição ($2\Theta = 2$ teta): $0,02^\circ$, tempo de medição por etapa: 2,4 s, detector: detector de semicondutor de Si).

A definição da intensidade de um difratograma de raios-X é baseada neste documento sobre a definição publicada em DE-A 198 35 247, e aquela publicada em DE-A 100.51.419 e DE-A 100.46.672.

Em outras palavras, quando A^1 denota a localização de pico de uma reflexão 1 e quando B^1 denota o mínimo pronunciado mais próximo na linha do difratograma de raios-X quando vista ao longo do eixo de intensidade em ângulos retos ao eixo 2Θ (negligenciando os mínimos exibindo ombros de reflexão) à esquerda da localização de pico A^1 , e quando B^2 correspondentemente denota o mínimo pronunciado mais próximo à direita da localização de pico A^1 , e C^1 denota o ponto no qual uma linha reta traçada da localização de pico A^1 em ângulos retos ao eixo 2Θ cruza com uma linha reta conectando os pontos B^1 e B^2 , a intensidade da deflexão 1 é o comprimento da seção de linha reta A^1C^1 que se estende da localização de pico A^1 ao ponto C^1 .

A expressão “mínimo” significa um ponto no qual o gradiente de inclinação de uma tangente aplicada na curva em uma região base da reflexão 1 vai de um valor negativo a um valor positivo, ou um ponto no qual o gradiente de inclinação tende a zero, utilizando as coordenadas do eixo 2Θ e do eixo de intensidade para determinar o gradiente de inclinação. Uma realização ilustrativa de uma determinação de intensidade é mostrada pela Fig. 6 em DE-A 100.46.672. Observações detalhadas relacionadas com a determinação de intensidade de reflexões de difração de raios-X também podem ser encontradas em DE-A 101.22.027. Indicações relacionadas às larguras à meia-altura das linhas de difração são baseadas neste documento, correspondentemente, sobre o comprimento da seção de linha reta que ocorre entre os dois pontos de cruzamento H^1 e H^2 quando uma paralela ao eixo 2Θ é traçada no meio da seção de linha reta A^1C^1 , onde H^1 , H^2 significa o primeiro ponto de cruzamento em cada caso desta linha paralela com a linha no difratograma de raios-X como definido acima à esquerda e à direita de A^1 . Em geral, as larguras à meia-altura das reflexões de difração de raios-X de materiais ativos de óxido de multi-elementos I são $\leq 1^\circ$, e habitualmente $\leq 0,5^\circ$.

Todas as figuras neste documento para as áreas superficiais específicas de sólidos são baseadas em determinações de acordo com DIN 66131 (determinação de área superficial específica de sólidos por adsorção de gás (N_2) conforme Brunauer-Emmet-Teller (BET)), salvo explicitamente indicado em contrário.

A exigência da invenção de que cada fonte de elementos diferentes de oxigênio nos componentes $T = [Bi_c Mo_{12} Fe_d Z_e^2 Z_f^3 Z_g^4 Z_h^5 Z_i^6 O_y]_1$ de óxido de multi-elementos I, no curso da preparação da mistura aquosa M, precisa passar através de um grau de divisão Q cujo diâmetro d_{90}^Q é $\leq 5 \mu m$ expressa que é bastante possível proceder a partir de uma fonte de grãos maiores (de um material inicial de grãos maiores). Contudo, sobre a rota de

incorporação de uma tal fonte na mistura aquosa M, esta fonte precisa pelo menos uma vez cumprir a exigência $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ (naturalmente, d_{90}^0 é sempre $> 0 \mu\text{m}$).

5 Em princípio, a condição $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ é atendida quando uma fonte é dissolvida (por exemplo em um meio aquoso; o termo “dissolução” significa aqui no sentido de dissolução molecular ou iônica), e a solução resultante é usada para preparar a mistura aquosa M.

10 Isto é causado pelo fato de que, quando uma fonte (composto inicial, substância inicial) é dissolvida em um solvente, a fonte é distribuída molecular ou ionicamente no solvente.

15 Isto significa que a mais elevada unidade geométrica da substância inicial (fonte) dissolvida presente na solução inevitavelmente tem dimensões “moleculares” que são conseqüentemente necessariamente significativamente menores do que $5 \mu\text{m}$. Será reconhecido que também é possível que mais de uma fonte (sendo que uma fonte também pode compreender mais de um elemento do componente T e por conseguinte simultaneamente ser a fonte de mais do que um elemento) de um elemento do componente T seja dissolvida em uma e a mesma solução, e que a solução resultante seja usada para preparar a mistura aquosa M.

20 Contudo, a exigência $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ também é cumprida quando uma fonte de um elemento do componente T está presente em um solvente em uma solução coloidal.

25 Soluções coloidais constituem uma conexão entre soluções verdadeiras (moleculares ou iônicas) e suspensões. Nestes sistemas coloidalmente dispersados há acúmulos relativamente pequenos de moléculas ou átomos que, contudo, não são detectáveis quer a olho nu quer por um microscópio.

A solução coloidal parece visualmente ser inteiramente límpida (embora ela seja frequentemente colorida), porque as partículas

presentes nela têm apenas um diâmetro de 1 a 250 nm (preferivelmente a 150 nm e mais preferivelmente a 100 nm), e o correspondente d_{90}^0 é portanto necessariamente $\leq 5 \mu\text{m}$. Devido ao tamanho pequeno, uma remoção das partículas coloidalmente dissolvidas por filtração convencional não é possível. Contudo, podem ser separadas de seu “solvente” por ultrafiltração com membranas de origem vegetal, animal ou sintética (por exemplo papel pergaminho, bexiga de porco ou celofane). Em contraste com as soluções verdadeiras (moleculares ou iônicas) “visualmente vazias”, um feixe de luz não pode passar através de uma solução coloidal sem ser defletido. O feixe de luz é espalhado e defletido pelas partículas coloidalmente dissolvidas. Com o propósito de manter as soluções coloidais estáveis e para evitar outras possíveis aglomerações, contêm frequentemente auxiliares umectantes e dispersantes e outros aditivos.

Por exemplo, o elemento silício no processo de acordo com a invenção pode ser introduzido na forma de um sol de sílica para preparar a mistura aquosa M. Soles de sílica são soluções coloidais de dióxido de silício amorfo em água. São tão móveis quanto água e não compreendem nenhuns constituintes sedimentáveis. Seu teor de SiO_2 pode ser de até 50% em peso e maior com uma vida em prateleira frequentemente de vários anos (sem sedimentação).

Contudo, a exigência de $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ também é cumprida quando uma fonte é, por exemplo, secamente cominuída (por exemplo por moagem) para este tamanho de partícula.

Em princípio, um tal pó pode ser usado diretamente como tal para preparar a mistura aquosa íntima M. Naturalmente, também pode ser suspenso em um meio líquido e então utilizado na forma desta suspensão para preparar a mistura aquosa M.

Preferivelmente de acordo com a invenção, d_{90}^0 para todas as fontes usadas para preparar a mistura aquosa M (compostos iniciais,

substâncias iniciais) é $\leq 4 \mu\text{m}$ ou $\leq 3 \mu\text{m}$, mais preferivelmente $\leq 2 \mu\text{m}$ ou $\leq 1 \mu\text{m}$ e muito mais preferivelmente $\leq 0,8 \mu\text{m}$ ou $\leq 0,5 \mu\text{m}$. Ainda melhor, d_{90}^0 para todas as fontes usadas para preparar a mistura aquosa M (compostos iniciais, substâncias iniciais) é $\leq 0,3 \mu\text{m}$ ou $\leq 0,2 \mu\text{m}$.

5 Preferência particular é dada àqueles processos de acordo com a invenção nos quais, no curso da preparação da mistura aquosa M, todas as fontes usadas dos elementos do componente T passam através do estado de uma solução coloidal para uma solução verdadeira (molecular ou iônica) (as misturas aquosas resultantes M devem ser chamadas neste documento como

10 misturas aquosas M^L).

 Preferência muito particular é dada àqueles processos processos de acordo com a invenção nos quais, no curso da preparação da mistura aquosa M, todas as fontes usadas dos elementos diferentes de silício no componente T passam através do estado de uma solução verdadeira

15 (molecular ou iônica) (as misturas aquosas resultantes M devem ser chamadas neste documento como mistura aquosa M^{L*}). Quando a mistura aquosa M adicionalmente compreende uma fonte do elemento silício, ela é vantajosamente uma sua solução coloidal (mais preferivelmente um sol de sílica). Tais misturas aquosas M devem ser chamadas neste documento como

20 misturas aquosas M^{L**} .

 Uma mistura aquosa íntima M deve ser entendida neste documento com o significado daquelas misturas M cujo componente que escapa em forma gasosa durante a conversão da mistura aquosa M no material inicial finamente dividido A2 consiste de vapor de água em uma extensão de

25 pelo menos 50% de seu peso, vantajosamente em uma extensão de pelo menos 60% de seu peso, particularmente vantajosamente em uma extensão de pelo menos 70% de seu peso, muito particularmente vantajosamente em uma extensão de 80% de seu peso e ainda melhor em uma extensão de 90% de seu peso. Também água, o componente acima citado que escapa na forma gasosa

também pode compreender compostos tais como HCl, HNO₃, dióxido de carbono, amônia, alcoóis (e.g. metanol, etanol, glicol e glicerol), cetonas, por exemplo acetona ou outros compostos orgânicos que são solúveis em água sob condições padrão (101,325 kPa, 25°C).

5 Fontes dos elementos úteis do componente T do material ativo de óxido de multi-elementos I da invenção são em princípio aqueles compostos que já são óxidos e/ou aqueles compostos que são conversíveis a óxidos por aquecimento, pelo menos na presença de oxigênio molecular.

10 Bem como os óxidos, tais compostos iniciais (fontes) úteis podem ser em particular haletos, nitratos, formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, complexos de amina, sais de amônio e/ou hidróxidos (e os hidratos dos sais acima citados).

Uma fonte favorável de Mo é heptamolibdato de amônio tetra-
hidratado. Contudo, também é possível em princípio usar trióxido de
15 molibdênio, por exemplo. Fontes favoráveis de Z^2 de acordo com a invenção são os nitratos e nitratos hidratados dos elementos Z^2 . Fontes de Z^3 vantajosas de acordo com a invenção são os hidróxidos e nitratos dos elementos Z^3 e seus hidratos. Para o elemento ferro, um nitrato de ferro hidratado é
20 vantajosamente usado no processo de acordo com a invenção. As fontes de bismuto usadas para a preparação da mistura aquosa M preferivelmente serão sais de bismuto solúveis em água tais como nitratos, carbonatos, hidróxidos e/ou acetatos, ou diretamente as suas soluções aquosas.

Sol de sílica constitui a fonte de Si preferida de acordo com a invenção. Lantanídeos preferidos de acordo com a invenção são Er, Tb, Ho,
25 Eu, Tm, Nd, Lu, Dy, Gd, Ce e Sm. As suas fontes usadas são preferivelmente, assim como no caso de La e Y, os correspondentes nitratos hidratados.

Em adição às relevantes fontes dos elementos de componente T de óxido de multi-elementos I, também é possível que substâncias que se decompõem e/ou são destruídas (quimicamente convertidas) para formarem

compostos que escapam em forma gasosa pelo menos sob as condições do tratamento térmico dos corpos moldados geométricos V formem os corpos de catalisador moldados geométricos K a serem incorporados na mistura aquosa M particular. Substâncias deste tipo podem, por exemplo, funcionar como

5 formadoras de poros e são incluídas para o propósito de ajuste da área superficial interna ativa. Tais substâncias (auxiliares) úteis incluem, por exemplo, NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , uréia, NH_4CHO_2 , H_2CO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, NH_4Cl , HCl , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, oxalato de amônio e os hidratos dos compostos acima citados e as substâncias

10 orgânicas, por exemplo, ácido esteárico, ácido malônico, sais de amônio dos ácidos anteriormente mencionados, amidos (e.g. amido de batata e amido de milho), celulose, cascas de nozes moídas, polímero finamente moído (e.g. polietileno, polipropileno), etc.

Preferivelmente de acordo com a invenção, o material inicial

15 finamente dividido A2 é obtido da mistura aquosa M (especialmente no caso de uma mistura aquosa M^L , ou M^{L*} , ou M^{L**}) por sua secagem por pulverização. Isto significa que a mistura aquosa M neste caso é primeiro dividida em gotículas finas e estas são então secas. Preferência é dada de acordo com a invenção à realização da secagem em uma corrente de ar

20 quente. Em princípio, a secagem por pulverização acima citada também pode ser conduzida usando outros gases quentes (e.g. nitrogênio, ou ar diluído com nitrogênio ou então outros gases inertes).

A secagem por pulverização pode em princípio ser realizada quer em fluxo concorrente quer em fluxo em contra-corrente das gotículas em

25 relação ao gás quente. É preferivelmente conduzida em fluxo em contra-corrente das gotículas em relação ao gás quente, mais preferivelmente em fluxo em contra-corrente de ar quente. Temperaturas de entrada de gás típicas estão dentro da faixa de 250 a 450°C, preferivelmente de 270 a 370°C. Temperaturas de saída de gás típicas estão dentro da faixa de 100 a 160°C.

Preferivelmente de acordo com a invenção, a secagem por pulverização é realizada em uma tal maneira de modo a diretamente produzir o diâmetro de partícula d_{90}^{A2} desejado para o material inicial finamente dividido A2 como um resultado da secagem por pulverização (i.e. é o correspondente d_{90} do resultante pó da pulverização), de tal modo que o pó da pulverização resultante possa diretamente constituir o material inicial A2 para uso de acordo com a invenção.

Quando o grau de divisão do pó da pulverização resultante é muito pequeno comparado com o d_{90}^{A2} desejado, ele pode ser aumentado em uma maneira controlada, por exemplo por compactação subsequente, para o grau de divisão desejado para o material inicial A2. De maneira oposta, a finura do pó da pulverização resultante diretamente da secagem por pulverização também pode ser tornada mais grossa se exigido para o grau de divisão desejado para o material inicial A2.

Será reconhecido que a mistura aquosa íntima M também pode primeiro ser seca por evaporação convencional (preferivelmente sob pressão reduzida; a temperatura de secagem geralmente não deve ultrapassar 150°C), e o material seco resultante pode ser ajustado por cominuição subsequente para o grau de divisão d_{90}^{A2} exigido de acordo com a invenção. Em princípio, a mistura aquosa M também pode ser seca no processo de acordo com a invenção por secagem por congelamento.

Z^2 no processo de acordo com a invenção é preferivelmente exclusivamente Co.

Z^3 no processo de acordo com a invenção é preferivelmente K, Cs e/ou Sr, mais preferivelmente K.

Z^5 no processo de acordo com a invenção é preferivelmente Si.

O coeficiente estequiométrico a é vantajosamente de 0,3 a 3, preferivelmente de 0,5 a 3 e mais preferivelmente de 1,5 a 2,5.

O coeficiente estequiométrico b é vantajosamente de 1 a 6, particularmente vantajosamente de 2 a 5 e muito particularmente vantajosamente de 3 a 5.

Preferivelmente de acordo com a invenção, pelo menos 20% em mol, melhor pelo menos 40% em mol ou pelo menos 50% em mol, e ainda melhor pelo menos 60% em mol ou pelo menos 80% em mol, e na melhor das hipóteses pelo menos 90% em mol ou 100% em mol, da quantidade molar total de Z^1 é tungstênio.

O coeficiente estequiométrico e é preferivelmente de 3 a 8, particularmente vantajosamente de 4 a 7 e muito particularmente vantajosamente de 5 a 6.

O coeficiente estequiométrico f é vantajosamente de 0,02 a 2 e particularmente vantajosamente de 0,03 a 1 ou de 0,05 a 0,5.

O coeficiente estequiométrico d é vantajosamente de 0,1 a 4,5, preferivelmente de 0,5 a 4 e mais preferivelmente de 1 a 4 ou de 2 a 4.

O coeficiente estequiométrico h é preferivelmente de > 0 a 10, mais preferivelmente de 0,1 a 8 ou de 0,2 a 7, ainda mais preferivelmente de 0,3 a 6 ou de 0,4 a 5, e muito mais vantajosamente de 0,5 a 3 ou de 1 a 3.

Os coeficientes estequiométricos g e i podem ser ambos simultaneamente $= 0$, mas também podem assumir independentemente valores diferentes de 0.

Isto significa que os exemplos de trabalho B1 a B13 e os exemplos comparativos V1 a V15 (estes por conseguinte tornam-se exemplos) também podem ser realizados sob condições normalmente não modificadas a (incluindo o uso subsequente como catalisador para oxidação parcial de propeno) utilizando material inicial finamente dividido A2 cuja estequiometria correspondente I^* é $Mo_{12}Ni_{3,0}Co_{2,5}Fe_{3,0}Bi_{0,01}Si_{1,6}K_{0,08}$, ou $Mo_{12}Ni_{3,0}Co_4Fe_{3,0}Bi_{0,02}Si_{1,6}K_{0,08}$, ou $Mo_{12}Sb_{0,2}Co_{4,2}Fe_{1,4}Zn_{0,2}Bi_{0,03}W_{0,1}K_{0,06}$, ou $Mo_{12}Sb_{0,2}Co_{4,2}Fe_{1,4}Zn_{0,2}Bi_{0,8}W_{0,1}K_{0,06}$, ou $Mo_{12}Ni_{2,8}Co_{5,2}Fe_{1,8}Bi_{0,05}K_{0,1}$, ou

- $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{5,2}\text{Fe}_{1,8}\text{Bi}_{0,7}\text{K}_{0,1}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_5\text{Fe}_1\text{Ni}_3\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{0,1}\text{K}_{0,1}$, ou
 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_5\text{Fe}_1\text{Ni}_3\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{0,8}\text{K}_{0,1}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,02}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,1}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,2}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
5 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,01}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,02}\text{Gd}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,03}\text{Y}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,01}\text{Er}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,02}\text{Sm}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,06}\text{Eu}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,03}\text{Dy}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,02}\text{Yb}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,03}\text{Tb}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou
10 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,04}\text{Ce}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$, ou $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{3,0}\text{Bi}_{0,06}\text{La}_{0,05}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$.

