

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

**B01J 23/88**

B01J 23/888

B01J 37/08

C07C 45/35

C07C 51/25

F27B 9/24

F27D 7/04



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01816066.2

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231293C

[22] 申请日 2001.9.20 [21] 申请号 01816066.2

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 21 [33] DE [31] 10046957.4

[86] 国际申请 PCT/EP2001/010911 2001.9.20

[87] 国际公布 WO2002/024620 德 2002.3.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.21

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·阿诺德 S·昂夫里克特

R·费尔德 K·哈斯

K·J·马勒-恩格尔

审查员 李雪霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 任宗华

B01J 19/22 B01J 6/00

权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 2 页

[54] 发明名称 多金属氧化物催化剂的制备方法

[57] 摘要

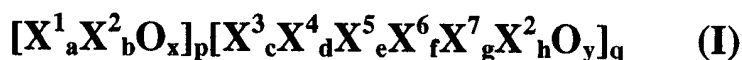
本发明涉及一种适用于气相氧化有机化合物制备  $\alpha$ ,  $\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸并含有多金属氧化物活性相的催化剂, 其通过以下方法制备: 在该方法中制备了一种颗粒状催化剂前体, 该前体含有氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物, 所述的化合物可转化为氧化物, 所述催化剂前体通过煅烧转化为一种有催化活性的形式, 煅烧时, 在恒定温度下, 该特定催化剂前体物流以基本恒定的速率通过至少一个煅烧区。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种催化剂的制备方法，该催化剂适用于气相氧化有机化合物制备  $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸并含有多金属氧化物活性相，其中制备了一种颗粒状催化剂前体，该前体含有氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物，所述化合物可转化为氧化物，所述催化剂前体通过煅烧转化为一种有催化活性的形式，煅烧时，颗粒状催化剂前体物流以基本恒定的速率通过至少一个煅烧区进行煅烧，并且有一股气流垂直于催化剂前体在煅烧区的前进方向通过催化剂前体物流，煅烧区内作为时间函数的最大温度变化量和最大局部温差均  $\leq 5^\circ\text{C}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中多金属氧化物包含至少一种选自钼和钨的第一金属和至少一种选自铋、碲、铋、锡、铜、铁、钴和/或镍的第二金属。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中多金属氧化物如式 I 或 II 所示，



其中，

$\text{X}^1$  是铋、碲、铋、锡和/或铜，

$\text{X}^2$  是钼和/或钨，

$\text{X}^3$  是碱金属、铈和/或钐，

$\text{X}^4$  是碱土金属、镍、钴、铜、锰、锌、锡、镉和/或汞，

$\text{X}^5$  是铁、铬、铈和/或钒，

$\text{X}^6$  是磷、砷、硼和/或铋，

$\text{X}^7$  是稀土金属、钛、锆、铌、钽、铪、钽、银、金、铝、镓、铟、硅、锗、铅、钪和/或铀，

a 为 0.01 至 8,  
b 为 0.1 至 30,  
c 为 0 至 4,  
d 为 0 至 20,  
e 为 0 至 20,  
f 为 0 至 6,  
g 为 0 至 15,  
h 为 8 至 16,  
x 和 y 是由 I 中除氧之外的元素的价数和份数决定的数字,  
p 和 q 是满足  $p/q$  比值为 0.1 至 10 的数字,  
 $X^8$  是钴和/或镍,  
 $X^9$  是硅和/或铝,  
 $X^{10}$  是碱金属,  
i 为 0.1 至 2,  
k 为 2 至 10,  
l 为 0.5 至 10,  
m 为 0 至 10,  
n 为 0 至 0.5,  
z 是由 II 中除氧之外的元素的价数和份数决定的数字。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中催化剂前体通过至少两个在不同温度恒温的煅烧区。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中煅烧区内作为时间函数的最大温度变化量为  $\leq 3^{\circ}\text{C}$ 。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其中煅烧区内作为时间函数的最大温度变化量为  $\leq 2^{\circ}\text{C}$ 。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其中煅烧区内的最大局部温差为  $\leq 3^{\circ}\text{C}$ 。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中煅烧区内的最大局部温差为  $\leq 2^{\circ}\text{C}$ 。

## 多金属氧化物催化剂的制备方法

本发明涉及一种含有多金属氧化物活性相的催化剂的制备方法，一种使用该催化剂和带式煅烧设备制备 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸的方法，该带式煅烧设备特别为制备该催化剂设计。

虽然直到60年代末丙烯酸和丙烯酸酯还主要是通过Reppe方法制备，但现在是通过气相氧化丙烯的制备方法占主导地位。丙烯氧化成为丙烯酸可以一阶段或两阶段进行。用于多相催化反应的催化剂通常为多金属氧化物，其通常含有重金属钼酸盐作为主成分和多元素化合物作为助催化剂。丙烯在第一步骤发生氧化反应生成丙烯醛，并在第二步骤生成丙烯酸。因为这两个氧化步骤在动力学上可能不同，相同的反应条件和单一的催化剂通常达不到最佳的选择性。因此，最近已经优先开发出了催化剂和工艺变量最佳匹配的两阶段方法。通常，在第一阶段，在固定床管式反应器中丙烯在分子氧存在下发生放热反应氧化为丙烯醛。反应产物直接通过第二反应器并进一步氧化为丙烯酸。可以浓缩第二阶段生成的反应气体，并且可通过萃取和/或蒸馏分离丙烯酸。

丙烯氧化为丙烯醛和/或丙烯酸的反应是个强放热反应。因此装填有非均相催化剂的固定床管式反应器的管柱用冷却介质—通常为一种熔盐例如 $\text{KNO}_3$ 和 $\text{NaNO}_2$ 的共熔混合物—包裹。反应的热量通过装有催化剂的管柱的壁散至盐浴。尽管有冷却介质的冷却，在装填有催化剂的管柱的整个长度上和/或其横截面上还是不能达到相同的温度。形成了过热区域，例如热点。这样，在装填有催化剂的管柱的进口附近反应混合物中丙烯的浓度较高，而在出口附近的反应混合物中丙烯的浓度较低，这加速了进口附近过热区域的形成。由于反应速率通常随着温度的升高而升高，一个不均一的温度分布导致较高温度的区域

有额外的转化率，随之放出的热量又加剧了温度的不平衡性。

在装填有催化剂的管中形成的过热区域出于多种原因都是不利的。在过热区域除了需要的氧化状态之外又发生了过度氧化。而且，多余的热量应力影响了催化剂的性能和催化剂的寿命。过热区域的形成最终会产生一个不可控制的反应过程，这可能会导致爆炸性的失控反应发生。额外形成过热区域在采用钼基催化剂的情况下尤为不利，因为钼化合物容易升华。

为了校验装填有催化剂的管柱的温度曲线，已建议在管柱中使用不同活性的催化剂，催化剂的活性沿反应混合物的流动方向轴向增加。不同活性的催化剂，例如，可以通过改变化学组成得到，参见US5276178和DE3006894。另一方面，催化剂的活性也可以通过改变催化剂制备过程中的煅烧温度来改变，参见WO98/24746。US5198581建议使用不同体积比例的催化剂，体积比例沿反应混合物的流动方向轴向降低。由于制备众多不同活性的催化剂和将催化剂组织装填到反应管中复杂且费时，这些建议是不利的。

