



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102316978 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200980156662. 5

B01J 23/88 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 04

B01J 23/881 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 23/882 (2006. 01)

102008054586. 4 2008. 12. 12 DE

B01J 23/883 (2006. 01)

61/122, 129 2008. 12. 12 US

B01J 23/885 (2006. 01)

B01J 23/887 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 35/02 (2006. 01)

2011. 08. 12

B01J 37/00 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C07C 51/25 (2006. 01)

PCT/EP2009/066430 2009. 12. 04

C07C 45/35 (2006. 01)

B01J 23/00 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/066645 DE 2010. 06. 17

(56) 对比文件

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

CN 1882385 A, 2006. 12. 20, 说明书第 25 页第 2 段至第 26 页第 2 段 .

地址 德国路德维希港

EP 1060792 A1, 2000. 12. 20, 说明书实施例 .

(72) 发明人 A·雷奇利 H·博尔谢特

K·J·穆勒-恩格尔 C·霍斯特曼

J·曼科特

例 .

EP 1726358 A1, 2006. 11. 29, 说明书实施例 .

例 .

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

JP 特开平 10-29097 A, 1998. 02. 03, 说明书第 7-20 段 .

代理人 苏萌 钟守期

审查员 赵莹

(51) Int. Cl.

B01J 23/28 (2006. 01)

B01J 23/31 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书37页

(54) 发明名称

连续生产几何催化剂成形体 K 的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备几何催化剂成形体 K 的方法, 所述几何催化剂成形体的活性物质是多元素氧化物, 其包含元素 Mo、元素 Bi 和 / 或 V, 和元素 Co、Ni、Fe、Cu 和碱金属中的一种或多种, 其中细碎颗粒混合物是使用不同元素来源生产的, 所述细碎颗粒混合物通过压制聚结而粗化成粉末, 成形体 V 是通过压制聚结自粗化的粉末形成, 所述成形体分离成未受损的成形体 V⁺和受损的成形体 V⁻, 所述未受损的成形体 V⁺通过热处理而转变成催化剂成形体 K, 且受损的成形体 V⁻经粉碎并回收至细碎颗粒混合物的生产中。

CN 102316978 B

1. 一种连续生产几何催化剂成形体 K 的方法,所述几何催化剂成形体 K 包含多元素氧化物作为活性物质,所述多元素氧化物包含元素 Mo、两种元素 Bi 和 V 中的至少一种,和至少一种选自 Co、Ni、Fe、Cu 和碱金属的其他元素作为除了氧以外的元素 E,在方法步骤 A) 至 G) 中,其中

- 在方法步骤 A) 中,借助于元素 E 的来源 Q 获得细碎的混合物 M,条件是所述细碎的混合物 M 中存在的颗粒的总重量的至多 10 重量 % 具有 $d^M \geq 160 \mu\text{m}$ 的粒径且细碎的混合物 M 的颗粒的粒径 d_{50}^M 满足条件 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 150 \mu\text{m}$;

- 在方法步骤 B) 中,通过压制聚结将细碎的混合物 M* 压成最长尺寸 $\geq 3\text{mm}$ 的聚结物 A,所述压制聚结所施加的最大压力为 P1,所述细碎的混合物 M* 仅由细碎的混合物 M 组成或由细碎的混合物 M 与在下一方法步骤 C) 中获得的且连续或分批地自方法步骤 C) 回收至方法步骤 B) 的细粉 F 的混合物组成;

- 在方法步骤 C) 中,粉碎聚结物 A,并通过过筛将在粉碎过程中所形成的颗粒材料分离成粉末 P 作为筛上物和细粉 F 作为筛下物,粉末 P 的粒径 $d^P \leq 2\text{mm}$ 且基于粉末 P 的重量计至少 90 重量 % $\geq 160 \mu\text{m}$,且将细粉 F 连续或分批地回收至方法步骤 B 中以获得细碎的混合物 M*;

- 在方法步骤 D) 中,使用引入方法步骤 D) 中的粉末 P 或者由所述引入方法步骤 D) 中的粉末 P 与成形助剂组成的混合物 P* 以通过压制聚结获得几何成形体 V,所述压制聚结所施加的最大压力为 P2 且满足关系 $P2 \geq 2 \cdot P1$,其条件是

- 当粉末 P 输送至方法步骤 D) 中时且当成形助剂混入粉末 P 中时,在基于粉末 P 的重量计至少 40 重量 % 粉末 P 的颗粒中总体上维持粒径 $d^P \geq 160 \mu\text{m}$;和

- 在方法步骤 E) 中,至少一部分成形体 V 在高温下经热处理以获得几何催化剂成形体 K,其中

- 在方法步骤 E) 之前,在作为方法步骤 F) 的另一分离步骤中将在方法步骤 D) 中所获得的成形体 V 分离成不完整成形体 V⁻ 和完整的成形体 V⁺,将成形体 V⁺ 供应至方法步骤 E); 和

在方法步骤 G) 中,粉碎不完整成形体 V⁻ 以形成细碎的聚结物 H,所述聚结物 H 的粒径 d_{50}^H 满足条件 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^H \leq 150 \mu\text{m}$ 且其包含粒径 $d^H \geq 160 \mu\text{m}$ 的颗粒为其总重量的至多 10 重量 %,且将细碎的聚结物 H 连续或分批回收至方法步骤 B) 以另外并入细碎的混合物 M* 中,其条件是在细碎的混合物 M* 中细碎聚结物 H 的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计不超过 20 重量 %。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述在方法步骤 F) 中分离成形体 V 通过过筛分离进行,其中完整成形体 V⁺ 作为筛余物剩余,并且不完整成形体 V⁻ 的碎片穿过筛子。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在不同的方法步骤 B) 至 G) 中的至少一个中,将存在于该至少一个方法步骤的气体氛围吸出并使之经历至少一个机械分离操作,通过所述机械分离操作移除气体氛围中存在的固体颗粒 FP,并将其连续或分批回收至方法步骤 B) 中并入细碎混合物 M* 中,条件是所述回收的固体颗粒 FP 在混合物 M* 中的含量基于混合物 M* 的总重量计不超过 10 重量 %。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述回收的固体颗粒 FP 在混合物 M* 中的含量不超过 5 重

量 %。

5. 权利要求 3 的方法,其中所述至少一种机械分离操作是过滤。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述几何催化剂成形体 K 包含多元氧化物作为活性物质,在多元氧化物中所有除了氧之外的元素 E 中,所述元素 Mo 是以最大摩尔量存在于多元氧化物中的除了氧之外的元素 E。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述几何催化剂成形体 K 包含多元氧化物作为活性物质,所述多元氧化物基于其除了分子氧之外的元素 E 的摩尔总量计包含至少 30mol% 的元素 Mo。

8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述几何催化剂成形体 K 包含多元氧化物作为活性物质,所述多元氧化物包含碱金属 K、Na 和 Cs 中的至少一种作为元素 E。

9. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 100 \mu\text{m}$ 。

10. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在获得细碎混合物 M 的过程中,不同元素 E 的至少三种不同的来源 Q 在水性介质中彼此混合。

11. 权利要求 1 或 2 的方法,其中压制聚结成几何成形体 V 的所述粉末 P 或 P* 包含至少一种选自铵离子、甲酸根离子、乙酸根离子和硝酸根离子的离子,并且粉末 P 或 P* 的水含量 G^W 基于其中存在的铵离子、甲酸根离子、乙酸根离子和硝酸根离子的总量的总重量计为 ≤ 60 重量 %。

12. 权利要求 11 的方法,其中 $G^W \leq 50$ 重量 %。

13. 权利要求 11 的方法,其中 $G^W \leq 40$ 重量 %。

14. 权利要求 11 的方法,其中粉末 P 或 P* 为酸性。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述粉末 P 或 P* 包含硝酸根离子。

16. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在方法步骤 B) 中所获得的聚结物的最长尺寸 $L \geq 0.5\text{cm}$ 。

17. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在方法步骤 B) 中所获得的聚结物的最长尺寸 $L \geq 1\text{cm}$ 。

18. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在方法步骤 B) 中的压制聚结用辊压机进行。

19. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 $P2 \geq 3 \cdot P1$ 。

20. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 $P2 \geq 4 \cdot P1$ 。

21. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述成形体 V 为外径 A 和高度 H 为 2 至 10mm 并且壁厚为 1 至 3mm 的环形。

22. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述粒径 $d^p \leq 1\text{mm}$ 。

23. 权利要求 1 或 2 的方法,其中基于粉末 P 的总重量计至少 90 重量 % 的粉末 P 的颗粒的粒径 $d^p \geq 200 \mu\text{m}$ 。

24. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述粒径 $d^h \leq 100 \mu\text{m}$ 。

25. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述压力 P1 为 0.1 至 $5\text{kN}/\text{cm}^2$ 。

26. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述粉末 P 通过抽吸气动装置或压力气动装置自方法步骤 C) 输送至方法步骤 D)。

27. 权利要求 1 或 2 的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计不超过 15 重量 %。

28. 权利要求 1 或 2 的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计不超过 10 重量 %。

29. 权利要求 1 或 2 的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计为至少 1 重量 %。

30. 权利要求 1 或 2 的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计为至少 3 重量 %。

31. 权利要求 1 或 2 的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计为至少 5 重量 %。

32. 一种用于有机化合物的非均相催化部分气相氧化的方法,其包含使用至少一种通过权利要求 1 至 26 中任一项的方法所获得的几何催化剂成形体 K 作为催化剂。

33. 权利要求 32 的方法,其中所述用于非均相催化部分气相氧化的方法是丙烯形成丙烯醛、异丁烯形成甲基丙烯醛、丙烯形成丙烯腈、异丁烯形成甲基丙烯腈、丙烯醛形成丙烯酸或甲基丙烯醛形成甲基丙烯酸的部分氧化。

连续生产几何催化剂成形体 K 的方法

[0001] 本发明涉及一种连续生产几何催化剂成形体 K 的方法，

[0002] 所述几何催化剂成形体 K 包含多元素氧化物作为活性物质，所述多元素氧化物包含元素 Mo、两种元素 Bi 和 V 中的至少一种，和至少一种选自 Co、Ni、Fe、Cu 和碱金属的其他元素作为除了氧以外的元素 E，在方法步骤 A) 至 E) 中，其中

[0003] - 在方法步骤 A) 中，借助于元素 E 的来源 Q 获得细碎的混合物 M，条件是所述细碎的混合物 M 中存在的颗粒的总重量的至多 10 重量% 具有 $d^M \geq 160 \mu\text{m}$ 的粒径且混合物 M 的颗粒的粒径 d_{50}^M 满足条件 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 150 \mu\text{m}$ ；

[0004] - 在方法步骤 B) 中，通过压制聚结 (press agglomeration) 将细碎的混合物 M* 压成最长尺寸 $L \geq 3\text{mm}$ 的聚结物 A，所述压制聚结所施加的最大压力为 P1，所述细碎的混合物 M* 仅由细碎的混合物 M 组成或由细碎的混合物 M 与在下一方法步骤 C) 中获得的且连续或分批地自方法步骤 C) 回收至方法步骤 B) 的细粉 F 的混合物组成；

[0005] - 在方法步骤 C) 中，粉碎聚结物 A，并通过过筛将在粉碎过程中所形成的颗粒材料分离成粉末 P 作为筛上物和细粉 F 作为筛下物，粉末 P 的粒径 $d^P \leq 2\text{mm}$ 且基于粉末 P 的重量计至少 90 重量% $\geq 160 \mu\text{m}$ ，且将细粉 F 连续或分批地回收至方法步骤 B) 中以获得细碎的混合物 M*；

[0006] - 在方法步骤 D) 中，使用引入其中的粉末 P 或者由所述引入方法步骤 D) 中的粉末 P 与成形助剂组成的混合物 P* 通过压制聚结获得几何成形体 V，所述压制聚结所施加的最大压力为 P2 且满足关系 $P2 \geq 2 \cdot P1$ ，条件是

[0007] - 当粉末 P 输送至方法步骤 D) 中时且当成形助剂混入粉末 P 中时，在基于粉末 P 的重量计至少 40 重量% (优选至少 60 重量%、更优选至少 80 重量%、或至少 90 重量% 或 100 重量%) 的粉末 P 的颗粒中总体上维持粒径 $d^P \geq 160 \mu\text{m}$ ；和

[0008] - 在方法步骤 E) 中，至少一部分成形体 V 在高温下经热处理以获得几何催化剂成形体 K。

[0009] 用于生产如下几何催化剂成形体的方法是已知的：所述几何催化剂成形体包括包含元素 Mo、两种元素 Bi 和 V 中的至少一种，和至少一种选自 Co、Ni、Fe、Cu 和碱金属的其他元素作为除了氧以外的元素的多元素氧化物作为活性物质 (参见，例如，EP-A 184 790、US-A2005/0263926 和 JP-A 10/29097)。

[0010] 一般而言，所述方法包括：借助于多元素氧化物中除了氧之外的元素的来源 (来源 = 这样的起始化合物，其包含所述元素中的至少一种，且其已经为氧化物或为至少在分子氧存在下通过高温下的热处理而转化为氧化物的那些化合物)，生产细碎的均匀混合物，其包含以所需的化学计量的量存在的多元素氧化物中除了氧之外的元素。随后，压制聚结可自细碎的均匀混合物形成具有所需几何形状的几何成形体 (成形催化剂前体)。然后，对所得催化剂成形体前体热处理可自其获得所需的几何催化剂成形体。

[0011] 所述几何催化剂成形体用于，例如，装入 (如果合适用惰性成形体稀释) 具有固定催化剂床的管束反应器的反应管内部。所述固定催化剂床尤其适合进行非均质催化气相反应 (例如，有机化合物的部分氧化)。除管束反应器以外，也可装入加热板反应器。

[0012] 适当反应气体混合物流经固定催化剂床,且在停留时间期间在催化剂表面上进行所需的反应。

[0013] 通过机械压实粉状聚结物而获得的成形体的一个缺点相当普遍,即在所得成形体中,粉末颗粒的粘结基本上不通过分子内化学条件而是通过仍存在的颗粒间结合来实现。虽然压实操中颗粒变形和破碎操作一般导致颗粒间总体接触面积增加,但通过压实产生的颗粒间结合力的大小比较有限。

[0014] 因此,在一些情况下,如所述而获得的成形催化剂前体具有损伤(例如裂痕),所述损伤经常在视觉上几乎不可见。在所述成形前体的后续热处理中,期间成形催化剂前体中通常还释放来自于热处理过程中分解的和/或化学转化的组分的气态化合物,已经存在的损伤(例如形成的裂痕)一般增加并且在许多情况下发展至破裂。然而,催化剂固定床中存在的催化剂碎片自身压实由此使得最终当反应气体混合物流经所述床时其所经历的压降增加。

[0015] 可用于减少上述现象的对策包含,例如,在向固定催化剂床中引入所获得的几何催化剂成形体K之前,过筛除去在其生产过程中所形成的碎片(参见,例如US-B 7,147,011和DE-A 10 2007 028 332)。然而,所述方法的缺点在于,催化剂成形体的工业规模生产的原材料成本不菲,并且因此,在过筛过程中作为筛下物(其穿过筛子)而获得的催化剂碎片意味着不可忽略的材料损失。

[0016] 此外,当成形催化剂前体的热处理实际上是在反应器内(例如,在反应管中)进行时(例如,通过使适当加热的气体穿过装有成形前体的反应管),不可采用筛除催化剂碎片的措施。

[0017] 除了筛除所形成的催化剂碎片的可能措施之外,原则上针对上述压降问题而存在的另一补救办法是可能采取减少催化剂碎片的出现的措施。在现有技术中所推荐的所述措施是,例如,另外使用成形助剂(例如石墨)及在成形中使用巧妙构造的模具(参见,例如,DE-A 102008 040 093和DE-A 10 2008 040 094)。

[0018] 然而,这些辅助措施的缺点在于,其不能够以完全满意的方式补救所述问题(通过所述措施不可完全抑制催化剂碎片的出现,并且此外,其要求使用特定的成形模具)。

[0019] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于连续制备几何催化剂成形体K的改进方法,所述方法至少可减少所述缺点。

[0020] 深入研究已得出:所述改进可通过在方法步骤D)之后且在方法步骤E)之前,在作为方法步骤F)的分离步骤中将在方法步骤D)中所获得的成形体V分离成不完整成形体V⁻和完整成形体V⁺,且基本上仅将后者供应至方法步骤E)来达成。所提及的分离措施的一个优点在于可通过其降低最终所获得的催化剂碎片的比例。然而,更具体而言,有利的是,与催化剂碎片相比,如所述方式除去的成形体V⁻可回收至所述方法中以用于生产几何催化剂成形体K(而未显著降低所得几何催化剂成形体K的性能),并且因而意味着无材料损失。特别地,当在方法步骤G)中粉碎不完整成形体V⁻以形成细碎的聚结物H时——所述聚结物H的粒径 d_{50}^H 满足条件 $1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^H \leq 150\ \mu\text{m}$ 且其包含其总重量的至多10重量%的粒径 $d^H \geq 160\ \mu\text{m}$ 的颗粒,将细碎的聚结物H连续或分批回收以另外并入细碎的混合物M*中以经受压制聚结,并确保细碎的聚结物H在细碎的混合物M*中的总含量不超过20重量%的最大值。

[0021] 上述含量限制是尤其重要的,因为如所描述而回收的聚结物 H 中所存在的材料在整个处理过程中经受多重压实,但根据本发明的研究,所述多重压实不削弱所得催化剂成形体 K 的性能。

[0022] 虽然当以具有比较均匀特征的极细碎的混合物作为起始物来生产成形体 V 对催化剂成形体 K 中所存在的多元素氧化物活性物质的催化性质是有利的,但当待压实混合物也包含相对粗粒的组分时,对所述混合物的流动性而言是更有利的(参见 WO 2008/014839)。因此,就应用而言,用于生产几何催化剂成形体 K 的起始物质适当地是比较细碎的起始混合物,所述混合物随后首先通过第一压制聚结和下游粉碎而粗化,所述操作仅为了改进其流动性。后者确保例如模腔的可再现填充(“粉末如液体般填充于其中”),在模腔中接着实现成形体 V 的压实。由于在压实过程中向成形体 V 施加的最大压力显著高于为了粗化粉末而施加的压力,因此无需限制细碎混合物 M* 中自粗化粉末回收的材料的数量比例。

[0023] 因此,针对本发明问题所提供的解决方法是一种连续生产几何催化剂成形体 K(无负载催化剂 K)的方法,所述几何催化剂成形体 K 包括一种多元素氧化物作为活性材料,所述多元素氧化物包含元素 Mo、两种元素 Bi 和 V 中的至少一种,和至少一种选自 Co、Ni、Fe、Cu 和碱金属的其他元素为除了氧以外的元素 E,在方法步骤 A) 至 G) 中,

[0024] - 在方法步骤 A) 中,借助于元素 E 的来源 Q 获得细碎的混合物 M,条件是所述细碎的混合物 M 中存在的颗粒的总重量的至多 10 重量%具有 $d^M \geq 160 \mu\text{m}$ 的粒径且细碎的混合物 M 的颗粒的粒径 d_{50}^M 满足条件 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 150 \mu\text{m}$;

