



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I476045 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：098130827

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl. : B01J23/31 (2006.01)

B01J23/88 (2006.01)

B01J35/02 (2006.01)

C07C45/35 (2006.01)

C07C253/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/12 德國

102008042064.6

2008/09/12 美國

61/096,537

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：瑞秋 安卓斯 RAICHLE, ANDREAS (DE)；荷斯特曼恩 凱瑟琳那 HORSTMANN, CATHARINA (DE)；洛梭斯基 法蘭克 ROSOWSKI, FRANK (DE)；慕勒 英格爾 克勞斯 裘泰 MUELLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM (DE)；伯奇特 侯格 BORCHERT, HOLGER (DE)；寇斯 傑哈德 COX, GERHARD (DE)；克雷密爾 奧理奇 CREMER, ULRICH (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1264617A

DE 102007005606A1

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：85 項 圖式數：8 共 96 頁

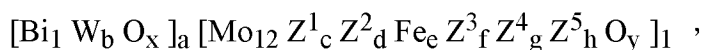
(54)名稱

生產幾何成形觸媒體之方法

PROCESS FOR PRODUCING GEOMETRIC SHAPED CATALYST BODIES

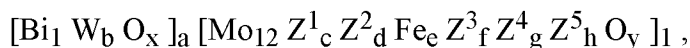
(57)摘要

本發明係關於生產幾何成形觸媒體 K 之方法，該等觸媒體 K 之活性材料係具有以下化學計量式之多元氧化物：



其中使具有粒徑 d_{50}^{A1} 之細粉狀氧化物 $\text{Bi}_1 \text{W}_b \text{O}_x$ 及由元素源所形成之具有化學計量式 $\text{Mo}_{12} \text{Z}^1_{\text{c}} \text{Z}^2_{\text{d}} \text{Fe}_{\text{e}} \text{Z}^3_{\text{f}} \text{Z}^4_{\text{g}} \text{Z}^5_{\text{h}}$ 及粒徑 d_{90}^{A2} 之細粉狀均勻混合物以 a:1 之比率混合，該混合物係用來形成成形體且該等成形體經熱處理，其中 $(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (a)^{-1} \geq 820$ 。

A process for producing geometric shaped catalyst bodies K whose active material is a multielement oxide of stoichiometry



in which a finely divided oxide $\text{Bi}_1 \text{W}_b \text{O}_x$ with the particle sized d_{50}^{A1} and, formed from element sources, a finely divided intimate mixture of stoichiometry $\text{Mo}_{12} \text{Z}^1_{\text{c}} \text{Z}^2_{\text{d}} \text{Fe}_{\text{e}} \text{Z}^3_{\text{f}} \text{Z}^4_{\text{g}} \text{Z}^5_{\text{h}}$ with the particle sized d_{90}^{A2}

are mixed in a ratio of a:1, this mixture is used to form shaped bodies and these are treated thermally,
where $(d_{50}^{A1})^{0.7} \bullet (d_{90}^{A2})^{1.5} \bullet (a)^{-1} \geq 820$.

(無元件符號說明)

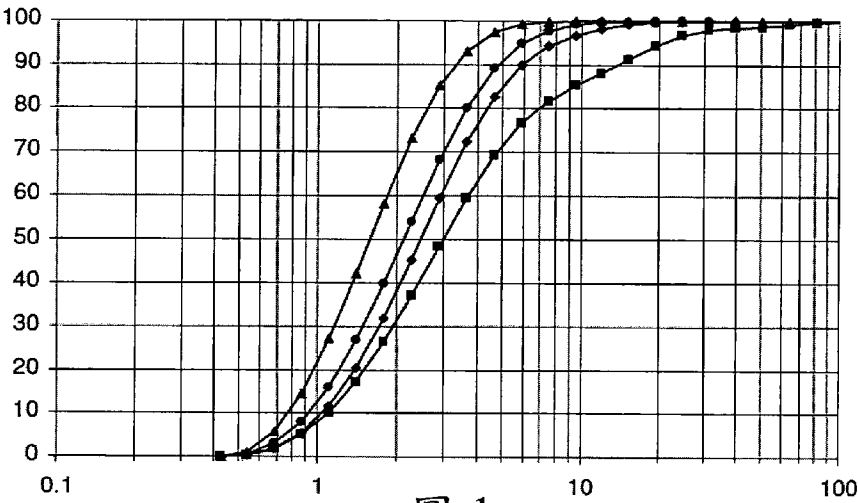


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98130827

B01J 27/41 (2006.01)

※申請日： 98.9.11

※IPC 分類：B01J 27/48 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 35/2 (2006.01)

生產幾何成形觸媒體之方法

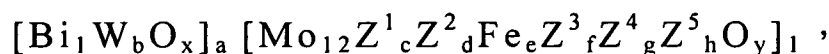
C07C 45/45 (2006.01)

PROCESS FOR PRODUCING GEOMETRIC SHAPED CATALYST
BODIES

C07C 25/18 (2006.01)

二、中文發明摘要：

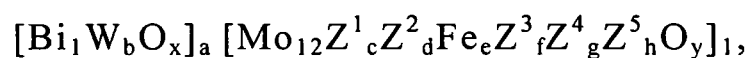
本發明係關於生產幾何成形觸媒體K之方法，該等觸媒體K之活性材料係具有以下化學計量式之多元氧化物：



其中使具有粒徑 d_{50}^{A1} 之細粉狀氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 及由元素源所形成之具有化學計量式 $Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_h$ 及粒徑 d_{90}^{A2} 之細粉狀均勻混合物以 a:1 之比率混合，該混合物係用來形成成形體且該等成形體經熱處理，其中 $(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (a)^{-1} \geq 820$ 。

三、英文發明摘要：

A process for producing geometric shaped catalyst bodies K whose active material is a multielement oxide of stoichiometry



in which a finely divided oxide $\text{Bi}_l \text{W}_b \text{O}_x$ with the particle size d_{50}^{A1}

and, formed from element sources, a finely divided intimate

mixture of stoichiometry $\text{Mo}_{12} \text{Z}^1_c \text{Z}^2_d \text{Fe}_e \text{Z}^3_f \text{Z}^4_g \text{Z}^5_h$ with the particle size d_{90}^{A2} are mixed in a ratio of a:1, this mixture is used to form

shaped bodies and these are treated thermally, where $(d_{50}^{A1})^{0.7} \bullet$

$(d_{90}^{A2})^{1.5} \bullet (a)^{-1} \geq 820$.

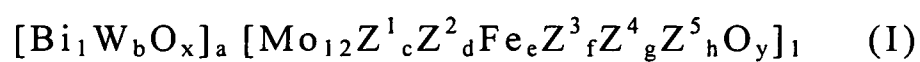
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

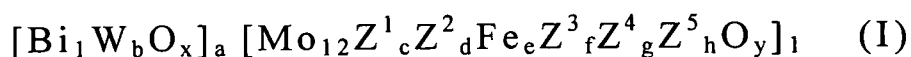
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於生產幾何成形觸媒體K*之方法，該等觸媒體K*包括具有一般化學計量式I之多元氧化物I作為活性材料



其中

$\text{Z}^1 =$ 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^2 =$ 來自由鹼金屬、鹼土金屬及鉈組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^3 =$ 來自由鋅、磷、砷、硼、鎂、錫、銻、釩、鉻及鈹組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^4 =$ 來自由矽、鋁、鈦、鎢及鋳組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^5 =$ 來自由銅、銀、金、鈹、釧及釧系元素組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$a = 0.1$ 至 3 ，

$b = 0.1$ 至 10 ，

$c = 1$ 至 10 ，

$d = 0.01$ 至 2 ，

$e = 0.01$ 至 5 ，

$f = 0$ 至 5 ，

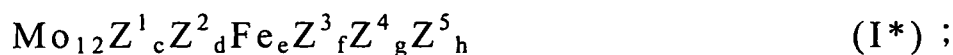
$g = 0$ 至 10 ，

$h = 0$ 至 1 ，且

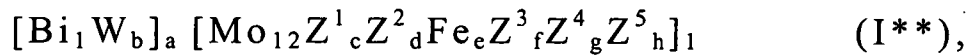
$x、y =$ 由 I 中除氧以外的該等元素之化合價及頻次所確定之數值，

其中

- 預先形成具有粒徑 d_{50}^{41} (以長度單位微米記載) 之細粉狀混合氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 作為起始材料 $A1$ ，其中限制條件係 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{41} \leq 10 \text{ 微米}$ ；
- 在水性介質中使用該多元氧化物 I 之組份 $T=[Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hO_y]_1$ 中除氧以外的元素之源以獲得均勻水性混合物 M ，其中限制條件係
 - 在該水性混合物 M 之製備期間所使用之該等源中之每一者皆通過其直徑 $d_{50}^0 \leq 5 \text{ 微米}$ 之分度 Q ，
- 且
- 該水性混合物 M 包括化學計量式 I^* 中之該等元素 $Mo、Z^1、Z^2、Fe、Z^3、Z^4$ 及 Z^5



- 借助於乾燥及調節分度 d_{50}^{42} ，使用該水性混合物 M 來獲得具有粒徑 d_{50}^{42} (以長度單位微米記載) 之細粉狀起始材料 $A2$ ，其中限制條件係 $200 \text{ 微米} \geq d_{50}^{42} \geq 20 \text{ 微米}$ ；
- 將起始材料 $A1$ 及起始材料 $A2$ 、或起始材料 $A1$ 、起始材料 $A2$ 及細粉狀成形助劑彼此混合以形成細粉狀起始材料 $A3$ ，其中限制條件係該起始材料 $A3$ 包括經由起始材料 $A1$ 及 $A2$ 引入該起始材料 $A3$ 中的該多元氧化物 I 中除氧以外的呈化學計量式 I^{**} 的元素



- 使用細粉狀起始材料A3來形成幾何成形體V，且
- 在高溫下熱處理該等成形體V以獲得該等幾何成形觸媒體K*。

本發明進一步係關於成形觸媒體K*之用途。

【先前技術】

包括多元氧化物I作為活性材料之適宜成形觸媒體K*及用來生產此等成形觸媒體之方法已為業內所習知(參見，例如德國申請案第102007003778.5號、EP-A 575 897、WO 2007/017431、WO 02/24620、WO 2005/42459、WO 2005/47224、WO 2005/49200、WO 2005/113127、德國申請案第102008040093.9號、德國申請案第102008040094.7號及DE-A 102007005606)。

