201601833

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201601833 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：104106417 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.： *B01J23/888 (2006.01)* *B01J35/02 (2006.01)*
B01J37/02 (2006.01) *C07C51/235 (2006.01)*
C07C57/055 (2006.01) *C07C51/265 (2006.01)*
C07D307/89 (2006.01) *C07C5/48 (2006.01)*
C07C11/167 (2006.01) *B01J8/02 (2006.01)*

(30)優先權：2014/02/28 德國 102014203725.5
2014/02/28 美國 61/945,845

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：漢孟恩 優利其 HAMMON, ULRICH (DE)；維克 尼沃德 克瑟琳 亞歷山卓 WELKER-NIEUWOUDT, CATHRIN ALEXANDRA (DE)；馬奇特 喬瑟夫 MACHT, JOSEF (DE)；沃斯道夫 克理斯添 WALSDORFF, CHRISTIAN (DE)；杜伯那 克尼拉 卡沙瑞那 DOBNER, CORNELIA KATHARINA (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 46 頁

(54)名稱

具有馬鞍型支撐體的氧化觸媒

OXIDATION CATALYST WITH SADDLE-SHAPED SUPPORT BODY

(57)摘要

本發明係關於一種氧化觸媒，其包含至少一種無機、氧化物或陶瓷、成型支撐體且基於支撐件其 BET 表面積小於 0.5m^2/g，該支撐件至少部分地經催化活性多元素氧化物塗佈，該觸媒不含貴金屬且該成型支撐體具有馬鞍形式，其馬鞍形表面在兩個主要方向上相對地彎曲；係關於生產其之方法；係關於其在各種催化氣相氧化中之用途；且係關於用於催化氣相氧化之相應方法。

The invention relates to an oxidation catalyst comprising at least one inorganic, oxidic or ceramic, shaped support body having a BET surface area of less than 0.5 m^2/g, based on the support, which is at least partly coated with a catalytically active multielement oxide, the catalyst being precious metal-free and the shaped support body having the form of a saddle whose saddle surface is curved oppositely in the two principal directions, to a process for producing it, to its use in various catalytic gas phase oxidations, and to corresponding processes for catalytic gas phase oxidation.

指定代表圖：

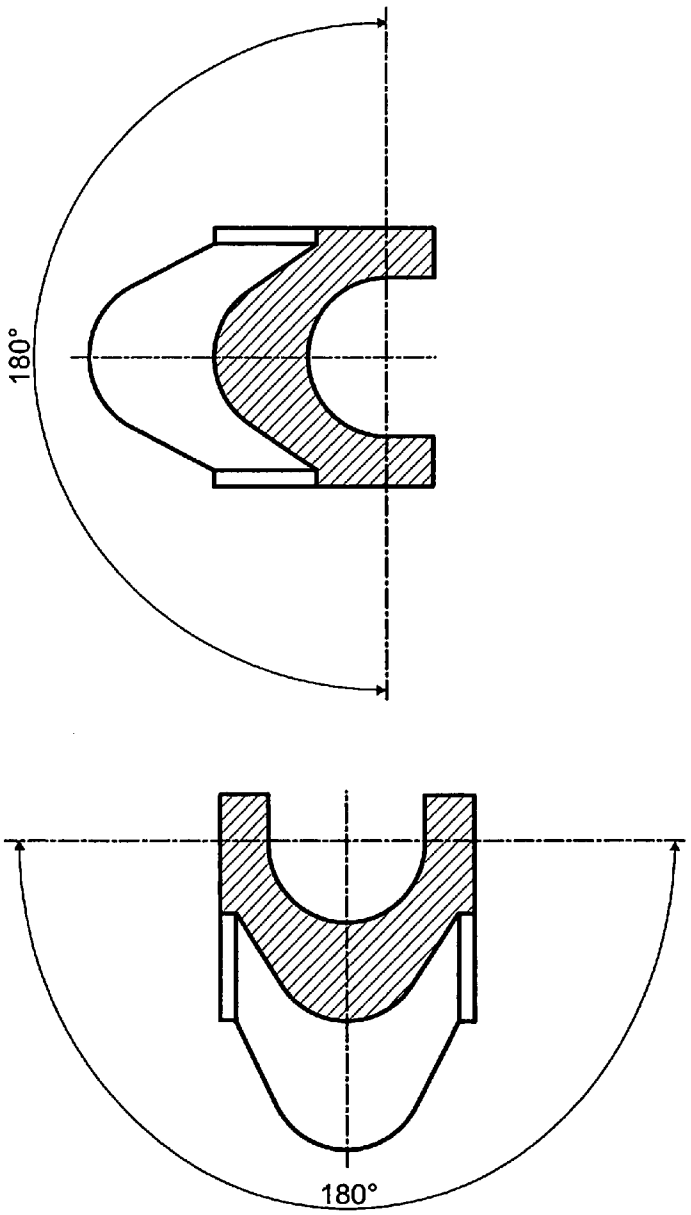


圖 1

201601833

發明摘要

B01J23/888(2006.01)
B01J35/02(2006.01)
B01J37/02(2006.01)
C07C51/235(2006.01)
C07C57/055(2006.01)
C07C51/265(2006.01)
C07D307/89(2006.01)
C07C5/48(2006.01)
C07C11/167(2006.01)
B01J8/02(2006.01)

※ 申請案號：104106417

※ 申請日：104. 2. 26 ※IPC 分類：B01J

【發明名稱】

具有馬鞍型支撐體的氧化觸媒

OXIDATION CATALYST WITH SADDLE-SHAPED SUPPORT BODY

【中文】

本發明係關於一種氧化觸媒，其包含至少一種無機、氧化物或陶瓷、成型支撐體且基於支撐件其BET表面積小於0.5 m^2/g，該支撐件至少部分地經催化活性多元素氧化物塗佈，該觸媒不含貴金屬且該成型支撐體具有馬鞍形式，其馬鞍形表面在兩個主要方向上相對地彎曲；係關於生產其之方法；係關於其在各種催化氣相氧化中之用途；且係關於用於催化氣相氧化之相應方法。

【英文】

The invention relates to an oxidation catalyst comprising at least one inorganic, oxidic or ceramic, shaped support body having a BET surface area of less than 0.5 m^2/g, based on the support, which is at least partly coated with a catalytically active multielement oxide, the catalyst being precious metal-free and the shaped support body having the form of a saddle whose saddle surface is curved oppositely in the two principal directions, to a process for producing it, to its use in various catalytic gas phase oxidations, and to corresponding processes for catalytic gas phase oxidation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】

具有馬鞍型支撐體的氧化觸媒

OXIDATION CATALYST WITH SADDLE-SHAPED SUPPORT BODY

本發明係關於氧化觸媒、生產其之方法、其在各種催化氣相氧化中之用途及用於催化氣相氧化之相應製程。

包含在氧化反應中具有催化活性之多元素氧化物作為蛋殼之蛋殼型觸媒本身係已知的。

WO 2011/134932揭示由中空圓柱形支撐體以及蛋殼組成之蛋殼型觸媒，該蛋殼係施加至成型支撐體之外表面且包含催化活性之氧化物組合物，且亦揭示於包含該蛋殼型觸媒之固定觸媒床上藉由氣相催化氧化丙烯醛製備丙烯酸之製程。在工作實例中，在操作100小時之後達成高達97.5%之丙烯酸形成選擇性。

亦已知包含馬鞍形主體作為其多孔、無機、耐火支撐件之氧化觸媒。

EP-A-0 218 766闡述用於藉由利用分子氧催化汽相氧化乙烯產生環氧乙烷之銀觸媒。在所用觸媒中，銀及至少一種選自鹼金屬及鹼金屬化合物之群之加速劑沈積於設計成Intalox馬鞍狀物或Berl馬鞍狀物之多孔無機耐火支撐件上。

同樣地，自烴之催化重組得知其中觸媒支撐件具有馬鞍形式之觸媒(EP-A-0 192 314)。支撐件係由煅燒鋁酸鈣水泥組合物組成。觸媒支撐件具有0.5至40 m^2/g之整體表面積，如藉由氮吸附所測定。觸

媒較佳包含鎳及/或鈷。

AT 333 704闡述氧化觸媒之支撐件，其較佳設計成馬鞍形主體且係基於氧化鋁。氧化鋁摻雜有2 wt%至10 wt%之呈氧化物形式之稀土金屬。此觸媒支撐件再次係多孔觸媒支撐件。

本發明之目的係提供尤其用於(甲基)丙烯醛至(甲基)丙烯酸、鄰-二甲苯及/或萘至鄰苯二甲酸酐、或烯烴至二烯烴或醛之氧化之氧化觸媒，該觸媒以經改良選擇性及較已知觸媒低之壓力降為特徵且在整個操作壽命過程期間亦保持此低壓力降。

根據本發明，該目的係藉助包含至少一種無機、氧化物或陶瓷之成型支撐體之氧化觸媒來達成，該成型支撐體基於該支撐件具有小於0.5 m^2/g之BET表面積，其至少部分地塗佈有催化活性多元素氧化物，該觸媒不含貴金屬且該成型支撐體具有馬鞍形式，其馬鞍形表面在兩個主要方向上相對彎曲。

已知馬鞍型氧化觸媒係經浸漬固體材料，其如同慣用觸媒支撐件一樣不具有過低孔隙度，以能夠藉助浸漬方法塗佈。

與此相反，本發明中所用之成型支撐體具有小於0.5 m^2/g之極低BET表面積，且實質上無孔。

此外，本發明中所用之氧化觸媒較佳不具有內部容積，且因此在操作過程中，其不會經歷或幾乎不會被焦炭或焦化殘渣堵塞。此同樣使得壓力損失保持較低。

此目的亦藉助產生此類氧化觸媒之製程達成，其中無機氧化物或陶瓷支撐件經多元素氧化物之粉末、視情況伴隨使用黏合劑塗佈。

本發明進一步係關於此類氧化觸媒用於以下之催化氣相氧化之用途：丙烯至丙烯醛、丙烯或丙烯醛至丙烯酸、第三丁醇、異丁烷、異丁烯或第三丁基甲基醚至甲基丙烯醛、甲基丙烯醛或異丁醛至甲基丙烯酸、鄰-二甲苯及/或萘至鄰苯二甲酸酐或烯烴至二烯烴。

本發明進一步係關於藉由在固定觸媒床上利用分子氧氣相氧化α,β-不飽和醛製備α,β-不飽和羧酸之方法，該固定觸媒床包含下文式(I)或(III)之觸媒之床。

本發明進一步係關於藉由在固定觸媒床上利用分子氧氣相氧化鄰-二甲苯及/或萘製備鄰苯二甲酸酐之方法，該固定觸媒床包含下文所述之基於氧化釩及二氧化鈦之觸媒之床。

本發明進一步係關於使正丁烯氧化脫氫為丁二烯之方法，其中使包含正丁烯之初始氣體混合物與視情況混合有額外惰性氣體或水蒸氣之含氧氣體在於220℃至490℃之溫度下具有配置於固定觸媒床中之通式(IV)之觸媒之固定床反應器中接觸。

本發明之氧化觸媒係使用無機、氧化物或陶瓷成型支撐體產生，該等支撐體基於支撐件具有小於0.5 m^2/g之BET表面積。該等成型支撐體具有馬鞍形式，其馬鞍形表面在兩個主要方向上相對地彎曲。

無機、氧化物或陶瓷成型支撐體係基於無機氧化物。

根據Römpp Chemielexikon (第9版)，陶瓷材料係由多於30 vol%結晶且由無機及主要非金屬化合物或元素組成之材料。其係(例如)根據陶瓷之習用方法、或玻璃-陶瓷、氧化物-陶瓷或粉末冶金之現代技術產生。在陶瓷中，除氧化物以外，亦可使用碳化物、氮化物、矽化物或類似化合物作為原材料。在其生產過程中，其由於固體/固體反應在高溫下凝固。