US4438217建议在减少形成过热区域问题之前使用特定的催化剂形状。EP0807465描述了具有活性相固定比例、催化剂的颗粒尺寸和煅烧温度的催化剂。

JP08086571A描述了一种处理设备，它包括一个传送带，该传送带有一个在一中空圆柱腔中旋转的可透气带；和一个可让气体通过送至带的传送部分的装置，该传送部分在旋转带轨迹内。

本发明的一个目的是提供一种含有多金属氧化物作为活性相的催化剂及其制备方法，当其用于制备 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸时，可本质上优化活性、选择性和催化剂寿命的平衡。

据发现，在用已知方法制备催化剂的情况下，在工业固定床管式反应器中所含的催化剂颗粒中，个别催化剂颗粒活性的波动超过了给定的催化剂颗粒，使上述与热点形成有关的问题加剧和恶化。所使用的非均相催化剂包含一个多金属氧化物的活性相，该催化剂有一个能最佳平衡活性、选择性和催化剂寿命的温度范围，该温度范围取决于

化学组成和制备条件。如果在一个反应器中催化剂颗粒群中存在活性差别很大的颗粒，部分催化剂不可避免地要在或多或少偏离催化剂颗粒各自的最佳温度范围操作。这与产率、选择性和催化剂的寿命的下降相关。

在本发明中，当考虑产率、选择性和催化剂的寿命时，发现使用基本相同活性的，即，有一个很窄的活性分布的催化剂颗粒群在 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸的制备中能有最佳的制备条件。通常，一个制备 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸的工业反应器含有几吨催化剂。对于这样大量的催化剂，怎样得到很窄的活性分布在先技术没有提供教导。通常用于煅烧的设备，如马弗炉或盘式燃烧炉，任何一种都只能制备少量的催化剂，或者，如果它们有足够大的容量，也没有足够稳定的温度。这样，如下面的实施例和对比实施例所示，即使煅烧温度的微量变化也能导致活性的很大不同，煅烧期间温度的不够稳定会导致催化剂批次间活性波动很大。混合活性波动很大的大量催化剂以便将催化剂的活性标准化，这种方法有实质性的缺点。另一方面，在混合过程中，催化剂暴露于机械应力中，这会引起涂敷催化剂的磨损和挤出催化剂和催化剂颗粒的破损。另一方面，通过混合只能达到一个低度标准化，因为混合时单个催化剂颗粒的活性差别仍然存在。

我们发现可以通过简单和经济地制备大量含有多金属氧化物活性相的活性分布窄的催化剂达到这一目的。

本发明涉及一种适用于气相氧化有机化合物制备 $\alpha,\beta$ -不饱和醛和/或羧酸的催化剂的制备方法，该催化剂含有多金属氧化物活性相，其中制备了一种颗粒状催化剂前体，该前体含有氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物，所述催化剂前体通过煅烧转化为一种有催化活性的形式，在煅烧时，该特定催化剂前体物流以基本恒定的速度通过至少一个煅烧区，煅烧区中，作为时间函数的最大温度变化量和最大局部温差均 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

根据本发明制备的催化剂可作为非负载型催化剂或负载型催化剂存在。在非负载型催化剂的情况下，催化剂基本上包括多金属氧化

物。相应的催化剂前体基本上含有氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物的完全混合物，所述化合物可转化为氧化物。该混合物被压成需要的催化剂形状，例如通过压丸或挤压，如果需要的话，可以使用常规助剂，例如润滑剂和/或成模剂，例如石墨或硬脂酸，或增强物质，例如玻璃的微纤维、石棉、金刚砂或钛酸钙。非负载型催化剂可以有任何需要的形状，例如圆柱形、球形等等；优选的催化剂形式是空圆柱体，例如其外径和长度在2至10mm及壁厚在1至3mm。

为了得到用于根据本发明制备的负载型催化剂的催化剂前体，可将载体很方便地用氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物的通常很细的粉末混合物涂敷，其中的化合物可以转化为氧化物。可将要使用的粉末物质适当润湿用于载体的涂敷，并且在使用后干燥，例如通过热空气。在载体上粉末物质的涂层厚度可在50至500 $\mu\text{m}$ 的范围内适当选择，优选100至350 $\mu\text{m}$ 。所用载体材料可以是常用的多孔或无孔氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、金刚砂或硅酸盐，例如硅酸镁或硅酸铝。载体可具有规则或不规则的形状，规则形状的载体优选表面粗糙度大的，例如优选球体或中空圆柱体。

多金属氧化物可以无定形和/或晶体形式存在。可含有具有固定晶体结构类型的晶体或这些晶体的混合物。多金属氧化物可具有基本均一组成的混合物，或可具有化学组成与其局部环境不同的分散相区域。这种情况是，例如，关键相或助催化剂相分散在主体相中。不同化学组成的区域最大直径优选1至25 $\mu\text{m}$ ，特别优选1至20 $\mu\text{m}$ ，更尤其优选5至15 $\mu\text{m}$ ，最大直径认为是颗粒表面的两点间的最大连线，该连线穿过该颗粒的重心。通常，预先将分散相单独制成细微分开的形式并与氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物混合，后者构成了多金属氧化物材料的主体相，其中所述的化合物可以转化为氧化物。

通常可以在存在或不存在氧气的情况下通过加热转化为氧化物的特别合适的化合物为卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、

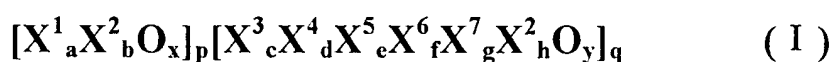
乙酸盐、碳酸盐、胺配合物盐、铵盐和/或氢氧化物。可分解和/或可通过煅烧基本上完全分解的化合物，例如氢氧化铵、碳酸铵、硝酸铵、甲酸铵、乙酸铵、草酸铵或乙酸，可另外加入作为致孔剂。氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物优选彻底混合，其中的化合物可以转化为氧化物。这种彻底混合可以干燥或湿润的形式完成，如果以干燥形式进行，起始化合物可以很方便地以细致粉碎的粉末形式使用。然而，这种彻底混合优选在湿润的形式下完成。通常，起始化合物以水溶液和/或悬浮液的形式相互混合。然后干燥得到的含水物，干燥过程优选通过喷雾干燥含水混合物来进行。

用于通过气相氧化3至6个碳原子的烷烃、链烷醇、烯烃和/或烯醛制备 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸的含有多金属氧化物活性相的催化剂本身已知，且在例如 EP0000835、EP0575897、DE19855913、US5276178、DE3006894、US5198581、WO98/24746、US4438217和EP0807465中有所描述。