另外，已習知觸媒K*(幾何成形觸媒體K*)適用於實施具有3至6個碳原子且呈氣相之烷烴、烷醇、烯烴及/或烯醛之非均相催化部分氧化。

在此文件中利用分子氧完全氧化有機化合物應理解為意指，在分子氧之反應性作用下轉化有機化合物，以使有機化合物中存在之所有碳皆轉化為碳之氧化物，且有機化合物中存在之所有氫皆轉化為氫之氧化物。該文件中將有機化合物在分子氧之反應性作用下之所有不同轉化總結為有機化合物之部分氧化。

具體而言，部分氧化在該文件中應理解為意指，在分子氧之反應性作用下於反應結束後，被部分氧化之有機化合

物包括比實施部分氧化前多至少一個呈化學鍵結形式之氧原子之彼等有機化合物轉化。

然而，在該文件中，術語「部分氧化」亦應包括氧化性脫氫及部分氮氧化，即氮存在下之部分氧化。

觸媒K*(幾何成形觸媒體K*)尤其適用於實施丙烯至丙烯醛及異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化，且適用於實施丙烯至丙烯腈及異丁烯至甲基丙烯腈之非均相催化部分氣相氮氧化。

一般而言，丙烯(異丁烯)至丙烯醛(甲基丙烯醛)之非均相催化部分氣相氧化形成丙烯(異丁烯)至丙烯酸(甲基丙烯酸)之兩階段非均相催化部分氣相氧化的第一階段，如以實例方式在WO 2005/42459中所闡述。

因此，通常伴隨丙烯(異丁烯)至丙烯醛(甲基丙烯醛)之非均相催化部分氣相氧化之副產物丙烯酸(甲基丙烯酸)之形成並非係不期望的，且通常包含於有價值之期望產物的形成中。

另外，已習知，在具有3至6個碳原子之烷烴、烷醇、烯烴及/或烯醛之非均相催化部分氣相氧化(例如至相應烯系不飽和醛及/或羧酸)的連續作業期間，幾何成形觸媒體K*之性能隨作業時間增加而降低(此尤其適用於以下情況：藉由幾何成形觸媒體K*非均相催化之丙烯至丙烯醛及/或丙烯酸及異丁烯至甲基丙烯醛及/或甲基丙烯酸之部分氣相氧化；然而，對於丙烯至丙烯腈及異丁烯至甲基丙烯腈之非均相催化部分氣相氮氧化之情況亦係如此)。當在非

均相催化部分氣相氧化之連續作業期間使幾何成形觸媒體K*經受定期重複再生處理時，此觀點亦成立，如(例如)說明書WO 2005/42459及WO 2005/49200所建議。

根本上，在有機化合物之非均相催化部分氣相氧化之作業期間(其通常延續數年)，幾何成形觸媒體K*之活性會降低。

幾何成形觸媒體K*或包括其之觸媒床之活性的一種量度係溫度，該溫度係當包括欲部分氧化之有機化合物(例如丙烯或異丁烯)之反應氣體混合物經過觸媒床時，為達成有機化合物之特定轉化率所需之溫度。

當幾何成形觸媒體K*或包括其之觸媒床之活性在其他方面不變的反應條件下隨部分氧化之作業時間增加而下降之程度增加時，則需增加之高溫以在反應氣體混合物單次通過觸媒床期間達成有機化合物之同一轉化率(例如，當觸媒床存在於鹽浴繞其流動之管束反應器之管中時，通常在其他方面不變的作業條件下隨著觸媒床之失活增加而將逐漸增加鹽浴進入管束反應器之入口溫度，以維持部分氧化轉化率，轉化率係基於單次通過觸媒床之反應氣體混合物(參見，例如，EP-A 1 734 030、WO 2007/82827、WO 2005/47224及WO 2005/42459))。

然而，上述程序之缺點在於，觸媒失活隨反應溫度增加而迅速增加，直至失效觸媒床不得不至少部分地或全部由包括新鮮幾何成形觸媒體K*之觸媒床替換為止(參見，例如 WO 2004/9525、DE-A 10 2006 00 0996 及 WO

2007/77145)。

然而，至少部分地或全部觸媒床更換由於其必然伴隨目標產物製備之中斷而不利。

此外，對於工業規模製備目標產物而言，新鮮觸媒之製備牽涉到相當大的投資，此乃因此目的所需原材料之費用與製造複雜性二者皆相當大。

因而，總之，業內通常對在非均相催化部分氣相氧化之連續作業期間具有最小失活速率之幾何成形觸媒體 K^* 感興趣。

在幾何成形觸媒體 K^* 之製備中，所觀察到造成長期穩定性此最大程度延長之因果關係基本上還未知。

致力於該問題之研究計劃非常耗時，此乃因該等研究計劃只有經過極長觀察時期才能解決乍看之下所顯示之主題。此外，在非均相催化部分氣相氧化之作業中，使用同一個觸媒床之誤差亦可使失活速率增大。

本發明之基本依據係由以下觀察結果形成：幾何成形觸媒體 K^* 活性材料即使在具有相同化學組成之情況下亦可具有不同的失活行為。

本發明之其他依據係由以下觀察結果形成：在其他方面預先確定之條件下，當固定觸媒床裝載反應氣體混合物之負載增大時，固定觸媒床之失活進行得更快。

催化反應步驟之固定觸媒床裝載反應氣體混合物之負載在本文件中應理解為意指，以固定觸媒床之體積計(即以其床體積(不包含純惰性材料段)計)，每小時供應至固定觸

媒床之反應氣體混合物的量，該量以標準升(=1 (STP)；相應量的反應氣體混合物在標準條件下即在 0°C 及 1 atm 下將佔有之體積，以升表示)表示(→單位=1 (STP)/l•h)。

負載亦可僅以反應氣體混合物之一種成份(例如，僅以欲部分氧化之有機起始化合物)計。

因此，該成份(例如，部分氧化之有機起始化合物)之體積係以其床之體積計每小時進料至固定觸媒床之體積。

本發明之額外基本依據係由幾何成形觸媒體 K* 之相應參照樣品用於工業規模生產的實驗發現形成：當參照樣品經受需要相對明顯較少時間投入之應力測試時，該發現可以相應等級順序反映出，在工業規模長期作業期間在相當的作業條件下，個別反應器之不同觸媒裝料內所觀察到與失活速率有關之相對順序，其中主要地，在固定觸媒床之較高溫度下及較高負載下用同一反應氣體混合物實施同一非均相催化氣相部分氧化。已發現，在應力性能測試前於實際預期作業條件下為建立所期望部分氧化轉化率所需之溫度與在應力性能測試後於除溫度以外相同的作業條件下為建立相同部分氧化轉化率所需之溫度間的差，係與觸媒床之長期穩定性有關之等級順序的可靠參數。

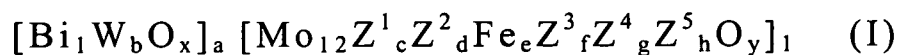
EP-A 575897 揭示，在幾何成形觸媒體 K* 之製備中，當此等成形觸媒體用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化時，預形成細粉狀混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 之粒徑影響其初始活性。

【發明內容】

鑒於先前技術，本發明之目的係提供幾何成形體K*及製備其之方法，該等幾何成形體K*在上下文中尤其以基本上相等的初始活性(於形成結束後)用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化，其在部分氧化之連續作業期間具有降低的失活速率。

【實施方式】

該目的係借助於提供用於生產幾何成形觸媒體K之方法來達成，該等觸媒體K包括具有一般化學計量式I之多元氧化物I作為活性材料：



其中

$\text{Z}^1 =$ 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^2 =$ 來自由鹼金屬、鹼土金屬及鉈組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^3 =$ 來自由鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、釩、鉻及鉍組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^4 =$ 來自由矽、鋁、鈦、鎢及銨組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$\text{Z}^5 =$ 來自由銅、銀、金、鈮、釷及釷系元素(稀土金屬)組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$a = 0.1$ 至 3 ，

$b = 0.1$ 至 10 ，

$c = 1$ 至 10 ，

d = 0.01 至 2 ,

e = 0.01 至 5 ,

f = 0 至 5 ,

g = 0 至 10 ,

h = 0 至 1 , 且

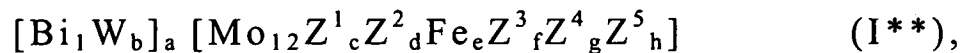
x、y = 由 I 中除氧以外的元素之化合價及頻次所確定之數值 ,

其中

- 預先形成具有粒徑 d_{50}^{41} (以長度單位微米記載) 之細粉狀混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 作為起始材料 A1 , 其中限制條件係 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{41} \leq 10 \text{ 微米}$;
- 在水性介質中使用多元氧化物 I 之組份 $\text{T}=[\text{Mo}_{12}\text{Z}^1_c\text{Z}^2_d\text{Fe}_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{O}_y]_1$ 中除氧以外的元素之源 , 以獲得均勻水性混合物 M , 其中限制條件係
- 在水性混合物 M 之製備期間 , 所使用之該等源中之每一者皆通過其直徑 $d_{90}^0 \leq 5 \text{ 微米}$ 之分度 Q 及
- 水性混合物 M 包括化學計量式 I* 中之元素 Mo、 Z^1 、 Z^2 、Fe、 Z^3 、 Z^4 及 Z^5

$$\text{Mo}_{12}\text{Z}^1_c\text{Z}^2_d\text{Fe}_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h \quad (\text{I}^*) ;$$
- 借助於乾燥及調節分度 d_{90}^{42} , 使用水性混合物 M 來獲得具有粒徑 d_{90}^{42} (以長度單位微米記載) 之細粉狀起始材料 A2 , 其中限制條件係 $200 \text{ 微米} \geq d_{90}^{42} \geq 20 \text{ 微米}$;
- 使起始材料 A1 及起始材料 A2、或起始材料 A1、起始材

料A2及細粉狀成形助劑彼此混合，以形成細粉狀起始材料A3，其中限制條件係起始材料A3包括經由起始材料A1及A2引入起始材料A3中的多元氧化物I中除氧以外的呈化學計量式I**的元素