成型支撐體較佳由(耐火)惰性材料組成。「惰性」意指成型支撐體之材料在氣相氧化之條件下實質上不改變，且就所關注之氣相氧化而言，與所施加之活性組合物相比不具有催化活性、或具有至多可忽略之催化活性。所涵蓋之惰性材料尤其包括氧化鋁、二氧化矽、碳化

矽、二氧化鋯、二氧化鈦、矽酸鹽(例如黏土、高嶺土、塊滑石、浮石、矽酸鋁及矽酸鎂)、及其混合物。特別較佳者係SiO_2與Al_2O_3之混合物及SiO_2與MgO之混合物。較佳者係由60 wt%至80 wt%、較佳約70 wt%之SiO_2及20 wt%至40 wt%之Al_2O_3組成之粗陶。該等材料可進一步包含較佳2 wt%至3 wt%之量之Fe_2O_3及TiO_2、以及較佳2.5 wt%至3.5 wt%之量之K_2O及Na_2O、及另外較佳0.5 wt%至1 wt%之量之MgO及CaO。總量為100 wt%。相應粗陶具有(例如) 2 g/cm^{3}至2.5 g/cm^3、較佳約2.3 g/cm^{3}之密度。適宜材料之實例係來自Vereinigte Füllkörper-Fabriken、Ransbach-Baumbach之ACIDUR®專用粗陶。

塊滑石另外係較佳的。C 220型塊滑石特別佳。尤其較佳者係來自CeramTec之C 220型塊滑石。

成型支撐體之BET表面積小於0.5 m^2/g、較佳小於0.3 m^2/g、更特別地小於0.1 m^2/g。BET表面積之下限較佳係0.001 m^2/g、更佳0.01 m^2/g。成型支撐體應具有高機械穩定性，因此在其用作氧化觸媒時不會生成任何磨損材料。

成型支撐體可具有顯著之表面粗糙度，此乃因增加之表面粗糙度通常指示施加至成型支撐體之表面的活性組合物及/或前體組合物蛋殼之增加之黏結強度。如WO2009/133 065 A中所述，表面粗糙度可藉由施加與成型支撐體一起燒結之薄多孔無機殼來增加。

觸媒之活性組合物含量Q (以wt%表示)係基於活性組合物及成型支撐體之質量總和，活性組合物之質量。在實踐中，活性組合物含量Q可如下測定：為測定活性組合物之質量，成型支撐體之已知質量可減去如熱處理以移除黏合劑之後以實驗方式測定之觸媒之質量。此外，在數量為n之經塗佈成型觸媒體中之活性組合物質量可藉由測定活性觸媒質量並減去成型支撐體之重量(其係藉由平均成型支撐體重

量乘以成型支撐體來確定)來測定。為增加量測之精確度，可測定大量觸媒或成型支撐體之質量並將結果平均。此外，藉由洗滌自成型支撐體移除活性組合物可測定活性組合物含量Q。出於此目的，舉例而言，經塗佈觸媒可與NH_4OH一起重複煮沸且所得液體可丟棄。剩餘之支撐件可隨後經乾燥。活性組合物含量係基於觸媒質量由觸媒質量(藉由洗滌移除活性組合物之前所測定)與支撐件質量(藉由洗滌移除活性組合物之後所測定)間之差異給出。

因此，觸媒之支撐件材料含量為(100-Q) (以wt%表示)。

基於觸媒之總質量，活性組合物含量較佳係2 wt%至50 wt%、更佳5 wt%至40 wt%、更特別地10 wt%至30 wt%。

本發明中所用之成型支撐體具有馬鞍形狀，其馬鞍形表面在兩個主要方向上相對地彎曲。

在幾何學中，馬鞍形表面係在兩個主要方向上相對地(即，鞍形地)彎曲之表面。通常地，該兩個主要方向彼此垂直，且因此包括90°角。根據本發明，最高+/- 20°、較佳地+/- 10°、更特別地+/- 5°之偏差係可能的。特別佳地，該兩個主要方向彼此垂直。

在該兩個主要方向中，馬鞍狀物較佳涵蓋180° +/- 20°、較佳地180° +/- 10°、更特別地180° +/- 5°之角度。在每一情形中所涵蓋之角度更佳為180°。對於相應角度，可參照EP-B-0 192 314之第4頁第9至35列中之說明。

若將該兩個主要方向指定為x-方向及y-方向，且馬鞍形表面上之點的高度指定為F，則F在x-方向上之函數值自馬鞍點離開而變小，而在y-方向上自馬鞍點離開伴隨函數F之增加。

馬鞍形表面、馬鞍點及主要方向示意性地呈現於圖2中。

馬鞍點之此描述係既定名稱之起源：馬鞍(riding saddle)係垂直於馬之凸肋柱向下傾斜，且因此代表x-方向，而在y-方向上(亦即平行

於凸肋柱)，其向上成型。

關於根據本發明適宜之馬鞍形主體形狀之描述，可參照AT 333 704、EP-B-0 192 314、DE 522 572及EP-B-0 218 766。

舉例而言，成型支撐體可設計為Intalox或Berl馬鞍狀物。Berl馬鞍狀物呈現於(例如) DE 522 572之圖中以及EP-B-0 218 766之圖4至6中。Intalox馬鞍狀物顯示於(例如) EP-B-0 218 766至圖1至3中以及EP-B-0 192 314之圖中。

呈馬鞍形式之此成型支撐體在馬鞍形表面上具有一或多個凸肋，且該等凸肋可(例如)貫穿一或多個馬鞍點。凸肋之適宜配置顯示於(例如) EP-B-0 192 314之圖4及5中以及DE 522 572之圖3中。

根據本發明適宜之馬鞍狀物亦示意性呈現於附圖之圖1及4中。圖3顯示具有貫穿馬鞍點且具有長度L、寬度B及高度H之凸肋的Berl馬鞍狀物。成型支撐體之最大廣度較佳係20 mm、更佳15 mm、更特別地13 mm。

長度L及寬度B各自較佳在4 mm至10 mm之範圍內，長度L較佳對應於寬度B。高度H較佳在5 mm至13 mm之範圍內。

圖2顯示Berl馬鞍狀物。

圖1及4顯示替代Berl馬鞍狀物，其具有突出邊緣及在其長度上變化之厚度輪廓。該等突出邊緣及可變厚度輪廓可在製造公差內，且關於成型支撐體之功能係可接受的。突出邊緣係在(例如)藉由塑膠起始組合物之製錠生產成型支撐體時形成。

馬鞍狀物之厚度較佳係0.1至0.5倍半徑，如EP-B-0 192 314之第4頁第39至40列所呈現。馬鞍狀物之邊緣或角可經修圓，如(例如)在Berl馬鞍狀物之情況中。角或邊緣之修圓係較佳的，此乃因角對磨損尤其敏感。

進一步可能提供具有徑流通道或具有孔或同時具有兩種設施之

馬鞍狀物。藉助輕柔壓縮末端或藉助附接適宜小錐體或凸肋，可防止馬鞍狀物彼此纏結。為獲得低堆疊傾向，馬鞍形彎曲應儘可能陡峭，或應維持上文所提及之約180°角度。高壁厚度對於低堆疊傾向亦係有利的。

本發明氧化觸媒上所用之多元素氧化物可為催化氧化反應之已知多元素氧化物。多元素氧化物及觸媒作為整體較佳不含具有氧化態0之材料，換言之，觸媒中沒有呈金屬形式之金屬。

多元素氧化物及觸媒作為整體較佳不含貴金屬。貴金屬在此上下文中係元素金、銀、汞、銖、釕、銠、鈀、鐵、銥及鉑。就此而言，可參照Römpp Chemielexikon, 第9版之「Edelmetalle」[貴金屬]條目標題。

根據本發明較佳之氧化觸媒係用於以下之催化氣相氧化的彼等：丙烯至丙烯醛、丙烯或丙烯醛至丙烯酸、第三丁醇、異丁烯、異丁烯或第三丁基甲基醚至甲基丙烯醛、甲基丙烯醛或異丁醛至甲基丙烯酸、鄰-二甲苯及/或萘至鄰苯二甲酸酐或烯烴至二烯烴。

用於製備丙烯酸之適宜觸媒闡述於(例如) EP-A-0 714 700之請求項1、21及23中、以及DE-A-199 48 248、更特別地第5頁第5列至第7頁第15列、以及第9頁第37列至第11頁第60列。

用於甲基丙烯酸製備之適宜觸媒闡述於(例如) EP-A-0 297 445、更特別地第5頁。

用於製備鄰苯二甲酸酐之適宜觸媒闡述於(例如) WO 2012/014154、更特別地第3頁第20列至第4頁第16列。

較佳活性組合物更詳細地闡明於下文中。

藉由氣相氧化α,β-不飽和醛製備α,β-不飽和羧酸之活性組合物本身係已知的。舉例而言，包含元素Mo及V之催化活性多元素氧化物組合物係適宜的，其中元素Mo在催化活性多元素氧化物組合物中除氧

以外之所有元素之總量之莫耳比為20 mol%至80 mol%，催化活性多元素氧化物組合物中存在之Mo對催化活性多元素氧化物組合物中存在之V之莫耳比Mo/V為15:1至1:1。較佳地，多金屬氧化物亦包含元素Nb及W中之至少一者；相應莫耳比Mo/(W及Nb之總量)較佳係80:1至1:4。經常地，該等多元素氧化物組合物亦以30:1至1:3之相應莫耳比Mo/Cu包含Cu。

上文所提及之多元素氧化物組合物以及元素Mo、V及視情況Nb及/或W或Cu可另外包含(例如)元素Ta、Cr、Ce、Ni、Co、Fe、Mn、Zn、Sb、Bi、鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs)、H、鹼土金屬(Mg、Ca、Sr、Ba)、Si、Al、Ti及Zr。當然，多元素氧化物活性組合物亦可僅由元素Mo、V、O、以及Cu及視情況W及/或Nb組成。其尤其適宜用作丙烯醛至丙烯酸之非均相催化部分氣相氧化之觸媒的活性組合物。

極特別適宜作為丙烯醛至丙烯酸之非均相催化部分氣相氧化之觸媒活性組合物之組合物包含符合以下通式(I)之催化活性多元素氧化物組合物

$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fO_n$ (I)

其中

X^1 係W、Nb、Ta、Cr及/或Ce，

X^2 係Cu、Ni、Co、Fe、Mn及/或Zn，

X^3 係Sb及/或Bi，

X^4 係一或多種鹼金屬及/或鹼土金屬及/或N，

X^5 係Si、Al、Ti及/或Zr，

a 係1至6範圍內之數，

b 係0.2至4範圍內之數，

c 係0至18、較佳0.5至18範圍內之數，

d　係0至40範圍內之數，

e　係0至4範圍內之數，

f　係0至40範圍內之數，且

n 係元素氧之化學計量係數，其係藉由(I)中除氧以外之元素的化學計量係數及其電荷數來確定。

較佳地，變量應在所指定範圍內選擇，前提條件係元素Mo在多元素氧化物組合物(I)中除氧以外之所有元素之總量之莫耳比為20 mol%至80 mol%，催化活性多元素氧化物組合物(I)中存在之Mo對催化活性多元素氧化物組合物(I)中存在之V之莫耳比Mo/V為15:1至1:1，且相應莫耳比Mo/(W及Nb之總量)係80:1至1:4 (且若多元素氧化物組合物包含Cu，則相應莫耳比Mo/Cu係30:1至1:3)。