这些催化剂在制备 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸的高负载过程中特别适用。

多金属氧化物优选包含至少一种选自钼和钨的第一金属和至少一种选自铋、碲、铟、锡、铜、铁、钴和/或镍的第二金属。

尤其优选式 I 或 II 表示的多金属氧化物



其中，

$X^1$ 是铋、碲、铟、锡和/或铜，优选铋，

$X^2$ 是钼和/或钨，

$X^3$ 是碱金属、铈和/或钪，优选钾，

$X^4$ 是碱土金属、镍、钴、铜、锰、锌、锡、镉和/或汞，优选镍和/或钴，

$X^5$ 是铁、铬、钕和/或钒，优选铁，

$X^6$ 是磷、砷、硼和/或铋，

$X^7$ 是稀土金属、钛、锆、铌、钽、铯、钼、银、金、铝、镓、铟、硅、锗、铅、钍和/或铀, 优选硅、铝、钛和/或锆,

a为0.01至8,

b为0.1至30,

c为0至4,

d为0至20,

e为0至20,

f为0至6,

g为0至15,

h为8至16,

x和y是由 I 中除氧之外的元素的价数和份数确定的数字,

p和q为满足p/q比值为0.1至10的数字,

$X^8$ 是钴和/或镍, 优选钴,

$X^9$ 是硅和/或铝, 优选硅,

$X^{10}$ 是碱金属, 优选钾、钠、铯和/或铷, 尤其优选钾,

i为0.1至2,

k为2至10,

l为0.5至10,

m为0至10,

n为0至0.5,

z是由 II 中除氧之外的元素的价数和份数决定的数字。

该新方法特别适用于含有式 II 多金属氧化物活性相的催化剂的制备, 因为这些物质的活性随煅烧温度的变化特别明显。

式 I 的多金属氧化物从EP0000835和EP0575897本身已知, 式 II 的多金属氧化物从DE19855913本身已知; 因此全文引用这些文献作为参考。

式 I 的多金属氧化物含有化学组成为 $X_a^1X_b^2O_x$ 的三维确定的区域, 其化学组成不同于其局部环境。确定区域的最大直径优选1至25 $\mu\text{m}$ , 特别优选1至20 $\mu\text{m}$ , 且尤其优选5至15 $\mu\text{m}$ 。以一种合适的方式

获得含有式 I 多金属氧化物活性相催化剂的催化剂前体, 首先预形成煅烧氧化物  $X^1_a X^2_b O_x$ , 例如, 通过在水溶液中将  $X^1$  的水溶性盐和  $X^2$  的含氧酸或它们的铵盐混合, 干燥该溶液并煅烧干燥物, 如果必要的话, 粉碎得到的氧化物, 并分出需要颗粒等级的颗粒。将分别预形成的氧化物与  $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$  和  $X^2$  的氧化物和/或化合物以需要的当量比例混合, 所述的化合物可转化为氧化物, 并且, 如果在湿润状态下进行混合时, 干燥混合物。

可以一种合适的方式获得含有式 II 多金属氧化物活性相催化剂的催化剂前体, 通过制备元素铋、铁和  $X^8$  的化合物的第一水溶液, 制备含有元素钼和  $X^{10}$  的化合物的第二水溶液, 混合第一和第二水溶液, 将第一水溶液与第二水溶液或其混合物与含元素  $X^9$  的化合物的溶液或悬浮液混合, 干燥得到的混合物或沉淀产物, 优选通过喷雾干燥法。

在最后的煅烧中, 特定催化剂前体的物流, 优选作为时间函数基本为常数的质量流以基本恒定的速度通过至少一个煅烧区。术语煅烧在这里也包括热处理步骤, 例如最后的干燥和/或分解, 它们是实际煅烧步骤的上游。颗粒状的催化剂前体的物流宜于连续地通过至少两个、例如二至十个、通常恒温在不同的温度的煅烧区。通过这种方式, 可得到特定催化剂前体的物流通过的不同温度曲线。例如, 连续的煅烧区例如在温度逐渐升高的情况下能达到恒温。每个煅烧区可能有不同的空间尺寸, 这样在催化剂前体颗粒物流恒定的速度下可得到每个煅烧区不同的停留时间。

在至少一个煅烧区内催化剂前体加热至通常 400 至 600℃ 的温度, 优选 450 至 530℃。当该新方法以八个煅烧区运行时, 例如, 下列温度曲线是合适的:

1: 100-200℃; 2: 150-250℃; 3: 200-300℃; 4: 250-350℃;  
5: 350-400℃; 6: 400-550℃; 7: 400-550℃; 8: 400-550℃。

当使用三个区时, 下列温度曲线是合适的:

1: 100-400℃; 2: 250-550℃; 3: 400-550℃。

当使用四个区时, 下列温度曲线是合适的:

1: 100-250℃; 2: 200-350℃;

3: 350-550℃; 4: 400-550℃。

当使用六个区时, 下列温度曲线是合适的:

1: 100-200℃; 2: 150-300℃; 3: 200-350℃;

4: 300-400℃; 5: 400-500℃; 6: 400-600℃。

当使用12个区时, 下列温度曲线是合适的:

1: 100-200℃; 2: 150-250℃; 3: 200-300℃; 4: 250-350℃;

5: 350-400℃; 6: 400-500℃; 7: 400-550℃; 8: 400-550℃;

9: 400-600℃; 10: 400-600℃; 11: 400-700℃; 12: 400-700℃。

为了成功地运行该新方法, 有必要使煅烧区的温度局部基本恒定并作为时间的函数。温度的稳定性可以通过温度测量装置例如热电偶检测。每个煅烧区配备优选至少4个、特别优选至少6个、尤其优选至少10个热电偶, 并尽可能在煅烧区内等距排列。在一个煅烧区的每个热电偶测得的温度每小时平均值的平均值与每个单点的值相差优选不超过5℃, 特别优选不超过3℃, 尤其优选不超过2℃。在每个热电偶上测得的温度的记录及其平均值的计算可以方便地在适当程序化的计算机上自动运行。这也有助于调节和控制煅烧区的加热。热电偶最好定期校准以确保测量温度与实际温度的最大偏差优选小于0.5℃。

作为时间函数的煅烧区内温度最大偏差为 $\leq 5^\circ\text{C}$ , 特别优选 $\leq 3^\circ\text{C}$ , 尤其优选 $\leq 2^\circ\text{C}$ 。作为时间函数的温度偏差认为是在一个小时内一个煅烧区的每个热电偶测得温度的标准偏差。最大的局部温差, 即, 煅烧区内的最大温差, 为 $\leq 5^\circ\text{C}$ , 优选 $\leq 3^\circ\text{C}$ , 尤其优选 $\leq 2^\circ\text{C}$ 。该局部温差认为是在一个煅烧区的热电偶上测得温度的时均值的标准偏差。

煅烧区内的气氛中可以包括惰性气体如氮或氩, 惰性气体和氧气的混合物如空气; 还原性气体, 如烃, 例如甲烷、醛, 例如丙烯醛、或氨、或氧气和还原性气体的混合物。然而, 在还原性条件下煅烧时, 应确保金属成分不被还原为单质。因此, 有利的是在煅烧区中存

在含氧气体、特别是空气。为了在煅烧区得到均一的温度和/或移走任何分解形成的气体，优选在垂直于煅烧区内催化剂前体的前进方向上、在催化剂前体上方通过气流。适当的气体为上面提到的气体，特别是空气。特别是在制备含钼或铋的多金属氧化物催化剂时，如EP-A-558028中所述的在含有1体积%或更多的一氧化氮和0.5体积%或更多的氧气的气氛中进行煅烧可能更有利。