- 使用細粉狀起始材料A3來形成幾何成形體V，且
- 在高溫下熱處理該等成形體V，以獲得幾何成形觸媒體K，

其中乘積之值F(幾何成形觸媒體K之穩定性值F)

$$(d_{50}^{41})^{0.7} \cdot (d_{90}^{42})^{1.5} \cdot (a^{-1})$$

≥820。

較佳地根據本發明，F≥830，較佳地≥840且甚至更佳地≥850。

尤其有利地，F≥870或≥900，且尤其有利地，F≥950或≥1000。

極其有利地，F≥1050、或≥1100或≥1150。

考慮到早在觸媒床啟動時目標產物形成令人滿意的起始選擇性之態樣，F較佳地≤2500、經常地≤2400或≤2200。

有利的F值亦係彼等≤2000、或≤1800、或≤1600或≤1500者。

換言之，根據本發明有利的F值係2500≥F≥850、或2450≥F≥900、或2400≥F≥950。

根據本發明尤其有利的F值係1900≥F≥1000、或1800≥F≥1050。

根據本發明極其有利的 F 值係 $1700 \geq F \geq 1100$ 、或 $1500 \geq F \geq 1150$ 。

根據本發明有利地，化學計量系數 a 為 0.2 至 2，尤其有利地為 0.4 至 1.5 且極其有利地為 0.5 至 1。

根據本發明有利地，粒徑 d_{50}^{41} 為 $1.2 \text{ 微米} \leq d_{50}^{41} \leq 8 \text{ 微米}$ ，尤其有利地 $1.5 \text{ 微米} \leq d_{50}^{41} \leq 6 \text{ 微米}$ ，且極其有利地 $1.5 \text{ 微米} \leq d_{50}^{41} \leq 4 \text{ 微米}$ 、或 $2 \text{ 微米} \leq d_{50}^{41} \leq 3 \text{ 微米}$ 。

根據本發明有利地，粒徑 d_{90}^{42} 為 $170 \text{ 微米} \geq d_{90}^{42} \geq 30 \text{ 微米}$ ，尤其有利地 $150 \text{ 微米} \geq d_{90}^{42} \geq 40 \text{ 微米}$ ，且極其有利地 $130 \text{ 微米} \geq d_{90}^{42} \geq 50 \text{ 微米}$ 。

為了測定乾燥粉末之粒徑分佈及可由此獲得之粒徑(例如 d_{10} 、 d_{50} 及 d_{90})，使特定細粉狀粉末(除非另有明確說明)引導穿過分散通道進入 Sympatec RODOS 乾式分散器(Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld)，於其中採用壓縮空氣進行乾式分散並以自由射流吹入測試槽中。在該測試槽中，隨後根據 ISO 13320 採用 Malvern Mastersizer S 雷射繞射光譜計(Malvern Instruments, Worcestershire WR14 1AT, United Kingdom)測定基於體積之粒徑分佈。作為量測結果所記載之粒徑 d_x 係定義成總粒子體積之 X% 由具有此直徑或較小直徑之粒子組成。此意指總粒子體積之 (100-X)% 由直徑 $> d_x$ 之粒子組成。除非在該文件中另有明確說明，否則粒徑測定及由此獲得之 d_x 值(例如 d_{90}^0 、 d_{50}^{41} 及 d_{90}^{42})均基於測定中所施加之 2 巴絕對分散壓力(其決定量測期間乾燥粉末

之分散程度)。

在該文件中，與X-射線繞射圖有關之所有資料皆係基於使用Cu-K α 輻射作為X-輻射所獲得之X-射線繞射圖(Theta-Theta Bruker D8 Advance繞射儀，管電壓40 kV，管電流：40 mA，V20孔口(可變)，V20準直儀(可變)，檢測器孔口(0.1毫米)，量測間隔(2θ)：0.02°，每步量測時間：2.4秒，檢測器：Si半導體檢測器)。

在該文件中，X-射線繞射圖中反射強度之定義係基於DE-A 198 35 247中擬定之定義、及DE-A 100 51 419及DE-A 100 46 672中擬定之定義。

換言之，當 A^1 表示反射1之峰位置時且當 B^1 表示X-射線繞射圖之線中當沿強度軸以與 2θ 軸成直角觀看時最靠近峰位置 A^1 之左側之明顯最小峰時(忽略顯示反射肩部之最小峰)，且當 B^2 相應地表示最靠近峰位置 A^1 右側之明顯最小峰，且 C^1 表示自峰位置 A^1 以與 2θ 軸成直角所畫直線與連接點 B^1 及 B^2 之直線交叉的點時，反射1之強度係自峰位置 A^1 延伸至點 C^1 之直線段 A^1C^1 的長度。表達「最小峰」意指對反射1之基本區中之曲線所做切線之斜率由負值變為正值之點，或指斜率趨向零之點，其使用 2θ 軸及強度軸之坐標系以確定斜率。強度測定之闡釋性實施由DE-A 100 46 672中之圖6所示。關於X-射線繞射反射之強度測定的詳細評論亦可見於DE-A 101 22 027中。在該文件中，關於繞射線之半高寬度的陳述相應地係基於，當在直線段 A^1C^1 之中間畫與 2θ 軸平行之線時，在兩個交叉點 H^1 及 H^2 之間產生的直

線段的長度，其中 H^1 、 H^2 在每一情況下皆意指該平行線與X-射線繞射圖中之線的第一交叉點，如上文對 A^1 之左側及右側所定義。一般而言，多元氧化物I活性材料之X-射線繞射反射的半高寬度 $\leq 1^\circ$ ，且通常 $\leq 0.5^\circ$ 。

在該文件中，除非另有明確說明，否則所有固體之比表面積之圖式皆係基於根據DIN 66131之測定(藉由氣體吸附(N_2)根據Brunauer-Emmet-Teller (BET)測定固體之比表面積)。

本發明要求：在水性混合物M之製備期間，多元氧化物I之組份 $T=[Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hO_y]_1$ 中除氧以外的元素之各源必須通過其直徑 $d_{50}^0 \leq 5$ 微米之分度Q，此表示完全可自較粗顆粒源(得自較粗顆粒起始材料)進行。然而，在將此源納入水性混合物M中之途徑中，該源必須至少再次滿足要求 $d_{50}^0 \leq 5$ 微米(當然， d_{50}^0 總是 >0 微米)。

原則上，當將源溶於溶劑中(例如水性介質中；術語「溶解」在此處意指在分子或離子意義上溶解)時，滿足條件 $d_{50}^0 \leq 5$ 微米，且使用所得溶液來製備水性混合物M。

此係由以下事實促成：當將源(起始化合物、起始物質)溶於溶劑中時，該源以分子或離子形式分佈於溶劑中。此意味著，存在於溶液中之溶解起始物質(源)的最大幾何單元不可避免地具有「分子」尺寸，從而其必然明顯小於5微米。應瞭解，亦可將組份T中元素之一種以上的源(其中一種源亦可包括組份T中一種以上的元素且因此同時係一種以上元素的源)溶於同一種溶液中，且所得溶液可用來

製備水性混合物M。

然而，當組份T之元素之源以膠態溶液存在於溶劑中時，亦滿足要求 $d_{90}^0 \leq 5$ 微米。

膠態溶液構成真實(分子或離子)溶液與懸浮液之間之連接。在該等膠態分散系統中，存在相對較小的分子或原子之積聚物，然而，該等積聚物既不能用肉眼亦不能用顯微鏡檢測到。

膠態溶液在視覺上呈現完全澄清(儘管其通常有顏色)，此乃因存在於其中之粒子僅具有1至250奈米(較佳地至150奈米且更佳地至100奈米)之直徑，且因此相應的 d_{90}^0 必然 ≤ 5 微米。由於此小尺寸，不可能藉由習用過濾除去膠態溶解的粒子。然而，其可藉由用植物、動物或合成源(例如羊皮紙、豬的膀胱或玻璃紙)之膜超濾而與其「溶劑」分離。與「視覺上空」真實(分子或離子)溶液相反，光束不可能通過膠態溶液而不偏轉。光束被膠態所溶解粒子散射並偏轉。為了保持膠態溶液穩定且為了阻止粒子進一步積聚，其經常包括添加的潤濕及分散助劑及其他添加劑。

舉例而言，本發明製程中元素矽可以矽石溶膠形式引入以製備水性混合物M。矽石溶膠係非晶形二氧化矽存於水中之膠態溶液。其可像水一樣流動且不包括任何可沉降成份。其 SiO_2 含量可高達50重量%及以上，且存架壽命通常為數年(而不沉降)。

然而，當將源(例如)乾式粉碎(例如藉由研磨)至此粒徑時，亦滿足要求 $d_{90}^0 \leq 5$ 微米。

原則上，可以原狀態直接使用此粉末來製備均勻水性混合物M。當然，亦可將其懸浮於液體介質中且隨後以此懸浮液之形式加以使用來製備水性混合物M。

根據本發明較佳地，用來製備水性混合物M之所有源(起始化合物，起始物質)的 $d_{50} \leq 4$ 微米或 ≤ 3 微米、更佳地 ≤ 2 微米或 ≤ 1 微米且最佳地 ≤ 0.8 微米或 ≤ 0.5 微米。甚至更佳地，用來製備水性混合物M之所有源(起始化合物，起始物質)的 $d_{50} \leq 0.3$ 微米或 ≤ 0.2 微米。

尤佳者係本發明以下彼等方法：其中在水性混合物M之製備期間，組份T之各元素所使用之所有源皆經過膠態溶液或真實(分子或離子)溶液之狀態(所得水性混合物M在該文件中應稱為水性混合物M^L)。

極佳者係本發明以下彼等方法：其中在水性混合物M之製備期間，組份T中除矽以外的各元素所使用之所有源皆經過真實(分子或離子)溶液之狀態(所得水性混合物M在該文件中應稱為水性混合物M^{L*})。當水性混合物M進一步包括元素矽之源時，其膠態溶液(更佳地矽石溶膠)有利。此等水性混合物M在該文件中應稱為水性混合物M^{L**}。

均勻水性混合物M在該文件中應理解為意指以下彼等混合物M：其在自水性混合物M轉化為細粉狀起始材料A2後以氣態形式逃逸之組份由達其重量之至少50%、有利地達其重量之至少60%、尤其有利地達其重量之至少70%、極其有利地達其重量之80%且甚至更佳地達其重量之90%的水蒸氣組成。如同水，以氣體形式逃逸之上述組份亦可包

括諸如下列之化合物： HCl 、 HNO_3 、二氧化碳、氯氣、醇類(例如，甲醇、乙醇、二醇及丙三醇)、酮類(例如丙酮)或在標準條件(1 atm, 25°C)下溶於水之其他有機化合物。

合意的本發明多元氧化物活性材料I之組份T之各元素之有用源原則上係已係氧化物之彼等化合物及/或至少在分子氧存在下藉由加熱可轉化為氧化物之彼等化合物。

如同氧化物，有用的此等起始化合物(源)具體而言可係鹵化物、硝酸鹽、甲酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽、乙酸鹽、碳酸鹽、胺錯合物、銨鹽及/或氫氧化物(及上述鹽之水合物)。