活性組合物較佳對應於通式(II)

$$Mo_{12}V_aW_bCu_cX^4{}_eX^5{}_fO_n \qquad (II)$$

其中

X^4　係一或多種鹼金屬及/或鹼土金屬，

X^5　係一或多種來自Si、Al、Ti及Zr之群之元素，

a　係2至4範圍內之數，有利地2.5至3.5範圍內之數，

b　係0至3範圍內之數，有利地0.2至3範圍內之數、較佳地0.5至2範圍內之數、更佳0.75至1.5範圍內之數，

c　係0.5至3範圍內之數，有利地0.7至2.7範圍內之數、較佳地0.9至2.4範圍內之數、更佳1至1.5範圍內之數，

e　係0至4範圍內之數，有利地0至2範圍內之數、較佳地0至1範圍內之數、更佳範圍內之數0至0.2，

f　係0至40範圍內之數，有利地0至15範圍內之數、較佳地0至8範圍內之數、更佳0，且

n　係元素氧之化學計量係數，其係藉由(II)中除氧以外之元素

之化學計量係數及其電荷數來確定。

元素X^4及X^5並非通式(II)之活性組合物的必需部分。其在活性組合物內通常作為惰性稀釋劑。其至活性組合物之納入可用於調整體積比觸媒活性至期望程度。

一般而言，多元素塗層係多孔。其較佳具有不同平均直徑之孔之特定分佈。大孔之體積比p_{vol}較佳係至少0.35，其中p_{vol}係由以下測定

$$p_{vol} = \frac{V_{0.26\text{-}2}}{V_{0.02\text{-}6.5}}$$

其中

$V_{0.26\text{-}2}$　係平均直徑在0.26 μm至2 μm範圍內之孔的體積，且

$V_{0.02\text{-}6.5}$　係平均直徑在0.02 μm至6.5 μm範圍內之孔的體積。

平均直徑在奈米及微米範圍內之孔的體積可藉由汞孔隙率法(例如DIN No. 66133)測定。汞對於大多數固體表現為非潤濕液體。因此，汞不會自發地被多孔材料吸收，而是僅在外部壓力下滲透於固體試樣之孔中。此壓力之位準取決於孔之大小。此行為在汞孔隙率法中得以利用以經由在外部施加壓力下以侵入之體積計算獲得孔直徑。

對於甲基丙烯醛至甲基丙烯酸之氣相氧化，活性組合物較佳具有通式(III)之化學計量，

$$Mo_{12}P_aV_bX_c^1X_d^2X_e^3Sb_fRe_gS_hO_n \qquad (III)，$$

其中變量定義係如下：

X^1=　鉀、銣及/或銫，

X^2=　銅及/或銀，

X^3=　鈰、硼、鋯、錳及/或鉍，

a =　0.5至3，

b =　0.01至3，

c = 0.2至3，

d = 0.01至2，

e = 0至2，

f = 0.01至2，

g = 0至1，

h = 0.001至0.5，且

n = 藉由(III)中除氧以外之元素的化合價及頻率所確定之數。

較佳活性組合物(III)係彼等其中h為0.03至0.5者。

通式(III)之特別較佳化學計量係來自EP-A 467 144之工作實例B1至B15，甚至當該等實例性活性組合物不含K及/或不含Re時。

上文所提及之EP-A 467 144亦闡述用於甲基丙烯醛至甲基丙烯酸之非均相催化氣相部分氧化的觸媒。該等描述在存在於目前規範之上下文中亦係精確的。

一般化學計量III之活性組合物可藉由以下步驟製備：將作為起始化合物之其組成元素成份之適宜鹽、視情況在高溫下且添加酸或鹼在水性介質中藉由溶解及/或懸浮精細分散，將其視情況在惰性氣體下混合以防止不期望的氧化過程，乾燥混合物(例如藉由蒸發或噴霧乾燥)，及將已呈精細分散形式或已轉換成精細分散形式之所得乾燥組合物施加至成型支撐體。

期望活性組合物之元素組分來源之水性溶液或懸浮液之較佳乾燥方法係噴霧乾燥。

在所述通式III之活性組合物之製備方式之上下文中，鉬較佳係以鉬酸或磷鉬酸之銨鹽形式使用，釩通常作為釩酸銨或草酸釩使用，磷有利地作為正磷酸或磷酸氫二銨使用，硫(例如)作為硫酸銨使用，銻習慣上作為三氧化銻使用，錸(例如)作為錸(VII)氧化物使用，且陽離子金屬通常作為硝酸鹽、氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、氯化物、甲

酸鹽、草酸鹽及/或乙酸鹽、及/或該等之水合物使用。

為製備鄰苯二甲酸酐，多元素氧化物組合物較佳包含

1 wt%至40 wt%之氧化釩，以V_2O_5計算，

60 wt%至99 wt%之二氧化鈦，以TiO_2計算，

0 wt%至1 wt%之銫化合物，以Cs計算，

0 wt%至1 wt%之磷化合物，以P計算，

0 wt%至10 wt%之銻氧化物，以Sb_2O_3計算，

其總量為100 wt%；關於氧化釩及二氧化鈦之適宜源，可參照WO 2012/014154，第3頁第29列至第4頁第2列。所用二氧化鈦應為銳鈦礦結構。所涵蓋之適宜促進劑包括鹼金屬、尤其鋰、鉀及銣、以及所闡述之銫。該等通常以其氧化物或氫氧化物之形式使用。此外，可使用氧化銫(I)、氧化鋁、氧化鋯、氧化鐵、氧化鎳、氧化鈷、氧化錳、氧化錫、氧化銀(較不佳)、氧化銅、氧化鉻、氧化鉬、氧化鎢、氧化鉍(較不佳)、氧化鉭、氧化鈮、氧化砷、四氧化二銻、五氧化二銻及氧化鈰；參見WO 2012/014154之第4頁第4至12列。

對於烯烴至二烯烴、較佳地丁烯至丁二烯之氧化脫氫，活性組合物較佳具有通式(IV)

$$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_x \quad (IV)，$$

其中變量各自定義如下：

X^1= W、Sn、Mn、La、Ce、Ge、Ti、Zr、Hf、Nb、P、Si、Sb、Al、Cd及/或Mg；

X^2= Li、Na、K、Cs及/或Rb，

a = 0.1至7、較佳地0.3至1.5；

b = 0至5、較佳地2至4；

c = 0至10、較佳地3至10；

d = 0至10；

e = 0至5、較佳地0.1至2；

f = 0至24、較佳地0.1至2；

g = 0至2、較佳地0.01至1；且

x = 藉由(IV)中除氧以外之元素的化合價及頻率所確定之數。

適於氧化脫氫之觸媒通常係基於含Mo-Bi-O之多金屬氧化物系統其中一般額外包含鐵。用於氧化脫氫之活性組合物亦適於烯烴至α,β-不飽和醛之氧化，如(例如) DE-A 102011079035中所闡述，儘管在此情況中通常不存在鉻。一般而言，觸媒系統亦包含週期表之1至15族之其他額外組份，例如鉀、銫、鎂、鋯、鉻、鎳、鈷、鎘、錫、鉛、鍺、鑭、錳、鎢、磷、鈰、鋁或矽。含鐵之鐵氧體同樣建議作為觸媒。

在一個較佳實施例中，多金屬氧化物包含鈷及/或鎳。在另一較佳實施例中，多金屬氧化物包含鉻。在另一較佳實施例中，多金屬氧化物包含錳。

含Mo-Bi-Fe-O之多金屬氧化物之實例係含Mo-Bi-Fe-Cr-O-或含Mo-Bi-Fe-Zr-O之多金屬氧化物。較佳係統闡述於(例如) US 4,547,615 ($Mo_{12}BiFe_{0.1}Ni_8ZrCr_3K_{0.2}O_x$ 及 $Mo_{12}BiFe_{0.1}Ni_8AlCr_3K_{0.2}O_x$)、US 4,424,141 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}P_{0.5}K_{0.1}O_x + SiO_2$)、DE-A 25 30 959 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Cr_{0.5}K_{0.1}O_x$、$Mo_{13.75}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Ge_{0.5}K_{0.8}O_x$、$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Mn_{0.5}K_{0.1}O_x$及$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}La_{0.5}K_{0.1}O_x$)、US 3,911,039 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Sn_{0.5}K_{0.1}O_x$)、DE-A 25 30 959及DE-A 24 47 825 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}W_{0.5}K_{0.1}O_x$)中。

適宜多金屬氧化物及其製備另外闡述於US 4,423,281 ($Mo_{12}Bi_bNi_8Pb_{0.5}Cr_3K_{0.2}O_x$及$Mo_{12}Bi_bNi_7Al_3Cr_{0.5}K_{0.5}O_x$)、US 4,336,409 ($Mo_{12}BiNi_6Cd_2Cr_3P_{0.5}O_x$)、DE-A 26 00 128 ($Mo_{12}BiNi_{0.5}Cr_3P_{0.5}Mg_{7.5}K_{0.1}O_x + SiO_2$)及DE-A 24 40 329

($Mo_{12}BiCo_{4.5}Ni_{2.5}Cr_3P_{0.5}K_{0.1}O_x$)中。

包含鉬及至少一種其他金屬之特別較佳催化活性多金屬氧化物具有通式(IVa)：

$$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1{}_fX^2{}_gO_y \qquad (IVa)，$$

其中

X^1 = Si、Mn及/或Al，

X^2 = Li、Na、K、Cs及/或Rb，

$0.2 \le a \le 1$，

$0.5 \le b \le 10$，

$0 \le c \le 10$，

$0 \le d \le 10$，

$2 \le c + d \le 10$

$0 \le e \le 2$，

$0 \le f \le 10$

$0 \le g \le 0.5$

y = 在電荷中性之前提下，藉由(IVa)中除氧以外之元素的化合價及頻率所確定之數。

較佳觸媒係彼等催化活性之氧化物組合物僅具有兩種金屬Co及Ni (d = 0)中之Co者。較佳X^1係Si及/或Mn，且X^2較佳係K、Na及/或Cs、更佳X^2 = K。

式(IVa)中之化學計量係數a較佳係$0.4 \le a \le 1$，更佳$0.4 \le a \le 0.95$。變量b之值較佳在$1 \le b \le 5$之範圍內且更佳在$2 \le b \le 4$之範圍內。化學計量係數c + d之總和較佳在$4 \le c + d \le 8$之範圍內，且更佳在$6 \le c + d \le 8$之範圍內。化學計量係數e較佳在$0.1 \le e \le 2$之範圍內，且更佳在$0.2 \le e \le 1$之範圍內。化學計量係數g明智地≥ 0。較佳地$0.01 \le g \le 0.5$且更佳$0.05 \le g \le 0.2$。

氧之化學計量係數值y係在電荷中性之前提下由陽離子之化合價及頻率指示。本發明之合意蛋殼型觸媒係彼等催化活性之氧化物組合物之莫耳比Co/Ni為至少2:1、較佳地至少3:1且更佳至少4:1者。理想地，僅存在Co。

適宜精細多金屬氧化物組合物係自期望多金屬氧化物組合物之非氧元素組分的已知起始化合物開始以各別化學計量比來生產，且該等化合物用於生成極為均勻、較佳地精細乾燥混合物，其然後經受熱處理(煅燒)。此處該等源可已經為氧化物，或可為至少在氧之存在下藉由加熱可轉化為氧化物之化合物。因此，除氧化物以外，所涵蓋之起始化合物尤其包括鹵化物、硝酸鹽、甲酸鹽、草酸鹽、乙酸鹽、碳酸鈉或氫氧化物。