Elementos que não estão presentes no material inicial finamente dividido A2 de exemplo B1 não estão contidos nas estequiometrias acima são dissolvidos na solução B usando seus nitratos hidratados como a fonte. Em um afastamento específico disto, W é adicionado na solução A como paratungstato de amônio.

Ao mesmo tempo, em todas as configurações acima mencionadas, e nos exemplos de trabalho B1 a B13, d_{50}^{A1} também pode ser 2,2 μm , ou 2,4 μm , ou 2,6 μm , ou 2,8 μm , ou 3,0 μm , ou 3,5 μm , ou 4,0 μm , ou 4,5 μm , ou 5,0 μm , ou 5,5 μm , ou 6,0 μm , ou 6,5 μm , ou 7,0 μm .

Além disso, em todos os casos acima citados, incluindo todos os exemplos de trabalho B1 a B13, d_{90}^{A2} também pode ser 50 μm , ou 52 μm , ou 54 μm , ou 56 μm , ou 58 μm , ou 60 μm , ou 62 μm , ou 64 μm , ou 66 μm , ou 68 μm , ou 70 μm , ou 72 μm , ou 74 μm , ou 76 μm , ou 78 μm , ou 80 μm , ou 82 μm , ou 84 μm , ou 86 μm , ou 88 μm ou 90 μm . Por meio de exemplo, em todos os casos anteriormente mencionados, $d_{50}^{A1} = 2,4 \mu\text{m}$ e $d_{90}^{A2} = 68 \mu\text{m}$. O coeficiente estequiométrico p também pode ser 0,25, ou 0,35, ou 0,4.

O óxido misto finamente dividido $\text{Bi}_2\text{Z}^1\text{b}$ pode ser pré-formado em uma maneira por si conhecida (cf., por exemplo, EP-A 575 897, DE-A 3338380, EP-A 835, WO 02/24620, WO 2007/017431, Pedido Alemão

102007003778,5, WO 2005/030393 e Pedido Alemão 102008040093,9).

Em geral, pelo menos uma fonte do elemento Bi e pelo menos uma fonte do elemento W e se apropriada uma fonte do elemento Mo (i.e. pelo menos um composto inicial compreendendo o elemento Bi e pelo menos um composto inicial compreendendo o elemento W e se apropriado um composto inicial compreendendo o elemento Mo) serão misturados intimamente umas com as outras em um outro meio aquoso, a mistura aquosa será seca e o material seco resultante será calcinado (tratado termicamente) em temperaturas dentro da faixa de 400 a 900°C (preferivelmente de 600 a 900°C e mais preferivelmente de 700 a 900°C), e o diâmetro de partícula d_{50}^{A1} exigido de acordo com a invenção será estabelecido por cominuição dos produtos de calcinação resultantes para obter o material inicial finamente dividido A1. Fontes úteis de Bi, W e Mo são em princípio aqueles compostos que já são óxidos destes elementos ou aqueles compostos que são conversíveis aos óxidos por aquecimento, pelo menos na presença de oxigênio molecular.

Preferivelmente, sais solúveis em água de bismuto tais como nitratos, carbonatos, hidróxidos e/ou acetatos, com ácido túngstico (o ácido túngstico essencialmente insolúvel em água é preferivelmente usado na forma de pó fino cujo d_{90} é apropriadamente em termos de aplicação $\leq 5 \mu\text{m}$ ou $\leq 2 \mu\text{m}$, preferivelmente de 0,1 a 1 μm) e/ou seus sais de amônio serão misturados em água, a mistura aquosa será seca (preferivelmente por secagem por pulverização), e o material seco subsequentemente será tratado termicamente como desejado. Se Mo for também usado, a fonte de Mo utilizada poderá ser, por exemplo, trióxido de molibdênio ou heptamolibdato de amônio tetra-hidratado.

Quando a secagem tiver sido realizada por secagem por pulverização, o pó de pulverização resultante vantajosamente será aumentado antes da calcinação (por exemplo, vantajosamente em termos de aplicação,

será transformado em pasta pela adição de até 20% em peso de água e, por exemplo, extrusado por intermédio de um extrusor para dar extrusados que são facilmente manuseáveis para propósitos de calcinação; estão são subsequentemente secos e então calcinados). Tipicamente, o tratamento

5 término é realizado em uma corrente de ar (por exemplo, no caso dos extrusados acima mencionados, em um forno tubular rotativo como descrito em DE-A 103.25.487). A divisão do óxido misto calcinado resultante para o diâmetro de partícula d_{50}^{A1} que é essencial de acordo com a invenção normalmente será produzida por moagem em moinhos. Se exigida, a base de

10 moagem é subsequentemente classificada para o grau de cominuição desejado.

Óxidos mistos preferidos $Bi_aZ_b^1$ formados anteriormente no processo de acordo com a invenção são os óxidos mistos $Bi_2W_4O_{15}$ ($Bi_2W_2O_9 \bullet 2 WO_3$), $Bi_2W_2O_9$, $Bi_2W_{2,5}O_{10,5}$ ($Bi_2W_2O_9 \bullet \frac{1}{2} WO_3$), $Bi_2W_3O_{12}$ ($Bi_2W_2O_9 \bullet WO_3$), $Bi_2W_5O_{18}$ ($Bi_2W_2O_9 \bullet 3 WO_3$), $Bi_2W_6O_{21}$ ($Bi_2W_2O_9 \bullet 4 WO_3$), $Bi_2W_8O_{27}$ ($Bi_2W_2O_9 \bullet 6 WO_3$) e $Bi_2W_1O_6$, dentre os quais $Bi_2W_4O_{15}$ é muito particularmente preferido de acordo com a invenção (exemplos de trabalho B1 a B13 e exemplos comparativos V1 a V15 (incluindo o seu uso em oxidação parcial de propeno) também podem ser portanto implementados

15 usando $Bi_2W_3O_{12}$, ou $Bi_2W_5O_{18}$, ou $Bi_2W_6O_{21}$, ou $Bi_2W_8O_{27}$, ou $Bi_2W_1O_6$, ou $Bi_2W_2O_9$ como o material inicial finamente dividido A1 de tamanho de partícula correspondendo ao $Bi_2W_4O_{15}$ finamente dividido utilizado).

20

Na mesma maneira que são incorporados na mistura aquosa M, também é possível adicionalmente incorporar, na mistura aquosa da pelo menos uma fonte de Bi e da pelo menos uma fonte de W (e se apropriada fonte adicional de Mo), no curso da preparação do óxido misto $Bi_aZ_b^1O_x$, substâncias que, sob as condições do tratamento térmico utilizado para formar o óxido misto $Bi_aZ_b^1O_x$, se decompõem e/ou são destruídas (quimicamente convertidas) para darem compostos que escapam em forma gasosa. Tais

25

substâncias podem, por exemplo, funcionarem como formadoras de poros e serem incluídas para o propósito de influenciarem a área superficial interna ativa do óxido misto $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$.

Substâncias (auxiliares) úteis deste tipo incluem, por exemplo,
 5 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , uréia, NH_4CHO_2 , H_2CO_3 , HNO_3 ,
 H_2SO_4 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, NH_4HSO_4 , NH_4Cl , HCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, oxalato de amônio
 e os hidratos dos compostos acima citados e as substâncias orgânicas, por
 exemplo, ácido esteárico, ácido malônico, sais de amônio dos ácidos
 anteriormente mencionados, amidos (e.g. amido de batata e amido de milho),
 10 celulose, cascas de nozes moídas, polímero finamente moído (e.g. polietileno,
 polipropileno), etc.

Na preparação do material inicial finamente dividido A3 a
 partir dos materiais iniciais finamente divididos 1 e 2, apropriadamente em
 termos de aplicação, mas não necessariamente, auxiliares de moldagem
 15 finamente divididos são utilizados.

Estes podem já terem sido misturados nos dois materiais
 iniciais finamente divididos A1 e A2 ou em apenas um dos dois materiais
 iniciais finamente divididos A1, A2 antes de estes materiais iniciais finamente
 divididos serem misturados.

20 Será reconhecido que os auxiliares de moldagem finamente
 divididos também podem ou apenas (não até este ponto) serem misturados na
 mistura finamente dividida de material inicial finamente dividido A1 e
 material inicial finamente dividido A2.

O grupo de auxiliares de moldagem finamente divididos
 25 (especialmente quando contêm elementos Z^5 , os auxiliares de moldagem são
 usados com um d_{90} de $> 5 \mu\text{m}$; tipicamente não contêm nenhuns elementos de
 óxido de multi-elementos I diferentes de oxigênio) inclui primeiro os
 denominados agentes antiaglomerantes.

Estes são materiais finamente divididos que são usados

vantajosamente em termos de aplicação com o propósito de suprimir muito substancialmente, no curso da mistura, por exemplo, a reaglomeração (“aglutinação”) das partículas dentro do material inicial A1 e/ou dentro do material inicial A2, porque tal reaglomeração pode influenciar o diâmetro de partícula eficaz. Um grupo de agentes antiaglomerantes finamente divididos preferidos de acordo com a invenção é aquele de sílicas hidrofobizadas finamente divididas, especialmente sílicas (dióxidos de silício) sintéticas hidrofobizadas finamente divididas. Sílicas sintéticas podem ser obtidas primeiramente diretamente por meio pirogênico de areia e em segundo lugar por reações de precipitação de vidro solúvel. Sílicas sintéticas, devido aos seus grupos OH superficiais, são hidrofílicas, i.e. elas são molhadas pela água. Por exemplo, reação destes grupos OH superficiais com cloro-silanos torna possível a preparação de produtos hidrofobizados tanto a partir de sílicas vaporizadas quanto a partir de sílicas precipitadas. Por exemplo, a hidrofobização pode ser realizada pela reação com dimetil-dicloro-silano na presença de vapor de água a aproximadamente 400°C em um reator fluidizado (é preferivelmente utilizado no caso de sílicas vaporizadas).

No caso de sílicas precipitadas em particular, o cloro-silano é adicionado na suspensão de precipitação em uma temperatura de 50 a 90°C enquanto se agita vigorosamente. Isto é seguido por filtração, lavagem até neutralidade com água, secagem do bolo do filtro e tratamento com calor a de 300 a 400°C. H. Brunner, D. Schutte, *Chem. Ing. Techn.* 89, 437 (1965) e DT 2435860 e DT 1117245 descrevem em detalhe a preparação de sílicas finas hidrofobizadas. Produtos comerciais de sílicas precipitadas hidrofobizadas são, por exemplo, de marca SIPERNAT®.

Preferivelmente de acordo com a invenção, o agente antiaglomerante finamente dividido Sipernat® D17 de Degussa ou de EVONIK Industries é usado. Baseado em seu peso, Sipernat® D17 compreende cerca de 2% em peso de carbono quimicamente ligado e não é

umectado pela água. Sua densidade aparente (de acordo com ISO 787-11) é 150 g/L. Seu valor de d_{50} é 10 μm (difração de laser de acordo com = ISO 13320-1) e a área superficial específica (adsorção de nitrogênio de acordo com ISO 5794-1, Annex D) é 100 m^2/g .

5 Vantajosamente, agente antiaglomerante finamente dividido, por exemplo Sipernat[®] D17, é misturado no material inicial finamente dividido A1 antes de ser misturado com o material inicial finamente dividido A2 para dar o material inicial finamente dividido A3. Em geral, a quantidade de agente antiaglomerante finamente dividido adicionada é de 0,1 a 3% em
10 peso, baseada no peso do material inicial finamente dividido A1.

 A adição de agente antiaglomerante também reduz a entrada de energia exigida para a mistura homogênea dos dois materiais iniciais A1 e A2, que tem um efeito vantajoso especialmente sobre a obtenção do tamanho de partícula do material inicial finamente dividido A2 no curso da mistura.

15 Quando a moldagem da invenção do material inicial finamente dividido A3 para dar os corpos moldados geométricos V é realizada vantajosamente de acordo com a invenção por compactação (ou compressão), é apropriado em termos de aplicação adicionar lubrificantes como outros
20 auxiliares de moldagem finamente divididos no material inicial finamente dividido A3, por exemplo grafite, negro de carbono, poli(etileno-glicol), poli(ácido acrílico), ácido esteárico, amido, óleo mineral, óleo vegetal, água, trifluoreto de boro e/ou trinitreto de boro. Descrições de uso adicional de lubrificantes no contexto de uma moldagem correspondente podem ser encontradas, por exemplo, em documentos DE-A 102007004961, WO
25 2005/030393, US-A 2005/0131253, WO 2007/017431, DE-A 102007005606 e em Pedido Alemão 102008040093,9. Preferência é dada de acordo com a invenção ao uso exclusivo de grafite finamente dividida como um lubrificante. Grafites adicionadas como referências são Asbury 3160 e Asbury 4012 de Asbury Graphite Mills, Inc. New Jersey 08802, USA, e Timrex[®] T44 de

Timcal Ltd., 6743 Bodio, Suíça.

Vantajosamente, a grafite finamente dividida (valores típicos de d_{90} de grafites adequadas de acordo com a invenção são de 30 a 300 μm) é adicionada primeiro na mistura de material inicial finamente dividido A1 e material inicial finamente dividido A2. Contudo, também pode ser misturada em cada um dos dois materiais iniciais finamente divididos A1, A2 (ou apenas em um dos dois) antes da mistura deles. Baseado no peso do material inicial finamente dividido A3, pode conter, por exemplo, até 15% em peso de lubrificante finamente dividido. Habitualmente, o teor de lubrificante no material inicial finamente dividido A3 é, contudo, $\leq 9\%$ em peso, em muitos casos $\leq 5\%$ em peso, frequentemente $\leq 4\%$ em peso; isto é especialmente verdadeiro quando o lubrificante finamente dividido é grafite. Em geral, a quantidade anteriormente mencionada é $\geq 0,5\%$ em peso, habitualmente $\geq 2,5\%$ em peso.

Se exigidos, outros auxiliares de moldagem que também podem ser adicionados no material inicial finamente dividido A3 também são agentes reforçadores finamente divididos tais como microfibras de vidro, asbesto, carbetto de silício ou titanato de potássio, que, após o término da moldagem por compactação, têm um efeito benéfico sobre a integridade do compacto resultante (do corpo moldado V resultante).

No curso do tratamento térmico da invenção dos corpos moldados V, dos quais provêm os corpos de catalisador moldados K, auxiliares de moldagem adicionalmente utilizados podem quer permanecer no corpo de catalisador moldado K resultante quer escapar do mesmo pelo menos parcialmente em forma gasosa como um resultado de decomposição térmica e/ou química para compostos gasosos (e.g. CO, CO₂). Auxiliares de moldagem que permanecem no corpo de catalisador moldado K, no curso de seu uso catalítico, têm uma ação essencialmente exclusivamente diluente sobre o material ativo de óxido de multi-elementos I.

Em geral, o material inicial finamente dividido A3 é compactado para a geometria desejada do corpo moldado V (do corpo de precursor de catalisador moldado geométrico) por meio de ação de forças externas (pressão) sobre a mistura de precursor finamente dividida. O aparelho de moldagem a ser utilizado e o método de moldagem a ser usado não estão sujeitos a nenhuma restrição.

Por exemplo, a moldagem por compactação pode ser realizada por extrusão ou por formação de tabletes. Neste caso, o material inicial finamente dividido A3 é preferivelmente usado seco para o toque. Contudo, pode conter, por exemplo, até 10% em peso de seu peso total de substâncias adicionadas que são líquidas sob condições padrão (25°C, 101,325 kPa). Também é possível que o material inicial finamente dividido A3 contenha solvatos sólidos (e.g. hidratos) que contêm tais substâncias líquidas na forma quimicamente e/ou fisicamente ligada. Será reconhecido, contudo, que o material inicial finamente dividido A3 também pode estar inteiramente livre de tais substâncias.

Um processo de moldagem preferido de acordo com a invenção para compactar o material inicial finamente dividido A3 é a formação de tabletes. O básico sobre a formação de tabletes é descrito, por exemplo, em “Die Tablette”, Handbuch der Entwicklung, Herstellung und Qualitätssicherung [“O Tablete”, Manual de Desenvolvimento, Produção e Garantia de Qualidade], W.A. Ritschel e A. Bauer-Brandl, 2ª edição, [Editora] Verlag Aulendorf, 2002, e pode ser aplicado em uma maneira inteiramente correspondente em um processo de formação de tabletes de acordo com a invenção.