有利的Mo源係四水合七鉬酸銨。然而，原則上亦可使用(例如)三氧化鉬。根據本發明，有利的 Z^1 源係 Z^1 元素之硝酸鹽及硝酸鹽水合物。根據本發明，有利的 Z^2 源係 Z^2 元素之氫氧化物及硝酸鹽及其水合物。對於元素鐵，硝酸鐵水合物較佳地用於本發明製程中。

矽石溶膠構成本發明較佳之Si源。本發明較佳之鑰系元素係Er、Tb、Ho、Eu、Tm、Nd、Lu、Dy、Gd、Ce及Sm。正如在La及Y之情況下，其所使用之源較佳地係相應的硝酸鹽水合物。

除多元氧化物I之組份T之各元素的相關源以外，亦可將以下物質納入特定水性混合物M中：該等物質至少在幾何成形體V之熱處理條件下分解及/或被破壞(化學轉化)以形成以氣體形式逃逸之化合物，從而形成幾何成形觸媒體K。此類物質可(例如)用作孔成形劑，且出於調節活性內

表面積之目的納入。有用的此等(輔助)物質包含(例如) NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 NH_4Cl 、 HCl 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、草酸銨、上述化合物之水合物及諸如下列之有機物質：硬脂酸、丙二酸、上述酸之銨鹽、澱粉類(例如，馬鈴薯澱粉及玉米澱粉)、纖維素、經研磨之堅果殼、細粉狀研磨之聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯)等。

根據本發明較佳地，細粉狀起始材料A2係藉由將水性混合物M(尤其在水性混合物 M^{L} 、或 $\text{M}^{\text{L}*}$ 、或 $\text{M}^{\text{L}**}$ 情況下)噴霧乾燥而由其獲得。此意味著，在此情況下水性混合物M首先被分成細粉狀液滴且隨後對該等實施乾燥。根據本發明，較佳者係在熱空氣流中達成乾燥。原則上，上述噴霧乾燥亦可使用其他熱氣體(例如，氮氣、或經氮氣稀釋之空氣或另外其他惰性氣體)達成。

原則上，噴霧乾燥可以液滴與熱氣體呈並流或呈逆流流動之形式達成。較佳地，以液滴與熱氣體呈逆流流動之形式達成，更佳地在熱空氣逆流流動中達成。典型的氣體入口溫度係在 $250\text{-}450^\circ\text{C}$ 、較佳地 $270\text{-}370^\circ\text{C}$ 之範圍內。典型的氣體出口溫度係在 $100\text{-}160^\circ\text{C}$ 之範圍內。

根據本發明較佳地，實施噴霧乾燥，其方式係作為噴霧乾燥之結果直接產生細粉狀起始材料A2所需要的粒徑 d_{90}^{42} (即，所得噴霧粉末之相應 d_{90})，以使所得噴霧粉末可直接組成用於本發明中之起始材料A2。

當所得噴霧粉末之分度與所需 d_{90}^{42} 相比過小時，其可以受控方式(例如藉由隨後壓縮)變粗至起始材料 A2 所需之分度。相反地，噴霧乾燥中直接所得之噴霧粉末的細度亦可(若需要)藉由研磨增大至起始材料 A2 所需之分度。

應瞭解，均勻水性混合物 M 亦可首先藉由習用蒸發(較佳地在減壓下；乾燥溫度通常不應超過 150°C)乾燥，且可藉由隨後粉碎將所得乾燥材料調節至根據本發明所需之分度 d_{90}^{42} 。原則上，在本發明製程中水性混合物 M 亦可藉由冷凍乾燥進行乾燥。

Z^1 在本發明製程中較佳地僅為 Co。

Z^2 在本發明製程中較佳為 K、Cs 及/或 Sr，更佳地 K。

Z^4 在本發明製程中較佳為 Si。

化學計量係數 b 較佳為 0.5 至 4 或至 3，尤其有利地為 1 至 2.5 且極其有利地為 1.5 至 2.5。

化學計量係數 c 較佳為 3 至 8，尤其有利地為 4 至 7 且極其有利地為 5 至 6。

化學計量係數 d 較佳為 0.02 至 2 且尤其有利地為 0.03 至 1 或 0.05 至 0.5。

化學計量係數 e 較佳為 0.1 至 4.5，較佳地 0.5 至 4 且更佳地 1 至 4 或 2 至 4。

化學計量係數 g 較佳為 >0 至 10，更佳地 0.1 至 8 或 0.2 至 7，甚至更佳地 0.3 至 6 或 0.4 至 5，且最佳地 0.5 至 3 或 1 至 3。

化學計量係數 h 及 f 二者可同時為 0，但亦可獨立地假定除 0 以外的值。有利地，組份 T 不包括任何 Bi。

此意味著工作實例 B1 至 B8 及比較實例 V1 至 V6 (包含隨後作為觸媒用於丙烯部分氧化) 亦可在其他方面不變的條件下使用細粉狀起始材料 A2 來實施，該細粉狀起始材料 A2 之相應化學計量式 I* 係 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{4.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7.0}\text{Fe}_{4.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.0}\text{Fe}_{3.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{0.5}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{3}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.04}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.2}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{4}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Sb}_{0.2}\text{Co}_{4.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{K}_{0.06}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Sb}_{0.2}\text{Co}_{4.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Bi}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{K}_{0.06}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{Fe}_{1.8}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{1.7}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5}\text{Fe}_{1}\text{Ni}_{3}\text{W}_{0.5}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5}\text{Fe}_{1}\text{Ni}_{3}\text{W}_{0.5}\text{Bi}_{1}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.02}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.1}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.2}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.06}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Gd}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Y}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Er}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Er}_{0.25}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Sm}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Dy}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Yb}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Tb}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Ho}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Ce}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或

$\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{La}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 。使用實例B4之細粉狀起始材料A2-4中不存在但由上文化學計量式所包含之元素的硝酸鹽水合物作為源而將其溶於溶液B中。在與此不同之情況下，將W作為偏鎢酸鉍添加至溶液A中。化學計量係數a在所有情況下亦可為0.5、或0.7、或0.8。同時，在所有上述構造中， d_{50}^{41} 可係2.4微米且 d_{90}^{42} 可係68微米。

可以本身習知之方式預先形成細粉狀混合氧化物 $\text{Bi}_l\text{W}_b\text{O}_x$ (參見，例如EP-A 575 897、DE-A 3338380、EP-A 835、WO 02/24620、WO 2007/017431、德國申請案第102007003778.5號、WO 2005/030393及德國申請案第102008040093.9號)。

一般而言，使元素Bi之至少一種源與元素W之至少一種源(即，至少一種包括元素Bi之起始化合物及至少一種包括元素W之起始化合物)在水性介質中彼此均勻混合，使水性混合物乾燥且在400至900°C(較佳地600至900°C且更佳地700至900°C)範圍內之溫度下對所得乾燥材料實施煅燒(熱處理)，且根據本發明所需之粒徑 d_{50}^{41} 係藉由粉碎所得煅燒產物以獲得細粉狀起始材料A1來確定。Bi及W之有用源原則上係已係該等元素之氧化物之彼等化合物、或至少在分子氧存在下藉由加熱可轉化為氧化物之彼等化合物。

較佳地，將鉍之水溶性鹽(例如硝酸鹽、碳酸鹽、氫氧化物及/或乙酸鹽)與鎢酸(基本上不溶於水的鎢酸較佳地以細粉狀粉末形式使用，就應用方面而言該粉末之 d_{90} 適當地為 ≤ 5 微米或 ≤ 2 微米、較佳地0.1至1微米)及/或其鉍鹽混合

至水中，使水性混合物乾燥(較佳地噴霧乾燥)，且隨後如上文所述對乾燥材料實施熱處理。

當乾燥係藉由噴霧乾燥達成時，較佳地在煅燒前使所得噴霧粉末變粗(例如，就應用方面而言，較佳地借助添加高達20重量%的水變成漿糊，且(例如)借助於擠出機擠出以得到出於煅燒目的易於處理之擠出物；隨後對該等實施乾燥且隨後實施煅燒)。通常，在空氣流中達成熱處理(例如，在上述擠出物情況下，在如DE-A 103 25 487中所述之旋轉管式爐中達成)。將所得煅燒混合氧化物分成粒徑 d_{50}^{41} (根據本發明其係必需的)通常將藉由在磨機中研磨來促成。若需要，隨後將磨碎物料分級成所需粉碎度。

在本發明製程中預先形成之較佳混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 係混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_{2.5}\text{O}_9$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 1.5 \text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_3\text{O}_{10.5}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 2\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_4\text{O}_{13.5}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 3\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_1\text{W}_1\text{O}_{4.5}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 1\text{WO}_3$)及 $\text{Bi}_1\text{W}_{1.5}\text{O}_6$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 1/2\text{WO}_3$)，其中根據本發明 $\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}$ 極佳(因此亦可使用 $\text{Bi}_1\text{W}_{1.5}\text{O}_6$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_{2.5}\text{O}_9$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_3\text{O}_{10.5}$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_4\text{O}_{13.5}$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_1\text{O}_{4.5}$ 作為粒徑相當於所使用細粉狀 $\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}$ 之細粉狀起始材料A1來實工作實例B1至B8及比較實例V1至V6(包含其用於丙烯部分氧化之用途))。

在混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 之製備期間，亦可以與其納入水性混合物M中相同之方式，將在用來形成混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 之熱處理條件下分解及/或被破壞(化學轉化)以得

到呈氣體形式逃逸之化合物之物質另外納入至少一種Bi源及至少一種W源之水性混合物中。此等物質可作為(例如)孔成形劑且出於影響混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 之活性內表面積之目的納入。有用的此類(輔助)物質包含(例如) NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4Cl 、 HCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、草酸銨、上述化合物之水合物、及諸如下列之有機物質：硬脂酸、丙二酸、上述酸之銨鹽、澱粉類(例如，馬鈴薯澱粉及玉米澱粉)、纖維素、經研磨之堅果殼、細粉狀研磨之聚合物(例如，聚乙烯、聚丙烯)等。