[0025] - 在方法步骤 B) 中,通过压制聚结将细碎的混合物 M* 压成最长尺寸 $L \geq 3\text{mm}$ 的聚结物 A,所述压制聚结所施加的最大压力为 P1,所述细碎的混合物 M* 仅由细碎的混合物 M 组成或由细碎的混合物 M 与在下一方法步骤 C) 中获得的且连续或分批地自方法步骤 C) 回收至方法步骤 B) 的细粉 F 的混合物组成;

[0026] - 在方法步骤 C) 中,粉碎聚结物 A,并通过过筛将在粉碎过程中所形成的颗粒材料分离成粉末 P 作为筛上物和细粉 F 作为筛下物,粉末 P 的粒径 $d^P \leq 2\text{mm}$ 且基于粉末 P 的重量计至少 90 重量%(优选至少 95 重量%,或达到 100 重量%) $\geq 160 \mu\text{m}$,且将细粉 F 连续或分批地回收至方法步骤 B 中以获得细碎的混合物 M*;

[0027] - 在方法步骤 D) 中,使用引入方法步骤 D) 中的粉末 P 或者一种由所述引入方法步骤 D) 中的粉末 P 与成形助剂组成的混合物 P* 通过压制聚结获得几何成形体 V,所述压制聚结所施加的最大压力为 P2 且满足关系 $P2 \geq 2 \cdot P1$,其条件是

[0028] - 当粉末 P 输送至方法步骤 D) 中时且当成形助剂混入粉末 P 中时,在基于粉末 P 的重量计至少 40 重量%(优选至少 60 重量%、更优选至少 80 重量%、或至少 90 重量%或 100 重量%) 粉末 P 的颗粒中总体上维持粒径 $d^P \geq 160 \mu\text{m}$;和

[0029] - 在方法步骤 E) 中,至少一部分成形体 V 在高温下经热处理以获得几何催化剂成形体 K,

[0030] 其中

[0031] - 在方法步骤 E) 之前,在作为方法步骤 F) 的另一分离阶段中将在方法步骤 D) 中所获得的成形体 V 分离成不完整成形体 V⁻ 和完整的(完好的、未受损的、未破损的)成形体 V⁺,将成形体 V⁺ 供应至方法步骤 E);和

[0032] - 在方法步骤 G) 中, 粉碎不完整成形体 V 以形成细碎的聚结物 H, 所述聚结物 H 的粒径 d_{50}^H 满足条件 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^H \leq 150 \mu\text{m}$ 且其包含粒径 $d^H \geq 160 \mu\text{m}$ 的颗粒为其总重量的至多 10 重量%, 且将细碎的聚结物 H 连续或分批回收至方法步骤 B) 以另外并入细碎的混合物 M* 中, 其条件是在细碎的混合物 M* 中细碎聚结物 H 的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计不超过 20 重量% (否则, 无变化地执行方法步骤 A) 至 G), 即, 无变化地应用其中待使用的方法措施)。

[0033] 在方法步骤 F) 中将成形体 V 分离成不完整成形体 V 和完整成形体 V+, 原则上可通过对所获得的成形体 V (也称作“生坯”V) 进行目测评定和后续选择 (剔除) 来实现。

[0034] 然而, 就应用而言, 成形体 V 的分离适当地通过过筛分进行。在该筛分过程中, 例如, 已具有形成的裂痕或裂痕形成已开始的那些成形体 V (其为不“完整”的) 一般将碎裂。完整成形体 V+ 以筛余物 (亦称作“筛上物”) 形式剩余, 而穿过筛子的材料 (亦称作“筛下物”) 包含不完整成形体 V 的碎片。

[0035] 原则上, 根据本发明生产的成形体 V (“过筛物质”) 可通过筛板的圆形、椭圆形和 / 或线性振动运动而被输送通过筛子 (术语“筛子”在本文件中与术语“筛板”同义使用; 顺便提及, 术语“筛子”或“筛板”在本文件中以 EP-A 1 726 358 中第 5 栏, 第 48 至 57 行中所给出的术语定义的含义来使用)。为此目的, 本发明的方法原则上可使用所有筛分机, 例如以下文献中所推荐的: Chem.-Ing.-Tech. 56(1984) 第 12 期, 897-907; 和 Sieben und Siebmaschinen, Grundlagen und Anwendung [Sieves and Sieving Machines, Fundamentals and Application], Wiley VCH, Paul Schmidt (2003)。

[0036] 非常适合本发明分离成形体 V 的一类筛分机是一类平面筛, 其中过筛材料以过筛材料垫形式在筛子 (筛板) 上以线性或圆形方式滑动。过筛材料垫由于其自身重量和相对于筛子的摩擦而受剪切。通常具有副作用的极低速反向混合是有利的。

[0037] 对于平面筛, 筛表面的振动运动是在其筛表面中实现的。所述振动运动可为线性 (前后) 或圆形 (在第一种情况下, 参考线性平面振动筛)。在前一种情况下, 其可在输送方向上或与之成直角。对于在输送方向上的线性振动运动, 不对称加速度也可在水平筛的情况下引起对过筛材料的纵向输送。

[0038] 圆形振动提供始终维持最佳加速度的优势。应理解, 在本发明的方法中, 也可使用线性振动器与圆形振动器的组合。

[0039] 对于圆形振动器, 水平圆周运动经常利用齿轮传动马达获得。对于线性振动器, 通过逆向旋转不平衡质量使整个筛框 (其中筛板通常以相当常规的方式安装) 以线性方式振动。线性振动器可与水平筛板或倾斜筛板一起使用。对于倾斜筛板, 过筛材料由于振动平面相对于筛板的适当倾斜而以抛物线轨迹向上且同时向前抛。倾角可为, 例如, -3° 至 25° 。根据本发明, 优选 3° 至 4° 。根据本发明, 特别优选, 例如获自 RHEWURM GmbH (Reimscheid, Germany) 的线性振动筛。

[0040] 用于本发明的平面过筛操作, 矩形筛分机优于圆形筛子。对于前者, 矩形筛板安装在类似矩形的筛框中。振动运动经常设计为使筛余物运送至筛子周边且自此排出。

[0041] 为了在本发明过筛成形体 V 的过程中保持筛孔清洁, 例如当筛板由具有比较低的弹性模量的钢制成时, 可使用橡胶球敲击法 (参见 Chem.-Ing.-Tech. 56(1984) 第 12 期, 第 902 页的图 12)。该方法包括将橡胶球置于筛子 (筛板) 下方固定距离处的空托盘上。即

使对于平面筛分机,橡胶球在过筛操作期间(在过筛期间)仍自下方朝向筛子跳动,且局部清洁筛子。所述橡胶球的弹力使得其基本上不会导致完整过筛材料的额外破碎。所述空托盘通常是优选具有方孔的穿孔板。在各情况下,空托盘的孔口使得通过筛子的材料可通过。

[0042] 代替橡胶球敲击法,在过筛操作期间也可利用配置在筛板上方的和/或筛板下方的平刷或辊刷连续地清洁筛子。

[0043] 用于本发明分离的特定筛孔的选择是根据成形体 V 的特定几何形状决定。例如,可按照以下文献中所给的推荐:US-B 7,147,011;DE-A102 007 028 332;EP-A 1 726 358;Aufbereitungstechnik 第 11/1960 期,457-473;Chem.-Ing.-Techn. 56(1984) 第 12 期,897-907;和“Sieben und Siebmaschinen,Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA,Paul Schmidt 等人(2003)”。

[0044] 换言之,所使用的筛板可,例如,构造成网格、穿孔板或有缝板(即,具有冲孔的、激光照射的、水切割的或研磨的筛孔的金属板),或筛布(其由交织的线组成,其可为圆形或异形)。在仅有一种本发明筛板具有矩形筛孔的情况下,网格和筛布尤其适合。任何所需筛孔可以简单的方式在穿孔板或有缝板中实现。根据本发明,有利的穿孔板和有缝板是仅有一种矩形筛孔或细长筛孔的那些板。根据本发明,适用的穿孔板金属筛(或有缝板金属筛)的常用板金属厚度为 1 至 5mm、优选 1 至 3mm、更优选 1 至 2mm。

[0045] 根据本发明,适宜的有缝板筛板的有效筛面积 F(一个有缝板筛板中所存在的所有筛孔的总(横截)面积)基于有缝板筛板的总面积计通常为 10 至 60%、优选 20 至 50%、更优选 30 至 50%。

[0046] 有用的材料尤其包括钢(例如 DIN 材料 1.4541 或 1.4571)。然而,也可使用橡胶或塑料。

[0047] 完整和不完整成形体 V 之间的差异程度是通过各情况下所使用的分离方法测定。在本文件中,术语“完整”应理解为完好的、未受损的或未破损的含义。在通过筛分而分离成完整成形体 V⁺ 和不完整成形体 V⁻ 过程中的另一重要因素是,在过筛操作过程中,可另外显著移除生产过程导致的仍粘附在成形体 V 上的粉尘。当上述粉尘包含可燃组分(例如石墨)时,在未自成形体 V 移除粉尘的情况下,在其热处理过程中可能存在不想要的引燃现象。

[0048] 根据本发明有利的是,实施本发明的方法以使细碎混合物 M^{*} 中细碎聚结物 H 的含量基于细碎混合物 M^{*} 的总重量计不超过 15 重量%或 10 重量%。然而,就应用而言,当细碎混合物 M^{*} 中细碎聚结物 H 的含量基于细碎混合物 M^{*} 的总重量计至少暂时为至少 1 重量%、或至少 3 重量%、或至少 5 重量%时,对本发明的方法是适宜的。

[0049] 对于本发明的方法,当来自不同方法步骤 B) 至 G) 的废气(在一个或多个方法步骤不在空气下而是在另一种气体氛围下进行的情况下,例如惰性气体(例如 N₂)或用惰性气体(例如 CO₂) 稀释的空气,或干燥的空气,术语“废气”也应扩展至这些气体氛围)被吸出并经历至少一个机械分离操作也是适当的,通过所述机械分离操作可除去分散在所吸出的废气(气体氛围)中的固体颗粒 FP(对于方法步骤 B) 中压制聚结装置的废气、方法步骤 D) 中压制聚结装置的废气、和方法步骤 C) 和 G) 中用于废气的粉碎装置以及用于方法步骤 B) 和如果合适用于方法步骤 D) 中的混合装置,这一点尤其正确)。

[0050] 所除去固体颗粒 FP——其一般主要源自特定方法步骤中所处理的细碎材

料——随后可连续或分批回收至方法步骤 B) 并同样并入细碎混合物 M* 中,其条件是所述回收固体颗粒 FP 在混合物 M* 中的含量基于混合物 M* 的总重量计不超过 10 重量%、优选 5 重量%。

[0051] 上述含量限制是重要的,因为所回收固体颗粒 FP 尤其细小,并且可阻碍几何催化剂成形体 K 中的孔结构的形成,其可最终导致削弱催化剂性能(活性、目标产物形成的选择性)。废气也可包含常规尘粒,所述尘粒可因其物质特性而降低催化剂性能。根据固体颗粒 FP、细碎聚结物 H 和细粉 F 的回收的配置,本发明方法中的细碎混合物 M* 可仅由细碎混合物 M 组成,或由细碎混合物 M 与一种或多种回收至方法步骤 B) 中的上述材料(即,聚结物 H、细粉 F 和 / 或固体颗粒 FP) 组成。

[0052] 在使用所述机械分离操作并且适合本发明的废气净化过程中,分散的固体颗粒相对于载气的相对运动通常由外力产生。

[0053] 例如,根据主要作用力,区分为下列分离原理:

[0054] - 在偏转分离器中的撞击力、冲击力和离心力;

[0055] - 在离心分离器中的离心力;

[0056] - 在过滤分离器中的冲击作用和粘着力;和

[0057] - 在电过滤器中的电动力。

[0058] 换言之,使用机械分离操作并且适合本发明的废气净化装置包括,例如,利用重力的腔室式分离器、撞击分离器和离心分离器。然而,声学分离器也可用于本发明的方法。优选旋风式分离器(aerocyclones)。然而,根据本发明也可以简单的方式进行过滤,作为机械分离操作。

[0059] 有用的过滤层包括,例如,过滤布、多孔过滤组合物或纸网。根据本发明也可使用静电分离器。应理解,根据本发明也可使用以串联方式连接的不同机械分离操作。

[0060] 根据本发明,优选的机械分离操作是过滤,这是因为能以比较简单的方式捕获纵向尺寸为 $0.001 \mu\text{m}$ 或更小的颗粒(在本发明方法中,经过滤的废气的固体含量一般为 $\leq 0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 的数值)。

[0061] 在过滤材料的尺寸和选择适当的情况下,可以相对廉价的方式达到超过 99.9% 的分离程度。

[0062] 在过滤中,分离作用基本上是基于冲击作用(超细颗粒对过滤元件的冲击)和扩散,但其他因素(例如,重力和静电力)也具有影响。即使过滤不是纯筛分操作(通过过滤分离的颗粒经常远小于过滤介质的孔),但在本发明的过滤中,窄筛孔过滤器具有高于宽筛孔过滤器的效力。就应用而言,尤其是布式过滤器可适合地用于本发明的方法。原则上,由天然或合成纤维组成的过滤布适合用于本发明的过滤。换言之,所述过滤布包括由 PVC、聚酰胺(**Perlon**[®]、**Nylon**[®])、羊毛、聚丙烯腈(**Redon**[®], **Dralon**[®])、聚酯和聚四氟乙烯(**Teflon**[®])制成的过滤布,以及由硅化的玻璃布制成的过滤布。

[0063] 一般而言,适合用于本发明方法的过滤器是也用于空调和通风系统中的那些过滤器。优选具有根据 DIN 53438 所述的过滤材料的适宜耐火性能。顺便提及,方法可如 DE-A 103 60 396 中所述使用空气过滤的实例。本发明研究已示出,在进行本发明机械分离操作之前,固体超细颗粒(固体颗粒 FP) 在相关废气中的含量一般 $\geq 20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0064] 在过滤中达成压降的可调整的上升之后,分离出的固体颗粒 FP 可,例如,通过轻

叩自过滤布分离,并如所描述地回收至方法步骤 B) 中(优选分批进行)。用于本发明过滤的布式过滤器或无纺式过滤器的一种可能实施方案是袋式过滤器。

[0065] 本发明方法尤其适合用于生产这样的几何催化剂成形体 K,它们包含多元素氧化物作为活性物质,在该多元素氧化物中,元素 Mo 是所有除了氧之外的元素 E 中在该多元素氧化物中存在数量最多(以摩尔计)的除了氧之外元素 E。

[0066] 更特别地,本发明方法适合用于生产那些几何催化剂成形体 K,其包含多元素氧化物作为活性物质,所述多元素氧化物基于除了氧之外的元素 E 的摩尔总量计包含至少 30mol%,优选至少 40mol%,更优选至少 45mol% 的元素 Mo。

[0067] 一般而言,根据本发明生产的几何催化剂成形体 K 将包含多元素氧化物作为活性物质,所述多元素氧化物基于除了分子氧之外的元素 E 的摩尔总量计包含不超过 90mol% ($\leq 90\text{mol}\%$),或不超过 80mol% ($\leq 80\text{mol}\%$) 的元素 Mo。

[0068] 例如,可如现有技术中所述制备适合用于本发明方法的细碎混合物 M(参见,例如,德国申请 10 2008 042 064.6、德国申请 10 2008 042061.1、德国申请 10 2008 042 060.3、德国申请 10 2008 040 093.9、德国申请 10 2008 040 094.7、德国申请 WO 2005/030393、EP-A 467 144、EP-A 1 060 792、DE-A 198 55 913、WO 01/68245、EP-A 1 060 792、研究披露 (Research Disclosure) RD 2005-497012、DE-A 10 2005 035 978、DE-A 10 2005 037 678、WO 03/78059、WO 03/078310、DE-A 199 22 113、WO 02/24620、WO 02/062737、DE-A 10 2007 028 332、DE-A 10 2007 025869、DE-A 10 2007 017 080 和 US-A 2005/0131253)。

[0069] 细碎混合物 M 可以非常简单的方式通过用所需催化活性多元素氧化物中除了氧之外的元素 E 的来源 Q(即,用各自以化学键合形式包含至少一种元素 E 的起始化合物)和如果需要另外使用的成形助剂(例如,致孔剂、防结块剂、润滑剂和增强剂),以本发明所要求的方式产生细碎混合物 M 来获得,其组成随催化活性多元素氧化物的所需化学计量而调整。

[0070] 所使用的元素 E 的来源 Q(包含至少一种元素 E 的起始化合物)可为元素氧化物(例如,金属氧化物)(其在标准条件下一般作为固态物质存在)和/或包含至少一种元素 E(例如,至少一种金属 E)的那些化学化合物,所述化合物可通过加热(在高温下热处理)转化为氧化物(其在标准条件下一般作为固态物质存在)(至少通过在气态分子氧和/或释放气态氧的组分存在下的热处理)。原则上,氧来源可为,例如,以过氧化物形式存在的细碎混合物 M 的一部分。相当普遍的是,一种起始化合物可为超过一种元素 E 的来源。聚结物 H、细粉 F 和固体颗粒 FP 通常不用作来源 Q。

[0071] 细碎混合物 M 也可包含所添加的化合物,尤其例如 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、草酸铵和/或有机组分,例如硬脂酸、淀粉(例如,马铃薯淀粉、玉米淀粉)、磨碎的坚果壳、聚合物细颗粒(例如,聚乙烯、聚丙烯)、纤维素、石墨、丙二酸、硬脂酸盐、丙二酸盐等,所述化合物在成形体 V^+ 的热处理过程中通过分解成以气态形式释放的化合物和/或崩解(例如,产生氨气、水蒸气、 CO_2 、CO 和/或氮氧化物)而用作成孔剂。

[0072] 在成形体 V^+ 的热处理过程中,当用于获得细碎混合物 M 的来源 Q 部分具有有机性质(例如在乙酸盐、草酸盐和/或柠檬酸盐的情形中)或包含氢氧根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、铵根离子、磷酸氢根离子和/或硝酸根离子——其在成形体 V^+ 的本发明热处

理过程中一般至少部分分解——时,通常也形成(释放)成孔气态化合物。

[0073] 一般而言,与成形体 V 的热处理相关联的重量损失(由于上述排气)基于其起始重量计为 0.5 至 40 重量%、经常为 0.8 至 35 重量%、或 2 至 30 重量%。

[0074] 此外,细碎混合物 M 可包含润滑剂作为另外添加的成形助剂,所述润滑剂的存在对于方法步骤 B) 和方法步骤 D) 都是有利的,这是由于它具有减少摩擦的作用。所用的这种润滑剂可为例如石墨、炭黑、聚乙二醇、硬脂酸、硬脂酸盐、丙二酸、丙二酸盐、淀粉、聚丙烯酸、矿物油、植物油、水、氯化硼、三氟化硼、甘油、聚四氟乙烯细粉和 / 或纤维素醚。根据本发明,优选仅使用石墨细粉作为润滑剂。优选添加的石墨是获自 Asbury Graphite Mills, Inc., New Jersey 08802, USA 的 Asbury 3160 和 Asbury 4012 以及获自 Timcal Ltd., 6743Bodio, Switzerland 的 **Timrex**[®] T44。