Vantajosamente, uma formação de tabletes da invenção é realizada como descrita nos documentos WO 2005/030393, Pedido Alemão 102008040093,9, Pedido Alemão 102008040094,7 e WO 2007/017431.

Em vez da compactação do material inicial finamente dividido

A3 tal como diretamente para a geometria desejada do corpo moldado V (em uma única etapa de compactação), é frequentemente apropriado de acordo com a invenção realizar, como a primeira etapa de moldagem, primeiro uma compactação intermediária com o propósito de tornar grosso o material inicial
5 finamente dividido A3 (geralmente para diâmetros de partícula de 100 a 2.000 μm , preferivelmente de 150 a 1.500 μm , mais preferivelmente de 400 a 1.250 μm , ou de 400 a 1.000 μm , ou de 400 a 800 μm).

Mesmo antes da compactação intermediária, é possível adicionar, por exemplo, lubrificante finamente dividido (e.g. grafite).
10 Subsequentemente, a moldagem final é realizada baseando-se no pó engrossado, se exigido com adição antecipada mais de uma vez de novo, de lubrificante finamente dividido (e.g. grafite) e se apropriado outros auxiliares de moldagem e/ou de reforço.

Exatamente como o aparelho de moldagem para uso para
15 compactar o material inicial finamente dividido A3 e o método de moldagem a ser utilizado, a geometria desejada dos corpos moldados resultantes no processo de acordo com a invenção também não está sujeita a nenhuma restrição. Em outras palavras, os corpos de precursor de catalisador moldados (os corpos moldados V) podem ter uma forma quer regular quer irregular,
20 preferência sendo dada de acordo com a invenção geralmente aos corpos regularmente moldados V.

Por exemplo, o corpo moldado V no processo de acordo com a invenção pode ter geometria esférica. Neste caso, o diâmetro da esfera pode ser, por exemplo de 2 a 10 mm, ou de 4 a 8 mm. A geometria do corpo de precursor de catalisador moldado (do corpo moldado V) pode, contudo,
25 também ser cilíndrica sólida ou cilíndrica oca (anular). Em ambos os casos, o diâmetro externo (E) e a altura (H) podem, por exemplo, ser de 2 a 10 mm, ou de 2 ou 3 a 8 mm. No caso de cilindros ocos (anéis), uma espessura de parede de 1 a 3 mm é geralmente apropriada. Será reconhecido que geometrias de

precursor de catalisador úteis também incluem aquelas reveladas e recomendadas em WO 02/062737. No caso de cilindros maciços, o diâmetro externo também pode ser de 1 a 10 mm.

5 As pressões de moldagem utilizadas no curso da compactação de material inicial finamente dividido A3, no processo de acordo com a invenção, serão geralmente de 50 kg/cm² a 5000 kg/cm². As pressões de moldagem são preferivelmente de 200 a 3500 kg/cm², mais preferivelmente de 600 a 25000 kg/cm².

10 Especialmente no caso de corpos moldados anulares V, a moldagem por compactação no processo de acordo com a invenção, segundo o ensinamento dos documentos Pedido Alemão 102008040093.9, Pedido Alemão 102008040094.7 e WO 2005/030393, deve ser realizada em uma tal maneira que a resistência ao esmagamento lateral SCS do corpo moldado anular resultante V seja $12 \text{ N} \leq \text{SCS} \leq 25 \text{ N}$. SD é preferivelmente $\geq 13 \text{ N}$ e $\leq 24 \text{ N}$, ou $\geq 14 \text{ N}$ e $\leq 22 \text{ N}$, e muito mais preferivelmente $\geq 15 \text{ N}$ e $\leq 20 \text{ N}$.

15 A determinação experimental da resistência ao esmagamento lateral é realizada como descrito nos documentos WO 2005/030393 e WO 2007/017431. Será reconhecido que corpos moldados anulares V, como recomendado pelo Pedido Alemão 102008040093.9, são muito particularmente preferidos de acordo com a invenção. A face de extremidade de corpos moldados anulares ou semelhantes a anel V pode ser quer curva quer encurvada no processo de acordo com a invenção (cf. especialmente DE-A 102007004961, EP-A 184 790 e Pedido Alemão 102008040093,9). Na determinação da altura de tais corpos moldados geométricos V, tal curvatura
25 não é levada em consideração.

Corpos de catalisador moldados K que são obteníveis de acordo com a invenção e que têm sido produzidos por tratamento térmico de corpos moldados V que têm sido obtidos por compactação de material inicial finamente dividido A3 são chamados de catalisadores não suportados (corpos

de catalisador moldados não suportados K).

Geometrias anulares dos corpos moldados V obteníveis por compactação do material inicial finamente dividido A3 que são particularmente vantajosas de acordo com a invenção satisfazem a condição
5 $H/E = 0,3$ a $0,7$. Mais preferivelmente, $H/E = 0,4$ a $0,6$.

É adicionalmente favorável de acordo com a invenção para os corpos moldados anulares V anteriormente citados quando a razão de I/E (onde I é o diâmetro interno da geometria anular) for de $0,3$ a $0,7$, preferivelmente de $0,4$ a $0,7$.

10 As geometrias anulares acima citadas são particularmente vantajosas quando tiverem simultaneamente uma das vantajosas razões de H/E e uma das vantajosas razões de I/E . Tais combinações possíveis são, por exemplo, $H/E = 0,3$ a $0,7$ e $I/E = 0,3$ a $0,8$ ou $0,4$ a $0,7$. Alternativamente, H/E pode ser de $0,4$ a $0,6$, e I/E pode ser simultaneamente de $0,3$ a $0,8$ ou de $0,4$ a
15 $0,7$. Também é favorável para as geometrias anulares relevantes quando H for de 2 a 6 mm e preferivelmente de 2 a 4 mm. É adicionalmente vantajoso quando E para os anéis for de 4 a 8 mm, preferivelmente de 4 a 6 mm. A espessura da parede de geometrias anulares preferidas de acordo com a invenção é de 1 a $1,5$ mm.

20 Possíveis geometrias anulares para os corpos moldados anulares V acima citados são por conseguinte ($A \times H \times I$) 5 mm x 2 mm x 2 mm, ou 5 mm x 3 mm x 2 mm, ou 5 mm x 3 mm x 3 mm, ou $5,5$ mm x 3 mm x $3,5$ mm, ou 6 mm x 3 mm x 4 mm, ou $6,5$ mm x 3 mm x $4,5$ mm, ou 7 mm x 3 mm x 5 mm, ou 7 mm x 7 mm x 3 mm, ou 7 mm x 7 mm x 4 mm.

25 O tratamento térmico dos corpos moldados V da invenção (especialmente dos corpos moldados anulares V; tudo o que segue aplica-se especialmente ao tratamento térmico deles) para obter os corpos de catalisador moldados geométricos K é realizado, no processo de acordo com a invenção, geralmente em temperaturas (neste documento, isto geralmente

significa a temperatura dentro do método de calcinação) que ultrapassa 350°C. Normalmente, no curso do tratamento térmico, a temperatura de 650°C é, contudo, não ultrapassada. Vantajosamente de acordo com a invenção, no curso do tratamento térmico, a temperatura de 600°C, preferivelmente a temperatura de 550°C e mais preferivelmente a temperatura de 500°C não será ultrapassada.

Em adição, no curso do tratamento térmico dos corpos moldados V, preferivelmente a temperatura de 380°C, vantajosamente a temperatura de 400°C, particularmente vantajosamente a temperatura de 420°C e muito mais preferivelmente a temperatura de 440°C não será ultrapassada. Ao mesmo tempo, o tratamento térmico também pode ser dividido em várias seções durante o curso de sua duração. Por exemplo, um tratamento térmico pode primeiro ser realizado em uma temperatura (fase 1) de 150 a 350°C, preferivelmente de 220 a 290°C, e então um tratamento térmico na temperatura (fase 2) de 400 a 600°C, preferivelmente de 430 a 550°C.

Normalmente, o tratamento térmico dos corpos moldados V demora várias horas (frequentemente mais do que 5 h). Em muitos casos, a duração total do tratamento térmico se estende por mais do que 10 h. Habitualmente, no curso do tratamento térmico dos corpos moldados V, tempos de tratamento de 45 h ou 25 h não são ultrapassados. O tempo de tratamento total é frequentemente menor do que 20 h. Em princípio, o tratamento térmico pode ser realizado em temperaturas mais altas durante um tempo de tratamento mais curto ou em temperaturas não excessivamente altas durante um tempo de tratamento mais longo. Em uma modalidade do tratamento térmico dos corpos moldados V que é vantajosa de acordo com a invenção, 465°C não é ultrapassada e o tempo de tratamento na janela de temperatura $\geq 440^\circ\text{C}$ se estende para de > 10 a 20 h.

Em todos os exemplos e exemplos comparativos, a calcinação

final é realizada em temperaturas de calcinação de $\leq 490^{\circ}\text{C}$, especialmente $\leq 475^{\circ}\text{C}$. Um motivo para isto é que, em escala comercial, dentro da faixa de temperatura de calcinação da extremidade mais alta, o consumo de energia e, no caso da calcinação final na presença de ar, o risco de a grafite incendiar, aumenta em um grau mais do que proporcional. Além disso, a estabilidade de longa duração dos corpos de catalisador moldados geométricos K resultantes pode sofrer de uma temperatura de calcinação final muito elevada e/ou de um tempo de calcinação final muito longo. Em uma outra modalidade que é vantajosa de acordo com a invenção do tratamento térmico dos corpos moldados V, 465°C (mas não 490°C) é ultrapassada e o tempo de tratamento na janela de temperatura de $\geq 465^{\circ}\text{C}$ ultrapassa de 2 a 10 h.

Em princípio, contudo, todos exemplos e exemplos comparativos também podem ser realizados sob condições normalmente não modificadas discutidas ou executadas neste documento em uma temperatura de calcinação final de 430°C , ou 432°C , ou 434°C , ou 436°C , ou 438°C , ou 440°C , ou 442°C , ou 444°C , ou 446°C , ou 448°C , ou 450°C , ou 452°C , ou 454°C , ou 456°C , ou 458°C , ou 460°C , ou 462°C , ou 464°C , ou 466°C , ou 468°C , ou 470°C , ou 472°C , ou 474°C ou 475°C .

A calcinação final em todos os exemplos de trabalho B1 a B13 e em todos os exemplos comparativos V1 a V16 (incluindo o uso subsequente como catalisador para a oxidação parcial de propeno) pode, contudo, também ser realizada sob condições normalmente não modificadas durante um tempo de calcinação final encurtado para 9, ou 8, ou 7, ou 6, ou 5, ou 4, ou 3, ou 2, ou 1h, em uma temperatura de calcinação final em cada caso próxima de 2, ou 4, ou 6, ou 8, ou 10, ou 12, ou 14, ou 16, ou 20°C .

O tratamento térmico (incluindo fase 1 (também chamada de fase de decomposição)) dos corpos moldados V pode ser realizado quer sob gás inerte quer sob uma atmosfera oxidativa, por exemplo ar (ou outra mistura de gás inerte e oxigênio), ou alternativamente sob uma atmosfera redutora

(por exemplo uma mistura de gás inerte, NH_3 , CO e/ou H_2 , ou sob metano, acroleína, metacroleína). Naturalmente, o tratamento térmico também pode ser conduzido sob pressão reduzida. Também é possível variar a atmosfera de calcinação no decorrer do tempo de calcinação. Preferivelmente de acordo com a invenção, o tratamento térmico dos corpos moldados V é realizada em uma atmosfera oxidante. Apropriadamente em termos de aplicação, a atmosfera consiste predominantemente de ar estacionário ou móvel. Contudo, ela pode igualmente (por exemplo no caso de todos os exemplos e exemplos comparativos) consistir de uma mistura estacionária ou móvel de 25% em volume de N_2 e 75% em volume de ar, ou 50% em volume de N_2 e 50% em volume de ar, ou 75% em volume de N_2 e 25% em volume de ar, ou 100% em volume de N_2 (especialmente no caso dos exemplos e exemplos comparativos discutidos ou executados neste documento).

Em princípio, o tratamento térmico dos corpos moldados V pode ser realizado em uma ampla variedade de tipos diferentes de fornos, por exemplo câmaras de ar forçado aquecíveis (fornos de ar forçado), fornos de bandejas, fornos tubulares rotativos, calcinadores de correia transportadora ou fornos cuba. Vantajosamente de acordo com a invenção, o tratamento térmico dos corpos moldados V é realizado em um aparelho de calcinação de correia transportadora, como recomendado por DE-A 10046957 e WO 02/24620. Isto previne muito substancialmente a formação de pontos quentes dentro do material de calcinação, em virtude dos fluxos de volume aumentados de atmosfera de calcinação, com o auxílio de ventiladores, sendo transportados através do material de calcinação através de uma correia transportadora permeável a gás que possui o material de calcinação.

O tratamento térmico dos corpos moldados V abaixo de 350°C geralmente tem por objetivo a decomposição térmica das fontes dos elementos (dos constituintes elementares), presentes nos corpos moldados V, do material ativo de óxido de multi-elementos I desejado dos corpos de

catalisador moldados K e de quaisquer auxiliares de moldagem adicionalmente usados. Esta fase de decomposição é frequentemente conduzida no curso do aquecimento do material de calcinação para temperaturas de $\geq 350^{\circ}\text{C}$.

5 Em princípio, o tratamento térmico pode ser realizado como descrito em US 2005/0131253.

Tipicamente, as resistências ao esmagamento lateral de corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K obteníveis de acordo com a invenção como descrito são de 5 a 13 N, frequentemente de 8 a 11 N.

10 Corpos de catalisador não-suportados moldados K produzidos de acordo com a invenção não precisam necessariamente serem usados como tais para uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisadas de alcanos, alcanóis, alquenos e/ou alquenais tendo de 3 a 6 átomos de carbono. Em lugar disto, também podem ser submetidos à moagem e o
15 material finamente dividido resultante (se apropriado após classificação do material finamente dividido resultante) pode ser aplicado com o auxílio de um aglutinante líquido adequado (e.g. água) na superfície de um corpo de suporte apropriado, por exemplo esférico ou anular (corpo de suporte moldado geométrico) (por exemplo utilizando o princípio de processo revelado em
20 DE-A 2909671 e DE-A 100.51.419). Após secagem ou imediatamente depois da aplicação do material ativo revestindo o corpo de suporte, o catalisador revestido resultante pode ser usado como um catalisador para as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas acima citadas, como descrito, por exemplo, por WO 02/49757 e DE-A 10122027 para materiais
25 ativos similares.

Os materiais de suporte usados no procedimento acima podem ser os costumeiros óxidos de alumínio porosos ou não-porosos, dióxido de silício, dióxido de zircônio, carbetos de silício, ou silicatos tal como silicato de alumínio ou de magnésio. Os corpos de suporte podem ter uma forma regular

ou irregular, preferência sendo dada aos corpos de suporte regularmente moldados com rugosidade superficial distinta (por exemplo as esferas ou os anéis já mencionados). É particularmente vantajoso o uso de anéis feitos de esteatita de superfície rugosa, essencialmente não-porosos, cuja dimensão maior (a linha reta direta mais longa conectando dois pontos sobre a superfície do corpo de suporte moldado) é tipicamente de 2 a 12 mm, frequentemente de 4 a 10 mm (cf. também DE-A 4442346). As dimensões mais longas acima citadas também são úteis para outros corpos de suporte moldados, por exemplo esferas, cilindros maciços e outros anéis.

10 A espessura da camada do revestimento de material ativo (material em pó) aplicada no corpo de suporte moldado apropriadamente será selecionada dentro da faixa de 10 a 1.000 μm , preferivelmente dentro da faixa de 100 a 700 μm e mais preferivelmente dentro da faixa de 300 a 500 μm . Possíveis espessuras de revestimento também são de 10 a 500 μm ou de 200 a 300 μm . A rugosidade superficial R_z do corpo de suporte moldado está frequentemente dentro da faixa de 40 a 200 μm , em muitos casos dentro da faixa de 40 a 100 μm (determinada de acordo com DIN 4768 folha 1 com um “Testador Hommel para os parâmetros de superfície DIN-ISO” de Hommelwerke, Alemanha). Apropriadamente, o material de suporte é não-poroso (volume total dos poros baseado no volume do corpo de suporte $\leq 1\%$ em volume).

25 Em princípio, a moldagem (compactação) do material inicial finamente dividido A3 para um corpo moldado V também pode ser realizada pela aplicação do material inicial finamente dividido A3 com o auxílio de um aglutinante líquido adequado na superfície de um corpo de suporte moldado geométrico como descrito acima. Após a secagem, os corpos precursores moldados V resultantes podem ser tratados termicamente na maneira da invenção para obter corpos de catalisador moldados revestidos da invenção K.

Também é possível o uso de pó de material ativo obtido por

moagem de corpos de catalisador não-suportados moldados K produzidos de acordo com a invenção tal como em um leito fluidizado ou móvel para as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas discutidas nestes documentos.

5 Além disso, é vantajoso com relação a uma estabilidade de longa duração muito marcante dos corpos de catalisador moldados geométricos da invenção K (especialmente quando são usados como catalisadores para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acroleína ou de isobuteno a metacroleína) quando, em
10 adição à condição da invenção para o coeficiente estequiométrico c , a magnitude F (o valor de estabilidade F do corpo de catalisador moldado geométrico K) do produto que

$$(d_{50}^{A1})^{0,7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1,5} \cdot (p/2)^{-1}$$

seja ≥ 820 , sendo que os dois diâmetros d_{50}^{A1} , d_{90}^{A2} devem ser usados na mesma
15 unidade de comprimento μm para formar o produto.