在自細粉狀起始材料A1及A2製備細粉狀起始材料A3中，就應用方面而言(但未必)適當地使用細粉狀成形助劑。

該等可混合至兩種細粉狀起始材料A1及A2中，或僅混合至兩種細粉狀起始材料A1、A2之一種中，然後混合該等細粉狀起始材料。

應瞭解，細粉狀成形助劑亦可或僅(到此時才)混合至細粉狀起始材料A1與細粉狀起始材料A2之細粉狀混合物中。

細粉狀成形助劑之群(尤其當其包括元素 Z^4 時，使用 $d_{90}>5$ 微米之成形助劑；其通常不包括多元氧化物I之任何元素，氧除外)包含第一所謂的抗結劑。

就應用方面而言，較佳地使用該等細粉狀材料，以在混

合期間極為實質上抑制(例如)起始材料A1內及/或起始材料A2內之粒子的再聚結(「黏結在一起」)，此乃因此再聚結可影響有效粒徑。根據本發明，較佳之細粉狀抗結劑之群係細粉狀疏水矽石、尤其細粉狀疏水合成矽石(二氧化矽)者。合成矽石可首先直接藉由自沙熱解方式獲得且其次藉由自水玻璃沉澱反應來獲得。具體而言，合成矽石由於其表面OH基團而具親水性，即其可被水潤濕。舉例而言，該等表面OH基團與氯矽烷之反應使得自發煙矽石及自沉澱矽石二者製備疏水產物成為可能。舉例而言，可藉由在水蒸氣存在下於約400°C下在流化床反應器(在發煙矽石之情況下較佳地使用之)中與二甲基二氯矽烷反應來達成疏水化。

尤其在沉澱矽石之情況下，在50至90°C之溫度下邊劇烈攪拌邊將氯矽烷添加至沉澱懸浮液中。此後實施過濾，用水洗滌至中性，乾燥濾餅並在300至400°C下進行熱處理。H. Brunner、D. Schutte, Chem. Ing. Techn. 89, 437 (1965)及DT 2435860及DT 1117245詳細闡述了疏水細粉狀矽石之製備。疏水沉澱矽石之市售產品係(例如)商標為SIPERNAT®者。

較佳地根據本發明，使用得自Degussa或得自EVONIK Industries之細粉狀抗結劑Sipernat® D17。以其重量計，Sipernat® D17包括約2重量%的化學方式鍵結的碳且不能被水潤濕。其堆積密度(根據ISO 787-11)係150克/升。其d₅₀值係10微米(根據ISO 13320-1雷射繞射)且比表面積(根據

ISO 5794-1 氮氣吸附，Annex D) 係 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

較佳地，將細粉狀抗結劑(例如 Sipernat[®] D17)混合至細粉狀起始材料 A1 中，然後使其與細粉狀起始材料 A2 混合，以得到細粉狀起始材料 A3。一般而言，以細粉狀起始材料 A1 之重量計，所添加細粉狀抗結劑之量為 0.1 至 3 重量 %。

抗結劑之添加亦會減少均勻混合兩種起始材料 A1 及 A2 所需之能量輸入，此尤其對在混合期間獲得細粉狀起始材料 A3 之粒徑具有有利的影響。

當本發明細粉狀起始材料 A3 成形以得到幾何成形體 V 係較佳地根據本發明藉由壓縮(或壓製)達成時，就應用方面而言，適當地將潤滑劑作為另一細粉狀成形助劑添加細粉狀起始材料 A3 中，該等潤滑劑係(例如)石墨、炭黑、聚乙二醇、聚丙烯酸、硬脂酸、澱粉、礦物油、植物油、水、三氟化硼及/或三氯化硼。在相應成形之上下文中另外使用潤滑劑之闡述可在(例如)文件 DE-A 102007004961、WO 2005/030393、US-A 2005/0131253、WO 2007/017431、DE-A 102007005606 中及在德國申請案第 102008040093.9 號中找到。根據本發明，較佳者係僅使用細粉狀石墨作為潤滑劑。所添加之石墨較佳係得自 Asbury Graphite Mills 公司，New Jersey 08802, USA 之 Asbury 3160 及 Asbury 4012，及得自 Timcal Ltd., 6743 Bodio, Switzerland 之 Timrex[®] T44。

較佳地，首先將細粉狀石墨(根據本發明適宜的石墨典

型 d_{90} 值為 30 至 300 微米)添加至細粉狀起始材料 A1 與細粉狀起始材料 A2 之混合物中。然而，亦可將其混合至兩種細粉狀起始材料 A1、A2 之每一種中(或僅混合至二者之一種中)，然後使其混合。以細粉狀起始材料 A3 之重量計，其可包括(例如)高達 15 重量%的細粉狀潤滑劑。然而，經常，細粉狀起始材料 A3 之潤滑劑含量為 ≤ 9 重量%，在多數情況下 ≤ 5 重量%，通常 ≤ 4 重量%；當細粉狀潤滑劑係石墨時，尤其如此。一般而言，上述所添加量 ≥ 0.5 重量%，通常 ≥ 2.5 重量%。

若需要，亦可添加至細粉狀起始材料 A3 中之另一成形助劑亦係細粉狀增強劑，例如玻璃微纖維、石棉、碳化矽或鈦酸鉀，在藉由壓縮成形結束後，其對所得壓縮物(所得成形體 V)之完整性具有有益影響。

在本發明成形體 V 之熱處理(由此產生成形觸媒體 K)期間，另外所使用成形助劑可殘留在所得成形觸媒體 K 中或因為熱及/或化學分解成氣體化合物(例如，CO、CO₂)而至少部分地以氣體形式自其散逸。在成形觸媒體 K 催化使用期間，殘留在其中之成形助劑對多元氧化物 I 活性材料基本上僅具稀釋作用。

一般而言，經由作用在細粉狀前驅混合物上之外力(壓力)將細粉狀起始材料 A3 壓縮成期望幾何形狀的成形體 V(幾何成形觸媒前驅體)。欲使用之成形裝置及欲使用之成形方法不受任何限制。

舉例而言，壓縮成形可藉由擠出或製錠達成。在此情況

下，較佳地使用觸感乾燥之細粉狀起始材料A3。然而，其可包括(例如)佔其總重量高達10重量%的且在標準條件(25°C，1 atm)下呈液體之所添加物質。細粉狀起始材料A3亦可包括以化學及/或物理鍵結形式含有此等液體物質之固體溶合物(例如，水合物)。然而，應瞭解細粉狀起始材料A3亦可完全不含此等物質。

根據本發明，用來壓縮細粉狀起始材料A3之較佳成形製程係製錠。製錠之基礎闡述於(例如)「Die Tablette」，Handbuch der Entwicklung, Herstellung und Qualitätssicherung [「The Tablet」，Handbook of Development, Production and Quality Assurance]，W.A. Ritschel及A. Bauer-Brandl，第2版，Edition Verlag Aulendorf，2002中，且可以完全對應之方式施用於本發明製錠過程中。

較佳地，如文件WO 2005/030393、德國申請案第102008040093.9號、德國申請案第102008040094.7號及WO 2007/017431中所述來實施本發明製錠。

並非將細粉狀起始材料A3如此直接壓縮成成形體V的期望幾何形狀(在單一壓縮步驟中)，本發明通常適當地首先實施中間壓縮(作為第一成形步驟)以使細粉狀起始材料A3變粗(通常至100至2000微米、較佳地150至1500微米、更佳地400至1250微米、或400至1000微米、或400至800微米之粒徑)。

即便在中間體壓縮之前，亦可添加(例如)細粉狀潤滑劑(例如，石墨)。隨後，基於變粗粉末實施最終成形，若需

要再次預先添加(例如)細粉狀潤滑劑(例如，石墨)及(若適宜)另一成形助劑及/或增強助劑。

正如用來壓縮細粉狀起始材料A3之成形裝置及欲使用之成形方法，在本發明製程中所得成形體V之期望的幾何形狀亦不受任何限制。換言之，成形觸媒前驅體(成形體V)可具有規則或不規則的形狀，根據本發明較佳者通常係規則的成形體V。

舉例而言，在本發明製程中成形體V可具有球形幾何形狀。在此情況下，球體直徑可為(例如)2至10毫米、或4至8毫米。然而，成形觸媒前驅體(成形體V)之幾何形狀亦可係實心圓柱形或空心圓柱形(環形)。在兩種情況下，外徑(E)及高度(H)可為(例如)2至10毫米、或2或3至8毫米。在實心圓柱體情況下，外徑亦可為1至10毫米。在空心圓柱體(環)之情況下，1至3毫米之壁厚通常適宜。應瞭解，有用的觸媒前驅幾何形狀亦包含WO 02/062737中所揭示及推薦之彼等。

在本發明製程中，細粉狀起始材料A3之壓縮期間所施用之成形壓力通常為50公斤/公分²至5000公斤/公分²。成形壓力較佳地為200至3500公斤/公分²，更佳地為600至25000公斤/公分²。

尤其在環形成形體V之情況下，按照文件德國申請案第102008040093.9號、德國申請案第102008040094.7號及WO 2005/030393之教示內容，本發明製程中之成形壓縮應以以下方式實施：所得環形成形體V之側向抗碎強度SCS為

12 $N \leq SCS \leq 25$ N。SD較佳地 ≥ 13 N且 ≤ 24 N、或 ≥ 14 N且 ≤ 22 N、且最佳地 ≥ 15 N且 ≤ 20 N。

如文件 WO 2005/030393及 WO 2007/017431中所述實施側向抗碎強度之實驗測定。應瞭解，根據本發明，如由德國申請案第 102008040093.9號所推薦之環狀成形體 V 極佳。在本發明製程中，環形或環狀成形體 V 之端面可彎曲或不彎曲(參見，尤其 DE-A 102007004961、EP-A 184 790 及德國申請案第 102008040093.9號)。在測定此等幾何成形體 V 之高度時，不考慮此彎曲。

根據本發明可獲得且藉由成形體 V (其係藉由壓縮細粉狀起始材料 A3 所得)之熱處理產生之成形觸媒體 K 被稱為未經承載觸媒(成形未經承載觸媒體 K)。

藉由壓縮細粉狀起始材料 A3 可獲得且根據本發明極其有利之成形體 V 的環幾何形狀滿足條件 $H/E = 0.3$ 至 0.7 。更佳地， $H/E = 0.4$ 至 0.6 。

根據本發明，對於上述環形成形體 V，當 I/E 比率(其中 I 係環幾何形狀之內徑)為 0.3 至 0.7 ，較佳地 0.4 至 0.7 時，其亦有利。

當上述環幾何形狀同時具有一個有利的 H/E 比率及一個有利的 I/E 比率時，其尤其有利。此等可能的組合係(例如) $H/E = 0.3$ 至 0.7 且 $I/E = 0.3$ 至 0.8 或 0.4 至 0.7 。或者， H/E 可為 0.4 至 0.6 ，且同時 I/E 可為 0.3 至 0.8 或 0.4 至 0.7 。對於相關環幾何形狀，當 H 為 2 至 6 毫米且較佳地 2 至 4 毫米時，其亦有利。當該等環之 E 為 4 至 8 毫米、較佳地 4 至 6 毫米時，