鉬之適宜起始化合物亦係其羰基化合物(鉬酸鹽)或自其衍生之酸。七鉬酸銨係鉬之較佳起始化合物。

Bi、Cr、Fe及Co之適宜起始化合物尤其係其硝酸鹽。

起始化合物之充分混合原則上可以乾燥形式或以水溶液或懸浮液之形式進行。

舉例而言，水性懸浮液可藉由將包含至少鉬之溶液與包含其餘金屬之水溶液組合來製備。鹼金屬或鹼土金屬可存在於兩種溶液中。溶液之組合引起沈澱，此導致形成懸浮液。沈澱溫度可高於室溫、較佳地30℃至95℃、且更佳地35℃至80℃。此後，懸浮液可於高溫下老化某一時間。老化時間通常介於0與24小時之間、較佳地介於0與12小時之間、且更佳介於0與8小時之間。老化溫度通常介於20℃與99℃之間、較佳地介於30℃與90℃之間、且更佳介於35℃與80℃之間。在懸浮液沈澱及老化的同時，通常藉由攪拌來混合。所混合溶液或懸浮液之pH通常介於pH 0與pH 12之間、較佳地介於pH 0.5與pH 4之間、且更佳介於pH 1與pH 3之間。

移除水產生代表所添加金屬組份之均勻混合物之固體。乾燥步驟一般可藉由蒸發、噴霧乾燥或冷凍乾燥或諸如此類實施。乾燥較佳藉由噴霧乾燥實施。用於此目的之懸浮液於高溫下使用噴霧頭霧化，此噴霧頭一般而言處於120℃至300℃之溫度下，且乾燥產物係於>60℃之溫度下收集。殘餘水含量(如藉由於120℃下乾燥噴霧粉末所測定)一般而言小於20重量%、較佳小於15重量%且更佳小於12重量%。

本發明觸媒一般而言係藉由將粉狀活性組合物施加至成型支撐體、較佳地藉由此後所述之製備製程來獲得。

粉狀活性組合物可以不同方式製備。在一個實施例中，活性組合物係藉由使用活性組合物之元素組分的來源產生均勻乾燥混合物、將其在350℃至600℃之溫度下煅燒且然後轉化為粉末形式來製備。

活性組合物之元素組分之較佳源係活性組合物中所存在金屬之氧化物。活性組合物之元素組分之有用源係亦包括至少在氧之存在下可藉由加熱轉化為氧化物之化合物；尤其活性組合物中所存在金屬之鹵化物、硝酸鹽、甲酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽、乙酸鹽、碳酸鹽、胺錯合物、銨鹽及/或氫氧化物。

較佳地，藉由均勻地混合該等源產生均勻乾燥混合物。均勻混合可以乾燥或濕形式實施。若其係以乾燥形式實施，則該等源適當地以精細粉末形式使用。當起始材料係以溶解形式存在之唯一源時，特別均勻之乾燥混合物係在混合過程中獲得。因此，該等源之均勻混合較佳係以濕形式實施。較佳地，將該等源彼此以溶液及/或懸浮液形式混合且所得濕混合物隨後乾燥以獲得均勻乾燥混合物。所用溶劑及/或懸浮液介質較佳係水或水溶液。濕混合物較佳藉由噴霧乾燥來乾燥，其中出口溫度為100℃至150℃。乾燥氣流較佳係空氣或分子氮。

在煅燒之前，自乾燥程序而產生之乾燥混合物亦可經受混合操作。特別有利地，混合操作係在添加可為(例如)水、乙酸或諸如此類

之液體之後作為捏揉操作來實施。剪切力用於粉碎團塊並最終產生充分均質化之糊狀材料，其然後可容易地加工成穩定的擠出物，其可經乾燥。經乾燥擠出物有利地尤其適用於在旋轉管中煅燒。煅燒可在惰性氣體下或在氧化性氣氛下或者在還原性氣氛下實施。較佳地，煅燒係在氧化性氣氛下實施。有用之惰性氣體尤其係氮、水蒸氣、稀有氣體、及其混合物。氧化性氣氛較佳包含氧、尤其空氣。還原性氣氛較佳包含H_2、NH_3、CO、甲烷及/或丙烯醛。用於丙烯醛至丙烯酸之部分氣相氧化之根據(I)及(II)活性組合物之催化活性通常取決於煅燒氣氛之氧含量而展現最佳狀態。較佳地，煅燒氣氛之氧含量係0.5體積%至10體積%，更佳係1體積%至5體積%。氧含量高於及低於上述限值一般會降低所得催化活性。煅燒時間可係幾分鐘至幾小時且通常隨煅燒溫度之位準而縮短。具有良好適宜性之煅燒製程由(例如) DE-A 103 60 057闡述。

乾燥混合物之煅燒獲得活性組合物。至粉末形式之轉換較佳係藉由研磨實施。

在製備觸媒之替代製程中，首先將精細前體組合物施加至成型支撐體之表面並在成型支撐體之表面上實施前體組合物至活性組合物之煅燒。精細前體組合物較佳包含活性組合物之元素組分之源。活性組合物較佳係通式(I)或(II)或(III)或(IV)之活性組合物。

在本發明製備觸媒之製程中，藉由在容器中將大量成型支撐體、粉狀活性組合物及液體黏合劑混合來用活性組合物塗佈成型支撐體，該粉狀活性組合物未經液體黏合劑飽和，塗佈操作之持續時間小於60分鐘。粉狀活性組合物經液體黏合劑飽和係藉由選擇液體黏合劑之量對粉狀活性組合物之量的比率使得黏合劑之量保持低於粉狀活性組合物之液體吸收容量來避免。

粉末之液體吸收容量可(例如)藉由在攪拌器中攪拌粉末並將液體

施加至攪拌粉末並儘快地量測攪拌器馬達之扭力。可使用施加至粉末直至最大扭力之液體量計算粉末之液體吸收容量。

粉狀活性組合物較佳具有小於1%之最長尺寸超過50 μm之粒子的數字分數。

術語「黏合劑」應理解為意指永久或暫時地改良活性組合物粉末粒子彼此及/或至支撐件材料之黏結之物質。較佳地，黏合劑在隨後乾燥過程中基本上蒸發或昇華。在本發明製程中，所用黏合劑可為(例如)多元醇(例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油)或醯胺(例如甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二丁基甲醯胺、乙醯胺、吡咯啶酮或N-甲基吡咯啶酮)。液體黏合劑較佳選自水、甘油及甘油水溶液。較佳液體黏合劑係包含20至99重量%水之甘油水溶液。特別較佳液體黏合劑係包含75重量%水之甘油水溶液。

較佳地，在開始時將成型支撐體置於容器中，並經塗佈之持續時間將粉狀活性組合物及液體黏合劑單獨添加至容器。因此，粉狀活性組合物與液體黏合劑僅在容器中彼此接觸。粉狀活性組合物與液體黏合劑較佳僅在初始裝載於容器中之成型支撐體之表面上組合。此係藉由將液體黏合劑噴霧於容器中並將粉狀活性組合物引入至該容器中液體黏合劑之噴霧錐外部之區域中來達成。以此方式，避免粉末粒子局部過負載液體。粉狀活性組合物與液體黏合劑可經處理之持續時間藉由(例如)隨時間連續添加或藉由單獨添加各部分引入容器中。

混合較佳藉由容器之連續運動來實施。運動較佳係旋轉運動。

DE-A 2909671 (亦參見EP-A 714 700及DE-A 10 2005 010 645)中所揭示在每一情形中使用所期望液體黏合劑之製程原理特別適於上述製備觸媒之製程的性能。

換言之，將欲塗佈之成型支撐體引入至較佳傾斜(傾斜角通常為30°至90°)旋轉容器(例如旋轉盤或塗佈槽或塗佈滾筒)。用於此最終用

途之適宜旋轉容器尤其係來自Freund Industrial有限公司, Tokyo (JP)之Hi-Coater HCF-100及來自Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Germany之Hi-Coater LH 100。

旋轉容器係在兩個以有利地間隔連續配置之計量裝置下引導成型支撐體。兩個計量器件中之第一者適當對應於噴嘴，藉由其以受控方式用液體黏合劑潤濕在旋轉盤(Hi-Coater)內旋轉之成型支撐體。適當地在應用方面，第二計量裝置在所噴入液體黏合劑之霧化錐的外部，並用於供應粉狀活性組合物(例如，經由振盪通道)。成型支撐體承載活性組合物，藉助旋轉運動在成型支撐體之外表面上將活性組合物壓實成連貫殼。在隨後旋轉之過程中，如此基底經塗佈之成型支撐體再此穿過噴霧噴嘴，以受控方式(視情況利用另一液體黏合劑)潤濕，以能夠在進一步運動過程中承載(視情況另一)粉狀活性組合物之其他層(通常不需要中間乾燥)。所用液體黏合劑之至少部分移除可(例如)遵循EP-A 714 700之教示或DE-A 10 2005 010 645之教示，其係藉助(例如)諸如N2或空氣等熱氣體(該等係藉助旋轉盤、或塗佈槽、或塗佈滾筒(一般而言旋轉容器)中經構型如柵格之空間分離壁元件進給及移除)之作用最後供應熱來實施。

支撐件表面適當地以具有吸附之液體黏合劑但在支撐件表面上視覺上不明顯之方式潤濕。若成型支撐體表面太潮濕，則存在結對，即，成型支撐體本身聚結而非活性組合物及/或前體組合物黏著至成型支撐體之表面。關於此之更詳細資訊可在DE-A 2909671、EP-A 714 700及DE-A 10 2005 010 645中找到。所述程序之一個益處在於所用液體黏合劑之移除可以相對受控方式(例如藉助蒸發及/或昇華)來實施。在最簡單情形中，此可如先前所解釋藉助適當溫度(經常地50位點至150℃)下之熱氣體之作用來實施。熱氣體之此一作用一般地使得初步乾燥。

活性組合物至成型支撐體之施加亦可藉由在流化床中用懸浮液塗佈來完成，如(例如)於WO 2005/030388、DE 4006935 A1、DE 19824532 A1、EP 0966324 B1中所述。支撐體係在(例如)流化床或流化床裝置中在氣體、更特定地空氣之上升流中流化。該裝置通常係由圓錐形或球形容器組成，其中流化氣體經由浸管自下部或上部引入。經由噴嘴自上部、自側面或自下部將懸浮液噴霧至流化床中。使用以浸管為中心及/或與浸管同心方式佈置之上升管係有利的。上升管內之主要氣體速度相對較高，且向上輸送支撐件粒子。在外部環內，氣體速度僅略高於流化速度。因此，粒子以循環方式垂直運動。適宜流化床裝置闡述於(例如) DE-A 4006935中。

黏合劑之移除可在任何類型之乾燥裝置(例如在帶式乾燥器)及/或直至在殼管反應器之固定觸媒床內才移除，如(例如) DE-A 10 2005 010 645所推薦。較佳地，本發明觸媒係藉由在150℃至400℃、較佳地250℃至350℃範圍內之溫度下乾燥自經塗佈成型支撐體移除液體黏合劑來獲得。乾燥較佳係在空氣流中實施。較佳地，乾燥之持續時間為0.5 h至8 h，更佳1 h至4 h。

本發明亦提供藉由利用分子氧在固定觸媒床上氣相氧化α,β-不飽和醛製備α,β-不飽和羧酸之方法，該固定觸媒床包含本發明觸媒之床。較佳地，藉由在固定觸媒床上引導分子氧及α,β-不飽和醛使分子氧及α,β-不飽和醛與固定觸媒床接觸。較佳地，在固定觸媒床上引導包含分子氧及α,β-不飽和醛之反應氣體且反應氣體由此轉化成產物氣體。