Preferivelmente de acordo com a invenção, $F \geq 830$, preferivelmente ≥ 840 e ainda melhor ≥ 850 .

Particularmente vantajosamente, $F \geq 870$ ou ≥ 900 , e, particularmente vantajosamente, $F \geq 950$ ou ≥ 1.000 . Muito particularmente
20 vantajosamente, $F \geq 1050$, ou ≥ 1.100 ou ≥ 1.500 , ou ≥ 2.000 .

Considerando-se o objetivo indicado uma seletividade inicial satisfatória da formação de produto alvo tão cedo quando na partida do leito catalítico, F é preferivelmente ≤ 5.000 ou ≤ 4.000 , algumas vezes ≤ 2.500 , ou ≤ 2.400 ou ≤ 2.200 .

25 Valores favoráveis para F também são aqueles que são ≤ 2.000 , ou ≤ 1.800 , ou ≤ 1.600 ou ≤ 1.500 .

Em outras palavras, valores de F vantajosos de acordo com a invenção são $5.000 \geq F \geq 1.000$, ou $4.000 \geq F \geq 2.000$, ou $2.500 \geq F \geq 850$, ou $2.450 \geq F \geq 900$, ou $2.400 \geq F \geq 950$.

Valores para F que são particularmente vantajosos de acordo com a invenção são $1.900 \geq F \geq 1.000$, ou $1.800 \geq F \geq 1.050$.

Valores de F que são muito particularmente vantajosos de acordo com a invenção são $1.700 \geq F \geq 1.100$, ou $1.500 \geq F \geq 1.150$.

5 A estabilidade de duração longa dos corpos de catalisador moldados geométricos da invenção K ou de um leito catalítico compreendendo-os é particularmente marcante quando a atividade que resulta no curso da formação é reduzida tão lentamente quanto possível na operação posterior da oxidação parcial. Processos de regeneração periodicamente
10 repetidos, como recomendados, por exemplo, pelos documentos WO 2005/42459 e WO 2005/49200, podem adicionalmente prolongar o tempo de vida do catalisador.

Coeficientes estequiométricos c aumentados podem reduzir a estabilidade de duração longa dos corpos de catalisador moldados
15 geométricos da invenção K. Valores aumentados para d_{50}^{A1} , d_{50}^{A2} e d_{90}^{A2} e coeficientes estequiométricos p reduzidos têm o efeito oposto.

A dopagem com bismuto da invenção permite que d_{50}^{A1} , d_{50}^{A2} e d_{90}^{A2} assumam valores comparativamente maiores e o coeficiente estequiométrico p assumam valores comparativamente menores, sem causar
20 quaisquer perdas significativas na atividade inicial ou na seletividade inicial. No todo, valores comparativamente altos para F e F* são por conseguinte alcançáveis com ambas atividade inicial satisfatória e seletividade inicial satisfatória.

Se, no processo de acordo com a invenção, em adição à
25 condição para o valor F, a condição é cumprida para o valor F* do produto (os diâmetros de partícula d_{50}^{A1} (do material inicial finamente dividido A1), d_{50}^{A2} (do material inicial finamente dividido A2) de novo sendo relatados na unidade de comprimento μm)

$$(d_{50}^{A1})^{0,7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0,7} \cdot (p/2)^{-1}$$

que $F^* \geq 15$ (preferivelmente ≥ 18), mais preferivelmente 35 ou $25 \geq F^* \geq 18$, isto é adicionalmente vantajoso comparado com as indicações que já tem sido feitas até agora.

Os corpos de catalisador moldados K obteníveis de acordo com a invenção são adequados como catalisadores para todas as oxidações em fase gasosa heterogeneamente catalisadas para as quais os corpos de catalisador moldados geométricos K^S já têm sido mencionados como adequados dentro deste documento. Corpos de catalisador moldados geométricos K obteníveis de acordo com a invenção são, contudo, particularmente adequados como catalisadores para as oxidações parciais de propeno a acroleína e de isobuteno e/ou terc-butanol a metacroleína. Isto é especialmente verdadeiro para os corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K. A oxidação parcial pode ser realizada, por exemplo, como descrito em documentos DE-A 102007004961, WO 02/49757, WO 02/24620, Pedido Alemão 102008040093,9, WO 2005/030393, EP-A 575 897, WO 2007/082827, WO 2005/113127, WO 2005/047224, WO 2005/042459 e WO 2007/017431.

As geometrias de anel enfatizadas individualmente neste documento dos catalisadores não-suportados anulares obteníveis como descrito também são, como verificado, vantajosas especialmente quando o carregamento da carga de catalisador com propeno, isobuteno e/ou terc-butanol (ou seu metil-éter) presentes na mistura gasosa reacional inicial é ≥ 130 L (STP)/L de carga de catalisador \cdot h (leitos a montante e/ou a jusante de material interno não são considerados como pertencendo à carga de catalisador neste documento em considerações de carregamento).

Contudo, corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K obteníveis como descrito ainda têm esta vantagem quando o carregamento acima mencionado de carga de catalisador é ≥ 140 L (STP)/L \cdot h, ou ≥ 150 L (STP)/L \cdot h, ou ≥ 160 L (STP)/L \cdot h. Normalmente, o carregamento

acima mencionado da carga de catalisado será ≤ 600 L (STP)/L·h, frequentemente ≤ 500 L (STP)/L·h, em muitos casos ≤ 400 L (STP)/L·h ou ≤ 350 l (STP)/L·h. Carregamentos dentro da faixa de 160 L (STP)/L·h a 300 ou 250 ou 200 L (STP)/L·h são particularmente apropriados.

5 Será reconhecido que os corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K obteníveis como descrito podem ser operados em uma maneira vantajosa de acordo com a invenção como catalisadores para a oxidação parcial de propeno a acroleína ou de isobuteno e/ou terc-butanol (ou seu metil-éter) a metacroleína também em carregamentos da carga de catalisador com o composto inicial a ser oxidado parcialmente de ≤ 130 L (STP)/L·h, ou ≤ 120 L (STP)/L·h, ou ≤ 110 L (STP)/L·h. Em geral, este carregamento, contudo, estará em valores de ≥ 60 L (STP)/L·h, ou ≥ 70 L (STP)/L·h, ou ≥ 80 L (STP)/L·h.

15 Em princípio, o carregamento da carga de catalisador com o composto inicial a ser parcialmente oxidado (propeno, isobuteno e/ou terc-butanol (ou seu metil-éter)) pode ser ajustado por meio de dois parafusos de ajuste:

20 a) o carregamento da carga de catalisador com mistura gasosa reacional inicial (a mistura gasosa reacional que é fornecida ao leito catalítico fixo),

 e/ou

 b) o teor na mistura gasosa reacional inicial do composto inicial a ser parcialmente oxidado.

25 Os corpos de catalisador não-suportados moldados K, por exemplo corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K, obteníveis de acordo com a invenção são adequados especialmente quando o carregamento é ajustado em particular por meio do parafuso de ajuste a) acima citado em carregamentos da carga de catalisador com o composto orgânico a ser parcialmente oxidado acima de 130 L (STP)/L·h.

O teor de propeno (o teor de isobuteno ou teor de terc-butanol (ou teor de metil-éter)) na mistura gasosa reacional inicial geralmente (i.e. essencialmente independente do carregamento) será de 4 a 20% em volume, frequentemente de 5 a 15% em volume, ou de 5 a 12% em volume, ou de 5 a 8% em volume (baseado em cada caso no volume total da mistura gasosa reacional inicial).

Frequentemente, o processo de oxidação parcial em fase gasosa da oxidação parcial catalisada pelos corpos de catalisador não-suportados moldados K, por exemplo corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K, obteníveis como descrito (ou outros corpos de catalisador moldados geométricos K) será realizado (essencialmente independentemente do carregamento) em uma razão volumar de composto (orgânico) a ser parcialmente oxidado (e.g. propeno) : oxigênio : gases inertes (incluindo vapor de água) na mistura gasosa reacional inicial de 1:(1,0 a 3,0):(5 a 25), preferivelmente 1:(1,5 a 2,3):(10 a 20).

Gases inertes referem-se àqueles gases que permanecem quimicamente não modificados no curso da oxidação parcial em uma extensão de pelo menos 95% em mol, preferivelmente em uma extensão de pelo menos 98% em mol.

Nas misturas gasosas reacionais iniciais descritas acima, o gás inerte pode consistir de nitrogênio molecular em uma extensão de $\geq 20\%$ em volume, ou em uma extensão de $\geq 30\%$ em volume, ou em uma extensão de $\geq 40\%$ em volume, ou em uma extensão de $\geq 50\%$ em volume, ou em uma extensão de $\geq 60\%$ em volume, ou em uma extensão de $\geq 70\%$ em volume ou em uma extensão de $\geq 80\%$ em volume, ou em uma extensão de $\geq 90\%$ em volume ou em uma extensão de $\geq 95\%$ em volume.

Contudo, quando os carregamentos da carga de catalisador com o composto orgânico a ser parcialmente oxidado são ≥ 150 L (STP)/L·h, é aconselhável usar gases diluentes inertes tais como propano, etano, metano,

pentano, butano, CO_2 , CO , vapor de água e/ou gases nobres para mistura gasosa reacional inicial. Geralmente, estes gases inertes e suas misturas também podem ser usados mesmo em carregamentos mais baixos da carga de catalisador com o composto orgânico a ser parcialmente oxidado. Gás de ciclo também pode ser utilizado como um gás diluente. Gás de ciclo refere-se ao gás residual que permanece quando o composto alvo é substancialmente seletivamente removido da mistura gasosa de produto da oxidação parcial. É para ser considerado que as oxidações parciais a acroleína ou metacroleína usando do corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis de acordo com a invenção podem ser apenas o primeiro estágio de uma oxidação parcial de dois estágios a ácido acrílico ou ácido metacrílico como os compostos alvo reais, em cujo caso o gás de ciclo não é habitualmente formado até após o segundo estágio. Em uma tal oxidação parcial de dois estágios, a mistura gasosa de produto do primeiro estágio é geralmente alimentada como tal, opcionalmente após esfriamento e/ou adição de oxigênio secundária, no segundo estágio de oxidação parcial.

Na oxidação parcial de propeno a acroleína usando os corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis como descrito, uma típica composição da mistura gasosa reacional inicial medida na entrada do reatores (independente do carregamento selecionado) pode conter, por exemplo, os seguintes componentes :

de 6 a 6,5% em volume de propeno,
 de 1 a 3,5% em volume de H_2O ,
 de 0,2 a 0,5% em volume de CO ,
 de 0,6 a 1,2% em volume de CO_2 ,
 de 0,015 a 0,04% em volume de acroleína,
 de 10,4 a 11,3% em volume de O_2 e,

como o restante até 100% em volume, nitrogênio molecular,

ou:

5,6% em volume de propeno,
10,2% em volume de oxigênio,
1,2% em volume de CO_x,
81,3 % em volume de N₂ e
1,4 % em volume de H₂O.

As primeiras composições são adequadas especialmente em carregamentos de propeno de ≥ 130 L (STP)/L·h e a segunda composição em carregamentos de propeno de < 130 L (STP)/L·h, especialmente ≤ 100 L (STP)/L·h, do leito catalítico fixo.

Como composições alternativas da mistura gasosa reacional inicial, composições úteis (independentes do carregamento selecionado) são aquelas que têm os seguintes componentes:

de 4 a 25% em volume de propeno,
de 6 a 70% em volume de propano,
de 5 a 60% em volume de H₂O,
de 8 a 65% em volume de O₂, e
de 0,3 a 20% em volume de H₂;

ou

de 4 a 25% em volume de propeno,
de 6 a 70% em volume de propano,
de 0 a 60% em volume de H₂O,
de 8 a 16% em volume de O₂,
de 0 a 20% em volume de H₂
de 0 a 0,5% em volume de CO;
de 0 a 1,2% em volume de CO₂;
de 0 a 0,04% em volume de acroleína;
como o restante até 100% em volume, essencialmente N₂;

ou

- 5 de 50 a 80% em volume de propano,
de 0,1 a 20% em volume de propeno,
de 0 a 10% em volume de H_2 ,
de 0 a 20% em volume de N_2 ,
de 5 a 15% em volume de H_2O , e
oxigênio molecular suficiente de tal modo que a razão molar
de teor de oxigênio para teor de propeno seja de 1,5 a 2,5;

ou

- 10 de 6 a 9% em volume de propeno,
de 8 a 18% em volume de molecular oxigênio,
de 6 a 30% em volume de propano, e
de 32 a 72% em volume de nitrogênio molecular.
Contudo, a mistura gasosa reacional inicial também pode ter a
15 seguinte composição:
de 4 a 15% em volume de propeno,
de 1,5 a 30% em volume (frequentemente de 6 a 15% em
volume) de água,
de ≥ 0 a 10% em volume (preferivelmente de ≥ 0 a 5% em
20 volume) de constituintes diferentes de propeno, água, oxigênio e nitrogênio, e
oxigênio molecular suficiente de modo que a razão molar de oxigênio
molecular presente para propeno molecular seja de 1,5 a 2,5, e, como o
restante até 100% em volume da quantidade total, nitrogênio molecular.

- 25 Outra possível composição de mistura gasosa reacional
contém:
6,0% em volume de propeno,
60% em volume de ar e
34% em volume de H_2O .

Alternativamente, misturas gasosas reacionais iniciais da

composição de acordo com Exemplo 1 de EP-A 990 636, ou de acordo com Exemplo 2 de EP-A 990 636, ou de acordo com Exemplo 3 de EP-A 1 106 598, ou de acordo com Exemplo 26 de EP-A 1.106.598, ou de acordo com Exemplo 53 de EP-A 1.106.598, também podem.

5 Os corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis como descrito também são adequados para os processos de DE-A 10246119 e DE-A 10245585.

Outras misturas gasosas reacionais iniciais que são apropriadas de acordo com a invenção podem cair dentro do seguinte contexto de
10 composição:

de 7 a 11% em volume de propeno,

de 6 a 12% em volume de água,

de ≥ 0 a 5% em volume de constituintes diferentes de propeno, água, oxigênio e nitrogênio,

15 oxigênio molecular suficiente de tal modo que a razão molar de oxigênio molecular para propeno presente seja de 1,6 a 2,2, e

como o restante até 100% em volume da quantidade total sendo nitrogênio molecular.

No caso de metacroleína como o composto alvo, a mistura
20 gasosa reacional inicial pode em particular ter a composição descrita em DE-A 44 07 020.

A temperatura de reação para a oxidação parcial de propeno quando os corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis como descrito são usados é
25 frequentemente de 300 a 380°C. O mesmo também se aplica ao caso de metacroleína como o composto alvo.

A pressão de reação para as oxidações parciais acima citadas é geralmente de 0,5 ou 1,5 a 3 ou 4 bar (que sempre significam neste documento, salvo indicação explícita em contrário, pressões absolutas).

O carregamento total da carga de catalisador com mistura gasosa reacional inicial nas oxidações parciais acima citadas tipicamente totaliza de 1.000 a 10.000 L (STP)/L·h, habitualmente de 1.500 a 5.000 L (STP)/L·h e frequentemente de 2.000 a 4.000 L (STP)/L·h.

5 O propeno a ser usado na mistura gasosa reacional inicial é em particular propeno de grau polimérico e propeno de grau químico, como descrito, por exemplo, em DE-A 102 32 748.

A fonte de oxigênio usada é normalmente ar.

10 No caso mais simples, a oxidação parcial utilizando os corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis como descrito pode ser realizada, por exemplo, em um reator de leito fixo tubular de catalisadores múltiplos de uma zona, como descrito por DE-A 44.31.957, EP-A 700.714 e EP-A 700.893.

15 Tipicamente, os tubos de catalisador nos reatores de feixe de tubos acima citados são fabricados de aço ferrítico e tipicamente têm uma espessura de parede de 1 a 3 mm. Seu diâmetro interno é geralmente de 20 a 30 mm, frequentemente de 21 a 26 mm. Um típico comprimento de tubo de catalisador é, por exemplo, 3,20 m. É apropriado em um ponto de vista de aplicação que o número de tubos de catalisador acomodados no vaso de feixe
20 de tubos seja pelo menos 1.000, preferivelmente pelo menos 5.000. Frequentemente, o número de tubos de catalisador acomodados no vaso de feixe de tubos é de 15.000 a 35.000. Reatores de feixe de tubos tendo um número de tubos de catalisador acima de 40.000 são habitualmente excepcionais. Dentro do vaso, os tubos de catalisador estão normalmente
25 posicionados em distribuição homogênea, e a distribuição é apropriadamente selecionada em uma tal maneira que a separação dos eixos internos centrais dos tubos de catalisador adjacentes (conhecido como espaçamento de tubo catalítico) seja de 35 a 45 mm (cf. EP-B 468 290).