[0075] 可以细碎形式存在于细碎混合物 M 中的成形助剂类也包括防结块剂。

[0076] 这些材料是可另外使用以便在混合过程中基本抑制例如细碎混合物 M 中的颗粒再聚结(“结块”)的细碎材料,因为所述再聚结可能影响有效粒径。根据本发明,优选的一类细碎防结块剂是细碎疏水化二氧化硅,尤其是细碎疏水化合成二氧化硅。

[0077] 合成二氧化硅可首先通过热解法直接自砂获得,其次通过沉淀反应获自水玻璃。合成二氧化硅由于其表面 OH 基团而尤其具有亲水性,即,其可用水润湿。例如,通过这些表面 OH 基团与氯硅烷的反应,可自热解法(热解)二氧化硅和沉淀二氧化硅生产疏水化产物。例如,疏水化可通过在水蒸气存在下在约 400°C 在流化床反应器中与二甲基二氯硅烷反应来实现(优选用于热解法二氧化硅的情况下)。

[0078] 尤其在沉淀二氧化硅的情况下,在 50 至 90°C 的温度下随彻底搅拌向沉淀悬浮液中添加氯硅烷。该操作之后紧接着过滤,用水洗涤至中性,干燥滤饼,并在 300-400°C 下热处理。H. Brunner, D. Schutte, Chem. Ing. Techn. 89, 437 (1965)、DT 24 35 860 和 DT 11 17 245 详细描述了疏水化细碎二氧化硅的制备。市售疏水化沉淀二氧化硅产品是例如 **SIPERNAT**[®] 牌。

[0079] 根据本发明,优选另外使用获自 Degussa 或 EVONIK Industries 的细碎 **SIPERNAT**[®] D17 防结块剂。**SIPERNAT**[®] D17 包含基于其重量计约 2 重量%的化学键合碳,并且不被水润湿。所述防结块剂的堆积密度(根据 ISO 787-11)是 150g/l。所述防结块剂 d_{50} 值是 10 μ m(根据 ISO 13320-1 的激光衍射),并且比表面积(根据 ISO 5794-1 附录 D 的氮吸附)是 100m²/g。

[0080] 向细碎混合物 M 中添加防结块剂也可减少其均匀混合所需要的能量输入。为了促进在本发明方法的过程中获得的压制聚结物的内部粘结,也可向细碎混合物 M 中添加,例如,玻璃、石棉、碳化硅和 / 或钛酸钾的细碎微纤丝作为增强剂。

[0081] 所添加的成形助剂在成形体 V 的热处理过程中以气态形式逸出,或基本上作为惰性稀释剂剩余在所得几何催化剂成形体 K 中。

[0082] 为了测定粒径 d_{50}^M (或一般为 d_X^M), 细碎混合物 M 利用分散通道导入 Sympatec RODOS 干燥分散器(Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld) 中,并且在其中用压缩空气干燥分散,并以自由流形式吹入测试单元中。随后,在其中根据 ISO 13320 用 Malvern Mastersizer S 激光衍射光谱仪(Malvern Instruments, Worcestershire WR141AT, United Kingdom) 测定基于体积的粒径

分布。作为测量结果报告的粒径 d_x^M 被定义为使得细碎混合物 M 中总颗粒体积的 X% 由具有该直径或更小直径的颗粒组成。

[0083] 这意指 (100-X) % 的上述总颗粒体积是由直径 $> d_x^M$ 的颗粒组成。除非在本文件中另外明确说明,对细碎混合物 M (和对其他细碎混合物) 的粒径测定和由此得到的 d_x^M 基于上述测定方法,并基于在测定中采用的 2bar 的绝对分散压力 (其决定在测量过程中粉末的分散程度)。

[0084] 在本文件中,术语“多元素氧化物”不是意指不同元素氧化物的简单混合物,而是意指复合多氧化合物 (polyoxy compound),根据本发明,其至少包含本发明涉及的元素 E 以及氧。

[0085] 当如在本文件中一样,将例如磷、锑、砷和硅的半金属计为金属时,根据本发明可获得的几何催化剂成形体 K 的多种多元素氧化物活性物质是多元素氧化物,且元素 E 是金属。然而,几何催化剂成形体 K 的多元素氧化物活性物质也可包含非金属作为元素 E,例如元素硫。然而,这些情况通常是例外。

[0086] 原则上,细碎混合物 M 可仅由细碎干燥起始混合物的简单混合而获得。

[0087] 根据本发明,在产生细碎混合物 M 的过程中,优选在水性介质中将不同元素 E 的至少两种不同来源 Q 彼此混合,优选其条件为所述至少两种来源 Q 中的至少一种经过水溶液状态。随后,可干燥 (例如通过喷雾干燥、或通过冷冻干燥、或通过简单蒸发浓缩) 所得水性混合物,如果需要可粉碎所得干燥物质,随后可将细碎干燥物质与细碎混合物 M 的剩余细碎组分混合。

[0088] 根据本发明,在产生细碎混合物 M 的过程中,更优选在水性介质中将不同元素 E 的至少三种不同来源 Q 彼此混合,优选其条件为所述至少三种来源 Q 中的至少一种 (更优选至少两种) 经过水溶液状态。随后,可干燥 (例如通过喷雾干燥、或通过冷冻干燥、或通过简单蒸发浓缩) 所得水性混合物,如果需要可粉碎所得干燥物质,随后可将细碎干燥物质与细碎混合物 M 的剩余组分混合。

[0089] 应理解,在本发明的方法中也可在水性介质中将用于获得细碎混合物 M 的元素 E 的所有来源 Q 彼此混合。优先其条件同样为所使用的来源 Q 中的至少一种 (优选至少两种) 总体上经过水溶液状态。随后,可干燥 (例如通过喷雾干燥、或通过冷冻干燥、或通过简单蒸发浓缩) 所得水性混合物,如果需要可粉碎所得干燥物质,随后细碎干燥物质如果合适可与额外使用的细碎成形助剂混合以得到细碎混合物 M。应理解,在上述所有方法变形中,细碎成形助剂可 (在该水性混合物干燥之前) 已经至少部分或完全并入来源 Q 的水性混合物中。对于可溶于水性介质中的致孔剂而言尤其如此。相反,防结块剂、润滑剂和增强剂优选以干燥形式并入细碎混合物 M 的剩余组分中。

[0090] 基于细碎混合物 M 的总量计,其中存在的成形助剂的总量一般将不超过 30 重量%,通常不超过 20 重量%,并且在许多情况下不超过 10 重量%。然而,上述重量比例通常将为 ≥ 0.5 重量%。

[0091] 在本发明方法中,可在粉末 P 压制聚结之前向其中补充添加细碎成形助剂以得到几何成形体 V。该添加可在将粉末 P 自方法步骤 C) 输送至方法步骤 D) 之前和 / 或之后实现。换言之,粉末 P 可在添加细碎成形助剂之前和 / 或之后自方法步骤 C) 输送至方法步骤 D) 中。

[0092] 当在粉末自方法步骤 C) 输送至方法步骤 D) 之前实现添加时, 粉末自方法步骤 C) 至方法步骤 D) 的输送通常以与添加的细碎成形助剂的混合物的形式实现。

[0093] 总体上, 在本发明方法中, 几何成形体 V 中存在的成形助剂的总量基于成形体 V 的重量计将不超过 30 重量%。该重量比例通常为 ≤ 20 重量%, 并且在许多情况下 ≤ 10 重量%。然而, 一般而言, 该重量比例为 ≥ 1 重量%。

[0094] 根据本发明, 粒径 d_{50}^M 优选为 ≥ 1 且 $\leq 125 \mu\text{m}$ 、更优选为 ≥ 1 且 $\leq 100 \mu\text{m}$ 、有利地为 ≥ 5 且 $\leq 75 \mu\text{m}$, 且最优选为 ≥ 10 且 $\leq 50 \mu\text{m}$ 。在后两种情况下, 当细碎混合物 M 中存在的颗粒总重量的至多 10 重量% 具有 $\geq 125 \mu\text{m}$ 或 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的粒径 d^M 时, 也是有利的。

[0095] 粒度的调整可在细碎混合物 M 的制备过程中, 例如, 通过研磨所使用的起始物质和 / 或通过喷雾干燥合适的水性混合物 (例如溶液) 来进行。

[0096] 根据本发明所生产的几何成形体 V 的热处理可在减压下、在惰性氛围 (例如 N_2 、稀有气体、水蒸气、 CO_2 等) 下、在还原性氛围 (例如 H_2 或 NH_3) 下或在氧化性氛围下实现。

[0097] 一般而言, 氧化性氛围包括分子氧。常用的氧化性氛围是惰性气体 (N_2 、稀有气体、水蒸气、 CO_2 等) 和分子氧的混合物。通常, 分子氧的含量将为至少 0.1 体积%、经常至少 0.2 体积%、在许多情况下为至少 0.5 体积%、常常至少 1 体积%、或至少 10 体积%、或至少 20 体积%。

[0098] 应理解, 分子氧在所述混合物中的含量也可为 30 体积%、或 40 体积%、或 50 体积% 或更高。应理解用于所述热处理的另一种有用的氧化性氛围是纯分子氧。经常地, 氧化性热处理在空气下实现。

[0099] 一般而言, 热处理可在静止或在流动气体氛围下 (例如在空气流中) 实现。

[0100] 在其中进行热处理的术语“氛围”(或“气体氛围”) 在本文件中应理解为其不包含在热处理过程中由于分解过程和 / 或化学反应过程而自根据本发明所生产的几何成形体 V 放出的气体。然而, 应理解, 在其中实现热处理的气体氛围也可仅由这些气体组成或部分地由这些气体组成。也可配置处理温度和处理氛围二者以便在热处理的持续时间内其随时间恒定或随时间变化。

[0101] 一般而言, 热处理是在 150 至 650°C、在许多情况下为 200 至 600°C、经常 250 至 550°C 并且在许多情况下为 300 至 500°C 的温度下实现。

[0102] 当压制聚结成几何成形体 V 的粉末 P 或 P^* 包含铵离子、甲酸根离子、乙酸根离子和 / 或硝酸根离子时, 已发现当几何成形体 V (或粉末 P、 P^*) 中的水含量 G^W ——基于几何成形体 V 中存在的铵离子、甲酸根离子、乙酸根离子和 / 或硝酸根离子的总量的总重量计——为 ≤ 60 重量%、有利地为 ≤ 50 重量%、或 ≤ 40 重量% 并且甚至更好 ≤ 35 重量% 时, 对任何催化剂成形体 K 的性能 (尤其是目标产物形成的选择性) 是有利的。一般而言, 含量 G^W 将为 ≥ 15 重量%, 并且在一些情况下 ≥ 20 重量%。

[0103] 该关联据推测可归因于上述离子的盐能够在某种程度上结合水而无任何溶解现象。

[0104] 当水含量超过该结合能力时, 水可导致溶解和 / 或色谱效果 (例如尤其在成形体 V 的热处理初期) (尤其是元素 Co、Ni、Fe、Cu 和碱金属), 其伴随有元素 E 在整体结构中的局部富集和缺乏, 所述现象削弱催化活性。

[0105] 当多元素氧化物活性物质包含 Co 时, 这尤其成立。

[0106] 由于本发明的回收至方法步骤 B)——其增加相关离子的盐在生产过程中的停留时间——因此就应用而言,使用至少一种以下另外措施达成上述水含量是适当的:

[0107] - 在移除分散于来自不同方法步骤 B) 至 G) 的废气中的固体颗粒 FP (例如通过过滤废气) 时,大量废气流经滤饼;就应用而言,方法步骤 B) 至 G) 因此有利地在气候控制室内进行,所述室内的环境空气利用气候控制系统连续除湿;

[0108] - 利用高压将细碎材料自方法步骤 C) 气动输送至方法步骤 D) 中;

[0109] - 就应用而言,当至方法步骤 B) 的回收是以有利的方式分批实现时,有利地收集所移除的细粉 F、聚结物 H 和固体颗粒 FP 并将其储存在密闭容器中;

[0110] - 在制备细碎混合物的过程中,适当地利用干燥热气流并在较高起始温度下进行水性混合物的喷雾干燥;

[0111] - 将细碎混合物 M、混合物 M^{*}、聚结物 A、粉末 P 和 P^{*} 以及成形体 V 中途储存在密闭容器中;

[0112] - 保持用于回收的细粉 F、聚结物 H 和固体颗粒 FP 在细碎混合物 M^{*} 中的低比例。

[0113] 几何成形体 V (和粉末 P、P^{*}) 中的水含量 G^W——其有利地应该与本发明一致——具有重大意义,尤其当几何成形体 V (或粉末 P、P^{*}) 是酸性时,这是因为酸性环境增加溶解的趋势。当 10mg 成形体 V (或粉末 P、P^{*}) 在 25°C 和 1atm 下在 10ml 多蒸馏水 (在 25°C、1atm 下 pH = 7) 中搅拌 5min 时,将呈现“酸性”性质,并且之后水性介质的 pH 值至多为 6 (或 5 或 4) (在 25°C、1atm) (pH ≤ 6)。当几何成形体 V (或粉末 P、P^{*}) 另外包含硝酸根离子时,这尤其成立。

[0114] 几何成形体 V 或粉末 P、P^{*} 中的绝对水含量可通过,例如,利用入射微波选择性地蒸发存在的水并测定相关的重量损失来测定。

[0115] 相当普遍的是,在制备细碎混合物 M 的过程中,用于该制备的来源 Q 优选以湿润形式混合。通常,包含元素 E 的起始化合物以水溶液和 / 或悬浮液的形式彼此混合。当起始材料仅是溶解形式 (水是优选的溶剂) 的元素组分的来源 Q 时,获得特别均匀 (intimate) 混合物。随后,将所得的溶液或悬浮液干燥,干燥过程优选是通过出口温度为 100 至 150°C 的喷雾干燥实现 (然而,在某些情况下,干燥也可通过过滤和随后干燥滤饼来实现)。所得喷雾粉末的粒径 d₅₀ 通常为 10 至 50 μm。在向粉末形式的具体干燥物质添加所需的成形助剂之后 (或无所述添加),产生细碎混合物 M。然而,细碎成形助剂也可预先添加 (部分或完全地) 至喷雾混合物中。

[0116] 当预期溶剂或悬浮介质另外用作成形助剂时,仅部分移除溶剂或悬浮助剂就应用而言可为适当的。

[0117] 如果水是液体介质的基础,则所得喷雾粉末通常将包含不超过其重量 20%、优选不超过其重量 15%、并且更优选不超过其重量 10% 的水。在使用其他液体溶解助剂或悬浮助剂的情况下,这些百分数一般也适用。

[0118] 通常,在本发明方法中,细碎混合物 M 和细碎混合物 M^{*} 触摸时是干燥的。如以上提及的,所述混合物可包含在标准条件 (25°C, 1atm) 下为液体的物质,其也可完全不合所述物质。

[0119] 当根据本发明所生产的几何催化剂成形体 K 包含多元素氧化物——其包含至少一种碱金属——作为活性物质时,所述至少一种碱金属有利地为 K、Na、Cs 和 / 或 Rb,并且特

别有利地为 K、Na 和 / 或 Cs, 或 K 和 / 或 Na。

[0120] 在方法步骤 B) 中获得的聚结物 A 的最长尺寸 L 尤其取决于所使用的压制聚结方法。最长尺寸 L 理解为意指连接聚结物 A 表面上的两点的最长直线。一般而言, 在本发明方法中, 所述最长尺寸将为 $\geq 0.5\text{cm}$ 、在许多情况下 $\geq 1\text{cm}$, 或 $\geq 3\text{cm}$, 经常 $\geq 5\text{cm}$ 或 $\geq 10\text{cm}$ 。然而, 在大多数情况下, 最长尺寸 $L \leq 1\text{m}$ 。

[0121] 压制聚结在本文中理解为意指粉末状固体通过外部压力的作用而聚结。在方法步骤 B) 中, 该操作可例如通过在模中用冲模压实确定量的细碎混合物 M^* (压片) 来进行。根据本发明, 方法步骤 B) 中的压制聚结有利地通过辊压制来实现。在该方法中, 将细碎混合物 M^* 被吸入两个旋转辊之间并在辊间隙中压实。细碎混合物 M^* 可仅借助于重力利用进料斗或利用供应单元而供应至辊。根据本发明, 所使用的供应单元优选为具有整合的搅拌装置和螺杆输送的进料斗。螺杆输送机中的物质流必须与下游辊压机的容量相匹配。构造输送螺杆以使得待在辊压机中聚结的材料已经预先脱气并且在其输送过程中在辊间隙中预先压实。

[0122] 此外, 用于输送细碎混合物 M^* 的螺杆优选延伸至彼此相对的辊之间的间隙区中。辊表面可为平滑的或具有开放的或闭合的轮廓。根据本发明, 优选使用平滑辊, 并特别优选使用开放轮廓的辊。所述辊产生条带形式的聚结物, 当与辊分开时, 所述聚结物沿条带长度方向裂成碎片, 也称为“小块 (slug)”。

[0123] 螺杆优选具有一个基本上垂直的旋转轴。

[0124] 螺杆可具有沿其输送方向减小的斜率和 / 或沿输送方向减小的直径。其中配置螺杆的输送室可具有平滑的内壁。然而, 输送室也可具有以螺旋线形式绕着螺杆的输送方向行进的凹槽, 以便促进螺杆的前进动作。

[0125] 辊或至少辊表面可由金属 (不锈钢)、热塑性或热固性塑料和 / 或弹性体形成。

[0126] 原则上, 辊压机可具有两种不同的设计: 具有固定间隙宽度或具有可变间隙宽度。在后一种情况下, 将两个辊中的一个, 即所谓的活套辊 (loose roller) 安装为可移动的 (根据本发明, 优选使用该辊)。借助于压制装置可确保机器的稳定操作状态。在简单构型中, 压制系统由弹簧组件组成。根据本发明, 优选使用使压力与用于聚结的细碎混合物 M^* 以及不同反应物质流能够精确匹配的液压压制装置。辊表面的构型决定混合物 M^* 的摄入行为; 辊的可调整速度确定材料在压实空间中的停留时间, 可无限调整的液压单元产生必需的压力并将其传送至辊, 液压系统保持所确定的辊压力恒定并因而确保产生均匀小块, 并且剥离器保持辊清洁。

[0127] 特别适合用于本发明方法的方法步骤 C) 的装置是获自 HoskawaBepex GmbH, D-74211Leingarten 的 200/100 双辊压实机, 其具有凹面、凹槽的平滑辊和可变辊隙宽。