α,β-不飽和醛較佳係選自包含3至6個(即3、4、5或6個)碳原子之α,β-不飽和醛、尤其丙烯醛及甲基丙烯醛。更佳地，α,β-不飽和醛係丙烯醛。該製程特別適於製備α,β-不飽和羧酸、尤其適於丙烯醛至丙烯酸及甲基丙烯醛至甲基丙烯酸之氧化。其較佳係藉由氣相氧化丙烯

醛製備丙烯酸之方法。

分子氧較佳係以空氣形式供應至製程。

反應氣體中存在之α,β-不飽和醛之比例通常在每一情形中基於反應氣體將為3體積%至15體積%、較佳地4體積%至10體積%、更佳5體積%至8體積%。

較佳地，反應氣體亦包含至少一種除水蒸氣以外之惰性稀釋劑氣體。此應理解為意指其中在氣相氧化過程中保持化學上不變達至少95 mol%之程度、較佳地達至少98 mol%之程度之氣體。惰性稀釋劑氣體之實例係N_2、CO_2及稀有氣體(例如Ar)。所用惰性稀釋劑氣體較佳係分子氮。惰性稀釋劑氣體可包含至少20體積%、較佳地至少40體積%、進一步較佳地至少60體積%、更佳至少80體積%、最佳至少95體積%之分子氮。

反應氣體亦可包含水蒸氣。

反應氣體亦可包含循環氣體。循環氣體應理解為意指當α,β-不飽和羧酸與其他較不揮發之組分基本上選擇性地與氣相氧化之產物氣體分離時剩餘之殘餘氣體。

較佳地，根據本發明用於製備α,β-不飽和羧酸之製程形成烯烴至α,β-不飽和羧酸之兩階段氣相氧化的第二階段。在此一兩階段氣相氧化過程中，第一階段之產物氣體較佳供應至第二階段。在供應至第二階段之前，來自第一階段之產物氣體可(例如)經冷卻及/或可添加氧(第二次添加氧，較佳傾向於添加空氣)。循環氣體較佳引導至該兩階段之第一階段。

在反應氣體中，O_2:α,β-不飽和醛之莫耳比較佳係1至3，更佳1至2，極佳1至1.5。

反應氣體較佳以1:(1至3):(0至20):(3至30)、較佳地1:(1至3):(0.5至10):(7至10)之體積比率包含α,β-不飽和醛:氧:水蒸氣:除水蒸氣以外

之惰性稀釋劑氣體。

較佳地，α,β-不飽和醛在床上之空間速度不超過600 l (STP)/(lh)、較佳地不超過300 l (STP)/(lh)、更佳不超過250 l (STP)/(lh)。以l (STP)/(lh)表示之α,β-不飽和醛在床上之空間速度應理解為意指每公升床每小時作為反應氣體之組分在固定觸媒床上引導之以標準公升表示之α,β-不飽和醛之量。1標準公升(l (STP))係對應於α,β-不飽和醛之莫耳量之該莫耳量的理想氣體在標準條件下(即，在0℃及1巴下)所佔之以公升表示的體積。

一般而言，反應氣體中存在0.5巴至100巴、較佳地1巴至5巴、尤其1巴至3巴之總壓力。此文獻中之所有壓力數值均係關於絕對壓力。

較佳地，氧化製程、更特別地用於製備α,β-不飽和羧酸之製程係在殼管反應器中實施，其反應管已填充固定觸媒床。

殼管反應器較佳係雙區殼管反應器。較佳雙區殼管反應器係由DE-C 28 30 765揭示。但DE-C 25 13 405、US-A 3147084、DE-A 22 01 528、EP-A 383224及DE-A 29 03 582中揭示之雙區殼管反應器亦係適宜的。

在雙區殼管反應器中，兩種基本上空間上分離之溫度控制介質較佳圍繞反應管運行。溫度控制介質較佳係鹽熔體。溫度控制介質之進口溫度較佳設定為230℃至300℃，較佳地設定為240℃至290℃，更佳設定為250℃至285℃。溫度控制介質可與反應氣體混合物順流或逆流地運行穿過各別溫度控制區。在溫度控制區內，較佳以蜿蜒方式引導溫度控制介質。溫度控制介質在各別溫度控制區內之流速較佳經選擇使得熱交換介質之溫度自進入溫度區之入口位點至溫度區之出口位點升高0℃至15℃、經常1℃至10℃、或2℃至8℃、或3℃至6℃。

在較佳實施例中，固定觸媒床包含至少兩個連續反應區，在該情況，至少在出現最高局部溫度之反應區中的床包含本發明觸媒。

該床可(例如)僅僅由本發明觸媒組成。本發明觸媒與針對床中存在之氣相氧化基本上呈惰性之成型稀釋體之實質上均勻混合物亦係可能的。用於成型稀釋體之有用材料包括(例如)多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鋯、碳化矽、矽酸鹽(例如，矽酸鎂或矽酸鋁)及/或塊滑石(例如C220型，購自CeramTec, Germany)。

成型稀釋體之幾何形狀原則上可視期望而定。換言之，其可為(例如)環、球體、薄片、衝壓薄片、三葉狀物(trilobe)、衝壓三葉狀物、星形擠出物、星形薄片、車輪狀物(wagonwheel)、擠出物、丸劑、圓柱體及中空圓柱體。

一般而言，殼管反應器另外具有熱管以測定觸媒床中之氣體溫度。適當地，熱管之內徑及在內部用於熱電偶之容納襯套之直徑經選擇使得產生反應熱之體積對熱移除表面積之比率在熱管與反應管中相同或僅稍微不同。

基於相同GHSV，反應管及熱管中之壓力降應相同。熱管中之任何壓力降可藉由(例如)將碎裂觸媒添加至觸媒中來平衡。此平衡適當地在整個熱管長度上係均勻的。至於其他，熱管之填料可如EP-A 873783中所述進行構型。

熱管中所量測之溫度可用於測定固定觸媒床之最高局部溫度及其在固定觸媒床中之位置。

採用如所述可獲得之成型觸媒體之甲基丙烯醛至甲基丙烯酸之催化氣相氧化可以本身已知之方式實施，如例如EP-A 467 144中所述。氧化劑氧可以(例如)空氣之形式或者呈純淨形式。由於反應之大量熱，反應物較佳利用惰性氣體(例如N_2、CO、CO_2)及/或水蒸氣稀釋。操作較佳以1:(1至3):(2至20):(3至30)、更佳1:(1至3):(3至10):(7至18)之甲基丙烯醛:氧:水蒸氣:惰性氣體比率實施。初始反應氣體混合物之甲基丙烯醛分數以體積計經常為4%至11%、經常地4.5%至9%。

為防止爆炸性混合物，氧含量較佳限制為≤ 12.5體積%。此更佳地藉由使自反應產物移除之排氣子流循環來達成。此外，至甲基丙烯酸之氣相部分氧化通常以600至1800 l(STP)/l•h之固定觸媒床上之總體空間速度或以40至100 l(STP)/l•h之甲基丙烯醛速度實施。

鄰苯二甲酸酐可在如WO 2012/014154中所述之反應條件下製備。

本發明亦提供本發明之蛋殼型觸媒在1-丁烯及/或2-丁烯至丁二烯之氧化脫氫製程中之用途。本發明之觸媒以高活性著稱，而且特別以關於自1-丁烯及2-丁烯形成1,3-丁二烯之高選擇性著稱。對於製程之執行，可參照(例如) WO 2009/124974及WO 2009/124945。

本發明亦提供正丁烯至丁二烯之氧化脫氫之製程，其涉及將包含正丁烯之起始氣體混合物與含氧氣體及視情況與額外惰性氣體或水蒸氣混合及使該混合物在固定床反應器中在220℃至490℃之溫度下與配置於固定觸媒床中之本發明觸媒接觸。

藉由以下實例來說明本發明。

I. 製備用於氧化丙烯醛之觸媒

A) 製備前體組合物

在具有樑式攪拌器(beam stirrer)之水加熱1.75 m^3夾套不銹鋼容器中，在攪拌(速度：70轉數/min)的同時於室溫(約25℃)下將8.2 kg乙酸銅水合物(含量：32.0重量% Cu，添加速率50 kg/h，來自Goldschmidt)溶於274 l水中。獲得溶液1。將此再攪拌30 min。

與此空間上分離地，具有樑式攪拌器(速度：70轉數/min)之水加熱之1.75 m^3夾套不銹鋼容器初始裝載614 l水並加熱至40℃，並攪拌73 kg七鉬酸銨四水合物(81.5重量% MoO_3，添加速率300 kg/h，來自H.C. Starck GmbH)，同時維持40℃。然後在攪拌的同時將容器內容物在30 min內加熱至90℃，且在維持此溫度的同時，連續且以所提及順

序攪拌以下物質：12.1 kg偏釩酸銨(77.6% V_2O_5，添加速率150 kg/h，添加後進一步攪拌時間40 min)及10.7 kg仲鎢酸銨七水合物(89.6重量% WO_3，添加速率50 kg/h，添加後進一步攪拌時間30 min)。獲得溶液2。

將溶液2冷卻至80℃且然後以70轉數/min之槳式攪拌器之攪拌器速度快速地將溶液1轉移至溶液2並攪拌。將所獲得之混合物與133 l之25重量% NH_3水溶液於25℃之溫度下混合。在攪拌的同時，形成澄清溶液，其在65℃之溫度及8.5之pH下係短暫的。將其抽取至具有槳式攪拌器之另一水加熱之1.75 m^3夾套不銹鋼容器中。將容器內容物加熱至80℃，以40轉數/min之攪拌器速度攪拌並循環。藉助自動添加25重量% NH_3水溶液使容器內容物之pH保持在8.5之值。將容器內容物泵送至來自Niro (Denmark)之FS 15型旋轉盤噴霧塔並在熱空氣順流中以350 ± 10℃之氣體入口溫度、為15 000 rpm之盤速度及2300 m^3 (STP)/h之燃燒空氣體積流速進行乾燥，同時在噴霧塔中維持1毫巴之減壓。調節計量至噴霧塔中之液體體積流速，使得獲得110 ± 5℃之氣體出口溫度。所得噴霧粉末具有之2 μm至50 μm之粒子直徑及21 ± 2重量%之燒失量。藉由在瓷坩堝(於600℃下3 h)中於空氣下加熱測定燒失量。將瓷坩堝預先於900℃下煅燒至恆定重量。將噴霧粉末分配至具有塑膠入口之專用容器或專用桶(200公升)。為移除所有團塊，使用篩嵌件。

將75 kg如此獲得之噴霧粉末以15轉數/min之螺桿速度計量至來自AMK (Aachener Misch- und Knetmaschinen Fabrik)之VM 160型(西格馬槳葉(sigma blades))之捏揉機中。隨後，將6.5 l乙酸(100重量%，冰乙酸)及5.2 l水以15轉數/min之螺桿速度計量至捏揉機中。在4至5分鐘之捏揉時間(螺桿速度：20轉數/min)之後，再添加6.5 l水並繼續捏揉操作直至已過去30分鐘為止(捏揉溫度約40至50℃)。在捏揉過程

中，觀察能量消耗。在能量消耗超過25%時，若需要再添加約1 l水至捏揉材料中。此後，將捏揉材料倒入擠出機中並藉助擠出機(來自Bonnot Company (Ohio)，類型：G 103-10/D7A-572K (6" Extruder W Packer)成型以獲得擠出物(長度：1-10 cm；直徑6 mm)。在3區帶式乾燥器中，將擠出物以10 cm/min之帶速度及64 min之所得滯留時間及155℃之氣體入口溫度乾燥。氣體溫度之預期值在區1為90-95℃，在區2為約115℃且在區3為約125℃。