为了实现这一新方法，宜用一个带式煅烧设备，其包含至少一个可加热的室和一个穿过该室并用于承载颗粒状催化剂前体的传送带。传送带通常是一个连续的带，可以水平运行经过可加热室，并在其一端形成上升的翻转通道而在另一端形成一个下降的翻转通道。这样，经常有利的是提供一个外壳，传送带可在其中循环，即，该壳包围着室和上升及下降的翻转通道。用于将颗粒状催化剂前体送入传送带的装置安在上升的翻转通道附近，而从传送带上移出煅烧后的催化剂的装置宜于安在下降的翻转通道处。进料装置包括，例如，一个装满颗粒状催化剂的井、一个催化剂前体床，该床由于传送带的运动在井下输出基本恒定的层厚。该井适宜有一个刮擦装置，例如一个可调节的堰。在下降翻转通道，煅烧后的催化剂从传送带上排出并用合适的方法很方便地收集。如果，在一个优选的实例中，气体通过煅烧区内的催化剂前体上方，传送带可透气并由例如多孔带或金属线机织织物或编织织物或其他抗热材料构成。传送带的速度通常在0.1至5厘米/分钟。为了将颗粒状的催化剂前体连续通过具有不同温度的多个煅烧区，宜使用一个带式煅烧设备，其包括至少两个、例如二至十个可加热的室，这些室可调节到不同的温度。

室的加热可以多种方式进行，例如通过诸如装在室壁内的电阻元件电加热。然而，优选进行间接加热，即，通过热源，例如置于室外的燃烧器，置于室下面更合适。燃烧器通过诸如天然气的易燃气体运行。

在带状煅烧设备的室内，传送带支撑面积的宽度和颗粒状催化剂前体在传送带上的最大床高限定了煅烧区。优选将用于监控煅烧区中

温度稳定性的热电偶在传送带的整个面积和整个床高上均匀分布。为了在煅烧区中得到非常高的局部温度稳定性，优选将可加热室里的气体循环。因此，专门为运行该新方法设计的带状煅烧设备，在室里，有在强制对流基础上产生气体循环装置。这样的带状循环装置也是新的，并且是本发明的另一个目的。

因此，另一方面，本发明涉及一种带式煅烧设备，其包含至少一个可加热的室和一个透气的传送带，该传送带穿过该室并用于承载颗粒状物质，其中在室里提供了一种在强制对流的基础上产生气体循环的装置。

在一个优选的实施方案中，产生气体循环的方法包括一个风扇，其适于安在室内的传送带上方。在一个适合的实施方案中，用于产生气体循环的装置还包括用于在室内引导气体循环的气体引导装置，室内的气体引导装置沿传送带的各个边缘延伸，在基本垂直于传送带支撑面的面上。用于产生气体循环的装置和/或气体引导装置都适宜以这样的方式形成：其使得气体透过透气的传送带和其上颗粒状催化剂前体床层上升，并且又沿着室壁下降。然而，也可以反方向气体循环。如果带式煅烧设备有至少两个可加热室，优选将这些室相互限制使得在各室之间基本不发生气体交换。为了移出分解的气体或类似物，优选将室里的一些气体循环连续或定期移出并用新鲜气体置换。以这样的方式控制新鲜气体的供应：不使室里的温度稳定性受到不利的影响。室中单位时间气体循环的体积通常要比单位时间内该室输入的气体体积或输出的气体体积大，并优选至少为五倍的量。

如果需要的话，还可连续通过如上所述的一组带状煅烧设备，例如两个或三个这样的设备，以便优化每个步骤反应的热，例如通过改变床高和/或停留时间。如果需要的话，在通过一个装置之后和通过下一个装置之前可将催化剂前体收集并暂时存放。

通过该新方法，可以得到大量这样的催化剂：其适于通过气相氧化有机化合物，如3至6个碳原子的烷烃、链烷醇、烯烃和/或烯醛制备 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸，其具有多金属氧化物活性相，且制得

的批催化剂活性分布很窄。出于本发明的目的，在100升(S.T.P)/小时(标准温度(0℃)下的体积)和压力(1013毫巴)下，催化剂的活性定义为如果含5体积%的丙烯、9.5体积%的氧气和85.5体积%的氮气的混合物通过100克的催化剂，在丙烯转化率为95%时的温度。下文所述的实验装置适用于该测定。

另一方面，本发明涉及一批至少为100千克、优选至少为300千克、特别优选至少为1吨(公制吨)的催化剂，其含有上述式I或II表示的多金属氧化物作为活性相，随机抽样得到的如上定义的活性的标准偏差均小于7℃，优选小于3.5℃，特别优选小于2.5℃。

随机抽样的数目至少为5，优选10，例如每100千克产量中至少有一个随机抽样。随机抽样的大小优选约1千克，这样在均化之后，可以取100克用于上述的活性测定。在特别优选的实施方案中，生产1000千克产物在每一个100千克的容器进行一次随机抽样，随后将随机抽样均化，估计活性的平均值在 $\pm 1.6^\circ\text{C}$ 、可靠性为95%。

为了存储或运输，催化剂分批装入塑料或金属容器中，其容量例如为50升或100升。在很多情况下，上述的随机抽样宜于在每个容器取例如1千克的样品。

根据本发明制备的催化剂特别适于通过气相氧化3至6个碳原子的烷烃、链烷醇、烯烃和/或烯醛制备 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸。而且它们也适于氨氧化制备腈，特别是丙烯制备丙烯腈和2-甲基丙烯或叔丁醇制备甲基丙烯腈。它们也适于有机化合物的氧化脱氢作用。

根据本发明制备的催化剂特别适于制备丙烯醛、丙烯酸、甲基丙烯醛和甲基丙烯酸，其中所用的起始化合物优选丙烯或2-甲基丙烯、叔丁醇或甲基丙烯醛。根据本发明制备的催化剂尤其适于从丙烯制备丙烯醛。宜于用惰性气体稀释的氧气以熟知的方式用作氧化剂。适当的反应温度和反应压力对本领域的熟练技术人员来说是公知的，可限制在250至450℃温度、0.5至4巴压力(表压)的大致范围内。

另一方面，本发明涉及 $\alpha,\beta$ -单烯不饱和醛和/或羧酸的制备方法，其中，在分子氧存在和升高的温度下有3至6个碳原子的烷烃、链烷

醇、烯烃和/或烯醛的气体流通过至少一个反应区，该反应区包含一批具有上述定义的窄活性分布的催化剂。

根据本发明制备的催化剂特别适于高负载的过程。在催化剂上烷烃、链烷醇、烯烃和/或烯醛的加载量至少为160、优选至少165、特别优选至少170升(S.T.P.)每升催化剂每小时。

有利地，气流连续地通过第一和第二反应区，第一反应区的温度在300至330℃，而第二反应区的温度在300至365℃且比第一反应区的温度高至少5℃。在第一反应区内烷烃、链烷醇、烯烃和/或烯醛的转化率通常在40至80mol%、优选50至70mol%内变化。

下面的附图和实施例用于阐明本发明。图1表示一个新的带状煅烧设备的纵向截面且图2表示其横截面。

参照图1，该煅烧设备有四个室(1, 2, 3, 4)，有一个传送带(5)穿过其中。该装置有一个储槽(bunker)(6)和一个堰(7)。每个室的传送带(5)上方有一个风扇(8)。每个室配有空气进气和排出装置(9)。操作中，储槽(6)装满颗粒状催化剂前体。传送带(5)的运动结果是：堰(7)下输出了固定床高的催化剂前体层且其连续地通过该煅烧设备的室。

参照图2，该煅烧设备每个室通过燃烧器(9)加热。在传送带的边缘与传送带支撑面基本垂直的面上，安有气体偏转板(10)，其与风扇(8)一起确保每个室内的循环空气穿过透气传送带(5)上升且再沿室壁下降。