Contudo, a oxidação parcial também pode ser realizada em um

reator de leito fixo de múltiplos tubos de catalisador de zonas múltiplas (por exemplo duas zonas), como recomendado por DE-A 199.10.506, DE-A 103.13.213, DE-A 103.13.208 e EP-A 1.106.598, especialmente em carregamentos elevados da carga catalítica com o composto orgânico a ser parcialmente oxidado. Um comprimento de tubo de catalisador típico no caso de um reator de leito fixo de múltiplos tubos de catalisador de duas zonas é de 3,50 m. Todo o restante é substancialmente como descrito para o reator de leito fixo de múltiplos tubos de catalisador de uma zona. Ao redor dos tubos de catalisador, dentro dos quais a carga de catalisador está posicionada, é conduzido um meio de troca de calor em cada zona de aquecimento. Tais meios úteis são, por exemplo, massas fundidas de sais tais como nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio, ou de metais de temperatura de fusão baixa tais como sódio, mercúrio e também ligas de metais diferentes. O fluxo do meio de troca de calor dentro da zona de aquecimento específica é geralmente selecionado em uma tal maneira que a temperatura do meio de troca de calor aumente desde o ponto de entrada para dentro de uma zona de temperatura para o ponto de saída de uma zona de temperatura em aproximadamente 0 a 15°C, frequentemente de 1 a 10°C, ou de 2 a 8°C, ou de 3 a 6°C.

A temperatura de entrada do meio de troca de calor que, visto sobre a zona de aquecimento específica, pode ser conduzido em concorrente ou em contra-corrente em relação à mistura reacional gasosa é preferivelmente selecionada como recomendado nos documentos EP-A 1 106 598, DE-A 199 48 523, DE-A 199 48 248, DE-A 103 13 209, EP-A 700 714, DE-A 103 13 208, DE-A 103 13 213, WO 00/53557, WO 00/53558, WO 01/36364, WO 00/53557 e também em outros documentos citados como a arte anterior neste documento. Dentro da zona de aquecimento, o meio de troca de calor é preferivelmente conduzido em uma maneira meandrada. Em geral, o reator de leito fixo de tubos de catalisador múltiplos adicionalmente

tem tubos térmicos para determinar a temperatura do gás no leito de catalisador. Apropriadamente, o diâmetro interno dos tubos térmicos e o diâmetro da luva acomodatória interna para o elemento térmico são selecionados em uma tal maneira que a razão de calor de reação
5 desenvolvedor de volume para a área superficial removendo calor para os tubos térmicos e tubos de trabalho sejam iguais ou apenas um pouco diferente.

A queda de pressão no caso dos tubos de trabalho e tubos térmicos, baseado na mesma GHSV, deve ser igual. Uma queda de pressão
10 pode ser equalizada no caso do tubo térmico pela adição de catalisador dividido em pedaços nos corpos de catalisador moldados. Esta equalização é apropriadamente realizada homogeneamente sobre o comprimento inteiro do tubo térmico.

Para preparar a carga de catalisador nos tubos de catalisador,
15 como já mencionado, é possível apenas usar corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis como descrito ou, por exemplo também misturas substancialmente homogêneas de corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis como descrito e corpos moldados que não
20 têm composição ativa e se comportam substancialmente inertemente com respeito à oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada. Materiais úteis para tais corpos moldados inertes incluem, por exemplo, óxidos de alumínio porosos ou não-porosos, dióxido de silício, dióxido de zircônio, carbetos de silício, silicatos tais como silicato de magnésio ou de
25 alumínio e/ou esteatita (por exemplo do tipo C220 da CeramTec, Alemanha).

A geometria de tais corpos diluentes moldados inertes pode em princípio ser como desejado. Em outras palavras, podem ser, por exemplo, esferas, polígonos, cilindros maciços, ou então, como, por exemplo, no caso de corpos de catalisador moldados anulares K, anéis. Frequentemente, os

corpos diluentes moldados inertes serão aqueles cuja geometria corresponde àquela dos corpos de catalisador moldados K a serem diluídos com eles. Contudo, ao longo da carga de catalisador, a geometria do corpo de catalisador moldado K também pode estar modificada ou corpos de catalisador moldados K de geometria diferente podem ser usados em uma mistura substancialmente homogênea. Em um procedimento menos preferido, a composição ativa do corpo de catalisador moldado K também pode estar modificada ao longo da carga de catalisador.

Muito geralmente, como já mencionado, a carga de catalisador é vantajosamente configurada em uma tal maneira que a atividade volume-específica (i.e. normalizada para a unidade de volume) quer permanece constante quer aumenta (continuamente, abruptamente ou em etapas) na direção do fluxo da mistura gasosa reacional.

Uma redução na atividade volume-específica pode ser realizada em uma maneira simples, por exemplo, por diluição homogênea de uma quantidade básica de corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, preparados uniformemente de acordo com a invenção com corpos diluentes moldados inertes. Quando mais alta a proporção dos corpos diluentes moldados selecionados, mais baixa a atividade catalítica ou a composição ativa presente em um certo volume da carga. Contudo, uma redução também pode ser realizada pela mudança da geometria dos corpos de catalisador moldados K obteníveis de acordo com a invenção em um tal modo que a quantidade de composição ativa presente na unidade do volume interno do tubo de reação se torna menor.

Para as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas usando corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K obteníveis como descrito, a carga de catalisador é preferivelmente quer configurada uniformemente com apenas um tipo de corpo de catalisador não-suportado moldado K sobre todo o comprimento quer estruturada como

segue. Na entrada do catalisador está posicionada, em um comprimento de 10 a 60%, preferivelmente de 10 a 50%, mais preferivelmente de 20 a 40% e muito mais preferivelmente de 25 a 35% (i.e., por exemplo, em um comprimento de 0,70 a 1,50 m, preferivelmente de 0,90 a 1,20 m), em cada

5 caso do comprimento total da carga de catalisador, uma mistura substancialmente homogênea de corpo de catalisador não-suportado moldado anular K obtido de acordo com a invenção e corpos diluentes moldados inertes (ambos preferivelmente tendo substancialmente a mesma geometria), a proporção em peso dos corpos diluentes moldados (as densidades em massa

10 de corpos de catalisador moldados K e de corpos diluentes moldados geralmente diferem apenas muito pouco) sendo normalmente de 5 a 40% em peso, ou de 10 a 40% em peso, ou de 20 a 40% em peso, ou de 25 a 35% em peso. A jusante desta primeira seção de carga, há então vantajosamente, até o final do comprimento da carga de catalisador (i.e., por exemplo, em um

15 comprimento de 1,00 a 3,00 m ou de 1,00 a 2,70 m, preferivelmente de 1,40 a 3,00 m, ou de 2,00 a 3,00 m), quer um leito do corpo de catalisador não-suportado moldado anular K obtido como descrito que está diluído apenas em uma extensão menor (do que na primeira seção), quer, muito mais preferivelmente, um leito (não diluído) desacompanhado (não diluído) do

20 mesmo corpo de catalisador não-suportado moldado anular K que também tem sido usado na primeira seção. Claro que, uma diluição constante também pode ser selecionada sobre o comprimento inteiro. O carregamento também pode ser realizado na primeira seção usando apenas um corpo de catalisador não-suportado moldado anular K obtido de acordo com a invenção e tendo

25 composição ativa menor baseada em sua demanda de espaço, em na segunda seção, usando um corpo de catalisador não-suportado moldado anular K obtido de acordo com a invenção tendo densidade de composição ativa mais alta baseada em sua demanda de espaço (por exemplo 6,5 mm 3 mm 4,5 mm [E H I] na primeira seção, e 5 mm 2 mm 2 mm na segunda

seção).

No todo, na oxidação parcial para preparar acroleína ou metacroleína realizada usando os corpos de catalisador moldados K, por exemplo corpos de catalisador moldados anulares K, obteníveis como descrito
5 como catalisadores, a carga de catalisador, a mistura gasosa reacional inicial, o carregamento e a temperatura de reação são geralmente selecionados em uma tal maneira que, em uma única passagem da mistura gasosa reacional através da carga de catalisador, resulta em uma conversão do composto orgânico a ser parcialmente oxidado (propeno, isobuteno, terc-butanol ou seu
10 metil-éter) de pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, preferivelmente de pelo menos 94% em mol. A seletividade de formação de acroleína ou metacroleína será regularmente $\geq 80\%$ em mol, ou $\geq 85\%$ em mol. Claro que, são desejadas temperaturas de ponto quente muito baixas.

Finalmente, é enfatizado que os corpos de catalisador não-suportados moldados anulares K obteníveis como descrito também têm
15 comportamento de fratura vantajosos no curso do carregamento do reator.

Uma carga de catalisador nova (primeiro leito catalítico) compreendendo corpos de catalisador moldados geométricos K obteníveis de acordo com a invenção pode ser iniciada, por exemplo, como descrito em DE-
20 A 103.37.788.

A formação dos corpos de catalisador moldados geométricos da invenção K também pode ser acelerada pela sua realização em conversão essencialmente uniforme sob carregamento aumentado da carga de catalisador com mistura gasosa reacional inicial.

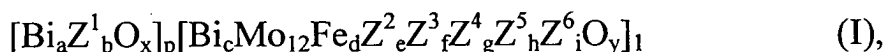
25 Em outros contextos, corpos de catalisador moldados geométricos K obteníveis de acordo com a invenção são geralmente bastante adequados como catalisadores com atividade inicial aumentada e seletividade de formação de produto alvo aumentada para oxidações parciais em fase gasosa catalíticas de alcanos (especialmente propano), alcanóis, alcanais,

alquenos e alquenais compreendendo de 3 a 6 (i.e. 3, 4, 5 ou 6) átomos de carbono em, por exemplo, ácidos carboxílicos e/ou aldeídos olefinicamente insaturados, e as nitrilas correspondentes (amoxidação, em particular de propeno a acrilonitrila e de 2-metil-propeno ou terc-butanol (ou p seu metil-éter) a metacrilonitrila), e para desidrogenações oxidativas catalíticas em fase gasosa dos acima citados compostos orgânicos contendo 3, 4, 5 ou 6 átomos de carbono.

Apropriadamente em termos de aplicação, corpos de catalisador moldados da invenção K (e todos os exemplos de trabalho B1 a B13 e exemplos comparativos V1 a V16) são produzidos em escala industrial como descrito em Pedidos Alemães 102008040093.9 e 102008040094.7 (particularmente vantajosamente de acordo com exemplo I.3. de pedido 102008040094.7).

O presente pedido portanto compreende especialmente as seguintes modalidades da invenção:

1. Um processo para produzir corpos de catalisador moldados geométricos K que compreende, como um material ativo, um óxido de multi-elementos I de estequiometria geral I



na qual

Z^1 =tungstênio ou tungstênio e molibdênio, com a condição de que pelo menos 10% em mol da quantidade total molar de Z^1 seja tungstênio,

Z^2 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de níquel e cobalto,

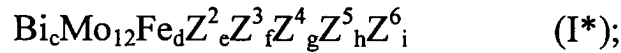
Z^3 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de os metais alcalinos, os metais alcalino-terrosos e tálio,

Z^4 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de zinco, fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério, vanádio e cromo,

Z^5 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de silício, alumínio, titânio, tungstênio e zircônio,

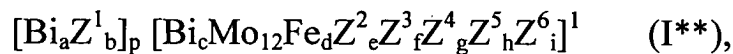
Z^6 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de cobre, prata, ouro, ítrio, lantânio e os lantanídeos,

- 5 $a = 0,1$ a 3 ,
 $b = 0,1$ a 10 ,
 $d = 0,01$ a 5 ,
 $e = 1$ a 10 ,
 $f = 0,01$ a 2 ,
 10 $g = 0$ a 5 ,
 $h = 0$ a 10 ,
 $i = 0$ a 1 ,
 $p = 0,05$ a 6 , e
 x, y = números determinados pelas valência e frequência do
 15 elemento em I diferente de oxigênio,
 na qual
 - um óxido misto finamente dividido $Bi_aZ^1_bO_x$ com um
 diâmetro de partícula d_{50}^{A1} , como material inicial A1, é pré-formado com a
 condição de que $1 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \mu m$;
 20 - fontes dos elementos diferentes de oxigênio no componente
 $T = [Bi_cMo_{12}Fe_dZ^2_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hZ^6_iO_y]_1$ de óxido de multi-elementos I são usadas
 em um meio aquoso para obter uma mistura aquosa íntima M, com a condição
 de que:
 - cada fonte usada, no curso da preparação da mistura aquosa
 25 M, passe através de um grau de divisão Q para o qual seu diâmetro d_{90}^Q é ≤ 5
 μm ,
 e
 -a mistura aquosa M compreenda os elementos Bi, Mo, Fe, Z^2 ,
 Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 na estequiometria I*



- a mistura aquosa M, por meio de secagem e ajuste do grau de divisão d_{90}^{A2} , seja usada para obter um material inicial finamente dividido A2 com um diâmetro de partícula d_{90}^{A2} , com a condição de que $400 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \mu\text{m}$;

- material inicial A1 e material inicial A2, ou material inicial A1, material inicial A2 e auxiliar de moldagem finamente dividido, sejam misturados uns com os outros para formarem um material inicial finamente dividido A3, com a condição de que o material inicial A3 compreenda os elementos diferentes de oxigênio introduzidos no material inicial A3 via materiais iniciais A1 e A2 no óxido de multi-elementos I na estequiometria I^{**}



material inicial finamente dividido A3 é usado para formar corpos moldados geométricos V, e

os corpos moldados V são tratados termicamente em temperatura elevada para obter os corpos de catalisador moldados geométricos K,

sendo que o coeficiente estequiométrico c satisfaz a condição $0 < c \leq 0,8$.

2. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $c \geq 0,001$.

3. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $c \geq 0,002$.

4. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $c \geq 0,005$.

5. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 4, sendo que $c \leq 0,7$.

6. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1

a 4, sendo que $c \leq 0,6$.

7. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $0,007 \leq c \leq 0,5$.

5 8. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $0,01 \leq c \leq 0,4$.

9. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $0,02 \leq c \leq 0,3$.

10 10. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $0,03 \leq c \leq 0,2$.

11. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $0,04 \leq c \leq 0,1$.

12. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $0,005 \leq c \leq 0,08$.

15 13. O processo de acordo com a modalidade 1, sendo que $0,01 \leq c \leq 0,06$.

14. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 13, sendo que p é 0, 1 a 4.

15. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 13, sendo que p é 0,2 a 3.

20 16. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 13, sendo que p é 0,3 a 1.

25 17. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 16, sendo que a razão de $n_{Bi}:n_{Mo}$ da quantidade molar total de Bi presente no óxido de multi-elementos I, n_{Bi} , para a quantidade molar total de Mo presente no óxido de multi-elementos I, n_{Mo} , é 0,3 a 2:12.

18. O processo de acordo com a modalidade 17, sendo que $n_{Bi}:n_{Mo}$ é 0,4 a 1,8:12.

19. O processo de acordo com a modalidade 17, sendo que $n_{Bi}:n_{Mo}$ é 0,5 a 1,6:12.

20. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 19, sendo que $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 50 \mu\text{m}$.

21. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 19, sendo que $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 10 \mu\text{m}$.

5 22. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 19, sendo que $1,5 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6 \mu\text{m}$.

23. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 19, sendo que $2 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3 \mu\text{m}$.

10 24. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 23, sendo que $200 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \mu\text{m}$.

25. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 23, sendo que $150 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40 \mu\text{m}$.

26. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 23, sendo que $100 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 50 \mu\text{m}$.

15 27. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 26, sendo que o diâmetro de partícula d_{50}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 cumpre a condição $10 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 100 \mu\text{m}$.

20 28. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 26, sendo que o diâmetro de partícula d_{50}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 cumpre a condição $20 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 60 \mu\text{m}$.

29. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 28, sendo que a razão do diâmetro de partícula d_{90}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 para o diâmetro de partícula d_{10}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 está dentro da faixa de 5 a 20.

25 30. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 29, sendo que d_{90}^O para cada uma das fontes usadas é $\leq 3 \mu\text{m}$.

31. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 29, sendo que d_{90}^O para cada uma das fontes usadas é $\leq 1 \mu\text{m}$.

32. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades

1 a 29, sendo que d_{90}^0 para cada uma das fontes usadas é $\leq 0,5 \mu\text{m}$.

33. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 32, sendo que cada fonte usada, no curso da preparação da mistura aquosa M, passa através do estado de uma solução coloidal para o de uma solução verdadeira.

34. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 32, sendo que o componente T contém o elemento Si e cada uma das fontes dos elementos diferentes de silício usadas, no curso da preparação da mistura aquosa M, passa através do estado de uma solução verdadeira e a fonte do elemento Si usada é um sol de sílica.

35. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 34, sendo que o material inicial finamente dividido A2 é obtido por secagem por pulverização da mistura aquosa M.

36. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 35, sendo que $Z^2 = \text{Co}$.

37. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 36, sendo que $Z^3 = \text{K, Cs e/ou Sr}$.

38. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 37, sendo que $Z^5 = \text{Si}$.

39. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 38, sendo que a é de 0,5 a 3.

40. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 38, sendo que a é de 1,5 a 2,5.

41. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 40, sendo que b é de 2 a 5.

42. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 40, sendo que b é de 3 a 5.

43. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 42, sendo que pelo menos 20% em mol da quantidade molar total de Z^1 é

tungstênio.

44. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 42, sendo que pelo menos 80 % em mol da quantidade molar total de Z^1 é tungstênio.