[0128] 通常, 在本发明方法的方法步骤 B) 中所产生的小块具有数毫米 (例如 3mm) 的厚度和数厘米 (例如 10cm) 的宽度。另外, 所述步骤可为, 例如, 如以下文献中所推荐的: WO 2008/014839 或“Modellierung der Pressagglomeration **feinkörniger, kohäsiver und kompressibler Schüttgüter**” [Modeling of the Press Agglomeration of Fine Particulate, Cohesive and Compressible Bulk Materials] (论文, Lilla Grossmann, Otto-von-Gueicke University of Magdeburg, 2006 年 6 月 13 日)。应理解, 现有技术中已知的所有其他压制聚结法也可用于方法步骤 B)。方法步骤 B) 中所施加的最大 (最高)

压力 P1 根据特定细碎混合物 M* 的各性质确定。

[0129] 一般而言,选择最大压力使得材料压实 1.5 至 3 倍(质量密度比)。常用最大压力 P1 为 0.1 至 5kN/cm²,并且经常为 2 至 4kN/cm²。

[0130] 对于本发明,最大(最高)压力 P2 必须满足关系 $P2 \geq 2 \cdot P1$ 。然而,当 $P2 \geq 3 \cdot P1$, 或 $P2 \geq 4 \cdot P1$, 或 $P2 \geq 6 \cdot P1$, 或 $P2 \geq 8 \cdot P1$ 时,也可使用本发明的方法。然而,一般而言, P2 将不超过 20 · P1,经常不超过 15 · P1。

[0131] 在本发明方法中,在方法步骤 B) 中获得的聚结物 A 随后在方法步骤 C) 中粉碎至所需粒度(原则上,可使用所有已知的粉碎装置用于此目的)。有利地,粉碎至低水平的细粉。

[0132] 当在方法步骤 B) 中利用滚压机已实现聚结时,就应用而言,适当地首先破碎所获得的小块。为此目的,在本发明的方法中,使用获自 Frewitt-Maschinenfabrik AG(CH-1700Fribourg) 的 GBM-406 棒磨机(pin crusher machine)是有利的。

[0133] 棒磨机内部有一个逆时针旋转的辊(装配有棒),即所谓有棒辊。该棒在两侧上包围有穿孔或有缝的撞击板。通过撞击板中的孔或槽(一般为孔口)的大小并通过撞击板与有棒辊的距离来确定破碎操作之后的粒度。

[0134] 在上述粗粉碎之后(其中获得边缘比较尖锐的碎片),就应用而言,将所述碎片适当地供应至筛磨机,优选转子筛磨机。根据本发明,优选使用获自 Frewitt-Maschinenfabrik AG(CH-1700Fribourg) 的 MGR-803 筛磨机用于此目的。

[0135] 该搅拌筛分机由一个转子和一个穿孔筛组成(所述搅拌筛分机的基本结构例如由 WO 2008/014839 的图 3 示出)。使用旋转转子臂迫使预先破碎的小块穿过锥形曲面筛的孔口,所述操作将其机械粉碎至筛孔口所确定的粒径。就应用而言,筛子由矩形线组成,并具有方形筛眼作为筛孔(筛孔口)。

[0136] 转子的驱动轴承使与产物接触的部分发热,并因而导致粉末材料的温度上升。该温度上升一般不超过 70°C。

[0137] 在所述粉碎过程中获得的副产物是不需要的细粉。

[0138] 这些细粉 F(其粉碎程度通常不低于细碎混合物 M 的粉碎程度)可例如作为筛下物通过用振动筛移除,在该情况下,振动筛的筛眼大小确定筛上物/筛下物的直径限度。例如,获自 Allgaier(D-73062Uhingen) 的振动筛适合用于该分离步骤,例如 ATS 600 型的那些。

[0139] 由此移除的细粉 F(其可最高达颗粒总量的 50 重量%或更高;根据本发明其优选 ≤ 总量的 40 重量%,或 ≤ 30 重量%)在本发明方法中分批或连续回收以并入方法步骤 B) 中的细碎混合物 M* 中,而在筛除中获得的筛上物输送至方法步骤 D) 中。在该输送之前或之后,可向粉末 P 中添加细碎成形助剂(例如,石墨在下游方法步骤 D) 中作为压制聚结的润滑剂)。根据本发明,以气动方式将来自方法步骤 C) 的粉末 P 单独地或以与细碎成形助剂的混合物(作为粉末 P*)形式进行输送是有利的。这理解为意指用气体(例如用空气(优选干燥过的空气;可进行空气干燥,例如利用 BASF Sorbeat[®],空气被引导经由其床)或用惰性气体,例如 N₂ 和 / 或 CO₂) 利用高压(“压力气动装置”)或利用减压(“抽吸气动装置”)输送粉末。

[0140] 原则上,输送经由管道或软管进行。

[0141] 原则上,输送可通过以下方式实现:空气输送(气体速度 $\geq 20\text{m/s}$,基于空管计;将输送的材料吹送或吸入通过输送管线并同时悬浮;输送的材料与输送气体的比例(负载)为 $< 15\text{kg/kg}$,特别在改变方向时,与管壁的接触是如此密集以致出现磨损和颗粒破碎);股束式输送(气体速度为 15 至 20m/s ,一些输送的材料以股束形式在管底部上滑动并通过飞过其上方的颗粒被向前驱动,负载处于 20 至 40kg/kg 的范围内);栓塞式输送(输送管线填充有输送的材料,达到输送材料以一个或多个材料栓塞的形式移动通过管线的程度;负载为 $> 40\text{kg/kg}$ 至 200kg/kg ,气体速度为 3 至 10m/s);或流体式输送(气体-固体混合物的行为像连续体,负载最高达 300kg/kg 或 400kg/kg ,气体速度为 7 至 15m/s)。根据本发明,优选使用空气输送同时实质上避免方向的改变。优选的输送管材料是不锈钢。

[0142] 原则上,本发明方法中的所得成形体V的所需几何形状不受任何限制。换言之,几何成形体V可具有规则或不规则形状,根据本发明,优选规则成形体V。

[0143] 例如,本发明方法中的成形体V可具有球形几何形状。球体直径可为,例如, 2 至 10mm ,或 4 至 8mm 。

[0144] 然而,(成形催化剂前体的)成形体V的几何形状也可为实心圆柱形或空心圆柱形(环形)。在这两种情况下,外径(A)和高度(H)可为,例如, 2 至 10mm ,或 2 或 3 至 8mm 。在空心圆柱体(环)的情况下, 1 至 3mm 的壁厚度一般是适当的。然而,应理解有用的催化剂前体几何形状也是W0 02/062737中所公开和推荐的所有那些几何形状。

[0145] 在本发明方法中,方法步骤D)中所使用的成形压力根据待成形的粉末P或P*的特定具体性质确定。一般而言,方法步骤D)中所使用的最大成形压力P2为 500 至 $50\ 000\text{N/cm}^2$ 、优选 2000 至 $35\ 000\text{N/cm}^2$ 、并且更优选 6000 至 $25\ 000\text{N/cm}^2$ 。

[0146] 根据本发明,方法步骤D)中的压制聚结优选是通过压片实现。压片可例如按照文献EP-A 184790、US 2005/0263926、JP-A 10/29097和W0 2005/030393中的描述进行。根据本发明,本发明方法中的压片优选按照文献DE-A 10 2008 040 093和DE-A 10 2008 040 094中的描述进行,尤其是关于所得环形或环状成形体V的侧压强度SC。

[0147] 侧压强度的实验测定是按照文献W0 2005/030393和W02007/017431中的描述进行。

[0148] 当然,本发明中极特别优选如DE-A 10 2008 040 093所推荐的环状成形体V。在本发明方法中,环形或环状成形体V的端面可弯曲或不弯曲(参见,尤其DE-A 10 2007 004 961、EP-A 184790和DE-A 10 2008040 093)。在测定所述几何成形体V的高度过程中,不考虑所述弯曲。

[0149] 原则上,热处理成形体V⁺以获得几何催化剂成形体K可在多种不同的烘箱类型中进行,例如在加热强制空气室(强制空气烘箱)、分段式烘箱、旋转管烘箱、带式煅烧炉或轴式烘箱。根据本发明,有利的是成形体V⁺的热处理在带式煅烧装置中实现,如DE-A 100 46 957和W002/24620所推荐的。

[0150] 由于增加的煅烧氛围的体积流量是借助于通风机而输送通过载有煅烧材料的可透气输送带上的煅烧材料,因而基本上完全避免煅烧材料内的热点形成。带式煅烧一般通过冷却区完成。在冷却区中,冷却介质流经的冷却肋片存在于可透气输送带的上方和下方。借助于通风机,冷却区的全部气体氛围进行循环,并且其与冷却肋片接触而冷却。

[0151] 就应用而言,不完整成形体V粉碎至本发明方法所需的粒度是借助于锤磨机(也

称作“冲击研磨机”)适当地进行(然而,原则上,也可使用其他研磨机)。在这些研磨机中,研磨基质通过动力学冲击效应粉碎。在金属壳中,转子旋转,所述转子外周边上安装有许多可移动钢锤,所述钢锤的圆周速度最高达 120m/s。进入转子的冲击圈时,研磨基质与旋转锤相遇。

[0152] 锤的冲击实现最大粉碎效应。锤也朝向研磨机壁抛出碎片,在此所述碎片由于冲击而进一步粉碎。另外的粉碎是在转子与研磨机壁之间的下部区域中进行。研磨基质保持在粉碎区中直至其足够小以致其适合通过机器外周边的穿孔(孔口)筛。所述筛实现限制粒度上限的功能。

[0153] 通常,锤磨机不会实现低于细碎混合物 M 的粉碎程度。换言之,在锤磨机中,基本上仅初始颗粒的粘接触点破碎成通过压制聚结所形成的聚结物。

[0154] 根据本发明,上述粉碎优选用获自 Hosokawa Alpine AG(D-86199Augsburg)的锤磨机进行。

[0155] 在筛磨机用于方法步骤 B) 中的破碎操作的情况下,筛磨机的筛子可由于其高机械应力而时常破裂。在该情况下,利用安装在用于细粉 F 的振动筛上方的保护筛来截获出自研磨机的粗碎片。所述粗碎片同样可供应至方法步骤 G) 并在其中与成形体 V 一起粉碎以获得聚结物 H) 用于回收至方法步骤 B) 中(例如,在所述锤磨机中)。

[0156] 本发明方法中的粒径 d^p 也经常为 $\leq 1.5\text{mm}$ 并在许多情况下 $\leq 1\text{mm}$ 。此外,基于粉末 P 的总重量计至少 90 重量%(优选至少 95 重量%或 100 重量%)的粉末 P 的颗粒中,粒径 $d^p \geq 200 \mu\text{m}$, 或 $\geq 300 \mu\text{m}$, 或甚至 $\geq 400 \mu\text{m}$ 。

[0157] 对于本发明方法,当粒径 $d^h \leq 150 \mu\text{m}$ 、优选 $\leq 130 \mu\text{m}$ 、更优选 $\leq 110 \mu\text{m}$ 且最优选 $\leq 100 \mu\text{m}$ 时,也是有利的。

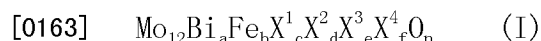
[0158] 在该点上也应该强调,在本发明方法中细碎材料分批回收的情况下,该细碎材料首先在为此目的所提供的收集容器中以高度受控的方式收集。

[0159] 达到固定填充高度时,随后将特定收集容器通过回流排空。

[0160] 本发明所生产的几何催化剂成形体 K 特别适合作为用于有机化合物的非均相催化部分氧化的催化剂。具体而言,所述部分氧化是丙烯形成丙烯醛、异丁烯或叔丁醇或其甲醚形成甲基丙烯醛或形成甲基丙烯腈、丙烯形成丙烯腈、丙烯醛形成丙烯酸和甲基丙烯醛形成甲基丙烯酸的部分氧化(在氨存在下的部分氧化,即所谓氨氧化,在本文件中同样将包括在术语“部分氧化”下)。

[0161] 本文件中至此所做的所有陈述尤其对于以下文献中所述的几何催化剂成形体 K 的生产有效:德国申请 102008040094.7、102008040093.9、102008042060.3、102008042061.1 和 102008042064.6。

[0162] 更特别地,当几何形(例如环形或环状)多元素氧化物无负载催化剂(催化剂成形体 K)的催化活性多元素氧化物具有以下通式的化学计量时,所述陈述有效,通式 I:



[0164] 其中

[0165] X^1 = 镍和 / 或钴;

[0166] X^2 = 铈、钐、碱金属和 / 或碱土金属;

[0167] X^3 = 锌、磷、砷、硼、铋、锡、铈、铅、钒、铬、铌和 / 或钨;

- [0168] X^4 = 硅、铝、钛和 / 或锆 ;
- [0169] $a = 0.2$ 至 5 ;
- [0170] $b = 0.01$ 至 5 ;
- [0171] $c = 0$ 至 10 ;
- [0172] $d = 0$ 至 2 ;
- [0173] $e = 0$ 至 8 ;
- [0174] $f = 0$ 至 10 ;和
- [0175] $n = I$ 中除了氧之外的元素的价数和个数所决定的数字 ;
- [0176] 或通式 II :
- [0177] $[Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x]_p [Y^3_c \cdot Y^4_d \cdot Y^5_e \cdot Y^6_f \cdot Y^7_g \cdot Y^8_h \cdot O_y]_q$ (II)
- [0178] 其中
- [0179] Y^1 = 只有铋,或铋和元素碲、铈、锡和铜中的至少一种 ;
- [0180] Y^2 = 钼或钨,或钼和钨 ;
- [0181] Y^3 = 碱金属、铊和 / 或铟 ;
- [0182] Y^4 = 碱土金属、镍、钴、铜、锰、锌、锡、镉和 / 或汞 ;
- [0183] Y^5 = 铁,或铁和元素钒、铬和铈中的至少一种 ;
- [0184] Y^6 = 磷、砷、硼和 / 或铈 ;
- [0185] Y^7 = 稀土金属、钛、锆、铌、钽、铪、钨、银、金、铝、镓、铟、硅、锗、铅、钪和 / 或铀 ;
- [0186] Y^8 = 钼或钨,或钼和钨 ;
- [0187] $a' = 0.01$ 至 8 ;
- [0188] $b' = 0.1$ 至 30 ;
- [0189] $c' = 0$ 至 4 ;
- [0190] $d' = 0$ 至 20 ;
- [0191] $e' > 0$ 至 20 ;
- [0192] $f' = 0$ 至 6 ;
- [0193] $g' = 0$ 至 15 ;
- [0194] $h' = 8$ 至 16 ;
- [0195] $x', y' = II$ 中除了氧之外的元素的价数和个数所决定的数字 ;和
- [0196] $p, q = p/q$ 比为 0.1 至 10 的数字。
- [0197] 所述环形或环状多元素氧化物无负载催化剂特别适合作为使对丙烯形成丙烯醛和异丁烯或叔丁醇或其甲醚形成甲基丙烯醛的气相催化部分氧化具有增加的选择性和活性的催化剂。
- [0198] 所述部分氧化可例如按照文献 WO 00/53557、WO 00/53558、德国申请 10 2008 040 093.9、德国申请 10 2008 040 094.7、DE-A 199 10 506、EP-A 1 106 598、WO 01/36364、DE-A 199 27 624、DE-A 199 48 248、DE-A 199 48 523、DE-A 199 48 241、EP-A 700 714、DE-A 103 13 213、DE-A 103 13 209、DE-A 10 2004 003 212 和 DE-A-10 2005 013 039 中所述的方式进行。
- [0199] 催化剂装料可仅包含几何催化剂成形体 K,或用惰性成形体稀释的催化剂成形体 K。在后一种情况下,催化剂装料有利地构造为使得其在反应气体混合物的流动方向上体积

比活性增加。

[0200] 对所述催化剂成形体 K 制备的描述可见于,例如文献 DE-A 102005 037 678、DE-A 102 007 003 778、DE-A 102 007 028 332,和德国申请 102008040094. 7、102008040093. 9、102008042060. 3、102008042061. 1 和 102008042064. 6。

[0201] 在本发明方法步骤 D) 中,成形有利地进行以使得所得环形或环状催化剂成形体 K 的侧压强度 (side crush strength) ≥ 10 且 $\leq 40\text{N}$ 、更好的为 ≥ 10 且 $\leq 35\text{N}$ 、甚至更好的为 $\geq 12\text{N}$ 且 $\leq 30\text{N}$ 。环状催化剂成形体 K 的侧压强度优选为 $\geq 13\text{N}$ 且 $\leq 27\text{N}$,或 $\geq 14\text{N}$ 且 $\leq 25\text{N}$ 。最优选地,环状催化剂成形体 K 的侧压强度 $\geq 15\text{N}$ 且 $\leq 22\text{N}$ 。

[0202] 关于化学计量 II 的活性物质,化学计量系数 b 优选为 2 至 4,化学计量系数 c 优选为 3 至 10,化学计量系数 d 优选为 0.02 至 2,化学计量系数 e 优选为 0 至 5,且化学计量系数 a 优选为 0.4 至 2。化学计量系数 f 有利地为 0.5 或 1 至 10。更优选地,上述化学计量系数同时在所指定的优选范围内。

[0203] 此外, X^1 优选为钴; X^2 优选为 K、Cs 和 / 或 Sr,更优选为 K; X^3 优选为钨、铟和 / 或磷;且 X^4 优选为 Si。更优选地,变量 X^1 至 X^4 同时具有上述定义。

[0204] 更优选地,所有化学计量系数 a 至 f 和所有变量 X^1 至 X^4 同时具有上述有利的定义。

[0205] 在通式 II 的化学计量内,优选符合通式 III 的那些:

[0206] $[\text{Bi}_a \text{Z}_b^2 \text{O}_x]_p [\text{Z}_{12}^8 \text{Z}_c^3 \text{Z}_d^4 \text{Fe}_e \text{Z}_f^5 \text{Z}_g^6 \text{Z}_h^7 \text{O}_y]_q$ (III)

[0207] 其中

[0208] Z^2 = 钼或钨,或钼和钨;

[0209] Z^3 = 镍和 / 或钴;

[0210] Z^4 = 铈、碱金属和 / 或碱土金属,优选 K、Cs 和 / 或 Sr;

[0211] Z^5 = 磷、砷、硼、铟、锡、铈、钒、铬和 / 或 Bi;

[0212] Z^6 = 硅、铝、钛和 / 或锆,优选 Si;

[0213] Z^7 = 铜、银和 / 或金;

[0214] Z^8 = 钼或钨,或钼和钨;

[0215] a = 0.1 至 1;

[0216] b = 0.2 至 2;

[0217] c = 3 至 10;

[0218] d = 0.02 至 2;

[0219] e = 0.01 至 5,优选 0.1 至 3;

[0220] f = 0 至 5;

[0221] g = 0 至 10,优选 > 0 至 10,更优选 0.2 至 10,且最优选 0.4 至 3;

[0222] h = 0 至 1;