实施例中制备的催化剂用转化率、对丙烯醛的选择性( $S_{ACR}$ )和对丙烯酸的选择性( $S_{ACA}$ )参数表征。这些参数确定如下：

首先，将一个15厘米长、直径为2至3毫米的滑石珠床引入一个内径15毫米、外径20毫米的钢管内。然后加入100克用于测试的催化剂，得到的平均床高为60至70厘米。钢管在包含催化剂和滑石珠床的整个长度上通过氮气冲洗的盐浴加热。在100升(S.T.P.) / 小时(标准温度和压力下的体积)稳定的进气速率下，用5体积%的丙烯、9.5体积%的氧气和85.5体积%的氮气的组合物，改变盐浴温度直到钢管出口的丙烯转化率为95%。丙烯的转化率定义如下：

$$\text{转化率}_{\text{丙烯}}[\%] = \frac{C_{\text{丙烯, 出口}}}{C_{\text{丙烯, 进口}}} \times 100$$

此外, 测定了对目标产物丙烯醛和丙烯酸的选择性。其计算如下:

$$S_{\text{ACR}}[\%] = \frac{C_{\text{ACR, 出口}}}{C_{\text{丙烯, 进口}} - C_{\text{丙烯, 出口}}} \times 100$$

$$S_{\text{ACS}}[\%] = \frac{C_{\text{ACS, 出口}}}{C_{\text{丙烯, 进口}} - C_{\text{丙烯, 出口}}} \times 100$$

对目标产物的选择性计算如下:

$$S_{\text{DP}}[\%] = S_{\text{ACA}} + S_{\text{ACR}}$$

### 实施例1

首先, 制备主体相的起始材料。为了这个目的, 在60℃下将244千克七钼酸铵分批溶解在660升水中, 并在20℃边搅拌边加入1.12千克47.5重量%浓度的氢氧化钾溶液。将133.8千克硝酸铁溶液(铁的浓度为13.8重量%)加入到288.7千克硝酸钴溶液(钴的浓度为12.5重量%)中, 制得第二溶液, 温度保持在60℃。在60℃用30分钟将第二溶液加入到钼酸盐溶液中。加料结束15分钟后, 将19.16千克硅溶胶(密度1.36-1.42克/毫升, pH从8.5至9.5, 碱含量不超过0.5重量%; SiO<sub>2</sub>含量46.80重量%)加入得到的淤浆中。然后进行搅拌15分钟。然后喷雾干燥得到的淤浆, 得到一种灼烧(在600℃3小时)损失约30重量%的粉末。

然后制备细致分散的助催化剂相。然后边搅拌边将209.3千克钨酸(钨72.94重量%)分批加入到775千克硝酸铋在硝酸中的溶液(游离硝酸3-5%, 密度1.22-1.27克/毫升, 铋11.2重量%)。将得到的淤浆搅拌2小时并通过喷雾干燥法干燥。得到一种灼烧(在600℃3小时)损失约12重量%的粉末。在捏合机中用少量的水将该粉末转化为糊并用挤压机将其转化为压成品。将其切成6厘米的块, 然后在700至900℃下在旋转管式炉中煅烧2小时, 然后研磨成平均颗粒尺寸约5μm, 与1重量%的细致分散的硅(摇实密度(tapped density)150克/升, 平均颗粒尺寸10μm, BET表面积100平方米/克)混合。

混合前面制备的助催化剂相和起始物质，并以这样的比例混合1.5质量%的石墨(根据筛分析的结果：至少50重量% < 24 $\mu\text{m}$ ；至多10重量% < 48 $\mu\text{m}$ ，至多5重量% > 48 $\mu\text{m}$ ；BET表面积6-13平方米/克)：得到化学计量为 $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot x \cdot 2\text{WO}_3]_{0.5}[\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_y]_1$ 的物质。该物质形成外径5毫米、高3毫米和孔径2毫米的圆筒状环。

将成形的环在八室带式煅烧设备的带上堆成高50至70毫米的床。每个室都有一个用于产生空气循环的风扇，并分别恒温在180 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 、290 $^{\circ}\text{C}$ 、390 $^{\circ}\text{C}$ 、465 $^{\circ}\text{C}$ 、465 $^{\circ}\text{C}$ 和435 $^{\circ}\text{C}$ 。在这些室内，温度与每个点设定值的偏差始终 $\leq 2^{\circ}\text{C}$ ，该设定值为时间和位置的函数。这些室的长度使前四个室的停留时间分别为1.5小时，第五至第八个室的停留时间分别为2小时。通过这种方法制备了2.6吨催化剂。每个容量为100千克的容器取1千克的局部试样，并用如上方式表征。所得结果如表1所示。

表1

| 序列号 | 活性[ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\text{S}_{\text{ACR}+\text{ACA}}[\text{mol}\%]$ |
|-----|--------------------------|--------------------------------------------------|
| 1   | 315                      | 92.7                                             |
| 2   | 317                      | 93                                               |
| 3   | 317                      | 92.3                                             |
| 4   | 317                      | 92.3                                             |
| 5   | 319                      | 92.6                                             |
| 6   | 319                      | 93.6                                             |
| 7   | 320                      | 94                                               |
| 8   | 322                      | 94.7                                             |
| 9   | 316                      | 93.7                                             |
| 10  | 319                      | 94.1                                             |
| 11  | 321                      | 94.1                                             |
| 12  | 320                      | 92.8                                             |
| 13  | 322                      | 93.6                                             |
| 14  | 321                      | 94.9                                             |

|      |        |        |
|------|--------|--------|
| 15   | 320    | 92.9   |
| 16   | 317    | 93     |
| 17   | 317    | 92.6   |
| 18   | 320    | 93     |
| 19   | 320    | 92.7   |
| 20   | 317    | 92.9   |
| 21   | 318    | 93.9   |
| 22   | 320    | 93.2   |
| 23   | 318    | 92.7   |
| 24   | 322    | 93.9   |
| 25   | 320    | 92.3   |
| 26   | 317    | 94     |
| 平均值  | 319    | 93.3   |
| 标准偏差 | 0.62 % | 0.80 % |

### 对比实施例1

在通常实验室的马弗炉里分批煅烧实施例1得到的催化剂前体，每批500克，其中在6小时内、不同的所需温度下，作为时间和位置函数的温度波动为 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。作为煅烧温度函数的催化剂的性能如表2所示。

表2

| 试验 | $T_{\text{煅烧}}[^{\circ}\text{C}]$ | 活性 $[^{\circ}\text{C}]$ | $S_{\text{ACR+ACA}}[\text{mol}\%]$ |
|----|-----------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1  | 443                               | 314                     | 84.5                               |
| 2  | 446                               | 311                     | 92.3                               |
| 3  | 449                               | 309                     | 93.6                               |
| 4  | 460                               | 321                     | 94.7                               |
| 5  | 467                               | 329                     | 96.2                               |
| 6  | 471                               | 330                     | 96.7                               |
| 7  | 473                               | 330                     | 96.6                               |
| 8  | 480                               | 377                     | 96.3                               |
| 9  | 480                               | 343                     | 96.9                               |

表2表明：例如，煅烧温度相差7℃(473℃和480℃)会导致活性相差47℃(330℃和377℃)。这一数量级的温度差异在通过常规方法使用盘式炉煅烧大量催化剂时是不可避免的。试验8/9表明：既使在相同的需要温度下也会得到不同的结果，因为没有强制对流时，既使在500克批量的情况下，实际温度也很不均匀。