5 45. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 42, sendo que a quantidade molar total de Z^1 é tungstênio.

46. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 45, sendo que e é de 3 a 8.

10 47. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 45, sendo que e é de 4 a 7.

48. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 47, sendo que f é de 0,03 a 1.

49. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 48, sendo que d é de 1 a 4.

15 50. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 49, sendo que h é de 0,1 a 8.

51. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 49, sendo que h é de 0,5 a 3.

20 52. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 51, sendo que o óxido misto finamente dividido $Bi_aZ^1_bO_x$ é o óxido misto $Bi_2W_4O_{15}$.

53. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 52, sendo que o valor F do produto

$$(d_{50}^{A1})^{0,7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1,5} \cdot (p/2)^{-1}$$

25 é ≥ 820 , sendo que os dois diâmetros de partícula d_{50}^{A1} e d_{90}^{A2} devem ser relatados na unidade de comprimento μm .

54. O processo de acordo com a modalidade 53, sendo que $1.000 \leq F \leq 5.000$.

55. O processo de acordo com a modalidade 53, sendo que

$$2.000 \leq F \leq 4.000.$$

56. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 55, sendo que a magnitude F^* do produto

$$(d_{50}^{A1})^{0,7} \bullet (d_{50}^{A2})^{0,7} \bullet (p/2)^{-1}$$

5 é ≥ 15 , sendo que os dois diâmetros de partícula d_{50}^{A1} e d_{50}^{A2} devem ser relatados na unidade de comprimento μm .

57. O processo de acordo com a modalidade 56, sendo que $35 \geq F^* \geq 18$.

10 58. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 57, sendo que material inicial finamente dividido A1, material inicial finamente dividido A2 e auxiliar de moldagem compreendendo sílica hidrofobizada finamente dividida são misturados uns com os outros para darem o material inicial finamente dividido A3.

15 59. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 58, sendo que material inicial finamente dividido A1, material inicial finamente dividido A2 e auxiliar de moldagem compreendendo grafite finamente dividida são misturados uns com os outros para darem o material inicial finamente dividido A3.

20 60. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 59, sendo que corpos moldados geométricos V são formados com material inicial finamente dividido A3 por compactação do material inicial finamente dividido A3.

61. O processo de acordo com a modalidade 60, sendo que a compactação é realizada por extrusão ou formação de tabletes.

25 62. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 61, sendo que o corpo moldado geométrico V é um anel.

63. O processo de acordo com a modalidade 62, sendo que a resistência ao esmagamento lateral SCS do corpo moldado anular V cumpre a condição $12 \text{ N} \leq \text{SCS} \leq 25 \text{ N}$.

64. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 61, sendo que o corpo moldado geométrico V é uma esfera.

65. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 61, sendo que o corpo moldado geométrico V é um cilindro maciço.

5 66. O processo de acordo com a modalidade 62 ou 63, sendo que o diâmetro externo = de 2 a 10 mm, a altura = de 2 a 10 mm e a espessura da parede do anel é de 1 a 3 mm.

67. O processo de acordo com a modalidade 64, sendo que o diâmetro da esfera é de 2 a 10 mm.

10 68. O processo de acordo com a modalidade 65, sendo que o diâmetro externo = de 1 a 10 mm e a altura do cilindro maciço é de 2 a 10 mm.

69. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 59, sendo que corpos moldados geométricos V são formados com material inicial finamente dividido A3 pela aplicação do material inicial finamente dividido 3 na superfície de um corpo de suporte moldado geométrico com o auxílio de um aglutinante líquido.

15

70. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 69, sendo que a temperatura de 350°C é ultrapassada e a temperatura de 600°C não é ultrapassada no curso do tratamento térmico dos corpos moldados V.

20

71. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 69, sendo que a temperatura de 420°C é ultrapassada e a temperatura de 500°C não é ultrapassada no curso do tratamento térmico dos corpos moldados V.

25

72. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 71, sendo que o tratamento térmico é realizado na presença de ar.

73. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 68 ou de acordo com qualquer uma das modalidades 70 a 72, sendo que o

corpo de catalisador moldado K é um corpo de catalisador não-suportado moldado K e o processo para prepará-lo é seguido por um processo de moagem para dar material finamente dividido e o material finamente dividido é aplicado na superfície de um corpo de suporte moldado geométrico com o auxílio de um aglutinante líquido.

74. Um corpo de catalisador moldado obtido por um processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 73.

75. Um catalisador obtido por moagem de um corpo de catalisador moldado que é um corpo de catalisador não-suportado moldado e é obtido por um processo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 68.

76. Um processo para uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de um alcano, alcanol, alcanal, alqueno e/ou alquenal que compreende de 3 a 6 átomos de carbono sobre um leito catalítico, sendo que dito leito catalítico compreende um corpo de catalisador moldado de acordo com a modalidade 74 ou um catalisador de acordo com a modalidade 75.

77. O processo de acordo com a modalidade 76, que é um processo para uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acroleína.

78. O processo de acordo com a modalidade 76, que é um processo para uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de isobuteno a metacroleína.

79. O processo de acordo com a modalidade 76, que é um processo para amoxidação de propeno a acrilonitrila ou um processo para amoxidação de isobuteno a metacrilonitrila.

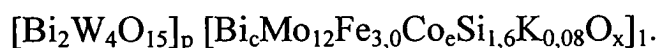
80. O uso de um corpo de catalisador moldado de acordo com a modalidade 74 ou de um catalisador de acordo com a modalidade 75 como um catalisador em um processo para uma oxidação parcial em fase gasosa

heterogeneamente catalisada de um alceno, álcool, alcano, alqueno e/ou alquenal compreendendo de 3 a 6 átomos de carbono.

81. O uso de acordo com a modalidade 80 em um processo para uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acroleína, de isobuteno a metacroleína, ou em um processo para amoxidação de propeno a acrilonitrila ou de isobuteno a metacrilonitrila.

Exemplos e exemplos comparativos

- I) Produção de corpos de catalisador não-suportados moldados anulares B1 a B13 e de corpos de catalisador moldados anulares comparativos V1 a V16 com a seguinte estequiometria de material inicial:



1) Produção do corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V1 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

- a) Produção do material inicial finamente dividido A1
 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15} (\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3)$ Em um vaso encamisado de aço inoxidável de 1,75 m³ (água para controle de temperatura fluída através do espaço da camisa) com um agitador de palhetas, 214,7 kg de ácido túngstico a 25°C (74,1% em peso de W, tamanho médio de partícula (de acordo com fabricante determinado conforme ASTM B330) de 0,4 a 0,8 µm, perda por ignição (2 h a 750°C sob ar) 6-8% em peso, densidade volumar 0,305-0,488 g/cm³, H.C. Starck, D-38615 Goslar) foram agitados (70 rpm) em porções para dentro de 773 kg de uma solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico a 25°C (11,3% em peso de Bi; ácido nítrico livre 3 a 5% em peso; preparado com ácido nítrico a partir de metal bismuto de Sidech S.A., 1495 Tilly, Bélgica, pureza: > 99,997% em peso de Bi, < 7 mg/kg de Pb, < 5 mg/kg de cada Ni, Ag, Fe, < 3 mg/kg de cada Cu, Sb, e < 1 mg/kg de cada Cd, Zn) a 25°C dentro de 20 min. A mistura aquosa resultante foi então agitada a 25°C por mais 3 h e então seca por pulverização. A secagem por pulverização foi realizada em uma torre de secagem por disco rotativo em concorrente de ar quente em uma

temperatura de entrada de gás de $300^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, uma temperatura de saída de gás de $100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, uma velocidade de disco de 18.000 rpm, uma produtividade de 200 L/h e uma vazão de ar de 1.800 m^3 (STP)/h. O pó pulverizado resultante teve uma perda por ignição de 12,8% em peso (calcina sob ar a 600°C por 3 h em um cadinho de porcelana (que havia sido calcinado até peso constante a 900°C)) e teve (em uma pressão absoluta de dispersão de 110 kPa bar) um d_{50} de $28,0 \text{ }\mu\text{m}$ ($d_{10} = 9,1 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 55,2 \text{ }\mu\text{m}$). Tabela 1 abaixo dá uma visão geral dos respectivos valores de d_x como uma função da pressão absoluta de dispersão utilizada:

10 Tabela 1

	2 bar	1,5 bar	1,2 bar	1,1 bar
$d_{10} (\mu\text{m})$	0,91	1,17	3,4	9,1
$d_{50} (\mu\text{m})$	5,8	8,5	19,7	28,0
$d_{90} (\mu\text{m})$	27,5	34,3	47,2	55,2

O pó de pulverização resultante foi subsequentemente convertido em uma pasta com 16,7% em peso (baseado no peso do pó de pulverização) de água a 25°C em um misturador de descarga por 30 min, e extrusado por meio de um extrusor para extrusados de diâmetro de 6 mm. Estes foram cortados em pedaços de 6 cm, secos sob ar sobre um secador de correia transportadora de 3 zonas com um tempo de residência de 120 min por zona em temperaturas de $90\text{-}95^{\circ}\text{C}$ (zona 1), 115°C (zona 2) e 125°C (zona 3), e então termicamente tratados em uma temperatura na região de 830°C (calcinado; em um forno tubular rotativo com fluxo de ar (pressão reduzida de 30 Pa, 200 m^3 (STP)/h de ar, 50 kg/h de extrusado, velocidade: 1 rpm)). O que é importante no ajuste exato da temperatura de calcinação é que ela tem que ser orientada para a composição de fase desejada do produto de calcinação, mas, por outro lado, o material calcinado tem uma área superficial BET de $\geq 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$. As fases desejadas são WO_3 (monoclínica) e $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (ortorrômbica); o que é aqui indesejável é a presença de $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (russellita). O teor de composto $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ após a calcinação deve ser maior do que 5% de intensidade (calculada como a razão (r. int.) da intensidade da

reflexão de $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ no difratograma de raios-X de pó a $2\Theta = 28,4^\circ$ (radiação de $\text{CuK}\alpha$) para a intensidade da reflexão de $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ a $2\Theta = 30,0^\circ$, a preparação deve portanto ser repetida e a temperatura de calcinação ou o tempo de residência na mesma temperatura de calcinação deve ser aumentado até que o valor alcance ou caia abaixo do limite acima citado. O óxido misto calcinado pré-formado assim obtido foi moído com um moinho de classificação de fluxo cruzado 500 BQ biplex de Hosokawa Alpine AG, Augsburg, a 2.500 rpm, de tal modo que o valor de d_{50} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar absoluto) do material inicial finamente dividido acumulado A1 fosse $d_{50}^{\text{A1}} = 2,45 \mu\text{m}$ ($d_{10}^{\text{A1}} = 1,05 \mu\text{m}$, $d_{90}^{\text{A1}} = 5,9 \mu\text{m}$), a área superficial BET fosse $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e o teor de $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ fosse de 3% de intensidade (= $100\% \cdot \text{r. int.}$). O material inicial finamente dividido A1 foi então misturado em porções de 20 kg em um misturador inclinado com pás misturadoras e cortadoras (velocidade da pá de mistura: 60 rpm, velocidade da pá cortadora: 3.000 rpm), misturado homogeneamente com 0,5% em peso (baseado no material inicial finamente dividido A1) de SiO_2 hidrofobizado finamente dividido Sipernat[®] D17 de Degussa (densidade aparente: 150 g/L; d_{50} das partículas de SiO_2 (difração de laser conforme ISO 13320-1) = $10 \mu\text{m}$, a área superficial específica (adsorção de nitrogênio conforme ISO 5794-1, Anexo D) = $100 \text{ m}^2/\text{g}$) dentro de 5 min.

b) Produção do material inicial finamente dividido A2
($\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$)

Uma solução A foi preparada por adição de 1,075 kg de uma solução aquosa de hidróxido de potássio (47,5% em peso KOH) em uma temperatura de 60°C e subsequentemente, via uma balança de dosagem diferencial em uma vazão de dosagem de 600 kg/h, 237,1 kg de heptamolibdato de amônio tetra-hidratado em uma temperatura de 25°C (cristais brancos com um tamanho de partícula d de $< 1 \text{ mm}$, 81,5% em peso de MoO_3 , 7,0-8,5% em peso de NH_3 , máx. 150 mg/kg de metais alcalinos,

H.C. Starck, D-38642 Goslar) em 660 L de água em uma temperatura de 60°C em um vaso de aço inoxidável encamisado de 1,75 m³ aquecido com água com um agitador de palhetas a 60°C com agitação (70 rpm) dentro de um minuto, e a solução fracamente turva resultante foi agitada a 60°C por 60 min (70 rpm).

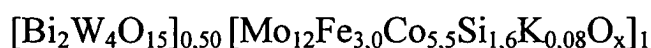
Uma solução B foi preparada inicialmente carregando um vaso de aço inoxidável encamisado de 1,75 m³ aquecido com água com um agitador de palhetas a 60°C com 282,0 kg de uma solução aquosa de nitrato de cobalto (II) em uma temperatura de 60°C (12,5% em peso de Co, preparada com ácido nítrico a partir de metal cobalto de MFT Metals & Iron-Alloys Trading GmbH, D-41747 Viersen, pureza >99,6% em peso, < 0,3% em peso de Ni, < 100 mg/kg de Fe, < 50 mg/kg de Cu), e 142,0 kg de uma massa fundida de nitrato de ferro (III) nona-hidratado a 60°C (13,8% em peso de Fe, < 0,4% em peso de metais alcalinos, < 0,01% em peso de cloreto, < 0,02% em peso de sulfato, Dr. Paul Lohmann GmbH, D-81857 Emmerthal) foram adicionados nela com agitação (70 rpm). Subsequentemente, a mistura foi agitada por mais 30 minutos enquanto era mantida a 60°C. Então, e enquanto era mantida a 60°C, solução B foi descarregada para dentro da solução A inicialmente carregada e agitada a 70 rpm a 60°C por mais 15 minutos. Subsequentemente, 19,9 kg de um gel de sílica Ludox TM 50 de Grace (50,1% em peso de SiO₂, densidade: 1,29 g/mL, pH 8,5 a 9,5, teor máximo de metal alcalino de 0,5% em peso) foram adicionados na mistura aquosa resultante que foi então agitada a 70 rpm a 60°C por mais 15 minutos.

Isto foi seguido por secagem por pulverização em uma torre de secagem por pulverização rotativa Niro FS-15 em contra-corrente de ar quente (temperatura de entrada de gás: 350 ± 10°C, temperatura de saída de gás: 140 ± 5°C, velocidade do disco: 15 000 rpm, produtividade: 270 kg/h, vazão de ar 2100 m³ (STP)/h). O pó de pulverização resultante (= material inicial finamente dividido A2) teve uma perda por ignição de 30,0% em peso

(entra em ignição a 600°C sob ar por 3 h) e um valo de d_{90}^{A2} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar absoluto) de 59,6 μm ($d_{10}^{A2} = 4,5 \mu\text{m}$, $d_{50}^{A2} = 26,3 \mu\text{m}$).

c) Produção do corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V1

O material inicial finamente dividido A1 compreendendo Sipernat® D17 adicionado foi misturado homogeneamente com o material inicial finamente dividido A2 em uma quantidade exigida para um material ativo de óxido de metais múltiplos de estequiometria



(quantidade total: 3 kg) em um misturador intensivo Eirich (Tipo R02, capacidade: 3-5 L, potência: 1,9 kW, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, D-74736 Hardheim) com cabeças de lâminas rotativas contra o prato (velocidade do prato: 44 rpm, velocidade da cabeça de lâminas: 2.500 rpm) dentro de 5 min. Baseado no material total acima citado, 1% em peso de grafite TIMREX® T44 de Timcal AG ($d_{50} = 20,8 \mu\text{m}$) foi adicionalmente misturado homogeneamente em uma velocidade de aproximadamente 30 rpm em um barril misturador inclinado (diâmetro do aro do barril: 650 mm, volume do barril: 5 l) dentro de 30 minutos. A mistura resultante foi então compactada em uma calandra de laboratório com dois rolos de aço contrarrotativos em uma pressão de 9 bar e forçada através de uma tela com uma abertura de malha de 0,8 mm. O material compactado foi então misturado no tambor misturador inclinado acima com, baseado em seu peso, mais 2,5% em peso da grafite descrita em uma velocidade de aproximadamente 30 rpm dentro de 30 minutos, e então, como descrito em Pedido Alemão 10.2008.040.093.9, compactado em uma prensa rotativa formadora de tabletes Kilian S100 (máquina formadora de tabletes de 9 moldes) (de Kilian, D-50735 Colônia) sob uma atmosfera de nitrogênio para dar corpos de precursor de catalisador não-suportados moldados anulares

(corpos moldados V) de geometria de 5 mm x 3 mm x 2 mm (A (diâmetro externo) x H (altura) x I (diâmetro interno)) com uma resistência ao esmagamento lateral de $20 \text{ N} \pm 1 \text{ N}$ e uma massa de 125 mg (altura de enchimento: 7,5-9 mm, força de prensagem: 3,0-3,5 kN).