[0223] x , y = III 中除了氧之外的元素的价数和个数所决定的数字;和

[0224] p , q = p/q 比为 0.1 至 5、优选 0.5 至 2 的数字。

[0225] 另外优选包含化学组成 $\text{Y}_a^1 \text{Y}_b^2 \text{O}_x$ 的三维区域的化学计量 II 的催化活性多元素氧化物,所述区域由于其与其局部环境组成不同而与其局部环境有分界,并且其最大直径(穿过所述区域中心并且连接所述区域表面(界面)上的两点的最长直线)为 1nm 至

100 μm, 通常为 10nm 至 500nm 或 1 μm 至 50 或 25 μm。

[0226] 化学计量 II 的特别有利的催化活性多元素氧化物是其中 Y¹ 仅为铋的那些多元素氧化物。

[0227] 在化学计量 III 的催化活性多元素氧化物内, 根据本发明优选其中 Z_b² = (钨)_b 且 Z₁₂⁸ = (钼)₁₂ 的那些多元素氧化物。

[0228] 另外优选包含化学组成 Bi_aZ_b²O_x 的三维区域的化学计量 III 的催化活性多元素氧化物, 所述区域由于其与其局部环境组成不同而与其局部环境有分界, 并且其最大直径 (穿过所述区域中心并且连接所述区域表面 (界面) 上的两点的最长直线) 为 1nm 至 100 μm, 通常为 10nm 至 500nm 或 1 μm 至 50 或 25 μm。

[0229] 当如化学计量 II (化学计量 III) 的催化活性多元素氧化物中所述可获得的化学计量 II (化学计量 III) 的催化活性多元素氧化物总 [Y_a¹Y_b²O_x]_p ([Bi_aZ_b²O_x]_p) 含量的至少 25mol% (优选至少 50mol% 且更优选至少 100mol%) 以化学组成 Y_a¹Y_b²O_x ([Bi_aZ_b²O_x]) 的三维区域形式存在时, 也是有利的, 所述区域由于其化学组成与其局部环境不同而与其局部环境具有分界, 且其最大直径是在 1nm 至 100 μm 范围内。

[0230] 然而, 当例如环形或环状多元素氧化物无负载催化剂 (催化剂成形体 K) 的催化活性多元素氧化物具有通式 IV 的化学计量时, 本文件中的陈述也是有效的:

[0231] Mo₁₂P_aV_bX_c¹X_d²X_e³Sb_fRe_gS_hO_n (IV)

[0232] 其中:

[0233] X¹ = 钾、铷和 / 或铯;

[0234] X² = 铜和 / 或银;

[0235] X³ = 铈、硼、铅、锰和 / 或铋;

[0236] a = 0.5 至 3;

[0237] b = 0.01 至 3;

[0238] c = 0.2 至 3;

[0239] d = 0.01 至 2;

[0240] e = 0 至 2;

[0241] f = 0 至 2, 优选 0.01 至 2;

[0242] g = 0 至 1;

[0243] h = 0 至 0.5, 优选 0.001 至 0.5; 和

[0244] n = IV 中除了氧之外的元素的价数和个数所决定的数字。

[0245] 优选其中 h 为 0.03 至 0.5 的多元素氧化物 IV。

[0246] 特别优选的通式 IV 的化学计量是 EP-A 467 144 的效果实施例 B1 至 B15 的那些, 即使当这些例证性多元素氧化物不包含任何 K 和 / 或任何 Re 时也如此。

[0247] 上述 EP-A 467 144 和德国申请 102007003778.5 以及德国申请 102008040094.7 和 102008040093.9 也描述了环形多元素氧化物 (IV) 成形无负载催化剂体的生产以及其作为甲基丙烯醛形成甲基丙烯酸的非均相催化气相部分氧化的优选用途。

[0248] 令人惊奇的是, 本发明的回收在部分氧化操作中对几何催化剂成形体的长期稳定性基本上也不具有不利效应。

[0249] 因此, 本申请尤其包含以下实施方案:

[0250] 1. 一种连续生产几何催化剂成形体 K 的方法, 所述几何催化剂成形体 K 包含多元素氧化物作为活性物质, 所述多元素氧化物包含元素 Mo、两种元素 Bi 和 V 中的至少一种, 和至少一种选自 Co、Ni、Fe、Cu 和碱金属的其他元素作为除了氧以外的元素 E, 在方法步骤 A) 至 G) 中, 其中

[0251] - 在方法步骤 A) 中, 借助于元素 E 的来源 Q 获得细碎的混合物 M, 条件是所述细碎的混合物 M 中存在的颗粒的总重量的至多 10 重量% 具有 $d^M \geq 160 \mu\text{m}$ 的粒径且细碎的混合物 M 的颗粒的粒径 d_{50}^M 满足条件 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 150 \mu\text{m}$;

[0252] - 在方法步骤 B) 中, 通过压制聚结将细碎的混合物 M* 压成最长尺寸 $\geq 3\text{mm}$ 的聚结物 A, 所述压制聚结所施加的最大压力为 P1, 所述细碎的混合物 M* 仅由细碎的混合物 M 组成或由细碎的混合物 M 与在下一方法步骤 C) 中获得的且连续或分批地自方法步骤 C) 回收至方法步骤 B) 的细粉 F 的混合物组成;

[0253] - 在方法步骤 C) 中, 粉碎聚结物 A, 并通过过筛将在粉碎过程中所形成的颗粒材料分离成粉末 P 作为筛上物和细粉 F 作为筛下物, 粉末 P 的粒径 $d^P \leq 2\text{mm}$ 且基于粉末 P 的重量计至少 90 重量% $\geq 160 \mu\text{m}$, 且将细粉 F 连续或分批地回收至方法步骤 B) 中以获得细碎的混合物 M*;

[0254] - 在方法步骤 D) 中, 使用引入方法步骤 D) 中的粉末 P 或者由所述引入方法步骤 D) 中的粉末 P 与成形助剂组成的混合物 P* 以通过压制聚结获得几何成形体 V, 所述压制聚结所施加的最大压力为 P2 且满足关系 $P2 \geq 2 \cdot P1$, 其条件是

[0255] - 当粉末 P 输送至方法步骤 D) 中时且当成形助剂混入粉末 P 中时, 在基于粉末 P 的重量计至少 40 重量% 粉末 P 的颗粒中总体上维持粒径 $d^P \geq 160 \mu\text{m}$; 和

[0256] - 在方法步骤 E) 中, 至少一部分成形体 V 在高温下经热处理以获得几何催化剂成形体 K, 其中

[0257] - 在方法步骤 E) 之前, 在作为方法步骤 F) 的另一分离步骤中将在方法步骤 D) 中所获得的成形体 V 分离成不完整成形体 V⁻ 和完整的成形体 V⁺, 将成形体 V⁺ 供应至方法步骤 E); 和

[0258] 在方法步骤 G) 中, 粉碎不完整成形体 V⁻ 以形成细碎的聚结物 H, 所述聚结物 H 的粒径 d_{50}^H 满足条件 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^H \leq 150 \mu\text{m}$ 且其包含粒径 $d^H \geq 160 \mu\text{m}$ 的颗粒为其总重量的至多 10 重量%, 且将细碎的聚结物 H 连续或分批回收至方法步骤 B) 以另外并入细碎的混合物 M* 中, 其条件是在细碎的混合物 M* 中细碎聚结物 H 的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计不超过 20 重量%。

[0259] 2. 实施方案 1 的方法, 其中所述在方法步骤 F) 中分离成形体 V 通过过筛分离进行, 其中完整成形体 V⁺ 作为筛余物剩余, 并且不完整成形体 V⁻ 的碎片穿过筛子。

[0260] 3. 实施方案 1 或 2 的方法, 其中在不同的方法步骤 B) 至 G) 中的至少一个中, 将存在于该至少一个方法步骤的气体氛围吸出并使之经历至少一个机械分离操作, 通过所述机械分离操作移除气体氛围中存在的固体颗粒 FP, 并将其连续或分批回收至方法步骤 B) 中并并入细碎混合物 M* 中, 条件是所述回收的固体颗粒 FP 在混合物 M* 中的含量基于混合物 M* 的总重量计不超过 10 重量%。

[0261] 4. 实施方案 3 的方法, 其中所述回收的固体颗粒 FP 在混合物 M* 中的含量不超过 5 重量%。

- [0262] 5. 实施方案 3 或 4 的方法,其中所述至少一种机械分离操作是过滤。
- [0263] 6. 实施方案 1 至 5 中任一项的方法,其中所述几何催化剂成形体 K 包含多元素氧化物作为活性物质,在多元素氧化物中所有除了氧之外的元素 E 中,所述元素 Mo 是以最大摩尔量存在于多元素氧化物中的除了氧之外的元素 E。
- [0264] 7. 实施方案 1 至 6 中任一项的方法,其中所述几何催化剂成形体 K 包含多元素氧化物作为活性物质,所述多元素氧化物基于其除了分子氧之外的元素 E 的摩尔总量计包含至少 30mol% 的元素 Mo。
- [0265] 8. 实施方案 1 至 7 中任一项的方法,其中所述几何催化剂成形体 K 包含多元素氧化物作为活性物质,所述多元素氧化物包含碱金属 K、Na 和 Cs 中的至少一种作为元素 E。
- [0266] 9. 实施方案 1 至 8 中任一项的方法,其中 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 100 \mu\text{m}$ 。
- [0267] 10. 实施方案 1 至 9 中任一项的方法,其中在获得细碎混合物 M 的过程中,不同元素 E 的至少三种不同的来源 Q 在水性介质中彼此混合。
- [0268] 11. 实施方案 1 至 10 中任一项的方法,其中压制聚结成几何成形体 V 的所述粉末 P 或 P* 包含至少一种选自铵离子、甲酸根离子、乙酸根离子和硝酸根离子的离子,并且粉末 P 或 P* 的水含量 G^W 基于其中存在的铵离子、甲酸根离子、乙酸根离子和硝酸根离子的总量的总重量计为 ≤ 60 重量%。
- [0269] 12. 实施方案 11 的方法,其中 $G^W \leq 50$ 重量%。
- [0270] 13. 实施方案 11 的方法,其中 $G^W \leq 40$ 重量%。
- [0271] 14. 实施方案 11 至 13 中任一项的方法,其中粉末 P 或 P* 为酸性。
- [0272] 15. 实施方案 14 的方法,其中所述粉末 P 或 P* 包含硝酸根离子。
- [0273] 16. 实施方案 1 至 15 中任一项的方法,其中在方法步骤 B) 中所获得的聚结物的最长尺寸 $L \geq 0.5\text{cm}$ 。
- [0274] 17. 实施方案 1 至 15 中任一项的方法,其中在方法步骤 B) 中所获得的聚结物的最长尺寸 $L \geq 1\text{cm}$ 。
- [0275] 18. 实施方案 1 至 17 中任一项的方法,其中在方法步骤 B) 中的压制聚结用辊压机进行。
- [0276] 19. 实施方案 1 至 18 中任一项的方法,其中 $P2 \geq 3 \cdot P1$ 。
- [0277] 20. 实施方案 1 至 18 中任一项的方法,其中 $P2 \geq 4 \cdot P1$ 。
- [0278] 21. 实施方案 1 至 20 中任一项的方法,其中所述成形体 V 为外径 A 和高度 H 为 2 至 10mm 并且壁厚度为 1 至 3mm 的环形。
- [0279] 22. 实施方案 1 至 21 中任一项的方法,其中所述粒径 $d^P \leq 1\text{mm}$ 。
- [0280] 23. 实施方案 1 至 22 中任一项的方法,其中基于粉末 P 的总重量计至少 90 重量% 的粉末 P 的颗粒的粒径 $d^P \geq 200 \mu\text{m}$ 。
- [0281] 24. 实施方案 1 至 23 中任一项的方法,其中所述粒径 $d^H \leq 100 \mu\text{m}$ 。
- [0282] 25. 实施方案 1 至 24 中任一项的方法,其中所述压力 P1 为 0.1 至 $5\text{kN}/\text{cm}^2$ 。
- [0283] 26. 实施方案 1 至 25 中任一项的方法,其中所述粉末 P 通过抽吸气动装置 (suction pneumatics) 或压力气动装置 (pressure pneumatics) 自方法步骤 C) 输送至方法步骤 D)。
- [0284] 27. 实施方案 1 至 26 中任一项的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含

量基于细碎混合物 M* 的总重量计不超过 15 重量%。

[0285] 28. 实施方案 1 至 26 中任一项的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计不超过 10 重量%。

[0286] 29. 实施方案 1 至 28 中任一项的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计为至少 1 重量%。

[0287] 30. 实施方案 1 至 28 中任一项的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计为至少 3 重量%。

[0288] 31. 实施方案 1 至 28 中任一项的方法,其中细碎聚结物 H 在细碎混合物 M* 中的含量基于细碎混合物 M* 的总重量计为至少 5 重量%。

[0289] 32. 一种用于有机化合物的非均相催化部分气相氧化的方法,其包含使用至少一种通过实施方案 1 至 31 中任一项的方法所获得的几何催化剂成形体 K 作为催化剂。

[0290] 33. 实施方案 32 的方法,其中所述用于非均相催化部分气相氧化的方法是丙烯形成丙烯醛、异丁烯形成甲基丙烯醛、丙烯形成丙烯腈、异丁烯形成甲基丙烯腈、丙烯醛形成丙烯酸或甲基丙烯醛形成甲基丙烯酸的部分氧化。

[0291] 实施例和对比例

[0292] I. 环形催化剂成形体 K 和对比环形催化剂成形体 VK 的制备,其各自多元素氧化物活性物质具有以下化学计量:

[0293] $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.5}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_{1.0}$

[0294] 1. 对比环形催化剂成形体 VK1-1 (在方法步骤 B)、C)、D) 和 F) 中,存在空气氛围 (26°C 且相对空气湿度为 65%))

[0295] 方法步骤 A)

[0296] a) 细碎起始材料 A1 的生产 (作为元素 Bi 和 W 的来源)。

[0297] 在温度由水 (流经中间空间的温度控制水) 控制并具有无级可调束式搅拌器 (D = 0.8m, h = 1.68m) 的 1.75m³ 不锈钢夹套容器 (D (直径) = 1.3m, h (高度) = 1.9m) 中, 214.7kg 25°C 的钨酸 (74.1 重量%的 W, H. C. Starck, D-38615 Goslar, 在 750°C 煅烧之后 WO₃ 纯度 > 99.9 重量%, 0.4 μm < d₅₀ < 0.8 μm) 在 25°C 下逐份在 20min 内搅拌 (70rpm) 至 780kg 的温度为 25°C 的硝酸铋的硝酸水溶液中 (11.2 重量%的 Bi; 游离硝酸 3 至 5 重量%; 表观密度: 1.22 至 1.27g/ml, 用硝酸与获自 Sidech S. A., 1495 Tilly, Belgium 的铋金属 (纯度: Bi > 99.997 重量%, Pb < 7mg/kg, Ni, Ag, Fe 各自 < 5mg/kg, Cu, Sb 各自 < 3mg/kg 且 Cd, Zn 各自 < 1mg/kg) 制备)。所得水性混合物随后在 25°C 下继续搅拌 3h 并随后喷雾干燥。

[0298] 喷雾干燥是在以下条件下实现: 在获自 Niro A/S, DK-2860 Soeborg 的 FS 15 旋转盘喷雾塔中, 在气体入口温度为 300 ± 10°C、气体出口温度为 100 ± 10°C 的热空气同向流中, 盘速度为 18000rpm, 流量为 200l/h, 空气速度为 1800m³ (STP)/h 且停留时间为 2.2 分钟。所得喷雾粉末具有 12.8 重量%的灼烧损失 (在 600°C、空气下于瓷坩埚 (已在 900°C 煅烧至恒重) 中煅烧 3h) 和 28.0 μm 的 d₅₀ (d₁₀ = 9.1 μm, d₉₀ = 55.2 μm) (在 1.1bar 绝对分散压力下)。表 1 给出喷雾粉末的代表性 d_x 值 (以 μm 计) 随所使用的绝对分散压力 (以 bar 计) 变化的概述:

[0299] 表 1

[0300]

	2 bar	1.5 bar	1.2 bar	1.1 bar
d₁₀ (μm)	0.91	1.17	3.4	9.1
d₅₀ (μm)	5.8	8.5	19.7	28.0
d₉₀ (μm)	27.5	34.3	47.2	55.2

[0301] 所得喷雾粉末随后在 25℃ 下在获自 AMK (Aachener Misch-und Knetfabrik, Peter Küpper GmbH & Co KG, 20rpm) 的 VIU-160 排出捏合机中用 16.7 重量% (基于喷雾粉末的重量计) 的水用 30min 转变成糊状物, 并利用获自 Bonnot Company (Uniontown, Ohio, USA, 扭矩: ≤ 50Nm) 的 G 103-10/D7A-752K 挤出机挤压成直径为 6mm 的挤出物。这些挤出物切成 6cm 的段, 在空气下在 3 区段带式干燥机 (获自 Grenzebach BSH GmbH, D-36222 Bad Hersfeld) 上以每区段 120min 的停留时间在 90-95℃ (区段 1)、115℃ (区段 2) 和 125℃ (区段 3) 的空气温度下干燥, 并随后在约 830℃ 的温度下 (电热旋转管式炉的外部温度) 进行热处理 (煅烧; 在旋转管式炉中用气流 (以逆流方式, 压力为 0.3mbar, 容量为 1.54m³, 内径为 0.7m, 斜度 7cm 且长度为 4m 的烘箱, 壁厚为 8mm, 200m³ (STP)/h 的空气, 50kg/h 的挤出物, 速度: 1rpm))。在此, 精确设定煅烧温度中重要的是针对煅烧产品的所需相组成, 而另一方面, 煅烧材料具有 ≥ 0.2m²/g 的 BET 表面积。在此所需的是 WO₃ (单斜的) 和 Bi₂W₂O₉ (斜方晶的) 相; γ-Bi₂WO₆ (钨铋矿) 是不想要的。因此, 如在煅烧之后化合物中 γ-Bi₂WO₆ 的含量超过 5 强度% (以在 2θ = 28.4° (CuKα 辐射) 时 X-射线粉末衍射图中 γ-Bi₂WO₆ 的反射强度与在 2θ = 30.0° 时 Bi₂W₂O₉ 的反射强度的比计算), 应重复所述制备过程, 并且所述煅烧温度或停留时间应该在相同煅烧温度下增加直至达到限度。由此所获得的预先形成的煅烧混合氧化物在 2500rpm 下用获自 Hosokawa Alpine AG, D-86199 Augsburg 的 500BQ Biplex 错流分类研磨机研磨, 以使 d₅₀ 值 (在 2.0bar 绝对分散压力下测量) 为 2.5μm (d₁₀ = 1.1μm, d₉₀ = 6.0μm), BET 表面积 (DIN 66131, 氮吸附) 为 0.7m²/g。γ-Bi₂WO₆ 含量为 3 强度%。