### 对比实施例2

来自实施例1的300千克催化剂前体散布在9个盘上，这九个盘一个叠一个地放在一个推车上。将推车推入燃烧炉中并在空气流中加热。在一个小时内加热进行至185℃，温度在这一值保持1小时，然后以2℃/分钟的速率加热至210℃，温度在这一值保持2小时，然后以2℃/分钟的速率加热至250℃，温度在这一值保持1小时，然后以5℃/分钟的速率加热至465℃并使温度在这一值保持6小时。所述温度是指在燃烧炉上设定的需要温度。由此推车的每个盘都有了不同的温度偏离。从这些批中的每一批里抽取了所有单个盘的平均样品并测试如下：

表3

| 批  | 活性[℃] | S <sub>ACR+ACA</sub> [mol%] |
|----|-------|-----------------------------|
| 1  | 330   | 94.7                        |
| 2  | 339   | 95.6                        |
| 3  | 324   | 95.2                        |
| 4  | 341   | 94.8                        |
| 5  | 334   | 94.8                        |
| 6  | 344   | 95.1                        |
| 7  | 330   | 95                          |
| 8  | 340   | 94.9                        |
| 9  | 345   | 95.4                        |
| 10 | 332   | 94.6                        |
| 11 | 332   | 94.2                        |
| 12 | 346   | 96.1                        |
| 13 | 350   | 96.2                        |

|    |     |      |
|----|-----|------|
| 14 | 332 | 96.3 |
| 15 | 331 | 95.3 |
| 16 | 330 | 94.8 |
| 17 | 330 | 95.1 |
| 18 | 323 | 95.6 |
| 19 | 345 | 95.6 |
| 20 | 335 | 95.6 |
| 21 | 328 | 94.8 |
| 22 | 334 | 95.8 |
| 23 | 329 | 95.5 |
| 24 | 328 | 96.8 |
| 25 | 334 | 95.3 |
| 26 | 342 | 96.5 |
| 27 | 331 | 94.7 |
| 28 | 336 | 94.9 |
| 29 | 326 | 95   |
| 30 | 338 | 95.1 |
| 31 | 326 | 94.2 |
| 32 | 331 | 95.3 |
| 33 | 322 | 94.6 |
| 34 | 330 | 95.6 |
| 35 | 345 | 95.4 |
| 36 | 323 | 96   |
| 37 | 333 | 95.7 |
| 38 | 337 | 95.7 |
| 39 | 340 | 95.8 |
| 40 | 322 | 94   |
| 41 | 343 | 95.1 |
| 42 | 334 | 94.5 |

|    |     |      |
|----|-----|------|
| 43 | 335 | 95.1 |
| 44 | 336 | 94.4 |
| 45 | 345 | 95.2 |
| 46 | 338 | 95.6 |
| 47 | 343 | 95.3 |
| 48 | 344 | 96.4 |
| 49 | 345 | 95.8 |
| 50 | 348 | 96.3 |
| 51 | 350 | 95.9 |
| 52 | 350 | 96.4 |
| 53 | 346 | 96.1 |
| 54 | 345 | 96.6 |
| 55 | 338 | 95.3 |
| 56 | 344 | 96.1 |
| 57 | 342 | 96.1 |
| 58 | 341 | 96.4 |
| 59 | 348 | 96   |
| 60 | 344 | 94.9 |
| 61 | 348 | 96.2 |
| 62 | 339 | 94.4 |
| 63 | 328 | 93.8 |
| 64 | 340 | 94.9 |
| 65 | 332 | 95.5 |
| 66 | 332 | 95   |
| 67 | 334 | 95.1 |
| 68 | 344 | 95.4 |
| 69 | 334 | 95.1 |
| 70 | 333 | 94.8 |
| 71 | 337 | 94.6 |

|      |         |         |
|------|---------|---------|
| 72   | 337     | 95.5    |
| 73   | 344     | 94.7    |
| 74   | 328     | 94.5    |
| 75   | 325     | 94.3    |
| 76   | 343     | 95.5    |
| 77   | 329     | 95.5    |
| 78   | 340     | 96.3    |
| 79   | 336     | 96      |
| 80   | 342     | 95.3    |
| 81   | 331     | 94.9    |
| 82   | 341     | 95.1    |
| 83   | 335     | 94.7    |
| 84   | 341     | 94.7    |
| 85   | 331     | 94.8    |
| 86   | 329     | 95      |
| 87   | 324     | 94.4    |
| 88   | 333     | 95.6    |
| 89   | 333     | 94.1    |
| 90   | 334     | 94.2    |
| 平均值  | 336.3   | 95.3    |
| 标准偏差 | 2.168 % | 0.703 % |

## 实施例2

首先，制备主体相的起始物质。出于这个目的，在60℃下将213千克七钼酸铵溶解在600升水中，并在20℃下边搅拌边加入0.97千克46.8重量%浓度的氢氧化钾溶液。将80.2千克硝酸铁溶液(铁的浓度为重量14.2%)加入到262.9千克硝酸钴溶液(钴的浓度为12.4重量%)中，制得第二溶液，温度保持在60℃。在60℃用30分钟将第二溶液加入到钼酸盐溶液中。加料结束15分钟后，将19.16千克硅溶胶(密度1.36-1.42克/毫

升, pH从8.5至9.5, 碱的含量不超过0.5重量%;  $\text{SiO}_2$ 含量为46.80重量%)加入得到的淤浆中。然后进行搅拌15分钟。然后喷雾干燥得到的淤浆, 得到一种灼烧(在600℃3小时)而损失约30重量%的粉末。

然后如实施例1中那样操作制备细致分散的助催化剂相。

混合预先制备的助催化剂相和主体相起始物质, 并以一定比例混合含量1.5重量%的石墨使得到化学计量为  $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0.5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.0}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_y]_1$  的物质。该物质形成外径5毫米、高2毫米和孔径2毫米的圆筒状环。如实施例1中描述的那样煅烧这些成形的环。所得结果如表4所示。

表4

| 序列号  | 活性[℃] | $\text{S}_{\text{ACR}+\text{ACA}}[\text{mol}\%]$ |
|------|-------|--------------------------------------------------|
| 1    | 320   | 93.7                                             |
| 2    | 316   | 92.6                                             |
| 3    | 322   | 93.1                                             |
| 4    | 322   | 92.9                                             |
| 5    | 321   | 92.3                                             |
| 6    | 319   | 94.0                                             |
| 7    | 320   | 92.5                                             |
| 8    | 317   | 92.1                                             |
| 9    | 320   | 92.5                                             |
| 10   | 318   | 92.8                                             |
| 11   | 320   | 92.7                                             |
| 12   | 318   | 92.2                                             |
| 13   | 321   | 93.9                                             |
| 14   | 318   | 93.5                                             |
| 15   | 322   | 93.9                                             |
| 16   | 324   | 93.8                                             |
| 17   | 317   | 92.5                                             |
| 18   | 318   | 92.9                                             |
| 19   | 322   | 93.9                                             |
| 20   | 321   | 92.7                                             |
| 平均值  | 320   | 93.0                                             |
| 标准偏差 | 0.67% | 0.69%                                            |