其亦有利。根據本發明較佳之環幾何形狀的壁厚為1至1.5毫米。

因而，上述環形成形體V之可能的環幾何形狀係(A×H×I)5毫米×2毫米×2毫米、或5毫米×3毫米×2毫米、或5毫米×3毫米×3毫米、或5.5毫米×3毫米×3.5毫米、或6毫米×3毫米×4毫米、或6.5毫米×3毫米×4.5毫米、或7毫米×3毫米×5毫米、或7毫米×7毫米×3毫米、或7毫米×7毫米×4毫米。

在本發明製程中，本發明成形體V之熱處理(尤其環形成形體V；其後的每種處理皆應尤其適用於其熱處理)以獲得幾何成形觸媒體K通常係在超過350°C之溫度(在該文件中，此通常意指煅燒材料內之溫度)下達成。然而，通常，在熱處理期間，溫度不超過650°C。有利地根據本發明，在熱處理期間，溫度不超過600°C，較佳地溫度不超過550°C且更佳地溫度不超過500°C。

此外，在成形體V之熱處理期間，較佳地溫度不超過380°C，有利地溫度不超過400°C，尤其有利地溫度不超過420°C且最佳地溫度不超過440°C。同時，在熱處理持續期間，亦可將其分成幾個部分。舉例而言，可首先在150至350°C、較佳地220至290°C之溫度下(1階段)實施熱處理，且隨後在400至600°C、較佳地430至550°C之溫度下(2階段)實施熱處理。

通常，成形體V之熱處理需數小時(經常5小時以上)。在多數情況下，熱處理之總持續時間延長至10小時以上。通

常，在成形體V之熱處理期間，處理時間不超過45小時或25小時。總處理時間通常少於20小時。原則上，可在較高溫度下於較短處理時間內或在不格外高溫度下於較長處理時間內實施熱處理。在根據本發明有利的成形體V之熱處理之實施例中，不超過465°C且在 $\geq 440^{\circ}\text{C}$ 溫度窗下的處理時間延長至>10至20小時。在根據本發明有利的(且出於本發明目的較佳)成形體V之熱處理之另一實施例中，超過465°C(但不超過500°C)且在 $\geq 465^{\circ}\text{C}$ 之溫度窗下處理時間延長至2至10小時。

此意味著，在全部工作實例B1至B8中及在全部比較實例V1至V6中最終煅燒亦可在其他方面不變的條件下(包含隨後作為觸媒用於丙烯部分氧化之用途)於450、或452、或454、或456、或458、或460、或462、或464、或466、或468、或470、或472、或474、或476、或478、或480、或485、或490、或495、或500、或505或510°C之最終溫度下實施。

然而，全部工作實例B1至B8中及全部比較實例V1至V6(包含隨後作為觸媒用於丙烯部分氧化之用途)中之最終煅燒亦可在其他方面不變的條件下於縮短至9、或8、或7、或6、或5、或4、或3、或2、或1小時之最終煅燒時間內及在每一情況下皆升高2、或4、或6、或8、或10、或12、或14、或16、或20°C之最終煅燒溫度下實施。

成形體V之熱處理(包含1階段(亦稱為分解階段))可在惰性氣體或在氧化氣氛(例如，空氣(或惰性氣體與氧氣之另

一混合物))或另外在還原氣氛(例如, 惰性氣體、 NH_3 、 CO 及/或 H_2 之混合物, 或在甲烷、丙烯醛、甲基丙烯醛中)中達成。當然, 亦可在減壓下實施熱處理。亦可在煅燒時間內變化煅燒氣氛。較佳地根據本發明, 成形體V之熱處理係在氧化氣氛中達成。就應用方面而言適當地, 氣氛主要由靜止或運動空氣組成。

原則上, 成形體V之熱處理可在多種不同類型的爐中達成, 例如可加熱強制通風室(強制通風爐)、盤爐、旋轉管式爐、帶式煅燒爐或豎爐。根據本發明有利地, 在帶式煅燒裝置中達成成形體V之熱處理, 如由DE-A 10046957及WO 02/24620所推薦。此可極為實質上防止在煅燒材料內形成熱點, 此係由於借助於通風機經由帶有煅燒材料之可透氣傳送帶傳送經過煅燒材料之煅燒氣氛流的體積增大所致。

成形體V在 350°C 以下之熱處理通常繼續實現以下物質之熱分解的目標: 成形體V中存在之各元素(元素成份)之源、成形觸媒體K之期望的多元氧化物I活性材料及任何額外使用的成形助劑。此分解階段經常在將煅燒材料加熱至 $\geq 350^\circ\text{C}$ 之溫度期間達成。

原則上, 可如US 2005/0131253中所述來達成熱處理。

通常, 如上所述根據本發明可獲得之環形成形未經承載觸媒體K之側向抗碎強度為5至13 N, 經常為8至11 N。

根據本發明生產之成形未經承載觸媒體K未必一定以原態作為觸媒用於具有3至6個碳原子之烷烴、烷醇、烯烴及/

或烯醛之非均相催化部分氣相氧化。而是，其亦可經受研磨且所得細粉狀材料(若適宜，在所得細粉狀材料分類後)可借助於適宜的液體黏結劑(例如，水)塗覆至適宜(例如)球形或環形承載體(幾何成形承載體)表面(例如使用 DE-A 2909671及 DE-A 100 51 419中所揭示之製程原理)。在活性材料塗層塗覆至承載體乾燥後或塗覆後直接地，所得經塗佈觸媒即可用作上述非均相催化氣相部分氧化之觸媒，如(例如)由 WO 02/49757及 DE-A 10122027針對類似活性材料所闡述。

上文程序中所使用之支撐材料可係習用的多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鋯、碳化矽、或矽酸鹽(例如矽酸鎂或矽酸鋁)。承載體可具有規則或不規則形狀，較佳者係具有不同表面粗糙度之規則成形承載體(例如已提及之球形或環)。尤其有利的是使用由塊滑石製成之基本上無孔的粗糙表面環，其最長尺寸(連接成形承載體表面上兩點之最長直線)通常為2至12毫米，經常4至10毫米(亦參見 DE-A 4442346)。上述最長尺寸對其他成形承載體(例如球體、實心圓柱體及其他環)亦有用。

塗覆至成形承載體之活性材料塗層(粉末材料)的層厚度應在10至1000微米範圍內、較佳地在100至700微米範圍內且更佳地在300至500微米範圍內適當地選擇。可能的塗層厚度亦為10至500微米或200至300微米。成形承載體之表面粗糙度 R_z 經常在40至200微米範圍內，多數情況下在40至100微米範圍內(根據 DIN 4768 圖表 1 使用得自

Hommelwerke, Germany 之「Hommel Tester for DIN-ISO surface parameters」測定)。適當地，支撐材料無孔(以承載體之體積計，孔之總體積 ≤ 1 體積%)。

原則上，細粉狀起始材料 A3 至成形體 V 之成形(壓縮)亦可借助於適宜的液體黏結劑藉由將細粉狀起始材料 A3 塗覆至如上所述幾何成形承載體之表面來達成。乾燥後，可以本發明方式熱處理所得成形前驅體 V，以獲得本發明成形經塗佈觸媒體 K。

對於在該等文件中所達成之非均相催化部分氣相氧化，亦可在流化床或移動床中以原態使用藉由研磨根據本發明生產之成形未經承載觸媒體 K 所獲得之活性材料粉末。

對於細粉狀起始材料 A2，當 $10 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 50 \text{ 微米}$ 、較佳地 $20 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 40 \text{ 微米}$ 時，發現其亦對本發明生產過程有利。

本發明條件除滿足值 F 外，當該條件滿足乘積之值 F^* (粒徑 d_{50}^{A1} (細粉狀起始材料 A1)、 d_{50}^{A2} (細粉狀起始材料 A2) 亦以長度單位微米記載)

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0.7} \cdot (a^{-1})$$

$F^* \geq 15$ (較佳地 ≥ 18)、更佳地 $25 \geq F^* \geq 18$ 時，其對本發明生產過程亦有利。

另外發現，對本發明有利的是，細粉狀起始材料 A2 之粒徑 d_{90}^{A2} 與細粉狀起始材料 A2 之粒徑 d_{10}^{A2} 之比率即 $d_{90}^{A2} : d_{10}^{A2}$ (以相同長度單位記載) 在 5 至 20 範圍內、較佳地在 10 至 15 範圍內。

根據本發明可獲得之成形觸媒體K作為觸媒適用於在該文件中已提及之幾何成形觸媒體K*適宜的所有非均相催化氣相氧化。然而，根據本發明可獲得之幾何成形觸媒體K作為觸媒尤其適用於丙烯至丙烯醛及異丁烯及/或第三丁醇至甲基丙烯醛之部分氧化。本發明環形成形未經承載觸媒體K尤其如此。部分氧化可如(例如)文件DE-A 102007004961、WO 02/49757、WO 02/24620、德國申請案第102008040093.9號、WO 2005/030393、EP-A 575 897、WO 2007/082827、WO 2005/113127、WO 2005/047224、WO 2005/042459及WO 2007/017431中所述來實施。

當裝載起始反應氣體混合物中存在之丙烯、異丁烯及/或第三丁醇(或其甲基醚)之觸媒裝料的負載 ≥ 130 升(STP)/升觸媒裝料·小時時(在該文件中考慮負載時，上游及/或下游之惰性材料床不應視為屬於觸媒裝料)，人們發現，如上所述可獲得之環形未經承載觸媒之在該文件中個別強調之環幾何形狀甚為有利。

然而，當觸媒裝料之上述負載 ≥ 140 升(STP)/升·小時、或 ≥ 150 升(STP)/升·小時、或 ≥ 160 升(STP)/升·小時時，如上所述可獲得之環形成形未經承載觸媒體K仍具有此優點(「低失活速率」)。通常，上述觸媒裝料之負載為 ≤ 600 升(STP)/升·小時、經常 ≤ 500 升(STP)/升·小時、多數情況下 ≤ 400 升(STP)/升·小時或 ≤ 350 升(STP)/升·小時。在160升(STP)/升·小時至300或250或200升(STP)/升·小時範圍內之負載尤其

適宜。

應瞭解，如上所述可獲得之環形成形未經承載觸媒體K可在以下條件下進行操作：以根據本發明有利的方式，作為丙烯至丙烯醛或異丁烯及/或第三丁醇(或其甲基醚)至甲基丙烯醛之部分氧化的觸媒，以及裝載欲部分氧化之起始化合物之觸媒裝料的負載 ≤ 130 升(STP)/升·小時、或 ≤ 120 升(STP)/升·小時、或 ≤ 110 升(STP)/升·小時。然而，一般而言，該負載為 ≥ 60 升(STP)/升·小時、或 ≥ 70 升(STP)/升·小時、或 ≥ 80 升(STP)/升·小時之值。