[0302] 研磨基质随后以每份 20kg 逐份在具有混合叶片和切割叶片 (混合叶片速度: 60rpm, 切割叶片速度: 3000rpm) 的倾斜层式混合器 (VIS 型, 容量: 60l, Aachener Misch-und Knetmaschinenfabrik) 中与 0.5 重量% (基于研磨基质计) 获自 Degussa 的 **Sipernat**[®] D17 型的细碎疏水化 SiO₂ (防结块剂) (堆积密度 150g/l; SiO₂ 颗粒的 d₅₀ 值 (激光衍射, 根据 ISO 13320-1) 为 10μm, 比表面积 (氮吸附, 根据 ISO 5794-1, 附件 D) 为 100m²/g) 在 5min 内均匀混合。

[0303] b) 自不同来源 Q 制备细碎起始材料 2

[0304] 溶液 A 通过以下步骤制得: 在温度由水 (流经中间空间的温度控制水) 控制并具有无级可调束式搅拌器 (D = 0.8m, h = 1.68m) 的 1.75m³ 不锈钢夹套容器 (D = 1.3m, h = 1.9m) 中, 在 60℃ 下在一分钟内伴随搅拌 (70rpm) 计量加入 1.075kg 温度为 60℃ 的氢氧化钾水溶液 (47.5 重量%的 KOH), 并随后利用差示计量天平, 以 600kg/h 的计量速度, 将 237.1kg 的四水合七钼酸铵 (白色晶体, 粒度 d < 1mm, 81.5 重量%的 MoO₃, 7.0-8.5 重量%的 NH₃, 最大值为 150mg/kg 的碱金属, H. C. Starck, D-38642 Goslar) 在 60℃ 下加入 660l 水中, 并在 60℃ 下搅拌所得略浑浊的溶液 60min (70rpm)。

[0305] 溶液 B 通过以下步骤制得: 首先向温度由水 (流经中间空间的温度控制水) 控制

并具有无级可调束式搅拌器 ($D = 0.8\text{m}$, $h = 1.68\text{m}$) 的 1.75m^3 不锈钢夹套容器 ($D = 1.3\text{m}$, $h = 1.9\text{m}$) 在 60°C 下装入 282.0kg 温度为 60°C 的硝酸钴 (II) 的硝酸水溶液 (pH (在 25°C 且 1bar 下) = $4.12.5$ 重量%的 Co, 由获自 MFT Metals & Ferro-Alloys Trading GmbH, D-41747Viersen 的钴金属 (纯度 > 99.6 重量%, $\text{Ni} < 0.3$ 重量%, $\text{Fe} < 100\text{mg/kg}$, $\text{Cu} < 50\text{mg/kg}$) 与硝酸制备), 并在 60°C 下随搅拌 (70rpm) 向其中计量加入 142.0kg 的九水硝酸铁 (III) 熔体 (13.8 重量%的 Fe, < 0.4 重量%的碱金属, < 0.01 重量%的氯, < 0.02 重量%的硫酸根, Dr. Paul Lohmann GmbH, D-81857Emmerthal)。随后, 将混合物维持在 60°C 同时继续搅拌 30 分钟。然后, 在维持在 60°C 的同时, 将溶液 B 在 10 分钟内排入最初装入的溶液 A 中, 并且在 60°C 以 70rpm 继续搅拌 15 分钟。随后, 作为 Si 来源, 19.9kg 获自 Grace 的 Ludox TM 50 型硅胶 (50.1 重量%的 SiO_2 , 密度: 1.29g/ml , pH 8.5 至 9.5 , 碱金属含量最大值为 0.5 重量%) 加入到所得水性混合物中, 接着在 60°C 以 70rpm 继续搅拌 15 分钟。

[0306] 随后, 喷雾干燥是在获自 Niro A/S, DK-2860Soeborg 的 FS 15 旋转盘喷雾塔 (气体入口温度: $350 \pm 10^\circ\text{C}$, 气体出口温度: $140 \pm 5^\circ\text{C}$, 盘速度: 16000rpm , 流量: 270kg/h , 空气速度为 $2100\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$, 停留时间: 1.9 分钟) 中, 在热空气逆流中实现。所得喷雾粉末具有 31.0 重量%的灼烧损失 (在 600°C 于空气下煅烧 3h)、 6.0 重量%的残余含湿量 (水含量) ((如本文件中的所有情况下) 用获自 CEM Corporation (3100Smith Farm Road, PO Box 200, Matthews, NC 28106, USA) 的 SmartSystem 5 仪器测量, 为利用微波加热的过程中的重量损失 (所述仪器的最大功率: 300W ; 分析程序: 功率: 45% 的最大功率, 干燥时间: 3min , 无 BIAS 校正 (仪器特有的), 最高温度 (达到该样本温度时, 仪器将自动关闭): 250°C , 样本重量: $0.06\text{--}0.10\text{g}$), 9.2 重量%的氮含量, 5.4 重量%的铵含量, 和 $36\ \mu\text{m}$ 的 d_{50} ($d_{10} = 10\ \mu\text{m}$, $d_{90} = 72\ \mu\text{m}$) (在 2.0bar 绝对分散压力下测量的)。

[0307] c) 细碎混合物 M 的制备

[0308] 然后, 首先将 110kg 的细碎起始材料 2 装入由 1.4541 不锈钢制成的、具有混合叶片和切割叶片 (混合叶片速度: 39rpm , 切割叶片速度: 3000rpm) 的倾斜层式混合器 (VIL 型, 容量: 200l , Aachener Misch-und Knetmaschinenfabrik) 中, 并预混合 1min 。在 10min 内继续混合, 同时将细碎起始材料 1 经由星形进料器以下述化学计量的多元素氧化物活性物质所需的量向其中计量加入:

[0309] $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.5}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_{1.0}$

[0310] 然后, 将混合操作继续进行 15min 以便实现两种起始材料的充分且完全均化 (其为之后环形催化剂成形体中获得丙烯醛形成的高活性和高选择性所要求的) (包括可形成的聚结物的再形成)。基于上述总体材料, 1 重量%的获自 Timcal AG 的 TIMREX T44 石墨 ($d_{50} = 20.8\ \mu\text{m}$) 在另外的 2min 内混入以获得细碎混合物 M。细碎混合物 M 不具有粒径 $d^M \geq 160\ \mu\text{m}$ 的任何颗粒。

[0311] 方法步骤 B)

[0312] 聚结物 A 的制备

[0313] 然后, 细碎混合物 M 在由 1.4541 不锈钢制成的双辊压制机中压制聚结以得到宽度约 10cm 且高度约 2.8mm 的小块 (聚结物 A), 所述压制机是获自 Hosokawa Bepex GmbH, D-74211Leingarten 的 K200/100 双辊压实机型, 其具有凹面 (深度 = 2mm)、(横向) 凹槽的平滑辊 (间隙宽度: 2.8mm , 辊直径: 20cm , 辊速度: 9rpm , 目标压力: 约 75kN , 最大压力 $P1$:

3. 75kN/cm²)。

[0314] 方法步骤 C)

[0315] 粉末 P/P* 的生产

[0316] 所述小块利用由 1.4541 不锈钢制成的 GBM-406 有棒辊破碎机和由 1.4541 不锈钢制成的下游 MGR-803 冲击筛分机 (二者均获自 FrewittMaschinenfabrik AG, CH-1700Fribourg) 而粉碎,所述筛分机具有一个转子和筛孔宽度 (矩形线形成的方形筛孔) 为 1mm 的 Frewitt 筛。使用具有橡胶球敲击 (橡胶球直径 = 22mm) 的获自 Allgaier 的整合振动筛 (筛上物筛宽度 (仅在有缺陷的 Frewitt 筛的情况下是有意义的):1.5mm, 筛下物筛宽度:400 μm) 以分离粒径 d^p 为 400 μm ≤ d^p ≤ 1mm 的粉末 P。筛上物、所需粉末 P 和细粉 F (筛下物) 之间的量分布是 < 1 重量% : 约 50 重量% : 约 50 重量%。细粉 F 利用抽吸输送而回收至双辊压实机的上游,并作为与新供应的细碎混合物 M 的混合物 M* 再次压制聚结成小块。

[0317] 为了在方法步骤 D) 中生产环形成形体 V, 在 2min 内将另外的 2.5 重量% 的获自 Timcal AG 的 TIMREX T44 石墨加入到获自 Draiswerke GmbH, D-68305Mannheim 的 S 5 带式螺杆混合器中的粉末 P 中,并将所得混合物 P* 利用抽吸输送而输送至压片机。在压片机中被压片的混合物中, d^p ≥ 160 μm 的重量比例是 85 重量% (通过过筛分析测定:如在本文中所有相应过筛分析一样,通过用筛孔大小为 160 μm 的测试筛和获自 Retsch GmbH, 42781Haan, Reinische Strasse 36 的 AF 200 筛分装置以最大振幅过筛 5 分钟进行测定), 混合物的堆积密度为 1250g/l (为了测定,在约 90s 内利用进料器 (获自 Retsch, DR 1000 型) 和粉末漏斗计量约 0.75l 的混合物加入置于填充容量计 (获自 JEL, STAV 2003 型) 上的 1l 聚甲基戊烯量筒 (获自 Nalgene, Buddenberg- 目录 95/96, 序号 9. 274927) 中,并用 700 次轻敲 3.08min 压实;然后,堆积密度以所引入的质量和在量筒中所占体积的商计算), 并且残余含湿量 (水含量) 为 5.7 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失 (在 450°C 于瓷坩埚 (其已在 900°C 煅烧至恒重) 中在空气下加热 3h) 的重量比为 22%。G^w 为 28 重量%。

[0318] 方法步骤 D)

[0319] 环形成形体 V 的生产

[0320] 随后,输送至压片机的粉末 P* 在与德国申请 102008040093.9 的实施例 II. 中相同的压片机 (获自 Korsch 的 PH 865Korsch 旋转压制机) 中,以约 40rpm 的压片板速度在空气氛围下压片,从而获得几何尺寸为 5mmx3mmx2mm (外径 x 高度 x 内径) 的侧压强度为 19N 的环形成形体 V。主要压力为约 4.2kN。最大压力 P₂ 为 25.5kN/cm²。为了防止粉尘释放,压片机具备抽吸系统 (300 至 400m³(STP)/h)。将废气引导通过获自 Herding, D-92224Amberg 的 HSL 900-8/8SZ 过滤器,其经定期清洁从而获得固体颗粒 FP 组成的滤饼。

[0321] 方法步骤 E)

[0322] 热处理环形成形体 V 以获得对比环形催化剂成形体 VK1-1

[0323] 为进行最终的热处理,在每种情况下,将 1000g 的如所述生产的环形成形体 V 的代表性混合样本均匀分布在空气以 1000l (STP)/h 的速度流经的强制空气烘箱 (获自 Heraeus Instruments GmbH, D-63450Hanau, 类型:K 750/2) 中的各自具有 150mmx150mm 的方形底面积 (床高度:约 15mm) 的彼此并排排列的 4 个网格上,首先以 80°C /h 的加热速率自室温

(25°C) 达到 185°C。该温度维持 1h 并随后以 48°C/h 的加热速率增加至 225°C。225°C 维持 2h, 接着以 120°C/h 的加热速率增加至 270°C。该温度同样维持 1h, 接着以 60°C/h 的加热速率增加至 464°C。该最终温度维持 10 小时。该操作之后接着通过冷却至室温从而获得侧压强度为 6.8N 且表观密度为 1.92g/ml 的对比环形催化剂成形体 VK1-1。

[0324] 在随后用具有细长孔(直边长度:20mm,边距:1.8mm)的不锈钢 1.4541 筛子筛分筛下物过程中,基于引入整个筛分过程中的过筛材料的重量计,获得 2.3 重量%的筛下物部分。

[0325] 代替如以上所描述进行的热处理,也可利用如 DE-A 100 46 957 的实施例 1 中所描述的带式煅烧装置进行(然而,在分解(腔室 1 至 4)过程中,在每腔室的停留时间为 1.23h 时,床高度有利地为 42mm;在煅烧(腔室 5 至 8)过程中,在停留时间为 3.89h 时,床高度有利地为 130mm)。腔室具有 1.29m²(分解)和 1.40m²(煅烧)的底面积(腔室长度均为 1.40m),并且预热至 100°C(分解)或 450°C(煅烧)的进料空气以 50-150m³(STP)/h 自下方流经粗筛孔输送带。此外,空气通过旋转通风机(900 至 1500rpm)而循环。在腔室内,就时间和空间而言,温度与目标值的偏差(区段 1-8 的常用值为:140°C、190°C、220°C、265°C、380°C、425°C、460°C、460°C)经常 ≤ 2°C。在腔室 8 以外有利地接一个 2m-长、温度控制为 70°C(利用在冷却肋片中的水冷却)的冷却区。否则,程序是如 DE-A 10046957 的实施例 1 中所描述。所得对比催化剂成形体 VK1-1 是适合以相同的方式作为用于丙烯形成丙烯醛的部分氧化的催化剂。所述催化剂也可被引导通过具有细长狭缝的 5mmx20mm 筛子从而移除聚结物,并通过一个有缝筛(优选两个有缝筛)(1.8mmx20mm 的细长狭缝)从而移除形成的碎片。

[0326] 在另一个实施方案中,所有方法步骤相同地重复。在方法步骤 D) 之后,其中所获得的环形成形体 V 利用获自 Engelsmann AG, D-67059 Ludwigshafen am Rhein 的 E. A. 36-2 振动筛分机,被引导通过 1.4541 不锈钢有缝筛(长度为 30mm 且宽度为 1.8mm 的矩形狭缝),并在方法步骤 F 中,分离成完整成形体 V⁺(约 98 重量%)作为筛上物和不完整成形体 V⁻(约 2 重量%)。按照已描述的在强制空气烘箱中进行的环形成形体 V⁺ 的热处理再次获得对比催化剂成形体 VK1-1。在随后用具有细长孔(直边长度:20mm,边距:1.8mm)的不锈钢 1.4541 筛子筛分筛下物过程中,基于引入整个筛分过程中的过筛材料的重量计,仅获得 0.2 重量%的筛下物部分。

[0327] 2. 环形催化剂成形体 K1-1(在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中,存在空气氛围(26° 且相对空气湿度为 65%))

[0328] 制备方法与用于制备对比催化剂成形体 VK1-1 的方法相同,但具有以下差异:

[0329] a) 在方法步骤 F) 中所移除的成形体 V⁻ 在方法步骤 G) 中用获自 Hosokawa Alpine AG, D-86199 Augsburg 的锤磨机研磨(粒径 1 μm < d^{II} < 100 μm;过筛分析)。将所得的细碎聚结物 H 中途储存在密闭的收集容器中,并通过抽吸自该容器回收至处理阶段 B) 的上游,并以基于总重量计 20 重量%的重量比例并入混合物 M^{*} 中。

[0330] b) 将在方法步骤 D) 中所获得的固体颗粒 FP 的滤饼收集至密闭收集容器中,并通过抽吸自该容器回收至处理阶段 B) 的上游,并同样并入混合物 M^{*} (基于总重量计的 2 重量%的重量比例),并将混合物 M^{*} 压制聚结成小块。

[0331] 在用压片机压片的混合物中, d^P ≥ 160 μm 的重量比例为 79 重量%(通过过筛分

析测定),混合物的堆积密度为 1300g/l 且残余含湿量(水含量)为 6.5 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失(在 450°C 于瓷坩埚(其已在 900°C 煅烧至恒重)中在空气下加热 3h)的重量比为 25%。 G^w 为 33 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 22N。所得催化剂成形体 K1-1 具有的侧压强度为 6.3N 且表观密度为 1.93g/ml。

[0332] 3. 环形催化剂成形体 K1-2(在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中,存在空气湿度增加的空气氛围(31° 且相对空气湿度为 89%))

[0333] 生产方法与用于生产催化剂成形体 K1-1 的方法相同,但差异为在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中空气湿度增加。在用压片机压片的混合物中, $d^p \geq 160 \mu m$ 的重量比例为 83 重量%(通过过筛分析测定),其残余含湿量(水含量)为 9.9 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失(在 450°C 于瓷坩埚(其已在 900°C 煅烧至恒重)中在空气下加热 3h)的重量比为 35%。 G^w 为 54 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 23N。所得催化剂成形体 K1-2 具有的侧压强度为 6.1N 且表观密度为 1.91g/ml。

[0334] 4. 环形催化剂成形体 K1-3(在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中,存在空气湿度增加的空气氛围(31° 且相对空气湿度为 89%))

[0335] 生产方法与用于生产催化剂成形体 K1-2 的方法相同,但差异为细碎聚结物 H 在回收至方法步骤 B) 的上游之前,已中途在开口收集容器中储存 24 小时。在用压片机压片的混合物中, $d^p \geq 160 \mu m$ 的重量比例为 86 重量%(通过过筛分析测定),其残余含湿量(水含量)为 12.5 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失(在 450°C 于瓷坩埚(其已在 900°C 煅烧至恒重)中在空气下加热 3h)的重量比为 42%。 G^w 为 72 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 24N。所得催化剂成形体 K1-3 具有的侧压强度为 5.9N 且表观密度为 1.90g/ml。

[0336] II. 在丙烯形成丙烯醛的非均相催化部分气相氧化中测试 I. 中所生产的环形催化剂

[0337] 反应管(V2A 钢;外径 21mm,壁厚度 3mm,内径 15mm,长度 120cm)在流动方向上自上而下如下装料:

[0338] 部分 1:长度约 30cm

[0339] 40g 的直径为 1.5 至 2.0mm 的滑石球(获自 Ceram Tec 的 C220 滑石)作为惰性预备床(加热区)。

[0340] 部分 2:长度约 70cm

[0341] 100g 的 I 中所生产的特定环形催化剂。

[0342] 反应管的温度在各情况下利用氮鼓泡的盐浴(53 重量%的硝酸钾、40 重量%的亚硝酸钠和 7 重量%的硝酸钠)控制。

[0343] 向反应器中连续装入以下组成的起始反应气体混合物(空气、聚合物级丙烯和氮气的装料气体混合物):

[0344] 5 体积%的丙烯(聚合物级);

[0345] 9.5 体积%的分子氧;和

[0346] 85.5 体积%的分子氮。

[0347] 起始反应气体混合物(其进入反应管的入口温度为约 30°C)以 100l(STP)/h(51(STP)/h 的丙烯(聚合物级))的体积流量导入反应管中,在所有情况下,反应管是通

过改变盐浴温度 T^S (°C) 而恒温, 以使得装料气体混合物通过反应管的单程中的丙烯转化率 C^P (mol%) 持续为约 95mol%。

[0348] 如下表 2 示出 (在各情况下基于反应气体混合物通过反应管的单程计) 反应管的特定催化剂装料在特定温度 T^S 下、在 60h 的操作时间之后呈现的丙烯精确转化率 C^P , 丙烯醛形成的相应选择性 S^{AC} (mol%) 以及丙烯醛和丙烯酸形成的总选择性 S^{AC+AA} (mol%), 上述参数在下游反应阶段中所进行的丙烯醛形成丙烯酸的部分氧化的情况下较重要。

[0349] 表 2

[0350]