### 对比实施例3

在通常实验室的马弗炉里煅烧实施例2得到的催化剂前体，每批500克，其中在6小时内、不同的所需温度下，作为时间和位置函数的温度波动为 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。作为煅烧温度函数的催化剂的性能如表5所示。

表5

| 试验 | $T_{\text{煅烧}}[^{\circ}\text{C}]$ | 活性 $[^{\circ}\text{C}]$ | $S_{\text{ACR+ACA}}$<br>[mol%] |
|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1  | 440                               | 316                     | 83                             |
| 2  | 445                               | 312                     | 92.1                           |
| 3  | 450                               | 310                     | 93.4                           |
| 4  | 460                               | 321                     | 94.2                           |
| 5  | 467                               | 327                     | 96.4                           |
| 6  | 471                               | 330                     | 96.7                           |
| 7  | 475                               | 333                     | 96.8                           |
| 8  | 477                               | 340                     | 97.5                           |
| 9  | 480                               | 370                     | 96.5                           |

### 实施例3

在 $60^{\circ}\text{C}$ 下将213千克七钼酸铵分批溶解在600升水中，并在 $20^{\circ}\text{C}$ 下边搅拌边加入0.97千克46.8重量%浓度的氢氧化钾溶液。将116.25千克硝酸铁溶液(铁的浓度为14.2重量%)加入到333.7千克硝酸钴溶液(钴的浓度为12.4重量%)中制得第二溶液，温度保持在 $60^{\circ}\text{C}$ ，并在加料结束后再继续搅拌30分钟。在 $60^{\circ}\text{C}$ 将112.3千克硝酸铋(11.2%的铋)计量加入到铁/钴溶液中。在 $60^{\circ}\text{C}$ 用30分钟将第二溶液加入到该钼酸盐溶液中。加料结束15分钟后，将19.16千克硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量为46.80重量%)加入所得淤浆中。然后进行搅拌15分钟。然后喷雾干燥所得淤浆，得到一种灼烧(在 $600^{\circ}\text{C}$  3小时)损失约30重量%的粉末。

活性物质的组成为 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{2.94}\text{Bi}_{0.6}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$ 。

喷雾干燥后，起始物与含量1.5重量%的石墨混合，压缩并形成外

径5毫米、高3毫米和孔径2毫米的圆筒状环。在八室带式煅烧设备中煅烧成形的环。这些室分别恒温在160℃、200℃、230℃、270℃、380℃、430℃、500℃和500℃。第一至第四室每个室的停留时间分别为2小时，第五至第八个室的停留时间分别为5小时。所得催化剂如实施例1那样进行表征。所得结果如表6所示。

表6

| 序列号  | 活性[℃] | S <sub>ACR+ACA</sub> [mol%] |
|------|-------|-----------------------------|
| 1    | 319   | 95.6                        |
| 2    | 318   | 95.7                        |
| 3    | 317   | 95.7                        |
| 4    | 317   | 95.3                        |
| 5    | 319   | 95.5                        |
| 6    | 320   | 95.4                        |
| 7    | 319   | 95.7                        |
| 8    | 319   | 95.4                        |
| 9    | 319   | 95.4                        |
| 10   | 318   | 95.4                        |
| 11   | 319   | 95.4                        |
| 12   | 321   | 95.8                        |
| 13   | 320   | 95.8                        |
| 14   | 320   | 95.7                        |
| 15   | 323   | 96.0                        |
| 16   | 318   | 95.8                        |
| 17   | 321   | 96.1                        |
| 平均值  | 319   | 95.6                        |
| 标准偏差 | 0.48% | 0.24%                       |

#### 对比实施例4

在通常实验室的马弗炉里分批煅烧实施例3得到的催化剂前体，

每批500克，其中在6小时内、不同的所需温度下，作为时间和位置函数的温度波动为  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。作为煅烧温度函数的催化剂的性能如表7所示。

表7

| 试验 | $T_{\text{煅烧}}[^{\circ}\text{C}]$ | 活性 $[^{\circ}\text{C}]$ | $S_{\text{ACR+ACA}}$<br>[mol%] |
|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1  | 461                               | 309                     | 94.3                           |
| 2  | 462                               | 307                     | 95.2                           |
| 3  | 466                               | 313                     | 94.3                           |
| 4  | 467                               | 317                     | 95.1                           |
| 5  | 469                               | 313                     | 95.4                           |
| 6  | 471                               | 316                     | 96                             |
| 7  | 479                               | 324                     | 96.7                           |
| 8  | 485                               | 326                     | 96.5                           |
| 9  | 491                               | 324                     | 96.9                           |
| 10 | 493                               | 331                     | 97.3                           |
| 11 | 500                               | 347                     | 97.4                           |

#### 实施例4

重复实施例1，但是使用有12区的带式煅烧设备。前八个区的温度和停留时间如实施例1所述。第9至12区均恒温在 $500^{\circ}\text{C}$ 且每一区的停留时间为2小时。第9至12室的气氛中基本上由氮气构成。通过这种方法制备了3.5吨催化剂。每个容量为100千克的容器取1千克的局部试样，并用如上方式表征。所得结果如表8所示。

表8

| 序列号 | 活性 $[^{\circ}\text{C}]$ | $S_{\text{ACR+ACA}}$ [mol%] |
|-----|-------------------------|-----------------------------|
| 1   | 315                     | 94.7                        |
| 2   | 316                     | 93                          |
| 3   | 317                     | 94.3                        |
| 4   | 317                     | 94.3                        |

|      |         |         |
|------|---------|---------|
| 5    | 319     | 94.6    |
| 6    | 318     | 93.8    |
| 7    | 319     | 94.6    |
| 8    | 317     | 93.7    |
| 9    | 314     | 93.4    |
| 10   | 318     | 95      |
| 11   | 320     | 95.1    |
| 12   | 320     | 95.2    |
| 13   | 318     | 94.8    |
| 14   | 317     | 94.3    |
| 15   | 314     | 94      |
| 16   | 318     | 94.8    |
| 17   | 318     | 94.8    |
| 18   | 318     | 94.7    |
| 19   | 317     | 94.3    |
| 20   | 314     | 94      |
| 21   | 319     | 94.5    |
| 22   | 320     | 95      |
| 23   | 320     | 94.8    |
| 24   | 318     | 94.7    |
| 25   | 317     | 94.6    |
| 26   | 316     | 94.7    |
| 27   | 319     | 95      |
| 28   | 317     | 94.5    |
| 29   | 319     | 95      |
| 30   | 314     | 94.4    |
| 31   | 316     | 94.6    |
| 32   | 317     | 94.7    |
| 33   | 317     | 94.8    |
| 34   | 318     | 94.7    |
| 35   | 319     | 95      |
| 平均值  | 317.4   | 94.5    |
| 标准偏差 | 0.552 % | 0.515 % |

### 实施例5

在混合器中连续性完全地混合191.5千克的 $\text{MoO}_3$ 、45.6千克的 $\text{CoO}$ 、27.2千克的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、10.4千克的 $\text{SiO}_2$ 和0.4千克的 $\text{K}_2\text{O}$ ；以一定比例加入实施例1中制得的助催化剂相得到化学计量为 $[(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3)_{0.5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_y]]$ 的物质。所述物质形成外径5毫米、高2毫米和孔径2毫米的圆筒状环。在三室带式煅烧设备中煅烧成形的环，这些室分别恒温在270℃、465℃和465℃。每个室的停留时间为3小时。通过这种方法制备了2.5吨催化剂。每个容量为100千克的容器取1千克的局部试样，并用如上方式表征。所得结果如表9所示。