原則上，裝載欲部分氧化之起始化合物(丙烯、異丁烯及/或第三丁醇(或其甲基醚))之觸媒裝料的負載可借助於兩個調節螺桿進行調節：

a) 裝載起始反應氣體混合物(供應至固定觸媒床之反應氣體混合物)之觸媒裝料的負載，

及/或

b) 起始反應氣體混合物中欲部分氧化之起始化合物之含量。

當具體而言借助於上述調節螺桿在a)裝載欲部分氧化之有機化合物之觸媒裝料的負載大於130升(STP)/升·小時下調節負載時，根據本發明可獲得之成形未經承載觸媒體K(例如環形成形未經承載觸媒體K)尤其適宜。

起始反應氣體混合物中丙烯含量(異丁烯含量或第三丁醇含量(或甲基醚含量))通常為(即，實質上與負載無關)4至20體積%，通常為5至15體積%，或5至12體積%，或5至

8體積%(每一情況下皆以起始反應氣體混合物之總體積計)。

經常，藉由如上所述可獲得之成形未經承載觸媒體K(例如環形成形未經承載觸媒體K)(或其他幾何成形觸媒體K)部分氧化催化之氣相部分氧化過程係在起始反應氣體混合物中欲部分氧化之(有機)化合物(例如，丙烯)：氧：惰性氣體(包含水蒸氣)之體積比率為1:(1.0至3.0):(5至25)、較佳地1:(1.5至2.3):(10至20)下實施(基本上與負載無關)。

惰性氣體係指在部分氧化期間化學上至少95莫耳%、較佳地至少98莫耳%保持不變之彼等氣體。

在上述起始反應氣體混合物中，惰性氣體可由 ≥ 20 體積%、或 ≥ 30 體積%、或 ≥ 40 體積%、或 ≥ 50 體積%、或 ≥ 60 體積%、或 ≥ 70 體積%或 ≥ 80 體積%、或 ≥ 90 體積%或 ≥ 95 體積%之分子氮組成。

然而，當裝載欲部分氧化之有機化合物之觸媒裝料的負載 ≥ 150 升(STP)/升·小時時，建議起始反應氣體混合物使用諸如丙烷、乙烷、甲烷、戊烷、丁烷、 CO_2 、CO、水蒸氣及/或稀有氣體等惰性稀釋氣體。通常，即使在裝載欲部分氧化之有機化合物之觸媒裝料的負載較低時，亦可使用該等惰性氣體及其混合物。循環氣體亦可作為稀釋氣體。循環氣體係指當目標化合物實質上自部分氧化之產物氣體混合物中選擇性除去時剩餘的殘留氣體。應注意，使用根據本發明可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)實施之至丙烯醛或甲基丙烯醛之部分氧化僅可作為至丙烯酸

或甲基丙烯酸(作為實際目標化合物)之兩階段部分氧化的第一階段，在此情況下通常在第二階段後才會形成循環氣體。在此兩階段部分氧化中，第一階段之產物氣體混合物通常以原態(視情況於冷卻及/或再次添加氧氣後)供給第二部分氧化階段。

在使用如上所述可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)實施之丙烯至丙烯醛之部分氧化中，在反應器入口處所量測之起始反應氣體混合物的典型組成(與所選負載無關)可包括(例如)以下組份：

6至6.5體積%之	丙烯，
1至3.5體積%之	H ₂ O，
0.2至0.5體積%之	CO，
0.6至1.2體積%之	CO ₂ ，
0.015至0.04體積%之	丙烯醛，
10.4至11.3體積%之	O ₂ 及，
作為剩餘組份補足至100體積%的分子氮，	

或者：

5.6體積%之	丙烯，
10.2體積%之	氧氣，
1.2體積%之	CO _x ，
81.3體積%之	N ₂ 及
1.4體積%之	H ₂ O。

前一組成在固定觸媒床之丙烯負載 ≥ 130 升(STP)/升·小時時尤為適宜，且後一組成在固定觸媒床之丙烯負載 < 130 升

(STP)/升·小時、尤其 ≤ 100 升(STP)/升·小時時尤為適宜。

作為起始反應氣體混合物之替代組成，有用的組成(與所選負載無關)係彼等具有以下組份者：

4至25體積%之	丙烯，
6至70體積%之	丙烷，
5至60體積%之	H ₂ O，
8至65體積%之	O ₂ ，及
0.3至20體積%之	H ₂ ；

或者

4至25體積%之	丙烯，
6至70體積%之	丙烷，
0至60體積%之	H ₂ O，
8至16體積%之	O ₂ ，
0至20體積%之	H ₂
0至0.5體積%之	CO；
0至1.2體積%之	CO ₂ ；
0至0.04體積%之	丙烯醛；

作為剩餘組份補足至100體積%，基本上N₁；

或者

50至80體積%之	丙烷，
0.1至20體積%之	丙烯，
0至10體積%之	H ₂ ，
0至20體積%之	N ₂ ，
5至15體積%之	H ₂ O，及

足夠的分子氧，氧含量與丙烯含量之莫耳比為 1.5
至 2.5；

或者

6至9體積%之	丙烯，
8至18體積%之	分子氧，
6至30體積%之	丙烷，及
32至72體積%之	分子氮。

然而，起始反應氣體混合物亦可具有以下組成：

4至15體積%之	丙烯，
1.5至30體積%	(經常6至15體積%)之水，
≥0至10體積%	(較佳地≥0至5體積%)之除丙 烯、水、氧及氮以外的成 份，及充足的分子氧(其應使 存在之分子氧與存在之分子 丙烯的莫耳比為 1.5至 2.5)， 及作為剩餘組份補足至總量 100體積%之分子氮。

另一可能的起始反應氣體混合物組成可包括：

6.0體積%之	丙烯，
60體積%之	空氣及
34體積%之	H ₂ O。

或者，亦可使用具有 EP-A 990 636 之實例 1、或 EP-A 990
636 之實例 2、或 EP-A 1 106 598 之實例 3、或 EP-A 1 106
598 之實例 26 或 EP-A 1 106 598 之實例 53 之組成的起始反應

氣體混合物。

如上所述可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)亦適用於DE-A 10246119及DE-A 10245585等製程。

根據本發明，其他適宜的起始反應氣體混合物可在以下組成範圍內：

7至11體積%之	丙烯，
6至12體積%之	水，
≥0至5體積%之	除丙烯、水、氧及氮以外的成份，

充足的分子氧，其應使存在之分子氧與存在之丙烯之莫耳比為1.6至2.2，及

作為剩餘組份補足至總量100體積%之分子氮。

在甲基丙烯醛作為目標化合物之情況下，起始反應氣體混合物尤其可具有DE-A 44 07 020中所闡述之組成。

當使用如上所述可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)時，丙烯部分氧化之反應溫度經常為300至380℃。在甲基丙烯醛作為目標化合物之情況下此同樣適用。

上述部分氧化之反應壓力通常為0.5或1.5至3或4巴(除非另有明確說明，否則該文件中總是指絕對壓力)。

在上述部分氧化中，裝載起始反應氣體混合物之觸媒裝料的總負載通常為1000至10 000升(STP)/升·小時，通常1500至5000升(STP)/升·小時且經常2000至4000升(STP)/升·小時。

起始反應氣體混合物中欲使用之丙烯具體而言係聚合級

丙烯及化學級丙烯，如(例如)DE-A 102 32 748號中所闡述。

所用氧源通常係空氣。

在最簡單情況下，使用如上所述可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)之部分氧化可在(例如)單區多觸媒管固定床反應器中實施，如由DE-A 44 31 957、EP-A 700 714及EP-A 700 893所述。

通常，上述管束反應器中之觸媒管由鐵素體鋼製造且通常壁厚為1至3毫米。其內徑通常為20至30毫米，經常為21至26毫米。典型的觸媒管長度係(例如)3.20米。從應用觀點出發，管束容器中所容納之觸媒管的數量適當地為至少1000、較佳地至少5000。經常，反應容器中所容納之觸媒管的數量為15 000至35 000。通常，觸媒管數量大於40 000之管束反應器不常見。在該容器內，觸媒管通常以均勻分佈方式佈置，且該分佈方式適當地經選擇，其方式係使直接相鄰觸媒管之中心內軸間距(稱為觸媒管心距)介於35至45毫米之間(參見，EP-B 468 290)。

然而，部分氧化亦可在多區(例如，雙區)多觸媒管固定床反應器中實施，如由DE-A 199 10 506、DE-A 103 13 213、DE-A 103 13 208及EP-A 1 106 598所推薦，尤其在裝載欲部分氧化之有機化合物之觸媒裝料的負載較高時。在雙區多觸媒管固定床反應器之情況下，典型的觸媒管長度為3.50米。其他各項皆實質上如針對單區多觸媒管固定床反應器所述。在其中佈置觸媒裝料之觸媒管周圍，將熱

交換介質引導至各加熱區。有用的此等介質係(例如)諸如硝酸鉀、亞硝酸鉀、亞硝酸鈉及/或硝酸鈉等鹽之熔融物、或諸如鈉、汞等低熔點金屬以及不同金屬之合金之熔融物。特定加熱區內熱交換介質之流速通常經選擇，其方式係使熱交換介質自入口點進入溫度區至該溫度區出口點之溫度升高0至15°C、通常1至10°C、或2至8°C，或3至6°C。

熱交換介質(從特定加熱區上方來看，其可以與反應氣體混合物呈並流或呈逆流之方式引導)之入口溫度較佳地經選擇，如文件EP-A 1 106 598、DE-A 199 48 523、DE-A 199 48 248、DE-A 103 13 209、EP-A 700 714、DE-A 103 13 208、DE-A 103 13 213、WO 00/53557、WO 00/53558、WO 01/36364、WO 00/53557以及其他在該文件中作為先前技術所引用之文件所推薦。在加熱區內，熱交換介質較佳以迂回方式引導。一般而言，多觸媒管固定床反應器另外具有用於測定觸媒床中氣體溫度之熱管。適當地，熱管內徑及用於容納熱元件之內部套筒的直徑經選擇，其方式係使產生反應熱的體積與移除熱量之表面積的比對於熱管及工作管而言皆相同或僅稍稍不同。

以同一GHSV計，就工作管與熱管而言，壓降應相同。就熱管而言，壓降可藉由向成形觸媒體中添加磨碎的觸媒來加以平衡。適當地在整個熱管長度上均勻地達成此平衡。

為了製備觸媒管中之觸媒裝料(如已提及)，可僅使用如

上所述可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)，或亦可使用(例如)如上所述可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)與不含活性組成且相對於非均相催化部分氣相氧化實質上表現惰性之成形體之實質上均勻的混合物。用於此等惰性成形體之有用材料包含(例如)多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鋯、碳化矽、矽酸鹽(例如，矽酸鎂或矽酸鋁)及/或塊滑石(例如，得自 CeramTec, Germany之C220型)。