B) 製備式$Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{1.2}O_n$之活性組合物

在DE 10360057A1中所述之旋轉管爐中在以下條件下實施熱處理：

熱處理係以306 kg之如在A)下所述製備之材料量分批實施；

旋轉管相對水平之傾斜角為≈ 0°；

旋轉管以1.5轉數/min向右旋轉；

在整個熱處理過程中，引導205 m^3 (STP)/h之氣體流穿過旋轉管，其(在置換初始存在之空氣之後)具有以下組成且在自旋轉管其出口處再由25 m^3 (STP)/h障壁氣體氮補充：80 m^3 (STP)/h由基本負載氮及旋轉管中所釋放之氣體組成、25 m^3 (STP)/h障壁氣體氮、30 m^3 (STP)/h空氣及70 m^3 (STP)/h再循環循環氣體。障壁氣體氮係以25℃之溫度供應。在每一情形中將來自加熱器之另一氣體流之混合物在每一材料在旋轉管中所處之溫度下引導至旋轉管中。

在10 h內，使材料溫度自25℃以基本上線性方式升至300℃；然後在2 h內使材料溫度以基本上線性方式升至360℃；隨後，在7 h內使材料溫度以基本上線性方式降至350℃；然後在2 h內使材料溫度以基本上線性方式增加至420℃且將此材料溫度維持30 min；然後，將30 m^3 (STP)/h引導穿過旋轉管之氣體流中之空氣由基本負載氮中之相應增加替代(此結束實際熱處理之操作)，關閉旋轉管之加熱並藉由接通

旋轉管之快速冷卻藉由向內抽吸環境空氣在2 h內使材料冷卻至低於100℃之溫度，且最終至室溫；將氣體流以25℃之溫度進給至此處之旋轉管；在整個熱處理中，(即將)超出氣體流之旋轉管出口之壓力比外部壓力低0.2毫巴。

在熱處理之所有階段中旋轉管爐中之氣體氣氛的氧含量為2.9體積%。在還原性熱處理之總持續時間內，旋轉管爐中氣體氣氛之算術平均氨濃度為4體積%。

借助雙工交叉流分級磨機(biplex crossflow classifying mill) (BQ 500) (來自Hosokawa-Alpine Augsburg)將所得催化活性材料研磨以獲得精細粉末P。在此處將24個長葉片安裝於碾磨磨道(milling track)中。碾磨速度為2500轉數/min。通風機節流閥完全打開。劑量設定為2.5轉數/min.。空氣輸出體積流速為1300 m^3/h，壓力差10-20毫巴。50%源自研磨之精細粉末之粉末粒子穿過網目大小為1 μm至10 μm之篩。精細粉末中最長尺寸超過50 μm之粒子比例小於1%。

C) 使活性組合物成型

C1 (比較實例) 環7 x 3 x 4 具有內表面(中空圓柱體)

將1600 g中空圓柱形支撐體(外徑7 mm，長度3 mm，內徑4 mm，來自CeramTec表面粗糙度R_z為45 μm之C220塊滑石(砂礫層))用經研磨精細粉末P塗佈。塗佈係在HiCoater LHC 25/36 (來自Lödige, D-33102 Paderborn)實施。此HiCoater已經改良以能夠連續粉末計量。此由漏斗形粉末貯器組成，其經由Tygon軟管(內徑：8 mm，外徑11.1 mm；來自Saint-Gobain Performance, 89120 Charny, France)連接至HiCoater之滾筒。滾筒半徑為18 cm。滾筒之深度為20 cm。滾筒繞其旋轉之軸係水平對準。為進行塗佈，將600 g經研磨催化活性之氧化物組合物粉末引入至粉末貯器中。藉由連續壓力計量來計量加入粉末。將脈衝定時閥設定為50 ms且壓力設定比環境壓力(~1 atm)高0.7巴。在塗佈

期間連續攪拌漏斗形粉末貯器中之粉末以確保均勻計量(攪拌器運行時間：2 s，攪拌器脈衝時間：1 s，經改良V型錨式攪拌器，BASF SE內建式外殼)。黏合劑係75重量%之水及25重量%之甘油之水溶液。經由液體計量器件單獨地將此噴霧於滾筒中。將液體利用Watson-Marlow HPLC幫浦(323型)泵送至滾筒內之計量臂中(噴霧壓力3巴，形成壓力2巴，流速：3 g甘油/水溶液(1:3)/min)。粉末計量及液體計量器件係彼此平行配置。安裝於計量臂上之來自Schlick (DE)之570/0 S75型噴嘴與同樣地在下面固定至計量臂之固體計量器件之離開孔口係以相距6 cm之距離且借助角度量測儀器與水平呈40°之角度平行對準。將粉末計量加入噴嘴之噴霧錐外部。固體計量器件之噴嘴孔口及離開孔口顯示滾筒之旋轉方向。在塗佈器件滾筒以15 rpm順時針旋轉。塗佈係在25℃下實施40 min之時期。此後，將經塗佈支撐件材料於空氣輸入溫度130℃及空氣輸出溫度81℃下乾燥27 min。此後，使其在滾筒中靜止30 min之時期以冷卻至25℃。在塗佈期間，所供應粉末在大多數情況下接納於支撐件之表面上。未經接納之部分收集於滾筒下游之過濾器中。

在來自Memmert GmbH + Co. KG之空氣循環乾燥箱(UM 400型；內部容積 = 53 l；空氣流速 = 800 l/h)處理經塗佈之成型支撐體，以移除試樣中仍存在之甘油。出於此目的，在2 h內將空氣循環乾燥箱加熱至300℃(包括空氣溫度)且然後於300℃下保持2 h。在乾燥期間，將乾燥材料分層堆放於位於乾燥箱之中心之穿孔薄板上(均勻分佈於穿孔薄板上之通道孔口之孔直徑= 0.5 cm；穿孔薄板之孔口比率為60%；穿孔薄板之總截面積為35 cm x 26 cm = 910 cm^2) (床高度= 2 cm)。此後，在2至3 h內將空氣循環乾燥箱冷卻至40至50℃並移除試樣。自空氣循環乾燥箱移除之中空圓柱形蛋殼型觸媒C1基於其總質量具有19.9重量%之氧化性蛋殼內容物。

C2 (實例) Berl馬鞍狀物 6 mm

觸媒C2係如C1一樣成型，儘管與C1相比，並不使用來自Ceramtec之中空圓柱形支撐體(7 mm外徑，3 mm長度，4 mm內徑，C220塊滑石)，而是使用來自D-56225 Ransbach-Baumbach, Germany之Vereinigte Füllkörper-Fabriken GmbH & Co. KG之1600 g **Berl馬鞍體** (Acidur專用粗陶，約70% SiO_2，最少20% Al_2O_3、2-3% Fe_2O_3及TiO_2、2.5-3.5% K_2O及Na_2O、0.5-1% MgO及CaO，材料密度2.6 g/cm^3，BET表面積 < 0.1 m^2/g)，其特徵長度為6 mm (比重：900 kg/m^3，比表面積1150 m^2/m^3，自由體積63%)。如針對C1一樣實施空氣循環乾燥箱熱處理之後，自空氣循環乾燥箱取出之經塗佈Berl馬鞍體基於其總質量具有19.8重量%之氧化性蛋殼內容物。

C3 (實例) Berl馬鞍狀物 8 mm

觸媒C3係如C1一樣成型，儘管與C1相比，並不使用來自Ceramtec之中空圓柱形支撐體(7 mm外徑，3 mm長度，4 mm內徑，C220塊滑石)，而是使用來自D-56225 Ransbach-Baumbach, Germany之Vereinigte Füllkörper-Fabriken GmbH & Co. KG之1600 g **Berl馬鞍體** (Acidur專用粗陶，約70% SiO_2，最少20% Al_2O_3、2-3% Fe_2O_3及TiO_2、2.5-3.5% K_2O及Na_2O、0.5-1% MgO及CaO，材料密度2.6 g/cm^3，BET表面積 < 0.1 m^2/g)，其特徵長度為8 mm。如針對C1一樣實施空氣循環乾燥箱熱處理之後，自空氣循環乾燥箱取出之經塗佈Berl馬鞍體基於其總質量具有19.6重量%之氧化性蛋殼內容物。

Berl馬鞍體之塗佈與利用中空圓柱形環狀薄片之塗佈之比較

結對係指在塗佈過程中兩個成型支撐體彼此黏結。增加之結對導致不可用之產品且因此產量損失。在中空圓柱形環狀薄片之塗佈中，在5%之情形中發現增加之結對，而在Berl馬鞍體之塗佈中，未記錄因結對造成之產量損失。

II. 使用具有兩個連續反應區之固定觸媒床將丙烯醛氣相氧化至丙烯酸

實例1

丙烯醛至丙烯酸之氣相氧化

反應管(V2A鋼；外徑30 mm；壁厚度2 mm；內徑26 mm；長度464 cm)自頂部向下包含如下：

第1區段： 長度79 cm，空管；

第2區段： 長度62 cm，幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm (外徑×長度×內徑；C 220塊滑石，來自CeramTec)之塊滑石環預備床；

第3區段： 長度100 cm，由20重量%之觸媒塗層中所用之各別支撐件材料及80重量%之各別觸媒組成之均勻混合物的固定觸媒床；

第4區段： 長度200 cm，排他地由區段3中所用各別觸媒組成之固定觸媒床；

第5區段： 長度10 cm，與第2區段相同之塊滑石環之下游床；

第6區段： 長度14 cm，自V2A鋼製得之觸媒基底以容納固定觸媒床。

將反應氣體混合物引導穿過各別反應管，其自頂部向下流動穿過反應管，該混合物在進入反應管中時具有以下內容物：

4.3體積%之丙烯醛，

0.2體積%之丙烯，

0.2體積%之丙烷，

0.3體積%之丙烯酸，

5.4體積%之O_2，

7.0體積%之H_2O，

0.4體積%之CO及CO_2

82.2體積%之N_2。

丙烯醛於固定觸媒床上之空間速度在每一情形中為75 l (STP)/(lh)。

經攪拌且外部電加熱之鹽浴(53重量%之硝酸鉀、40重量%亞硝酸鈉及7重量%硝酸鈉之混合物，50 kg鹽熔體)圍繞該反應管在其長度(除第1區段中空管之最後10 cm及第6區段中管之最後3 cm以外)上流動(在管中之流速為3 m/s (在與管之縱軸成直角之平面中))。

壓力降Δp (以毫巴計)對應於在反應器進口與反應器出口處所量測壓力之差。

鹽浴溫度T^B對應於引導至鹽浴中之鹽熔體之溫度。在所有情形中，其經設定以基於反應混合物單遍通過固定觸媒床獲得99.3 mol%之丙烯醛轉化率C^A。由於加熱，因此沿反應管鹽浴之溫度無變化(鹽浴所發散之熱多於由反應管釋放至鹽浴之熱)。在反應管之入口處，反應氣體之溫度對應於各別鹽浴溫度T^B。最高局部溫度T^H係藉由反應管中之點量測來測定。使用各種觸媒達成之結果匯總於表2中。

在本文件中，丙烯酸形成之選擇性(S^{AA}(mol%))應理解為意指：

$$S^{AA} = \frac{\text{轉化為丙烯酸之丙烯醛的莫耳數}}{\text{經轉化總體丙烯醛之莫耳數}} \times 100。$$

(轉化數值在每一情形中係基於反應氣體混合物單遍穿過固定觸媒床)。

下表1顯示在每一情形中在100小時之操作後隨所用蛋殼形觸媒而變之結果：

表1

實例	Δp [1] [mbar]	T^B [2] [℃]	S^{AA} [3] [mol%]
C1*	170	259	97.2
C2	120	263	97.5
C3	120	266	97.5