表9

| 序列号 | 活性[℃] | $\text{S}_{\text{ACR}+\text{ACA}}$ [mol%] |
|-----|-------|-------------------------------------------|
| 1   | 317   | 93.7                                      |
| 2   | 318   | 94                                        |
| 3   | 317   | 94.3                                      |
| 4   | 319   | 95                                        |
| 5   | 317   | 94                                        |
| 6   | 320   | 94.5                                      |
| 7   | 320   | 94                                        |
| 8   | 321   | 94.8                                      |
| 9   | 317   | 93                                        |
| 10  | 316   | 93                                        |
| 11  | 317   | 93.4                                      |
| 12  | 319   | 93.8                                      |
| 13  | 315   | 93                                        |
| 14  | 317   | 93.6                                      |
| 15  | 318   | 93.8                                      |
| 16  | 319   | 93.8                                      |
| 17  | 319   | 94                                        |

|      |         |         |
|------|---------|---------|
| 18   | 318     | 93.5    |
| 19   | 317     | 93.4    |
| 20   | 315     | 93.8    |
| 21   | 319     | 93      |
| 22   | 316     | 93.6    |
| 23   | 320     | 93.8    |
| 24   | 318     | 93      |
| 25   | 317     | 92.8    |
| 平均值  | 317.8   | 93.7    |
| 标准偏差 | 0.495 % | 0.609 % |

#### 实施例6

重复实施例3，选择成分用量得到化学组成  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{1.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_z$ 。煅烧在八室带式煅烧设备中进行，这些室分别恒温在160℃、210℃、240℃、290℃、380℃、515℃、515℃和400℃。每个容量为100千克的容器取1千克的局部试样，并用如上方式表征。所得结果如表10所示。

表10

| 序列号 | 活性[℃] | $S_{\text{ACR}+\text{ACA}}$ [mol%] |
|-----|-------|------------------------------------|
| 1   | 317   | 94.9                               |
| 2   | 318   | 95.8                               |
| 3   | 319   | 94.7                               |
| 4   | 317   | 95.1                               |
| 5   | 319   | 95.2                               |
| 6   | 320   | 94.8                               |
| 7   | 321   | 96                                 |
| 8   | 318   | 94.8                               |
| 9   | 319   | 94.8                               |
| 10  | 317   | 95.7                               |

|      |         |         |
|------|---------|---------|
| 11   | 316     | 95      |
| 12   | 318     | 95.6    |
| 13   | 318     | 95      |
| 14   | 319     | 95.7    |
| 15   | 317     | 94.9    |
| 16   | 319     | 95.3    |
| 17   | 318     | 95      |
| 18   | 317     | 94.7    |
| 19   | 318     | 95      |
| 20   | 319     | 95.6    |
| 21   | 319     | 95.7    |
| 22   | 320     | 95.7    |
| 23   | 320     | 95.8    |
| 24   | 318     | 95      |
| 25   | 317     | 94.8    |
| 平均值  | 318.3   | 95.2    |
| 标准偏差 | 0.382 % | 0.440 % |

#### 实施例7

在混合器中连续均匀混合114.4千克的 $\text{MoO}_3$ 、34.5千克的 $\text{CoO}$ 、15.8千克的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、6.3千克 $\text{SiO}_2$ 、9.2千克的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和0.2千克的 $\text{K}_2\text{O}$ 。混合物形成外径5毫米、高3毫米和孔径2毫米的圆筒状环。

在三室带式煅烧设备中煅烧成形的环，这些室分别恒温在350℃、510℃和510℃。每个室的停留时间为2.5小时。通过这种方法制备了2.5吨催化剂。每个容量为100千克的容器取1千克的局部试样，并用如上方式表征。所得结果如表11所示。

表11

| 序列号  | 活性[℃]   | S <sub>ACR+ACA</sub> [mol%] |
|------|---------|-----------------------------|
| 1    | 316     | 94.9                        |
| 2    | 318     | 95.8                        |
| 3    | 317     | 94.7                        |
| 4    | 319     | 95.1                        |
| 5    | 316     | 95.2                        |
| 6    | 320     | 94.8                        |
| 7    | 318     | 96                          |
| 8    | 321     | 94.8                        |
| 9    | 318     | 94.8                        |
| 10   | 315     | 95.7                        |
| 11   | 317     | 95                          |
| 12   | 319     | 95.6                        |
| 13   | 315     | 95                          |
| 14   | 318     | 95.7                        |
| 15   | 318     | 94.9                        |
| 16   | 319     | 95.3                        |
| 17   | 319     | 95                          |
| 18   | 320     | 94.7                        |
| 19   | 317     | 95                          |
| 20   | 315     | 95.6                        |
| 21   | 319     | 95.7                        |
| 22   | 315     | 95.7                        |
| 23   | 320     | 95.8                        |
| 24   | 318     | 95                          |
| 25   | 316     | 94.8                        |
| 平均值  | 317.7   | 95.2                        |
| 标准偏差 | 0.557 % | 0.440 %                     |

图1

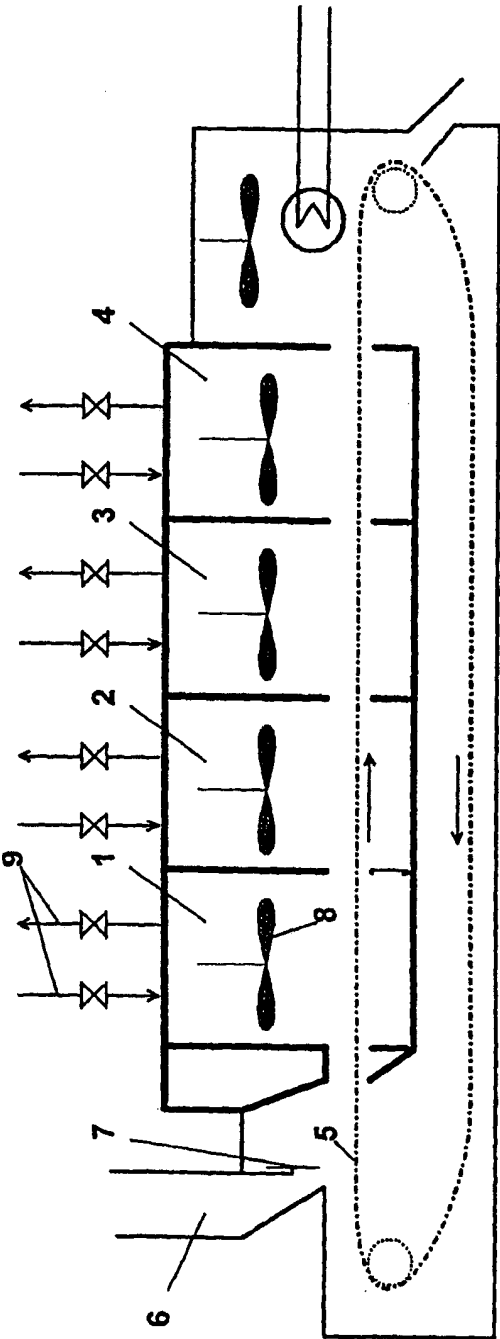


图2