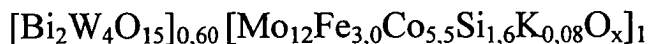
5 Para o tratamento térmico final, em cada caso 1.000 g dos corpos de precursor de catalisador não-suportados moldados anulares V produzidos em cada caso, divididos homogeneamente entre 4 grades posicionadas lado a lado com uma área de base quadrada em cada caso de 150 mm x 150 mm (altura do leito: aproximadamente 15 mm), foram aquecidos
10 em um forno de ar forçado (de Heraeus Instruments GmbH, D-63450 Hanau, tipo: K 750/2) através do qual 650 L (STP)/h de ar aquecido para inicialmente 140°C fluiu (em vez de ar, também é possível utilizar uma corrente de gás composta de 25% em volume de N_2 e 75% em volume de ar, ou de 50% em volume de N_2 e 50% em volume de ar, ou de 75% em volume de N_2 e 25%
15 em volume de ar, ou de 100% em volume de N_2) primeiro desde a temperatura ambiente (25°C) a 185°C dentro de 120 min. Esta temperatura foi mantida por 1 h e então aumentada para 225°C dentro de 50 min. A temperatura de 225°C foi mantida por 2 h, antes que fosse aumentada ainda mais para 270°C dentro de 23 min. Esta temperatura foi igualmente mantida
20 por 1 h, antes que fosse elevada substancialmente linearmente para $462^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ dentro de 177 min. Esta temperatura de calcinação final foi mantida por 10 horas. Isto foi seguido por esfriamento para 25°C dentro de aproximadamente 12 h.

25 O corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V1 teve uma razão de quantidade molar total de bismuto presente para quantidade molar total de molibdênio presente, $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$, de 1/12.

2) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V2 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,60} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V2 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com a

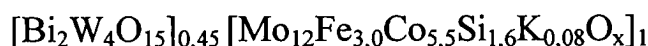
diferença de que, na etapa 1c) de processo a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



5 na calcinação. A razão $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1,2/12.

3) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado não-da-invenção V3 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,45} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

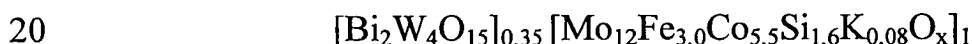
V3 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com a diferença de que, na etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,9/12.

4) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V4 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,35} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

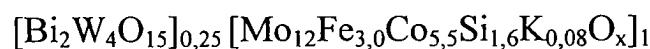
V4 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com a diferença de que na etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,7/12.

5) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V5 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,25} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V5 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com a diferença de que, na etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,5/12.

6) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular V6 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V6 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com a diferença de que, na produção do material inicial A2 em etapa 1b) de processo, a velocidade do disco atomizador na torre de pulverização foi aumentada para 18.000 rpm. O pó de pulverização que assim resultou teve uma perda por ignição de 30,0% em peso (calcina sob ar a 600°C por 3 h) e um valor de d_{90}^{A2} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar) de 47,1 μm ($d_{10}^{A2} = 3,9 \mu\text{m}$, $d_{50}^{A2} = 20,3 \mu\text{m}$). $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1/12.

7) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular V7 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V7 foi produzido como descrito sob 6) para V6, com a diferença de que, na preparação do material inicial A1, em etapa 1a) de processo, a produtividade foi aumentada de modo a produzir um valor de d_{50}^{A1} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar) de 3,0 μm ($d_{10}^{A1} = 1,10 \mu\text{m}$, $d_{90}^{A1} = 13,9 \mu\text{m}$). A área superficial BET foi 0,5 m^2/g e o teor de $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ foi de 4% de intensidade. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1/12.

8) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V8 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V8 foi produzido como descrito sob 6) para V6, com a diferença de que, na produção do material inicial A1, em etapa 1a) de processo, a produtividade foi reduzida de modo a produzir um valor de d_{50}^{A1} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar) de 2,10 μm ($d_{10}^{A1} = 0,92 \mu\text{m}$, $d_{90}^{A1} = 4,7 \mu\text{m}$). A área superficial BET foi 1,2 m^2/g e o teor de $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ foi de 4% de intensidade. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1/12.

9) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V9 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V9 foi produzido como descrito sob 6) para V6, com a diferença de que, na preparação do material inicial A1, em etapa 1a) de

processo, a moagem no moinho de classificação de fluxo cruzado foi seguida por uma moagem adicional em um moinho de jato espiral (pressão de injeção: 808 bar), de modo a produzir um valor de d_{50}^{A1} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar) de 1,60 μm ($d_{10} = 0,78 \mu\text{m}$, $d_{90} = 3,3 \mu\text{m}$). A área superficial BET foi 1,9 m^2/g e o teor de $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ foi de 4% de intensidade. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1/12.

10) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V10 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

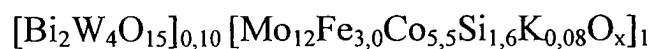
V10 foi produzido como descrito sob 9) para V9, com a diferença de que, na calcinação em etapa 1c) de processo, uma temperatura de calcinação final de $457^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ foi estabelecida. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1/12.

11) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V11 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V11 foi produzido como descrito sob 10) para V10, com a diferença de que, na produção do material inicial A2, em etapa 1b) de processo, a velocidade do disco atomizador na torre de pulverização foi abaixada para 12.500 rpm. O pó de pulverização que assim resultou teve uma perda por ignição de 30,0% em peso (calcina sob ar a 600°C por 3 h) e um valor de d_{90}^{A2} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar) de 80,3 μm ($d_{10}^{A2} = 7,0 \mu\text{m}$, $d_{50}^{A2} = 39,4 \mu\text{m}$). $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1/12.

12) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular comparativo V12 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,10} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V12 foi produzido como descrito sob 11) para V11, com a diferença de que, na etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,2/12.

13) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado

anular comparativo V13 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,10} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V13 foi produzido como descrito sob 12) para V12, com a diferença de que, na calcinação, em etapa 1c) de processo, uma temperatura de calcinação final de $470 \pm 1^\circ\text{C}$ foi estabelecida. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,2/12.

5 14) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular V14 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

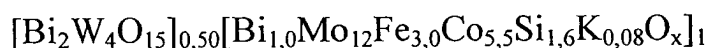
V14 foi produzido como descrito sob 8) para V8, com a diferença de que, na produção do material inicial A2, em etapa 1b) de processo, a velocidade do disco atomizador na torre de pulverização foi
10 reduzida para 12.500 rpm. O pó de pulverização que assim resultou teve uma perda por ignição de 30,0% em peso (calcina sob ar a 600°C por 3 h) e um valor de d_{90}^{A2} (medido em uma pressão absoluta de dispersão de 2,0 bar) de $80,3 \mu\text{m}$ ($d_{10}^{A2} = 7,0 \mu\text{m}$, $d_{50}^{A2} = 39,4 \mu\text{m}$). $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1,0/12.

15 15) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular V15 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Bi}_{1,0}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V15 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com as seguintes diferenças:

i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C , 205,7 kg
20 da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

ii) Na produção de V15 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a
25 resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 2/12. d_{90}^{A2} foi $59,9 \mu\text{m}$.

16) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular V16 ($[\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{7,0}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

V16 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com as seguintes diferenças:

i) Na produção de solução B para material inicial A2, a quantidade da solução aquosa de nitrato de cobalto (II) foi aumentada para 358,9 kg.

ii) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 123,4 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

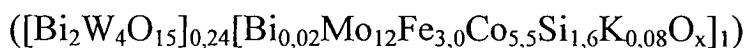
iii) Na produção de V16, em etapa 1c) de processo, a mistura com material inicial A1 no misturador intensivo Eirich foi eliminada. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi portanto 0,6/12. d_{90}^{A2} foi 59,4 μm .

17) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B1 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,24}[\text{Bi}_{0,02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B1 foi produzido como descrito sob 5) para V5, com as seguintes diferenças:

i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 4,2 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

ii) Na produção de B1, em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,5/12. d_{90}^{A2} foi 59,5 μm .

18) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B2 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,24}[\text{Bi}_{0,02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B2 foi produzido como descrito sob 17) para B1, com a diferença de que, na calcinação em etapa 1c) de processo, uma temperatura de calcinação final de $470^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ foi estabelecida. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,5/12.

19) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B3 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,235}[\text{Bi}_{0,03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B3 foi produzido como descrito sob 5) para V5, com as seguintes diferenças:

i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C , 6,3 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

ii) Na produção de B3 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,235} [\text{Bi}_{0,03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$
na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,5/12. d_{90}^{42} foi 59,6 μm .

20. Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B4 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,235} [\text{Bi}_{0,03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B4 foi produzido como descrito sob 19) para B3, com a diferença de que, na calcinação em etapa 1c) de processo, uma temperatura final de $470^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ foi estabelecida. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,5/12.

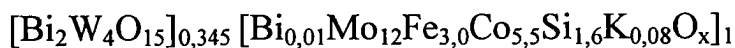
21. Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B5 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,345} [\text{Bi}_{0,01}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B5 foi produzido como descrito sob 4) para V4, com as seguintes diferenças:

i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C , 2,1 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de

60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

- 5 ii) Na produção de B5 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



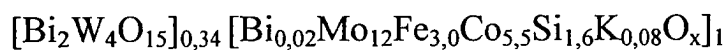
na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,7/12 como para V4. d_{90}^{A2} foi 59,8 μm .

- 10 22. Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B6 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,34} [\text{Bi}_{0,02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B6 foi produzido como descrito sob 4) para V4, com as seguintes diferenças:

- 15 i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 4,2 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

- 20 ii) Na produção de B6 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,7/12 como para V4. d_{90}^{A2} foi 60,0 μm .

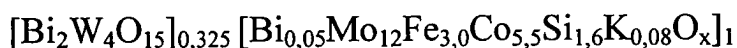
- 25 23. Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B7 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,325} [\text{Bi}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B7 foi produzido como descrito sob 4) para V4, com as seguintes diferenças:

- i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 10,6 kg da

solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

- 5 ii) Na produção de B7 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



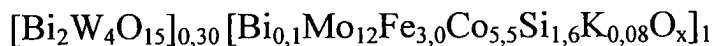
na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,7/12 como para V4. d_{90}^{42} foi 59,6 μm .

- 10 24. Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B8 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,30} [\text{Bi}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B8 foi produzido como descrito sob 4) para V4, com as seguintes diferenças:

- 15 i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 21,1 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

- 20 ii) Na produção de B8 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,7/12 como para V4. d_{90}^{42} foi 59,4 μm .

- 25 25. Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B9 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,30} [\text{Bi}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

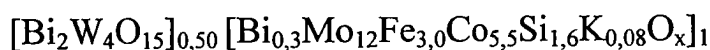
B9 foi produzido como descrito sob 24) para B8, com a diferença de que, na calcinação em etapa 1c) de processo, uma temperatura final de 457°C \pm 1°C foi estabelecida. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 0,7/12.

26) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B10 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Bi}_{0,3}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B10 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com as seguintes diferenças:

5 i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 61,7 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

10 ii) Na produção de B10 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



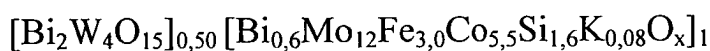
na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1,3/12. d_{90}^{42} foi 59,7 μm .

15 27) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B11 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B11 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com as seguintes diferenças:

20 i) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 123,4 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

25 ii) Na produção de B11, em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1,6/12. d_{90}^{42} foi 59,9 μm .

28) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado

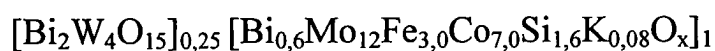
anular B12 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,25} [\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{7,0}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

B12 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com as seguintes diferenças:

i) Na produção de solução B para material inicial A2, a quantidade da solução aquosa de nitrato de cobalto (II) foi aumentada para 358,9 kg.

ii) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 123,4 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

iii) Na produção de B12 em etapa 1c) de processo, a razão de mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



na calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1,1/12. d_{90}^{42} foi 59,4 μm .

29) Produção de corpo de catalisador não-suportado moldado anular B13 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,50} [\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{7,0}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$)

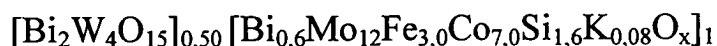
B13 foi produzido como descrito sob 1) para V1, com as seguintes diferenças:

i) Na produção de solução B para material inicial A2, a quantidade da solução aquosa de nitrato de cobalto (II) foi aumentada para 358,9 kg.

ii) Na produção de material inicial A2, antes da descarga da solução B para dentro da solução A com agitação (70 rpm) a 60°C, 123,4 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto em ácido nítrico em uma temperatura de 60°C de etapa 1a) de processo foram adicionalmente introduzidos em solução a 60°C por mais 30 minutos.

iii) Na produção de B13, em etapa 1c) de processo, a razão de

mistura de material inicial A1 para material inicial A2 foi ajustada de modo a resultar na estequiometria



após a calcinação. $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ foi 1,6/12. d_{90}^{A2} foi 59,4 μm .

- 5 II) Determinação do desempenho inicial dos corpos de catalisador não-suportados moldados anulares B1 a B13 e dos corpos de catalisador não-suportados moldados anulares comparativos V1 a V16 em uma oxidação parcial em fase gasosa de propeno a acroleína catalisada por eles.

10 Para determinar o desempenho inicial dos corpos de catalisador não-suportados moldados anulares B1 a B13 e V1 a V16 em uma oxidação parcial em fase gasosa de propeno a acroleína catalisada por eles, os corpos de catalisador não-suportados moldados anulares B1 a B13 e V1 a V16 foram submetidos ao seguinte procedimento de teste abaixo.

15 Um tubo de reação (aço V2A; diâmetro externo 21 mm, espessura de parede 3 mm, diâmetro interno 15 mm, comprimento 120 cm) foi carregado como segue desde o topo descendentemente em direção do fluxo com a mistura gasosa reacional:

Seção 1: comprimento aproximado 30 cm

20 40 g de esferas de esteatita (esteatita C220 de CeramTec) com um diâmetro de 1,5 mm a 2,0 mm como um leito preliminar (zona de aquecimento).

Seção 2: comprimento aproximado 70 cm

carga de catalisador de 100 g de catalisador não-suportado anular particular B1 a B13 e V1 a V16

25 A temperatura do tubo de reação foi em cada caso controlada por meio de um banho de sal aspergido com nitrogênio molecular tendo a temperatura do banho de sal T^s ($^{\circ}\text{C}$) exigida em cada caso (53% em peso de nitrato de potássio, 40% em peso de nitrito de sódio e 7% em peso de nitrato de sódio).

Durante a realização do teste de desempenho, o tubo de reação foi continuamente carregado com a mistura gasosa reacional inicial (mistura gasosa de carga de ar, propeno de grau polimérico e nitrogênio molecular) de seguinte composição:

- 5 5% em volume de propeno (grau polimérico),
- 9,5% em volume de oxigênio, e
- 85,5% em volume de N₂.

Para o propósito de determinar o desempenho inicial do leito de catalisador fixo recém-introduzido no tubo de reação, um fluxo volumar da
 10 mistura gasosa reacional inicial (cuja temperatura de entrada para dentro do tubo de reação foi de aproximadamente 30°C) de 100 L (STP)/h foi alimentado ao tubo de reação, enquanto que a temperatura do banho de sal T^S (°C) foi continuamente ajustada de tal modo que a conversão de propeno C^P (% em mol) em uma passagem única da mistura gasosa de carga através do
 15 tubo de reação foi continuamente de cerca de 95% em mol. Como uma medição para o desempenho inicial, após um tempo de operação de 60 h, T^S (reflete a atividade inicial) e a seletividade S^{AC+AA} da formação de produto alvo total (acroleína + ácido acrílico) foram determinadas em cada caso (S^{AC+AA} em % em mol da quantidade molar de propeno convertida em uma
 20 única passagem através do tubo de reação). A pressão absoluta na entrada para dentro do tubo de reação foi de 1,2 bar. Tabelas 2 e 3 mostram os resultados determinados. Ademais, adicionalmente mostram a seletividade formação de acroleína (S^{AC} (% em mol)) que resultou em cada caso após um tempo de operação de 60 h, e também os d_{50}^{A1} (μm) e d_{90}^{A2} (μm) utilizados na
 25 produção de corpos de catalisador não-suportados moldados anulares. Tabelas 2, 3 também mostram as temperaturas de calcinação finais (T_{calcinação final} (°C)) utilizada na produção de corpos de catalisador não-suportados moldados anulares, e a estequiometria do material ativo de óxido de multi-elementos I particular correspondente.