*：非本發明

[1)] 反應器壓力降；[2)] 鹽浴溫度；[3)] 丙烯酸形成之選擇性

在本發明觸媒之情形中，97.5 mol%之丙烯酸形成之選擇性顯著高於非本發明觸媒C1之情形。

實例2

使用具有裝載有本發明及非本發明蛋殼型觸媒之兩個連續反應區之固定觸媒床將丙烯醛氣相氧化為丙烯酸。

將反應管(不銹鋼類型1.4541 (EU 標準編號EN 10088-3)；外徑33.7 mm；壁厚度2 mm；內徑29.7 mm；長度400 cm，熱套管4 mm)自底部向上裝載如下：

第1區段： 長度70 cm

幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm (外徑×長度×內徑；C220塊滑石，來自CeramTec)之塊滑石環上游床；

第2區段： 長度100 cm

由30重量%之觸媒之塗層中所用各別支撐件材料及80重量%之各別觸媒組成之均勻混合物之固定觸媒床；70重量%之各別蛋殼型觸媒；

第3區段： 長度200 cm

各別蛋殼型觸媒之固定觸媒床；

第4區段： 長度8 cm

與第1區段相同之塊滑石環之下游床；

第5區段： 長度23 cm

空管

反應管係在兩個不同反應條件(在反應氣體混合物之組成、丙烯醛於固定觸媒床上之空間速度(如DE-A 19927624中所定義)、及壓力設定方面不同)設定下操作並在反應器出口處調節。引導反應氣體混

合物穿過如上所述裝填之特定反應管，其係自頂部向下流經反應管，且具有以下含量：

表2：

		反應條件	
		1	2
氣體組成			
丙烯醛	vol%	4.5	5.1
丙烯	vol%	0.1	0.2
丙烷	vol%	0.07	0.07
丙烯酸	vol%	0.5	0.8
O_2	vol%	5.4	5.8
H_2O	vol%	7	8
CO及CO_2	vol%	1.6	1.6
剩餘物		N_2	N_2
固定觸媒床上之丙烯醛**空間速度**	(h^{-1})	75	103
反應器出口處之**壓力**	(bar g)	0.42	0.62

經攪拌且外部電加熱之鹽浴(53重量%之硝酸鉀、40重量%之亞硝酸鈉及7重量%之硝酸鈉之混合物；50 kg鹽熔體)圍繞該反應管在其長度上流動(在管中之流速為3 m^3/h (在與管之縱軸成直角之平面中))。

在所有情形下調整鹽浴溫度T^B(℃)(供應鹽浴之溫度)以基於反應氣體混合物單遍穿過固定觸媒床獲得99.3 mol%之丙烯醛轉化率。由於加熱，因此沿反應管鹽浴溫度無變化(鹽浴所發射之熱多於自反應管釋放至鹽浴之熱)。在每一情形中將反應氣體混合物之進給溫度(在至反應管中之入口處)調整至各別鹽浴溫度。

藉助熱電偶連續量測觸媒床中之溫度，該熱電偶已定位於反應器管內部之熱套管中且借助起拔機在反應器床內自底部向上運動。此

量測中之最高溫度對應於熱點溫度T^H。

下表顯示100小時操作之後所得之結果，該等結果係在利用不同之本發明及非本發明蛋殼型觸媒裝載反應器區段2及3之後建立。

表3

觸媒	反應條件	Δp [1)] [bar]	T^B [2)] [℃]	T^H [3)] [℃]	S^{AA} [4)] [mol%]
C1*	1	0.17	264	313	97.4
C2	1	0.14	267	310	98.0
C1*	2	0.23	266	331	97.1
C2	2	0.16	269	313	97.8

*：非本發明

[1)] 反應器壓力降；[2)] 鹽浴溫度；[3)] 熱點溫度；[4)] 丙烯酸形成之選擇性

本發明觸媒C2之丙烯酸選擇性S^{AA} (98.0 mol%及97.8 mol%)相較於參照(97.1 mol%及97.4 mol%)之比較顯示就丙烯酸形成之選擇性而言馬鞍型體作為觸媒支撐件係有利的。此外，當使用本發明之馬鞍型體時反應器中之壓力降遠低於使用中空圓柱形支撐體時之壓力降。

實例3

另外測定觸媒床之壓力降。結果匯總於表4中：

表4

								量測值	
實例		幾何表面積/件 mm^2/件	在di=26 mm之管中對於20 cm床長度之成型體數量	100件之重量，以克表示	在di=26 mm之管中之堆積密度，以 g/cm^3 表示	幾何填料表面積/m在26 mm管中之床，以 m^2/m 表示	比表面積，基於無內表面之環	壓力降 (mbar/m)	在di=26 mm之管中之堆積密度，以 g/cm^3 表示
C2	Berl 馬鞍狀物 6 mm	223	262	26	0.642	0.292	1.09	22.4	0.747
C3	Berl 馬鞍狀物 8 mm	379	110	66	0.684	0.209	0.78	13.2	0.733
C1	Ring 7 x 3 x 4 具有內表面	156	455	19	0.814	0.354	1.32	41.0	0.966

本發明觸媒在應用中導致顯著降低之壓力降

【圖式簡單說明】

圖1至4顯示根據本發明適宜之馬鞍狀物。

【符號說明】

L	長度
B	寬度
H	高度

申請專利範圍

1. 一種氧化觸媒，其包含至少一種無機、氧化物或陶瓷、成型支撐體且基於支撐件其BET表面積小於0.5 m^2/g，該支撐件至少部分地經催化活性多元素氧化物塗佈，該觸媒不含貴金屬且該成型支撐體具有馬鞍形式，其馬鞍形表面在兩個主要方向上相對地彎曲。
2. 如請求項1之氧化觸媒，其中該觸媒不含具有氧化態0之金屬。
3. 如請求項1之氧化觸媒，其中該成型觸媒體係經設計為Intalox或Berl馬鞍狀物。
4. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其中該呈馬鞍形式之成型支撐體在該馬鞍形表面上具有一或多個凸肋。
5. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其中該成型支撐體之最大廣度係20 mm。
6. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其中基於整體氧化觸媒，多元素氧化物之量係2 wt%至50 wt%。
7. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其中該多元素氧化物組合物符合通式(I)

$$Mo_{12}V_aX^1{}_bX^2{}_cX^3{}_dX^4{}_eX^5{}_fO_n \quad (I)，$$

其中

X^1 係W、Nb、Ta、Cr及/或Ce，

X^2 係Cu、Ni、Co、Fe、Mn及/或Zn，

X^3 係Sb及/或Bi，

X^4 係一或多種鹼金屬及/或鹼土金屬及/或N，

X^5 係Si、Al、Ti及/或Zr，

a 係1至6範圍內之數，

b 係0.2至4範圍內之數，

c 係0至18、較佳0.5至3範圍內之數，

d 係0至40範圍內之數，

e 係0至4範圍內之數，

f 係0至40範圍內之數，且

n 係元素氧之化學計量係數，其係藉由(I)中除氧以外之元素之化學計量係數及其電荷數來確定。

8. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其中該多元素氧化物組合物符合通式(III)

$$Mo_{12}P_aV_bX_c^1X_d^2X_e^3Sb_fRe_gS_hO_n \qquad (III)，$$

其中變量各自定義如下：

X^1 = 鉀、銣及/或銫，

X^2 = 銅及/或銀，

X^3 = 鈰、硼、鋯、錳及/或鉍，

a = 0.5至3，

b = 0.01至3，

c = 0.2至3，

d = 0.01至2，

e = 0至2，

f = 0.01至2，

g = 0至1，

h = 0.001至0.5，且

n = 藉由III中除氧以外之元素的化合價及頻率所確定之數。

9. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其中該多元素氧化物組合物包含

1 wt%至40 wt%之氧化釩，以V_2O_5計算，

60 wt%至99 wt%之二氧化鈦，以TiO_2計算，

0 wt%至1 wt%之銫化合物，以Cs計算，

0 wt%至1 wt%之磷化合物，以P計算，

0 wt%至10 wt%之銻氧化物，以Sb_2O_3計算，

其總量為100 wt%。

10. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其中該多元素氧化物組合物符合通式(IV)

$$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1{}_fX^2{}_gO_x \quad (IV)，$$

其中變量各自定義如下：

X^1= W、Sn、Mn、La、Ce、Ge、Ti、Zr、Hf、Nb、P、Si、Sb、Al、Cd及/或Mg；

X^2= Li、Na、K、Cs及/或Rb，

a = 0.1至7、較佳地0.3至1.5；

b = 0至5、較佳地2至4；

c = 0至10、較佳地3至10；

d = 0至10；

e = 0至5、較佳地0.1至2；

f = 0至24、較佳地0.1至2；

g = 0至2、較佳地0.01至1；且

x = 藉由(IV)中除氧以外之元素的化合價及頻率所確定之數。

11. 一種產生如請求項1至3中任一項之氧化觸媒之方法，其中使該無機氧化物或陶瓷支撐件經多元素氧化物之粉末塗佈，視情況伴隨使用黏合劑。

12. 如請求項1至3中任一項之氧化觸媒，其用於以下各項之催化氣相氧化：丙烯至丙烯醛，丙烯或丙烯醛至丙烯酸，第三丁醇、

異丁烷、異丁烯或第三丁基甲基醚至甲基丙烯醛，甲基丙烯醛或異丁醛至甲基丙烯酸，鄰-二甲苯及/或萘至鄰苯二甲酸酐或烯烴至二烯烴。

13. 一種藉由在固定觸媒床上利用分子氧氣相氧化α,β-不飽和醛來製備α,β-不飽和羧酸之方法，該固定觸媒床包含如請求項7之觸媒之床。

14. 一種藉由在固定觸媒床上利用分子氧氣相氧化鄰-二甲苯及/或萘來製備鄰苯二甲酸酐之方法，該固定觸媒床包含如請求項9之觸媒之床。

15. 一種氧化脫氫正丁烯至丁二烯之方法，其中使包含正丁烯之初始氣體混合物與視情況混合有額外惰性氣體或水蒸氣之含氧氣體在220℃至490℃溫度下於固定床反應器中接觸，其中該固定床反應器具有配置於固定觸媒床中之如請求項10之觸媒。