催化剂	T^S (°C)	C^P (mol%)	S^{AC} (mol%)	S^{AC+AA} (mol%)
VK1-1	331	95.3	86.3 mol%	93.9 mol%
K1-1	329	95.2	85.6 mol%	93.5 mol%
K1-2	332	95.1	85.1 mol%	93.3 mol%
K1-3	335	95.1	84.3 mol%	92.6 mol%

[0351] 令人惊奇的是, 在环形催化剂的生产过程中, 尤其对 S^{AC+AA} 的而言, 本发明回收仅产生不重要的损失, 其在回收材料的残余含湿量较低 (低含水量) 且因而成形体 V 的残余含湿量和 G^W 较低时, 会趋近测量精度极限值。

[0352] III. 环形催化剂成形体 K 和对比环形催化剂成形体 VK 的生产, 其各自的多元素氧化物活性物质具有以下化学计量:

[0353] $Mo_{12}Bi_{0.6}Co_7Fe_{3.0}Si_{1.6}K_{0.08}O_x$ 。

[0354] 1. 对比环形催化剂成形体 VK2-1 (在方法步骤 B)、C)、D) 和 F) 中, 存在空气氛围 (26° 且相对空气湿度为 60%))

[0355] 方法步骤 A)

[0356] 自不同来源 Q 生产细碎混合物 M

[0357] 溶液 A 通过以下步骤制得: 在温度由水 (流经中间空间的温度控制水) 控制并具有无级可调束式搅拌器 ($D = 0.8m, h = 1.68m$) 的 $1.75m^3$ 不锈钢夹套容器 ($D = 1.3m, h = 1.9m$) 中, 在 60°C 下在一分钟内随搅拌 (70rpm) 计量加入 0.62kg 温度为 25°C 的氢氧化钾水溶液 (47.5 重量%的 KOH), 并随后利用差示计量天平, 以 600kg/h 的计量速度, 将 139.7kg 的四水合七钼酸铵 (白色晶体, 粒度 $d < 1mm$, 81.5 重量%的 MoO_3 , 7.0-8.5 重量%的 NH_3 , 最大值为 150mg/kg 的碱金属, H. C. Starck, D-38642Goslar) 在 65°C 下加入 432l 水中, 并在 60°C 下搅拌所得溶液 90min (70rpm)。

[0358] 溶液 B 通过以下步骤制得: 首先向温度由水 (流经中间空间的温度控制水) 控制并具有无级可调束式搅拌器 ($D = 0.8m, h = 1.68m$) 的 $1.75m^3$ 不锈钢夹套容器 ($D = 1.3m, h = 1.9m$) 在 60°C 下装入 217.5kg 温度为 60°C 的硝酸钴 (II) 的硝酸水溶液 (pH (在 25°C 且 1atm 下) = 4, 12.5 重量%的 Co, 由获自 MFT Metals & Ferro-Alloys Trading GmbH, D-41747Viersen 的钴金属 (纯度 > 99.6 重量%, Ni < 0.3 重量%, Fe < 100mg/kg, Cu

< 50mg/kg) 与硝酸制备), 并在 60°C 下随搅拌 (70rpm) 向其中计量加入 80.0kg 的九水硝酸铁 (III) 熔体 (13.8 重量%的 Fe, < 0.4 重量%的碱金属, < 0.01 重量%的氯, < 0.02 重量%的硫酸根, Dr. Paul Lohmann GmbH, D-81857 Emmerthal)。随后, 搅拌混合物同时维持在 60°C 30 分钟。然后, 继续搅拌且同时在维持该温度的条件下, 搅拌加入 74.5kg 的硝酸铋的硝酸水溶液 (11.1 重量%的 Bi; 游离硝酸 3 至 5 重量%; 表观密度: 1.22 至 1.27g/ml, 用硝酸与获自 Sidech S. A., 1495 Tilly, Belgium 的铋金属 (Bi 纯度 > 99.997 重量%, Pb < 7mg/kg, Ni, Ag, Fe 各自 < 5mg/kg, Cu, Sb 各自 < 3mg/kg 且 Cd, Zn 各自 < 1mg/kg) 制备), 并接着搅拌且维持在 60°C 30 分钟。接着, 维持在 60°C 的同时继续搅拌, 将溶液 B 在 15 分钟内排入最初装入的溶液 A 中, 将容器用 5L 水冲洗并且将所形成的悬浮液在 60°C 以 70rpm 继续搅拌 15 分钟。随后, 作为 Si 来源, 10L 获自 Grace 的 Ludox™ 50 型硅胶 (49.1 重量%的 SiO₂, 密度: 1.29g/ml, pH 8.5 至 9.5, 碱金属含量最大值为 0.5 重量%) 加入到所得水性混合物中, 接着在 60°C 以 70rpm 继续搅拌 15 分钟。

[0359] 随后, 喷雾干燥在获自 Niro A/S, DK-2860 Soeborg 的 FS 15 旋转盘喷雾塔 (气体入口温度: 350 ± 10°C, 气体出口温度: 140 ± 5°C, 盘速度: 18000rpm, 流量: 270kg/h, 空气速度为 2100m³(STP)/h, 停留时间: 1.9 分钟) 中, 在热空气逆流中实现。所得喷雾粉末具有 30.0 重量%的灼烧损失 (在 600°C 于空气下煅烧 3h)、6.5 重量%的残余含湿量和 27 μm 的 d₅₀ (在 2.0bar 绝对分散压力下测量)。

[0360] 将 100kg 的该喷雾粉末和 d₅₀ 为 123 μm 的 1kg 的 Asbury 3160 石墨 (获自 Asbury Graphite Mills, Inc. New Jersey 08802, USA) 随后在具有混合叶片而无切割叶片 (混合叶片速度为 39rpm) 的倾斜层式混合器 (VIL 型, 容量: 200l, Aachener Misch- und Knetmaschinenfabrik) 中混合 5min 以获得细碎混合物 M。细碎混合物 M 包含小于 1 重量%的粒径 d^M ≥ 160 μm 的颗粒。

[0361] 方法步骤 B)

[0362] 聚结物 A 的生产

[0363] 然后, 细碎混合物 M 在由 1.4541 不锈钢制成的双辊压制机中压制聚结以得到宽度约 10cm 且高度约 2.8mm 的小块 (聚结物 A), 所述压制机是获自 Hosokawa Bepex GmbH 的 K200/100 双辊压实机型, 其具有凹面 (深度 = 2mm)、(横向) 凹槽的平滑辊 (间隙宽度: 2.8mm, 辊速度: 10rpm, 目标压力: 约 35kN, 最大压力 P1: 1.75kN/cm²)。

[0364] 方法步骤 C)

[0365] 粉末 P/P* 的生产

[0366] 所述小块利用由 1.4541 不锈钢制成的 GBM-406 有棒辊破碎机和由 1.4541 不锈钢制成的下游 MGR-803 冲击筛分机 (二者均获自 Frewitt Maschinenfabrik AG, CH-1700 Fribourg) 而粉碎, 所述筛分机具有一个转子和筛孔宽度 (矩形线形成的方形筛孔) 为 1mm 的 Frewitt 筛。使用具有橡胶球敲击 (橡胶球直径 = 22mm) 的获自 Allgaier 的整合振动筛 (筛上物筛宽度 (仅在无缺陷的 Frewitt 筛的情况下是有意义的): 1.5mm, 筛下物筛宽度: 200 μm) 以分离粒径 d^P 为 200 μm ≤ d^P ≤ 1mm 的粉末 P。筛上物、所需粉末 P 和细粉 F (筛下物) 之间的量分布是 < 1 重量% : 约 60 重量% : 约 40 重量%。细粉 F 利用抽吸输送而回收至双辊压实机的上游, 并再次压制聚结成与新供应的细碎混合物 M 的混合物 M* 的小块。

[0367] 为了在方法步骤 D) 中生产环形成形体 V, 在 2min 内将另外的 2 重量%的 Asbury 3160 石墨加入到获自 Draiswerke GmbH, D-68305Mannheim 的 S5 湍流混合器中的粉末 P 中, 并将所得混合物 P* 利用抽吸输送而输送至压片机。在压片机中压片的混合物中, $d^p \geq 160 \mu\text{m}$ 的重量比例是 78.5 重量% (通过过筛分析测定) 且残余含湿量为 6.9 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失 (在 450°C 于瓷坩埚 (其已在 900°C 煅烧至恒重) 中在空气下加热 3h) 的重量比为 23%。 G^w 为 30 重量%。

[0368] 方法步骤 D)

[0369] 环形成形体 V 的生产

[0370] 随后, 输送至压片机的粉末 P* 在与德国申请 102008040093.9 的实施例 III. 中相同的压片机 (获自 Kilian, D-50735Cologne 的 Kilian RX 73 旋转压制机) 中, 在空气氛围下压片, 从而获得几何形状为 5mmx3mmx2mm (外径 x 高度 x 内径) 的侧压强度为 19N 的环形成形体 V。最大压力 P2 为 21.6kN/cm²。旋转压制台装备有可替换的模。为了防止粉尘释放, 压片机具备抽吸系统 (300 至 400m³(STP)/h)。将废气引导通过获自 Herding, D-92224Amberg 的 HSL 900-8/8SZ 过滤器, 其经定期清洁从而获得固体颗粒 FP 组成的滤饼。

[0371] 方法步骤 E)

[0372] 热处理环形成形体 V 以获得对比环形催化剂成形体 VK2-1

[0373] 为进行最终热处理, 在每种情况下, 将 1000g 的如所述生产的环形成形体 V 的代表性混合样本均匀分布在空气以 1200l (STP)/h 的速度流经的强制空气轴式烘箱 (获自 Nabertherm GmbH, Bahnhofstrasse 20, D-28865 Lilienthal/Bremen, S60/65A 型, 具有 Siemens SPS7 和 H 1700 操作面板和内部温度调节) 中的各自具有 150mmx150mm 的方形底面积 (床高度: 约 15mm) 的彼此并排排列的 4 个网格上, 首先在 72min 内自室温 (25°C) 达到 130°C。该温度维持 72min 并随后在 36min 内增加至 190°C。在 72min 的保持时间之后, 烘箱在 36min 内加热至 220°C。220°C 维持 72min, 接着温度在 36min 内增加至 265°C。该温度同样维持 72min, 接着在 93min 内增加至 380°C。在 187min 的保持时间之后, 烘箱在 93min 内加热至 430°C, 并接着该温度在继续保持 187min 之后, 在 93min 内增加至 500°C。该最终温度维持 467min。接着烘箱冷却至室温, 并获得侧压强度为 6.3N 的对比环形催化剂成形体 VK2-1。

[0374] 在随后用具有细长孔 (直边长度: 20mm, 边距: 1.8mm) 的不锈钢 1.4541 筛子筛分筛下物过程中, 基于引入整个筛分过程中的过筛材料的重量计, 获得 3.4 重量%的筛下物部分。

[0375] 代替如以上所描述的进行热处理, 也可利用如 DE-A 100 46 957 的实施例 1 中所描述的带式煅烧装置进行 (然而, 在分解 (腔室 1 至 4) 过程中, 在每腔室的停留时间为 1.8h 时, 床高度有利地为 32mm; 在煅烧 (腔室 5 至 8) 过程中, 在停留时间为 4.7h 时, 床高度有利地为 77mm)。腔室具有 1.29m² (分解) 和 1.40m² (煅烧) 的底面积 (腔室长度均为 1.40m), 其中预热至 100°C (分解) 或 470°C (煅烧) 的进料空气以 50-150m³(STP)/h 自下方流经粗筛孔输送带。此外, 空气通过旋转通风机 (900 至 1400rpm) 而循环。在腔室内, 就时间和空间而言, 温度与目标值的偏差 (区段 1-8 的常用值为: 150°C、190°C、220°C、265°C、380°C、430°C、500°C、500°C) 经常为 $\leq 2^\circ\text{C}$ 。在腔室 8 以外有利地接有 2m 长、温度控制为 90°C 的冷却区。否则, 程序是如 DE-A 100 46 957 的实施例 1 中所描述。所得对比催化剂成形体

VK2-1 是适合以相同的方式作为用于丙烯形成丙烯醛的部分氧化的催化剂。所述催化剂也可被引导通过具有细长狭缝的 5mmx20mm 筛子从而移除聚结物,并通过一个有缝筛(优选两个有缝筛)(1.8mmx20mm 的细长狭缝)从而移除形成的碎片。

[0376] 在另一个实施方案中,所有方法步骤相同地重复。在方法步骤 D) 之后,其中所获得的环形成形体 V 利用获自 Engelsmann AG, D-67059 Ludwigshafen am Rhein 的 E. A. 36-2 振动筛分机,被引导通过 1.4541 不锈钢有缝筛(长度为 30mm 且宽度为 1.8mm 的矩形狭缝),并在方法步骤 F 中,分离成完整成形体 V⁺(约 97 重量%)作为筛上物和不完整成形体 V⁻(约 3 重量%)。按照已描述的在强制空气烘箱中进行环形成形体 V⁺的热处理再次获得对比催化剂成形体 VK2-1。在随后用具有细长孔(直边长度:20mm,边距:1.8mm)的不锈钢 1.4541 筛子筛分筛下物过程中,基于引入整个筛分过程中的过筛材料的重量计,仅获得 0.4 重量%的筛下物部分。

[0377] 2. 环形催化剂成形体 K2-1(在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中,存在空气氛围(26° 且相对空气湿度为 60%))

[0378] 制备方法与用于制备对比催化剂成形体 VK2-1 的方法相同,但具有以下差异:

[0379] a) 在方法步骤 F) 中所移除的成形体 V⁻在方法步骤 G) 中用获自 Hosokawa Alpine AG, D-86199 Augsburg 的锤磨机研磨(粒径 $1\ \mu\text{m} < d^H < 100\ \mu\text{m}$;过筛分析)。将所得的细碎聚结物 H 中途储存在密闭的收集容器中,并通过抽吸自该容器回收至方法步骤 B) 的上游,并并入混合物 M^{*}中(基于总重量计以 20 重量%的重量比例)。

[0380] b) 将在方法步骤 D) 中所获得的固体颗粒 FP 的滤饼收集至密闭收集容器中,并通过抽吸自该容器回收至方法步骤 B) 的上游,并同样并入混合物 M^{*}(基于总重量计的 2 重量%的重量比例),并将混合物 M^{*}压制聚结成小块。

[0381] 在用压片机压片的混合物中, $d^P \geq 160\ \mu\text{m}$ 的重量比例为 77.5 重量%,残余含湿量(水含量)为 7.9 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失(在 450°C 于瓷坩埚(其已在 900°C 煅烧至恒重)中在空气下加热 3h) 的重量比为 26%。 G^W 为 35 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 20N。所得催化剂成形体 K2-1 具有 6.1N 的侧压强度。

[0382] 3. 环形催化剂成形体 K2-2(在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中,存在具有高空气湿度的空气氛围(32° 且相对空气湿度为 91%))

[0383] 生产方法与用于生产催化剂成形体 K2-1 的方法相同,但差异为在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中空气湿度增加。在用压片机压片的混合物中, $d^P \geq 160\ \mu\text{m}$ 的重量比例为 95.7 重量%(通过过筛分析测定),残余含湿量(水含量)为 11.5 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失(在 450°C 于瓷坩埚(其已在 900°C 煅烧至恒重)中在空气下加热 3h) 的重量比为 35%。 G^W 为 54 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 22N。所得催化剂成形体 K2-2 具有 5.9N 的侧压强度。

[0384] 4. 环形催化剂成形体 K2-3(在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中,存在具有高空气湿度的空气氛围(32° 且相对空气湿度为 91%))

[0385] 生产方法与用于生产催化剂成形体 K2-2 的方法相同,但差异为细碎聚结物 H 在回收至方法步骤 B) 的上游之前,已中途在开口收集容器中储存 24 小时。在用压片机压片的混合物中, $d^P \geq 160\ \mu\text{m}$ 的重量比例为 98.8 重量%(通过过筛分析测定;分解或再聚结由于残余含湿量升高而降低),且残余含湿量(水含量)为 14.1 重量%。残余含湿量与在 450°C

的重量损失（在 450°C 于瓷坩埚（其已在 900°C 煅烧至恒重）中在空气下加热 3h）的重量比为 41%。 G^W 为 69 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 24N。所得催化剂成形体 K2-3 具有 5.5N 的侧压强度。

[0386] 5. 环形催化剂成形体 K2-4（在方法步骤 B）、C）、D）、F）和 G）中，存在具有高空气湿度的空气氛围（32° 且相对空气湿度为 92%），且所回收的细粉 F 的比例增加）

[0387] 生产方法与用于生产催化剂成形体 K2-2 的方法相同，但差异为方法步骤 C）中筛下物振动筛的筛孔大小为 400 μm 。这使得细粉 F 的重量比例增加至约 70 重量%。 $d^P \geq 160 \mu\text{m}$ 的重量比例为 98.9 重量%（通过过筛分析测定；分解或再聚结由于残余含湿量升高而降低），残余含湿量（水含量）为 13.9 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失（在 450°C 于瓷坩埚（其已在 900°C 煅烧至恒重）中在空气下加热 3h）的重量比为 41%。 G^W 为 69 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 23N。所得催化剂成形体 K2-4 具有 5.7N 的侧压强度。

[0388] IV. 在丙烯形成丙烯醛的非均相催化部分气相氧化中测试 III. 中所生产的环形催化剂

[0389] 催化测试是按照 II 中针对环形催化剂所描述的实现的。下表 3 示出与表 2 相应的获得的结果。

[0390] 表 3

催化剂	T^S (°C)	C^P (mol%)	S^{AC} (mol%)	S^{AC+AA} (mol%)
[0391] VK2-1	319	95.0	91.0	95.7
K2-1	318	95.0	90.8	95.5
K2-2	319	95.1	90.6	95.1
K2-3	321	95.1	89.5	93.8
[0392] K2-4	319	95.0	90.0	94.4

[0393] 令人惊奇的是，在环形催化剂的生产过程中，尤其对 S^{AC+AA} 的而言，本发明回收仅产生不重要的损失，其在回收材料的残余含湿量（水含量）较低且因而成形体 V 的残余含湿量和 G^W 较低时，会趋近测量精度的极限值。

[0394] V. 环形催化剂成形体 K 和对比环形催化剂成形体 VK 的生产，其各自的多元素氧化物活性物质具有以下化学计量：

[0395] $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.6}\text{CS}_{1.0}\text{Cu}_{0.5}\text{Sb}_1\text{S}_{0.04}\text{O}_x$

[0396] 1. 对比环形催化剂成形体 VK3-1（在方法步骤 B）、C）、D）和 F）中，存在空气氛围（27° 且相对空气湿度为 71%））

[0397] 方法步骤 A)

[0398] 自不同来源 Q 生产细碎混合物 M

[0399] 在温度由水（流经中间空间的温度控制水）控制并具有无级可调束式搅拌器（ $D = 0.8\text{m}$, $h = 1.68\text{m}$ ）的 1.75m^3 不锈钢夹套容器（ $D = 1.3\text{m}$, $h = 1.9\text{m}$ ）中首先加入 619l 加热至 45°C 的水，并在后续步骤中以 70 转 / 分钟 (rpm) 搅拌。在约 40 分钟内，向其中计量加入 537.5kg 25°C 的四水合七钼酸铵（ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （81 重量%的 MoO_3 ，8 重量%的 NH_3 ，