Tabela 2

corpo de catalisador	moldado	comparativo	anular	usado	$d_{50}^{A1}/\mu\text{m}$	$d_{50}^{A2}/\mu\text{m}$	T calcinação final/°C	T ^S /°C	S ^{AC} / % em mol	S ^{AC+AA} / % em mol
V1	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,45	59,6	462 ± 1	331	86,1	94,3
V2	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,60}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,45	59,6	462 ± 1	335	86,2	94,7
V3	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,45}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,45	59,6	462 ± 1	334	85,1	93,8
V4	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,35}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,45	59,6	462 ± 1	334	81,0	91,9
V5	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,25}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,45	59,6	462 ± 1	335	75,5	87,7
V6	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,45	47,1	462 ± 1	335	85,7	94,2
V7	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			3,0	47,1	462 ± 1	339	81,6	91,9
V8	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,10	47,1	462 ± 1	336	88,0	95,4
V9	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			1,60	47,1	462 ± 1	348	88,6	96,4
V10	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			1,60	47,1	457 ± 1	333	88,3	95,7
V11	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			1,60	80,3	462 ± 1	344	87,1	95,4
V12	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,10}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			1,60	80,3	462 ± 1	334	75,7	87,2
V13	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,10}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			1,60	80,3	470 ± 1	330	86,4	94,3
V14	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,10	80,3	462 ± 1	341	86,1	94,4
V15	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0,50}	[Bi _{1,0} Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{5,5} Si _{1,6} K _{0,08} O _x] ₁			2,45	59,9	462 ± 1	315	86,7	92,7
V16	Bi _{0,6} Mo ₁₂ Fe _{3,0} Co _{7,0} Si _{1,6} K _{0,08} O _x				-	59,4	462 ± 1	306	90,9	93,3

Tabela 3

catalisador	não-suportado	anular usado	$d_{50}^{A1}/\mu\text{m}$	$d_{90}^{A2}/\mu\text{m}$	T calcinação final/ $^{\circ}\text{C}$	$T^S/^{\circ}\text{C}$	$S^{AC}/\%$ em mol	$S^{AC+AA}/\%$ em mol
B1	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,24}$	$[\text{Bi}_{0,02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,5	462 ± 1	307	84,5	91,1
B2	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,24}$	$[\text{Bi}_{0,02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,5	470 ± 1	318	88,2	95,1
B3	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,235}$	$[\text{Bi}_{0,03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,6	462 ± 1	304	84,5	91,1
B4	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,235}$	$[\text{Bi}_{0,03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,6	470 ± 1	321	89,0	95,0
B5	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,345}$	$[\text{Bi}_{0,01}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,8	462 ± 1	321	83,7	92,0
B6	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,34}$	$[\text{Bi}_{0,02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	60,0	462 ± 1	318	87,4	94,2
B7	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,325}$	$[\text{Bi}_{0,05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,6	462 ± 1	320	90,6	96,0
B8	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,30}$	$[\text{Bi}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,4	462 ± 1	329	91,1	96,6
B9	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,30}$	$[\text{Bi}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,4	457 ± 1	317	91,2	96,2
B10	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,30}$	$[\text{Bi}_{0,3}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,7	462 ± 1	328	91,2	95,8
B11	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,30}$	$[\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{5,5}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,9	462 ± 1	322	89,5	94,5
B12	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,25}$	$[\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{7,0}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,4	462 ± 1	305	91,5	93,9
B13	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0,30}$	$[\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3,0}\text{Co}_{7,0}\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$	2,45	59,4	462 ± 1	307	92,1	94,3

A totalidade dos exemplos comparativos V1 a V16 mostra visivelmente que é impossível, apesar das variações extensivas em estequiometria, diâmetro de partícula dos materiais iniciais A1, A2, e da temperatura de calcinação final, sem dopagem com bismuto do componente T do material ativo de óxido de multi-elementos I, gerar uma atividade inicial do leito de catalisador que permita uma $T^S \leq 329^\circ\text{C}$. Em contraste, T^S no caso de todos os exemplos de trabalho B1 a B13 está homogeneamente em valores de $\leq 329^\circ\text{C}$.

Uma comparação de V4 com B5, B6, B7 e B8 indica que, com corpos de catalisador moldados anulares idênticos em essencialmente todos os aspectos de produção, aqueles cujo componente T tem dopagem de bismuto da invenção (também uma atividade inicial aumentada) têm uma seletividade inicial aumentada S^{AC} . O mesmo se aplica a S^{AC+AA} . Uma comparação de V1 com B11 e B10, e de V5 com B1 e B3, igualmente confirma a descoberta acima.

V15 comparado com B10 e B11 mostra que, os corpos de catalisador moldados anulares idênticos em essencialmente todos os aspectos de produção, a dopagem com bismuto excessivamente aumentada no componente T reduz a seletividade inicial da formação de produto alvo (S^{AC} , S^{AC+AA}).

Uma comparação de B12 e B13 com V16 enfaticamente confirma a necessidade do componente $[\text{Bi}_a\text{Z}_b^1\text{O}_x]_p$ para alcançar o objetivo da invenção.

A comparação de Exemplo B2 com B1, de Exemplo B4 com B3, e de Exemplo B8 com B9, indica que um aumento limitado em $T_{\text{calcinação final}}$ com condições de produção essencialmente idênticas em outros contextos também aumenta notavelmente S^{AC+AA} , mas, em contraste com a dopagem com Bi da invenção, não estimula simultaneamente a atividade inicial.

Uma comparação de B13 com B11 mostra que um aumento no

teor de cobalto no componente T tem um efeito positivo sobre a atividade inicial com condições de produção essencialmente não modificadas em outros contextos, e estimula S^{AC} em relação a S^{AA} (seletividade de formação de ácido acrílico).

5 Pedido de Patente Provisório 61/096553, depositado aos 12 de Setembro de 2008, é incorporado no presente pedido como referência literária. Com relação aos ensinamentos anteriormente citados, são possíveis numerosas mudanças e desvios da presente invenção. Portanto pode ser assumido que a invenção, dentro do escopo das reivindicações anexadas, pode
10 ser realizada diferentemente da maneira especificamente aqui descrita.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir corpos de catalisador moldados geométricos K caracterizado pelo fato de compreender, como um material ativo, um óxido de multi-elementos I de estequiometria geral I



na qual

Z^1 =tungstênio ou tungstênio e molibdênio, com a condição de que pelo menos 10% em mol da quantidade total molar de Z^1 seja tungstênio,

Z^2 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo
10 consistindo de níquel e cobalto,

Z^3 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de os metais alcalinos, os metais alcalino-terrosos e tálio,

Z^4 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de zinco, fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério,
15 vanádio e cromo,

Z^5 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de silício, alumínio, titânio, tungstênio e zircônio,

Z^6 =um elemento ou mais do que um elemento do grupo consistindo de cobre, prata, ouro, ítrio, lantânio e os lantanídeos,

20 $a = 0,1 \text{ a } 3,$

$b = 0,1 \text{ a } 10,$

$d = 0,01 \text{ a } 5,$

$e = 1 \text{ a } 10,$

$f = 0,01 \text{ a } 2,$

25 $g = 0 \text{ a } 5,$

$h = 0 \text{ a } 10,$

$i = 0 \text{ a } 1,$

$p = 0,05 \text{ a } 6, \text{ e}$

x, y = números determinados pelas valência e frequência dos

elementos em I diferentes de oxigênio,

na qual

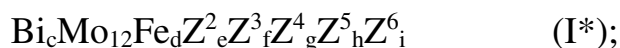
- um óxido misto finamente dividido $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ com um diâmetro de partícula d_{50}^{A1} , como material inicial A1, é pré-formado com a
5 condição de que $1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 100\ \mu\text{m}$;

- fontes dos elementos diferentes de oxigênio no componente $T = [\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i\text{O}_y]_1$ de óxido de multi-elementos I são usadas em um meio aquoso para obter uma mistura aquosa íntima M, com a condição de que:

10 - cada fonte usada, no curso da preparação da mistura aquosa M, passe através de um grau de divisão Q para o qual seu diâmetro d_{90}^Q é $\leq 5\ \mu\text{m}$,

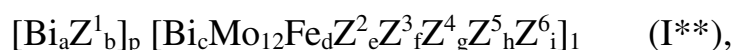
e

-a mistura aquosa M compreenda os elementos Bi, Mo, Fe, Z^2 ,
15 Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 na estequiometria I*



- a mistura aquosa M, por meio de secagem e ajuste do grau de divisão d_{90}^{A2} , é usada para obter um material inicial finamente dividido A2 com um diâmetro de partícula d_{90}^{A2} , com a condição de que $400\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10$
20 μm ;

- material inicial A1 e material inicial A2, ou material inicial A1, material inicial A2 e auxiliar de moldagem finamente dividido, são misturados uns com os outros para formarem um material inicial finamente dividido A3, com a condição de que o material inicial A3 compreenda os
25 elementos diferentes de oxigênio introduzidos no material inicial A3 via materiais iniciais A1 e A2 no óxido de multi-elementos I na estequiometria I**



- material inicial finamente dividido A3 é usado para formar

corpos moldados geométricos V, e

- os corpos moldados V são tratados termicamente em temperatura elevada que excedem 350°C mas não excedem 650°C para obter os corpos de catalisador moldados geométricos K,

5 sendo que o coeficiente estequiométrico c satisfaz a condição $0 < c \leq 0,8$.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $c \geq 0,001$.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato de que $c \geq 0,002$.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $c \geq 0,005$.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que $c \leq 0,7$.

15 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que $c \leq 0,6$.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $0,007 \leq c \leq 0,5$.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que $0,01 \leq c \leq 0,4$.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $0,02 \leq c \leq 0,3$.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $0,03 \leq c \leq 0,2$.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $0,04 \leq c \leq 0,1$.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que $0,005 \leq c \leq 0,08$.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que $0,01 \leq c \leq 0,06$.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que p é 0, 1 a 4.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que p é 0,2 a 3.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que p é 0,3 a 1.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que a razão de $n_{Bi}:n_{Mo}$ de a quantidade molar total de Bi presente no óxido de multi-elementos I, n_{Bi} , para a quantidade molar total de Mo presente no óxido de multi-elementos I, n_{Mo} , é 0,3 a 2:12.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que $n_{Bi}:n_{Mo}$ é 0,4 a 1,8:12.

19. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que $n_{Bi}:n_{Mo}$ é 0,5 a 1,6:12.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que $1 \mu m \leq d_{50}^{Al} \leq 50 \mu m$.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que $1 \mu m \leq d_{50}^{Al} \leq 10 \mu m$.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que $1,5 \mu m \leq d_{50}^{Al} \leq 6 \mu m$.

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que $2 \mu m \leq d_{50}^{Al} \leq 3 \mu m$.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de que $200 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \mu m$.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de que $150 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 40 \mu m$.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de que $100 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 50 \mu m$.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo fato de que o diâmetro de partícula d_{50}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 cumpre a condição $10 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 100 \mu\text{m}$.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo fato de que o diâmetro de partícula d_{50}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 cumpre a condição $20 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 60 \mu\text{m}$.

29. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 28, caracterizado pelo fato de que a razão do diâmetro de partícula d_{90}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 para o diâmetro de partícula d_{10}^{A2} do material inicial finamente dividido A2 está dentro da faixa de 5 a 20.

30. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, caracterizado pelo fato de que d_{90}^Q para cada uma das fontes usadas é $\leq 3 \mu\text{m}$.

31. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, caracterizado pelo fato de que d_{90}^Q para cada uma das fontes usadas é $\leq 1 \mu\text{m}$.

32. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, caracterizado pelo fato de que d_{90}^Q para cada uma das fontes usadas é $\leq 0,5 \mu\text{m}$.

33. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, caracterizado pelo fato de que cada fonte usada para preparação da mistura aquosa M, é uma solução coloidal ou uma solução verdadeira.

34. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, caracterizado pelo fato de que o componente T contém o elemento Si e cada uma das fontes dos elementos diferentes de silício usadas para preparação da mistura aquosa M, é uma solução verdadeira e a fonte do elemento Si usada é um sol de sílica.

35. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 34, caracterizado pelo fato de que o material inicial finamente dividido A2 é

obtido por secagem por pulverização da mistura aquosa M.

36. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 35, caracterizado pelo fato de que $Z^2 = \text{Co}$.

37. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 36, caracterizado pelo fato de que $Z^3 = \text{K, Cs e/ou Sr}$.

38. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 37, caracterizado pelo fato de que $Z^5 = \text{Si}$.

39. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 38, caracterizado pelo fato de que a é de 0,5 a 3.

40. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 38, caracterizado pelo fato de que a é de 1,5 a 2,5.

41. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 40, caracterizado pelo fato de que b é de 2 a 5.

42. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 40, caracterizado pelo fato de que b é de 3 a 5.

43. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 42, caracterizado pelo fato de que pelo menos 20% em mol da quantidade molar total de Z^1 é tungstênio.

44. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 42, caracterizado pelo fato de que pelo menos 80% em mol da quantidade molar total de Z^1 é tungstênio.

45. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 42, caracterizado pelo fato de que a quantidade molar total de Z^1 é tungstênio.

46. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 45, caracterizado pelo fato de que e é de 3 a 8.

47. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 45, caracterizado pelo fato de que e é de 4 a 7.

48. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 47, caracterizado pelo fato de que f é de 0,03 a 1.

49. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 48, caracterizado pelo fato de que d é de 1 a 4.

50. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

5 a 49, caracterizado pelo fato de que h é de 0,1 a 8.

51. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 49, caracterizado pelo fato de que h é de 0,5 a 3.

52. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 51, caracterizado pelo fato de que o óxido misto finamente dividido

10 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ é o óxido misto $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$.

53. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 52, caracterizado pelo fato de que o produto

$$(d_{50}^{A1})^{0,7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1,5} \cdot (p/2)^{-1},$$

na qual os dois diâmetros de partículas d_{50}^{A1} e d_{90}^{A2} são introduzidos na unidade

15 de comprimento μm , possui o valor $F \geq 820$.

54. Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado

pelo fato de que $1.000 \leq F \leq 5.000$.

55. Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado

pelo fato de que $2.000 \leq F \leq 4.000$.

20 56. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 55, caracterizado pelo fato de que o produto

$$(d_{50}^{A1})^{0,7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0,7} \cdot (p/2)^{-1}$$

na qual os dois diâmetros de partículas d_{50}^{A1} e d_{90}^{A2} são introduzidos na unidade

de comprimento μm , possui a magnitude $F^* \geq 15$.

25 57. Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado

pelo fato de que $35 \geq F^* \geq 18$.

58. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 57, caracterizado pelo fato de que material inicial finamente dividido A1,

material inicial finamente dividido A2 e auxiliar de moldagem

compreendendo sílica hidrofobizada finamente dividida são misturados uns com os outros para darem o material inicial finamente dividido A3.

59. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 58, caracterizado pelo fato de que material inicial finamente dividido A1, material inicial finamente dividido A2 e auxiliar de moldagem compreendendo grafite finamente dividida são misturados uns com os outros para darem o material inicial finamente dividido A3.

60. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 59, caracterizado pelo fato de que corpos moldados geométricos V são formados com material inicial finamente dividido A3 por compactação do material inicial finamente dividido A3.

61. Processo de acordo com a reivindicação 60, caracterizado pelo fato de que a compactação é realizada por extrusão ou formação de tabletes.

62. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 61, caracterizado pelo fato de que o corpo moldado geométrico V é um anel.

63. Processo de acordo com a reivindicação 62, caracterizado pelo fato de que o corpo moldado geométrico V é um anel que possui uma resistência ao esmagamento lateral $SCS\ 12\ N \leq SCS \leq 25\ N$.

64. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 61, caracterizado pelo fato de que o corpo moldado geométrico V é uma esfera.

65. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 61, caracterizado pelo fato de que o corpo moldado geométrico V é um cilindro maciço.

66. Processo de acordo com a reivindicação 62 ou 63, caracterizado pelo fato de que o diâmetro externo = de 2 a 10 mm, a altura = de 2 a 10 mm e a espessura da parede do anel é de 1 a 3 mm.

67. Processo de acordo com a reivindicação 64, caracterizado

pelo fato de que o diâmetro da esfera é de 2 a 10 mm.

68. Processo de acordo com a reivindicação 65, caracterizado pelo fato de que o diâmetro externo = de 1 a 10 mm e a altura do cilindro maciço é de 2 a 10 mm.

5 69. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 59, caracterizado pelo fato de que corpos moldados geométricos V são formados com material inicial finamente dividido A3 pela aplicação do material inicial finamente dividido 3 na superfície de um corpo de suporte moldado geométrico com o auxílio de um aglutinante líquido.

10 70. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 69, caracterizado pelo fato de que os corpos moldados V são tratados termicamente em temperatura elevada que excede 350°C mas que não excede 600°C para obter os corpos de catalisador moldados geométricos K.

15 71. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 69, caracterizado pelo fato de que os corpos moldados V são tratados termicamente em temperatura elevada que excede 420°C mas que não excede 500°C para obter os corpos de catalisador moldados geométricos K.

20 72. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 71, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico é realizado na presença de ar.

73. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 72, caracterizado pelo fato de que

- o material inicial finamente dividido A3 é usado para formar corpos moldados geométricos não-suportado V, e
- 25 - os corpos moldados V são tratados termicamente para obter um corpo de catalisador não-suportado moldado geométrico, e
- o corpo de catalisador moldado geométrico é moído para dar material finamente dividido e
- o material finamente dividido é aplicado na superfície de um

corpo de suporte moldado geométrico com o auxílio de um aglutinante líquido.

74. Processo para oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de um alceno, álcool, alcano, alqueno e/ou alquenal que compreende de 3 a 6 átomos de carbono sobre um leito catalítico, caracterizado pelo fato de que dito leito catalítico compreende um corpo de catalisador moldado obtido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 73.

75. Processo de acordo com a reivindicação 74, caracterizado pelo fato de que é um processo para uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno a acroleína.

76. Processo de acordo com a reivindicação 74, caracterizado pelo fato de que é um processo para uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de isobuteno a metacroleína.

77. Processo de acordo com a reivindicação 74, caracterizado pelo fato de que é um processo para amoxidação de propeno a acrilonitrila ou um processo para amoxidação de isobuteno a metacrilonitrila.