圖式

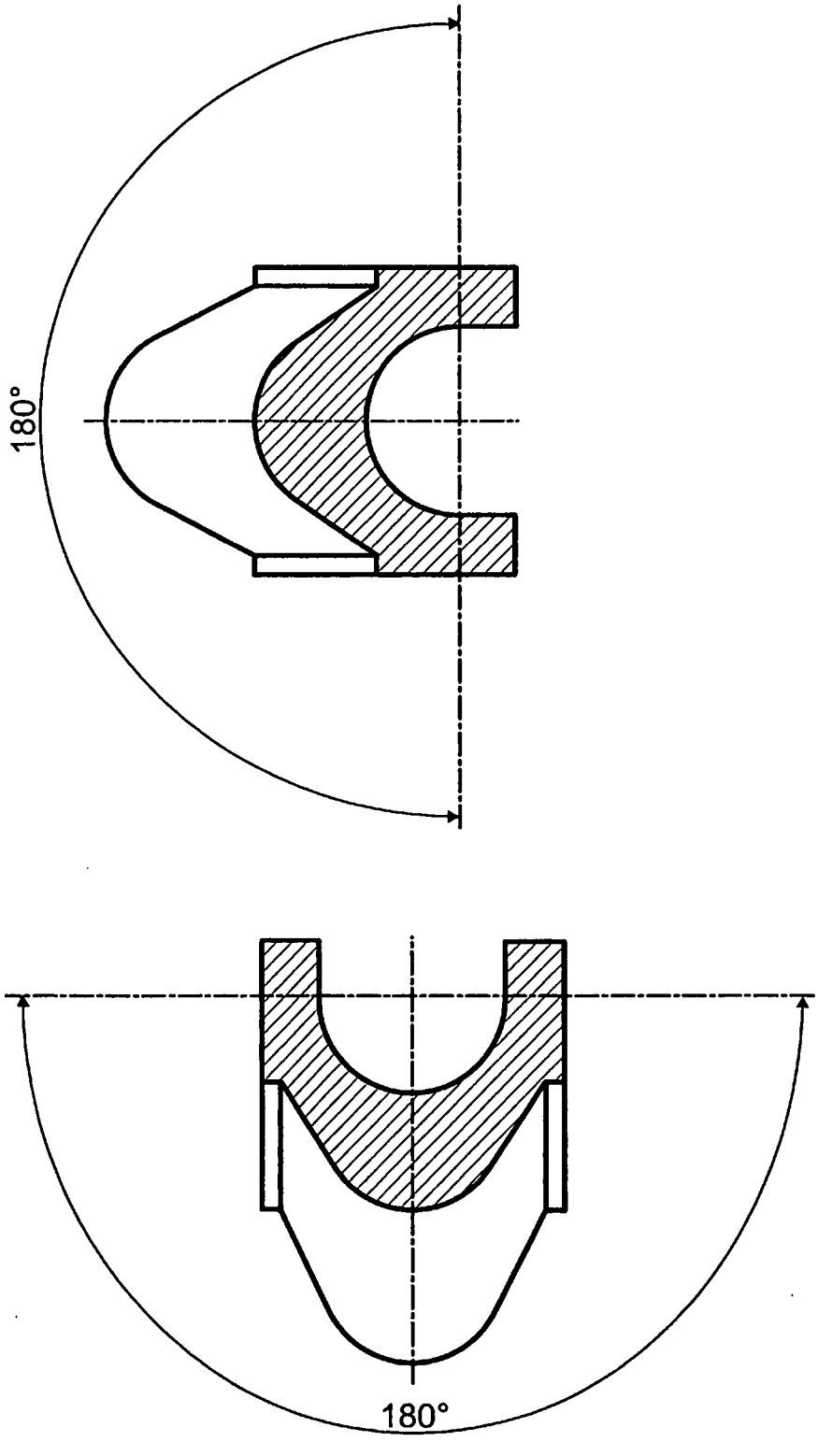


圖 1

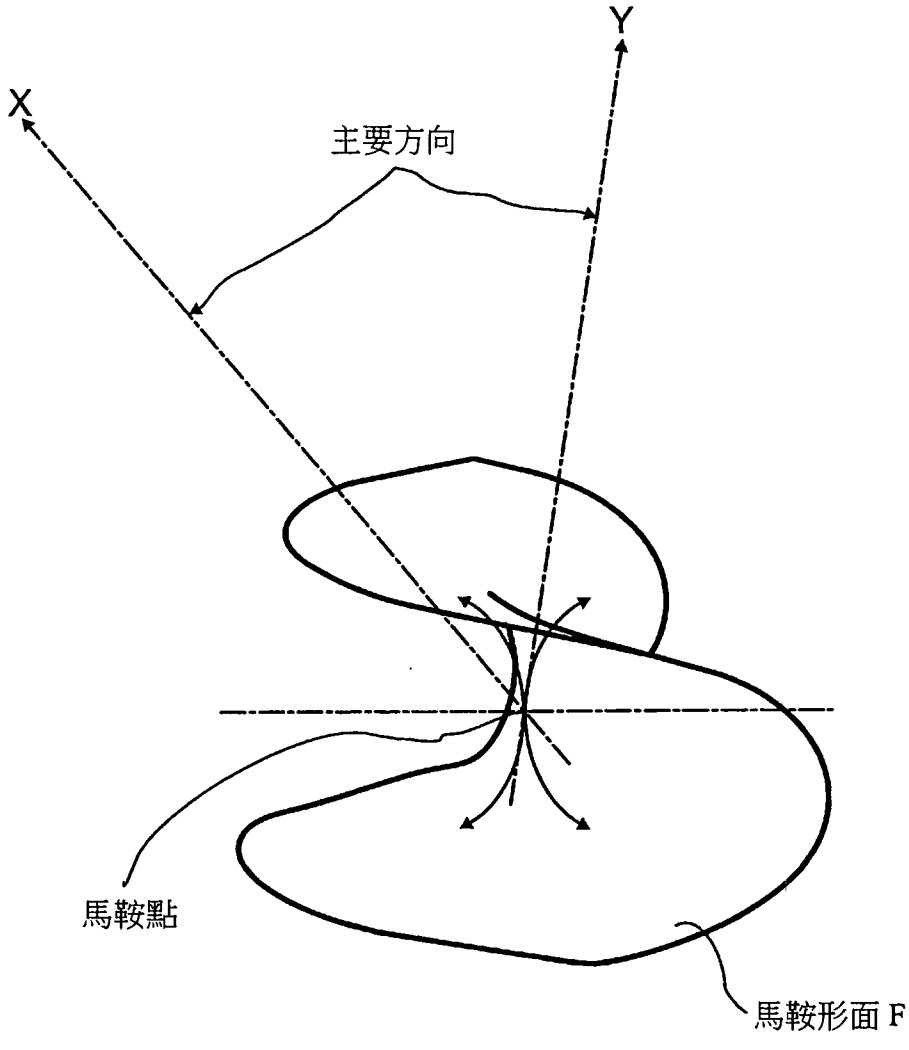


圖 2

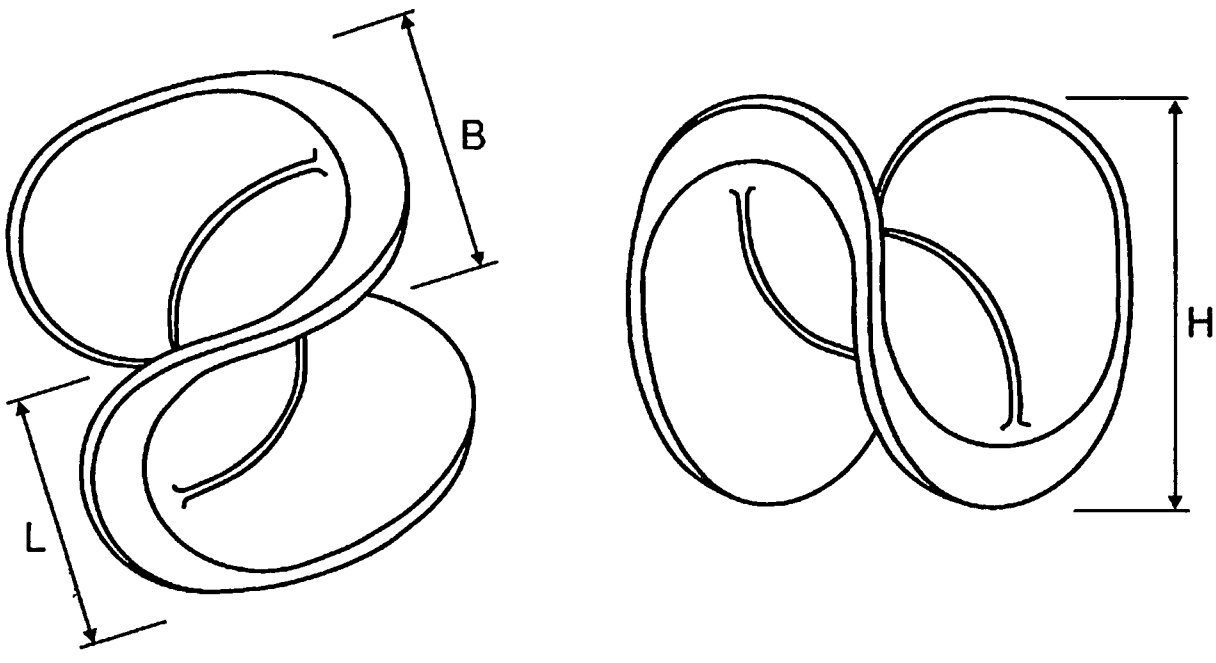


圖 3

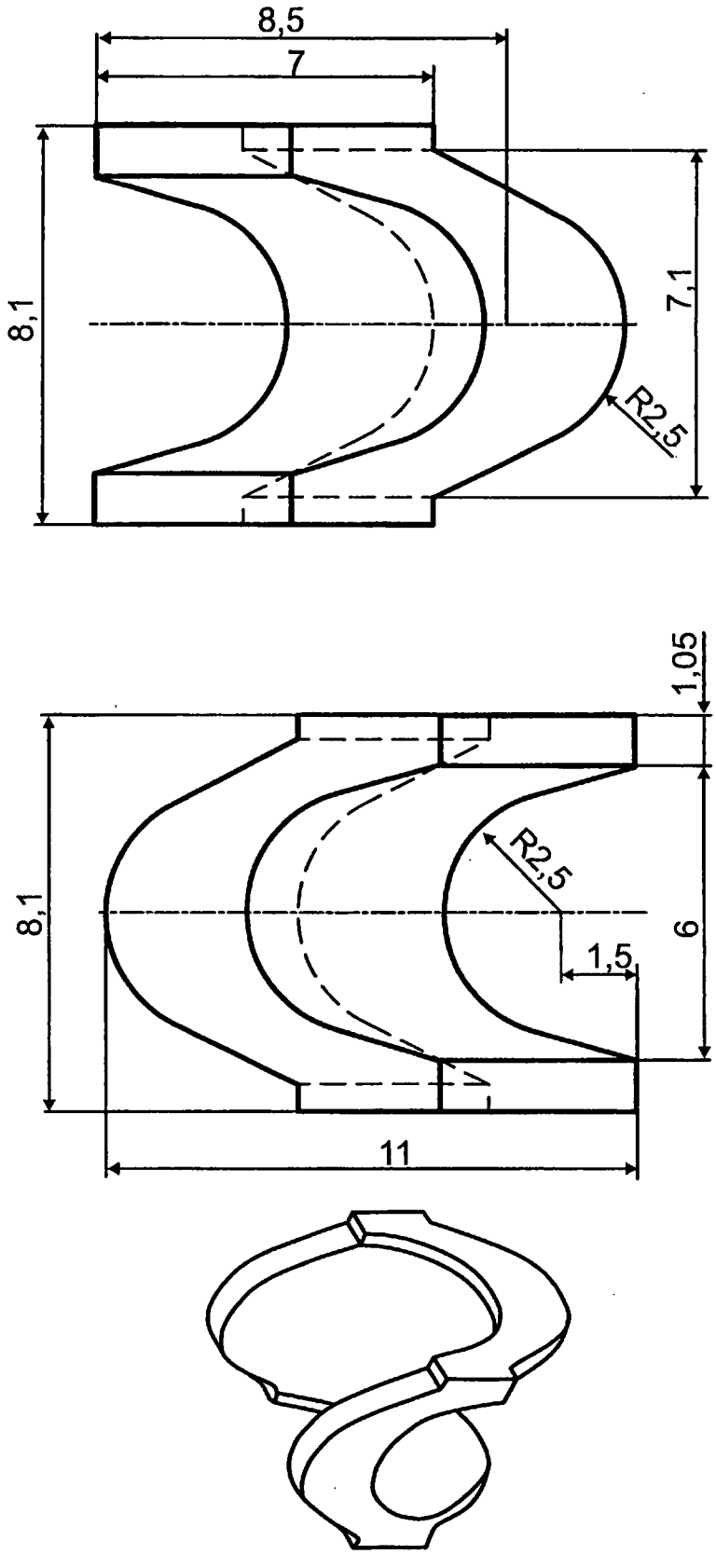


圖 4