按重量计 $\leq 50\text{ppm}$ 的Na和按重量计 $\leq 100\text{ppm}$ 的K)。在该过程中,溶液的温度降至 37°C 。为了确保七钼酸铵的可靠溶解,在计量加入结束之后将混合物继续搅拌15分钟,在该过程中维持温度为 37°C 。在相同温度下,利用差示计量天平随后在3分钟内计量加入17.82kg的偏钒酸铵(NH_4VO_3 , 77重量%的 V_2O_5 , 14.5重量%的 NH_3 , 按重量计 $\leq 150\text{ppm}$ 的Na和按重量计 $\leq 500\text{ppm}$ 的K)(各自在 25°C 下)。将混合物继续搅拌2分钟。然后,在一分钟内,经由短管($D = 25\text{mm}$)添加已在单独的溶解容器(搅拌的 0.20m^3 不锈钢夹套式容器($D = 0.7\text{m}$, $h = 0.78\text{m}$))中制备的49.6kg硝酸铯(CsNO_3 , 具有72重量%的 Cs_2O 和按重量计 $\leq 50\text{ppm}$ 的Na、按重量计 $\leq 100\text{ppm}$ 的K、按重量计 $\leq 10\text{ppm}$ 的Al和按重量计 $\leq 20\text{ppm}$ 的Fe, 溶解时间为约30min, 在随后的计量添加期间,不搅拌含 CsNO_3 溶液的储存容器)在106l水中的 60°C 的无色澄清溶液。在该过程中,所得悬浮液的温度上升至 39°C 。继续搅拌一分钟后,在一分钟内经由短管($D = 25\text{mm}$)自由1.4571钢制成的3101储存容器计量加入31.66l的75重量%的磷酸(在 25°C 和1atm下的密度:1.57g/ml, 在 25°C 和1atm下的粘度:0.147 cm^2/S)。由于放热反应,温度在该过程中上升至 42°C 。再将混合物继续搅拌一分钟。然后,在一分钟内,将1.34kg的硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (> 99 重量%))搅拌加入混合物中并将混合物继续搅拌1分钟。在此期间,温水自混合槽的夹套中喷出。在相同温度,经计量天平,在3分钟内添加37.04kg的三氧化锑(Sb_2O_3 , 粒径 d_{50} = 约 $2\mu\text{m}$, 根据XRD的晶体结构: $> 75\%$ 方锑矿, $< 25\%$ 锑华, 纯度: > 99.3 重量%, ≤ 0.3 重量%的 As_2O_3 , ≤ 0.3 重量%的 PbO 和按重量计 $\leq 300\text{ppm}$ 的 FeO)(可作为Triox White, No. 639000购自Antraco, D-10407Berlin)。然后,搅拌器速度自70rpm降至50rpm。随后,将搅拌的悬浮液利用夹套中的蒸汽以线性方式在30分钟内加热至 95°C 。在该温度和50rpm下,在4分钟内自不锈钢储存容器添加51.64kg的硝酸铜溶液($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液, 具有15.6重量%的Cu)。在 95°C 继续搅拌56分钟后,搅拌器速度自50rpm进一步降至35rpm。随后,将全部悬浮液在4分钟内排入用 $10\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$ 的氮气保护的喷雾塔储存容器(1.75m^3 不锈钢夹套式容器($D = 1.3\text{m}$, $h = 1.9\text{m}$), 其具有无级可调节束式搅拌器($D = 0.8\text{m}$, $h = 1.68\text{m}$)), 加热至 85°C 并以35rpm搅拌, 并用20l的水(25°C)冲洗(稍后,用5至25重量%的 NH_3 水溶液清洁)。自该储存容器,悬浮液在获自Niro A/S, DK-2860Soeborg的FS-15旋转盘喷雾塔中在热空气同向流中在3.5h内喷雾干燥,该热空气入口温度为 300°C , 出口温度为 110°C , 盘速度为18000rpm, 流量为 $270\text{kg}/\text{h}$, 空气速率为 $1800\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$, 且停留时间为2.2分钟), 并且所得喷雾粉末具有17.2重量%的灼烧损失(在 500°C 、空气下持续1h)和 $35.9\mu\text{m}$ 的 d_{50} ($d_{10} = 14.3\mu\text{m}$, $d_{90} = 65.6\mu\text{m}$, 在2bar绝对分散压力下测量)。

[0400] 将喷雾粉末在具有混合叶片和切割叶片(混合叶片速度:39rpm, 切割叶片速度:3000rpm)的倾斜层式混合器(VIL型, 容量:200l, Aachener Misch-und Knetmaschinenfabrik)中在9min内与1.5重量%的获自Timcal AG的TIMREX T44石墨($d_{50} = 20.8\mu\text{m}$)混合以获得细碎混合物M。细碎混合物M不包含粒径 $d^m \geq 160\mu\text{m}$ 的任何颗粒。

[0401] 方法步骤B)

[0402] 聚结物A的生产

[0403] 然后,细碎混合物M在由1.4541不锈钢制成的双辊压制机中压制聚结以得到宽度约10cm且高度约2.8mm的小块(聚结物A),所述压制机是获自Hosokawa Bepex GmbH,

D-74211Leingarten 的 K200/100 双辊压实机型,其具有凹面(深度 = 2mm)、凹槽的平滑辊(间隙宽度 :2.8mm,辊直径 :20cm,辊速度 :13rpm,目标压力 :约 30kN,最大压力 P1 :1.5kN/cm²)。

[0404] 方法步骤 C)

[0405] 粉末 P/P* 的生产

[0406] 所述小块利用由 1.4541 不锈钢制成的 GBM-406 有棒辊破碎机和由 1.4541 不锈钢制成的 MGR-803 冲击筛分机(二者均获自 Frewitt Maschinenfabrik AG, CH-1700 Fribourg)而粉碎,所述筛分机具有一个转子和筛孔宽度(矩形线形成的方形筛孔)为 1mm 的 Frewitt 筛。使用具有橡胶球敲击(橡胶球直径 = 22mm)的获自 Allgäuer 的整合振动筛(筛上物筛宽度(仅在有缺陷的 Frewitt 筛的情况下是有意义的):1.25mm,筛下物筛宽度 :400 μm)以分离粒径 d^p 为 400 μm ≤ d^p ≤ 1mm 的粉末 P。筛上物、所需粉末 P 和细粉(筛下物)之间的量分布是 < 1 重量% :约 55 重量% :约 45 重量%。细粉 F 利用抽吸输送而回收至双辊压实机的上游,并再次压制聚结成与新供应的细碎混合物 M 的混合物 M* 的小块。在方法步骤 B) 中,在闭环控制下调节目标压力值,以便将粉末 P 的堆积密度设定在 1350 至 1410g/l 之间。

[0407] 为了在方法步骤 D) 中生产环形成形体 V,在 2min 内将另外的 1 重量%的获自 Timcal AG 的 TIMREX T44 石墨加入到获自 Draiswerke GmbH, D-68305 Mannheim 的 S5 带式螺杆混合器中的粉末中,并将所得混合物 P* 利用抽吸输送而输送至压片机。在压片机中压片的混合物中, d^p ≥ 160 μm 的重量比例是 84 重量%(通过筛分析测定)且残余含湿量为 3.9 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失(在 450°C 于瓷坩埚(其已在 900°C 煅烧至恒重)中在空气下加热 3h)的重量比为 24%。G^w 为 32 重量%。

[0408] 方法步骤 D)

[0409] 环形成形体 V 的生产

[0410] 随后,输送至压片机的粉末 P* 在与德国申请 102008040093.9 的实施例 IV 中相同的压片机(获自 Korsch 的 PH 865 Korsch 旋转压制机)中,以约 20rpm 的压片板速度在空气氛围下压片,从而获得尺寸为 7mmx7mmx3mm(外径 x 高度 x 内径)的侧压强度为 37 ± 2N 的环形成形体 V。主要压力为约 3 至 5kN。最大压力 P2 为 16kN/cm²。为了防止粉尘释放,压片机具备抽吸系统(300 至 400m³(STP)/h)。将废气引导通过获自 Herding(D-92224 Amberg)的 HSL 900-8/8SZ 过滤器,其经定期清洁从而获得固体颗粒 FP 组成的滤饼。

[0411] 方法步骤 E)

[0412] 热处理环形成形体 V 以获得对比环形催化剂成形体 VK3-1

[0413] 热处理是在两个以串联方式连接的直接耦合带式煅烧炉中进行(第一带式煅烧炉的出口形成第二带式煅烧炉的入口),如 DE-A 100 46 957 中详细描述(带式煅烧炉的不同区段在气体侧连通),各带式煅烧炉包含 4 个加热区(腔室)。腔室具有 1.29m²(分解 :第一带式煅烧炉)和 1.40m²(煅烧 :第二带式煅烧炉)的底面积(腔室长度均为 1.40m),并且预热至 150°C(分解)或 320°C(煅烧)的进料空气自底部流经粗筛孔输送带。该空气另外通过旋转通风机而循环。两个带式煅烧炉的操作的特征参数总结于表 5 中。在第一带式煅烧炉(带宽度 = 92cm)中,几何成形体 V 中存在的铵盐分解(“盐分解”)。在此释放的 NH₃ 浓度在第一带式煅烧炉的所有 4 个加热区段中利用 FTIR 光谱连续监测(Nicolet“Impact”

光谱仪, 不锈钢 IR 池, 具有 CaF_2 窗口, 路径长度为 10cm, 加热至 120°C , 参考在 3333cm^{-1} 的谱带强度测定浓度)。测量结果同样报告于表 5 中。第一带式煅烧炉的区段 2 至 4 中的温度 (与第二带式煅烧炉中的温度一起) 影响所得对比环形催化剂成形体 VK3-1 的残余铵含量 (但其不影响斜方晶 MoO_3 在其中的比例)。在 $2.3\text{cm}/\text{min}$ 的带速时, 第一带式煅烧炉的床高度为 50mm。在第二带式煅烧炉中, 实现几何成形体 V 的最终煅烧。类似于第一带式煅烧炉的 4 个加热区段, 在第二带式煅烧炉中的前两个区段监测氨释放。区段 6 至 8 中的温度主要用作所得对比环形催化剂成形体 VK3-1 中斜方晶 MoO_3 的比例的控制参数, 但也影响其残余铵含量。在第二带式煅烧炉 (带宽度 = 100cm) 中, 带速度为 $1.0\text{cm}/\text{min}$, 从而导致床高度为 105mm。为了移除聚结物, 由此获得的对比环形催化剂成形体 VK3-1 也被传导通过具有 9mm (边距) \times 20mm (边长) 细长孔的有缝筛, 且围了筛下物筛分, 通过两个具有细长孔 (各自为 6mm (边距) \times 20mm (边长)) 的有缝筛。所获得的筛下物部分基于所引入的过筛材料的总量计为 23 重量%。

[0414] 对比环形催化剂成形体 VK3-1 具有 15N 的侧压强度、0.52 重量% NH_4^+ 的铵含量 (通过 Kjeldahl 滴定法测定), 和 2.1 强度%的 MoO_3 含量。后者计算为 X 射线粉末衍射图 (Cu-K α 辐射) 中, $2\Theta = 27.3^\circ$ 时的 (021) MoO_3 反射强度与 $2\Theta = 26.5^\circ$ 时的杂聚化合物的 (222) 反射强度的比 (在本文中, X 射线粉末衍射图中的反射强度的定义总是基于 DE-A 19835 247 以及 DE-A 100 51 419 和 DE-A 100 46 672 中所给出的定义)。

[0415] 在另一个实施方案中, 所有方法步骤相同地重复。在方法步骤 D) 之后, 其中所获得的环形成形体 V 利用获自 Engelsmann AG (D-67059 Ludwigshafen am Rhein) 的 E. A. 36-2 振动筛分机, 被引导通过 1.4541 不锈钢有缝筛 (长度为 20mm 且宽度为 5mm 的矩形狭缝), 并在方法步骤 F 中, 分离成完整成形体 V^+ (约 82 重量%) 作为筛上物和不完整成形体 V^- (约 18 重量%)。按照已描述的在两个串联的带式煅烧炉中进行环形成形体 V^+ 的热处理再次获得对比催化剂成形体 VK3-1。在随后用两个具有细长孔 (直边长度: 20mm, 边距: 6mm) 的不锈钢 1.4541 筛子筛分筛下物过程中, 基于引入整个筛分过程中的过筛材料的重量计, 仅获得 5.2 重量%的筛下物部分。

[0416] 2. 环形催化剂成形体 K3-1 (在方法步骤 B)、C)、D)、F) 和 G) 中, 存在空气氛围 (27 且相对空气湿度为 71%))

[0417] 生产方法与用于制备对比催化剂成形体 VK3-1 的方法相同, 但具有以下差异:

[0418] a) 在方法步骤 F) 中所移除的成形体 V^- 在方法步骤 G) 中用获自 Hosokawa Alpine AG, D-86199 Augsburg 的锤磨机研磨 (粒径 $1\mu\text{m} < d^H < 100\mu\text{m}$; 过筛分析)。将所得的细碎聚结物 H 中途储存在密闭的收集容器中, 并通过抽吸自该容器回收至方法步骤 B) 的上游, 并并入混合物 M^* 中 (基于总重量计以 20 重量%的重量比例)。

[0419] b) 将在方法步骤 D) 中所获得的固体颗粒 FP 的滤饼收集至密闭收集容器中, 并通过抽吸自该容器回收至方法步骤 B) 的上游, 并同样并入混合物 M^* (基于总重量计的 2 重量%的重量比例), 并将混合物 M^* 压制聚结成小块。

[0420] 在用压片机压片的混合物中, $d^P \geq 160\mu\text{m}$ 的重量比例为 80 重量%且残余含湿量 (水含量) 为 4.1 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失 (在 450°C 于瓷坩埚 (其已在 900°C 煅烧至恒重) 中在空气下加热 3h) 的重量比为 26%。 G^W 为 35 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 $37 \pm 2\text{N}$ 。所得催化剂成形体 K3-1 具有 15N 的侧压强度、0.53 重量% NH_4^+ 的

铵含量（通过 Kjeldahl 滴定法测定），和 2.1 强度%的 MoO_3 含量。

[0421] 3. 环形催化剂成形体 3-2（在方法步骤 B）、C）、D）、F）和 G）中，存在空气氛围（27° 且相对空气湿度为 71%））

[0422] 生产方法与用于生产催化剂成形体 K3-1 的方法相同，但差异为细碎聚结物 H 在其回收至方法步骤 B）的上游之前，已中途在开口的收集容器中储存 24 小时。在用压片机压片的混合物中， $d^p \geq 160 \mu\text{m}$ 的重量比例为 83 重量%（通过过筛分析测定；分解和再聚结由于残余含湿量升高而降低），残余含湿量（水含量）为 6.9 重量%。残余含湿量与在 450°C 的重量损失（在 450°C 于瓷坩埚（其已在 900°C 煅烧至恒重）中在空气下加热 3h）的重量比为 41%。 G^w 为 69 重量%。所得成形体 V 的侧压强度为 $37 \pm 2\text{N}$ 。所得催化剂成形体 K3-2 具有 15N 的侧压强度、0.53 重量% NH_4^+ 的铵含量（通过 Kjeldahl 滴定法测定），和 2.2 强度%的 MoO_3 含量。

[0423] VI. 在甲基丙烯醛形成甲基丙烯酸的非均相催化部分气相氧化中测试

[0424] V. 中所生产的环形催化剂

[0425] 将 2kg 的特定环形催化剂成形体作为上游床并以各自尺寸为 $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 4\text{mm}$ （外径 x 长度 x 内径）的 50g 滑石环（获自 CeramTec 的 C220 滑石）作为下游床装入由不锈钢制成的管型反应器（外径 = 30mm，内径 = 26mm，长度 = 4.15m）中（填充高度：397cm）。该反应器置于加热至约 287°C 的氮鼓泡的盐浴（53 重量%的硝酸钾、40 重量%的亚硝酸钠和 7 重量%的硝酸钠）。催化测试在循环气体模式下进行。该测试产生如下反应物气体组成（起始反应气体混合物的组成）：约 5 体积%的甲基丙烯醛、9 体积%的 O_2 、17 体积%的水蒸汽、1.5 体积%的 CO 、1.8 体积%的 CO_2 ，和补足到 100 体积%的剩余量气体，其基本上为分子氮。基于质量的表现速度（WHSV）为 0.17h^{-1} 。

[0426] 在测试（在各情况下持续 5 天）期间，单程甲基丙烯醛转化率 C^{MAC} 保持在约 64mol%。为此目的，盐浴温度逐步增加。在第 5 天实现的结果通过下表 4 示出。在该表中， S^{MAA} 是甲基丙烯酸形成的选择性，并且 S^{COx} 是副产物碳氧化物形成的选择性。

[0427] 表 4

[0428]

催化剂	T^s (°C)	C^{MAC} (mol%)	S^{MAA} (mol%)	S^{COx} (mol%)
VK3-1	293	64.0	84.1	9.9
K3-1	291	64.4	83.8	10.1
K3-2	293	64.4	83.1	10.6

[0429] 令人惊奇的是，在环形催化剂的生产过程中，对 $S^{\text{AC+AA}}$ 而言，本发明回收仅产生不重要的损失，其在回收材料的残余含湿量较低（水含量低）且因而成形体 V 的残余含湿量和 G^w 较低时，所述损失趋近测量精度的极限值。

表 5:

第一带式 煅烧炉	床高度								5.0 cm			
	带速度								2.3 cm/min			
第二带式 煅烧炉	床高度								10.5 cm			
	带速度								1.0 cm/min			
第一带式 煅烧炉	入口	50	25	开放, 无温度控制	150	35						
	区段 1	145	72.5	164	150	100	70	900	1.3-1.9			
	区段 2	145	72.5	228	150	80	195	500	2.3-2.9			
	区段 3	145	72.5	260	150	115	220	500	0.6-0.9			
	区段 4 向第二带式煅烧 炉的过渡点	145	72.5	286	150	115	240	500	0.25-0.4			
		120	60	无温度控制	150	35						

[0430]

表 5 续

第二带式 煅烧炉	入口	125	125			35					
	区段 5	145	145	350	320	170	220	500	0.14-0.25		
	区段 6	145	145	381	320	125	190	500	0.05-0.17		
	区段 7	145	145	381	320	125	190	500			
	区段 8	145	145	382	320	160	210	500			
	冷却区段	200	200	70	320	35		开关打开			
	出口	50	50								
	总停留时间		1330								

2008 年 12 月 12 日提交的 US 临时专利申请 61/122129 通过文献引证并入本发明申请中。参照上述教导，本发明的许多变化和偏差是可能的。因此，可认为在附加的权利要求的范围内，本发明可以以不同于本文中具体描述的方式进行。

[0431]