此等惰性成形稀釋體之幾何形狀原則上為所期望形狀。換言之，其可為(例如)球形、多邊形、實心圓柱體或另外在環形成形觸媒體K之情況下為(例如)環。經常，所選惰性成形稀釋體應為彼等其幾何形狀與欲用其稀釋之成形觸媒體K之幾何形狀一致者。然而，沿觸媒裝料方向，成形觸媒體K之幾何形狀亦可改變，或可在實質上均勻的混合物中使用不同幾何形狀之成形觸媒體K。在一欠佳程序中，成形觸媒體K之活性組成亦可沿觸媒裝料方向變化。

通常，如上所述，觸媒裝料適當地經構造，其方式係使體積-比(即，標準化為單位體積)活性保持恆定或沿反應氣體混物流向增大(持續、急劇或逐步增大)。

體積-比活性之降低可以簡單方式來達成，例如藉由用惰性成形稀釋體均勻稀釋基本量的根據本發明均一製備之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)來達成。所選成形稀釋體之比例越高，一定體積裝料中存在之活性組成或觸媒活性越低。然而，亦可藉由改變根據本發明可獲得之成形

觸媒體K之幾何形狀來達成降低，其方式係使存在於反應管單位體積內之活性組成之量減少。

對於使用如上所述可獲得之環形成形未經承載觸媒體K實施之非均相催化氣相部分氧化而言，觸媒裝料較佳地在整個長度上僅用一種成形未經承載觸媒體K均一構造或如下進行構建。在每一情況下，在反應器入口處放置長度為觸媒裝料總長度之10至60%、較佳地10至50%、更佳地20至40%且最佳地25至35%(即，例如，長度為0.70至1.50米、較佳地0.90至1.20米)的根據本發明可獲得之環形成形未經承載觸媒體K與惰性成形稀釋體(二者較佳地具有實質上相同的幾何形狀)之實質上均勻的混合物，該等成形稀釋體之重量比(成形觸媒體K及成形稀釋體之質量密度通常僅稍有不同)通常為5至40重量%、或10至40重量%、或20至40重量%、或25至35重量%。隨後，自此第一裝料段之下游直至觸媒裝料長度之末端(即，例如至長度為1.00至3.00米或1.00至2.70米、較佳地1.40至3.00米、或2.00至3.00米)，較佳係僅經較小程度稀釋(與第一段相比)的如上所述可獲得之環形成形未經承載觸媒體K床、或最佳地係亦用於第一段中之相同環形成形未經承載觸媒體K之未經摻雜(未經稀釋)床。當然，亦可對整個裝料選擇恆定稀釋。亦可在第一段中僅使用根據本發明可獲得且基於其空間要求具有較低活性組成密度之環形成形未經承載觸媒體K、且在第二段中使用根據本發明可獲得且基於其空間要求具有較高活性組成密度之環形成形未經承載觸媒體K達

成裝料(例如，在第一段中為6.5毫米×3毫米×4.5毫米[E×H×I]，且在第二段中為5×2×2毫米)。

總而言之，當使用如作為觸媒闡述可獲得之成形觸媒體K(例如環形成形觸媒體K)實施部分氧化以製備丙烯醛或甲基丙烯醛時，觸媒裝料、起始反應氣體混合物、負載及反應溫度通常經選擇，其方式係使反應氣體混合物單次通過觸媒裝料時，欲部分氧化之有機化合物(丙烯、異丁烯、第三丁醇或其甲基醚)之轉化率至少為90莫耳%、或至少92莫耳%、較佳至少94莫耳%。丙烯醛或甲基丙烯醛形成之選擇性有規律地 ≥ 80 莫耳%、或 ≥ 85 莫耳%。當然，期望熱點溫度極低。

最後，應強調的是，如上所述可獲得之環形成形未經承載觸媒體K在反應器裝料期間亦具有有利的破碎行為。

包括根據本發明可獲得之幾何成形觸媒體K之新鮮觸媒裝料(固定觸媒床)可如(例如)DE-A 103 37 788中所述啟動。

一般而言，目標產物形成之活性及選擇性開始時隨觸媒裝料之作業時間增大，然後其開始與老化相關之降低。亦可藉由在裝載起始反應氣體混合物之觸媒裝料之負載增大的情況下以基本上均一的轉化率來加速該形成，且在形成實質上完成後，將負載降低至其目標值。

另外，根據本發明可獲得之幾何成形觸媒體K通常非常適合作為具有低失活速率之觸媒，用於包括3至6(即3、4、5或6)個碳原子之烷烴(尤其丙烷)、烷醇、烷醛、烯烴

及烯醛至(例如)烯系不飽和醛及/或羧酸、及相應腈(具體而言丙烯至丙烯腈及2-甲基丙烯或第三丁醇(或其甲基醚)至甲基丙烯腈之氣氧化)之氣相催化部分氧化，及用於包括3、4、5或6個碳原子之上述有機化合物的氣相催化氧化性脫氫。

當在反應管中存在之固定觸媒床上實施明顯放熱非均相催化部分氣相氧化時，該反應管係借助於流體載熱體(例如鹽熔融物)在外部冷卻，反應氣體混合物(因此亦固定觸媒床)沿反應氣體流向之溫度(相對於反應氣體混合物之流向，基本上與載熱體之特定流動區域無關)經常通過溫度最大值，其被稱為所謂的熱點溫度(參見，例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 第5版，第B4卷，1992，第221頁)。

為了降低熱點溫度之幅值，在多數情況下，反應管中存在之固定觸媒床的活性結構經構造，以使沿反應氣體混合物之流向且基於固定觸媒床之總長度 L (在此考慮下純惰性材料段不應視為屬於固定觸媒床)，熱點範圍係在總長度 L 之約第一個四分之一內，且因此固定觸媒床之此長度區域(長度段)在該文件中應稱為「熱點區」，而沿反應氣體混合物之流向固定觸媒床之長度區域的所有其餘部分($3/4 \cdot L$)被稱為「主要區」。一般而言，熱點區中存在之幾何成形觸媒體 K 的失活比主要區中存在之相同類型的幾何成形觸媒體 K 進行得迅速。亦可使用熱板反應器容納固定觸媒床，替換管束反應器(參見，例如 DE-A 103 61 456)。

此外，已公佈之研究結果(例如已引用之先前技術中及
 以下科學出版物中：O. V. Udalova, D. P. Shashkin, M. D.
 Shibanova, O. V. Krylov, *Kinetics and Catalysis* 46 (2005),
 第 535-544 頁；D. P. Shashkin, O. V. Udalova, M. D.
 Shibanova, O. V. Krylov, *Kinetics and Catalysis* 46 (2005),
 第 545-549 頁；Y. Moro-Oka, W. Ueda, *Adv. Catal.* 40
 (1994), 第 233-273 頁；M. W. J. Wolfs, P. A. Batist, *J.*
Catal. 32 (1974) 第 25-36 頁；D.-H. He, W. Ueda, Y. Moro-
 Oka, *Catal. Lett.* 12 (1992), 第 35-44 頁；Y. Haykawa, T.
 Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Fukuda,
 K. Takehira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1987), 第 780-
 782 頁；M. T. Le, W. J. M. v. Well, P. Stoltze, I. v.
 Driessche, S. Haste, *Appl. Catal. A. Gen.* 282 (2005), 第
 189-194 頁；W. J. M. v. Well, M. T. Le, N.C. Schiedt, S.
 Hoste, P. Stolzte, *J. Mol. Catal. A. Chemical* 256 (2006),
 第 1-8 頁及 J. M. M. Millet, G. Coudurier, J. M. Herrmann, J.
 C. Védrine, *J. Catal.* 142 (1993), 第 381-391 頁)與該文件中
 實施之各實例及比較實例之結果、及除本申請案中實施之
 各實例及比較實例外內部實驗研究之結果的組合容許以下
 陳述：

1. 在用來獲得成形體 V 之熱處理結束後，借助掃描式電子
 顯微鏡 (SEM) 與能量色散 X-射線分析 (EDX) 組合實施之
 幾何成形觸媒體 K* 之研究表明，在每一情況下預形成之
 細粉狀起始材料 A1 粒子在所得成形觸媒體 K* 中顯然保

103. 8. 22 修正頁
年 月 日 補充

持不變。

2. 除不使用細粉狀起始材料 A1 外以相同方式生產之幾何成形觸媒體 K* 及比較成形體 K*^V 之 X-射線繞射的研究表明，成形觸媒體 K* 之活性材料中之組份 T 及比較成形體 K*^V 中所形成之多元氧化物材料二者基本上由相同晶相組成，關於該等晶相之類型或關於其定量分佈(重量%，以具體總重量計)幾乎不存在任何差別。起始材料 A1、A2 之粒徑至多以微小程度影響上述晶相形成。
3. 在根據本發明生產之幾何成形觸媒體 K 及未根據本發明生產之幾何成形觸媒體 K* 之使用情況下，其製備之區別具體而言在於粒徑 d_{50}^{41} 及 d_{90}^{42} 之值不同，且特定組份 T 具有基本上相同的化學計量式且特定起始材料 A1 具有基本上相同的化學計量式且化學計量係數 a 僅稍有不同，當二者作為觸媒用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化時，從長期作業來看，除幾乎察覺不到的 Mo 損失外，皆呈現出，特定多元氧化物活性材料 I 之經驗化學計量式基本上保持不變，但失活速率及比較起始活性明顯不同。更詳細的研究表明，經歷達相同失活程度之特定 Mo 損失彼此間明顯不同，但實質上與在每一情況下達該點所需的氧化部分的操作時間相關。因此，技術文獻中亦多次記載之 Mo 的析出不能構成失活之主要機理。
4. 在未使用幾何成形觸媒體 K 及 K* 之多元氧化物 I 活性材料中確定之晶相的獨立生產及各自作為活性材料用於丙

烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化之獨立使用的情況下，丙烯醛形成之所得活性及選擇性遠低於幾何成形觸媒體K及K*各自之彼等。在使用比較成形體K*^V(參見「2」)作為觸媒用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化之情況下，以定性方式可確定相同結果。

5. 在藉由幾何成形觸媒體K*及K催化的丙烯至丙烯醛之部分氣相氧化的長期作業中，成形觸媒體之多元氧化物I活性材料中隨時間形成新的晶相，其在新鮮生產、未使用之成形觸媒體K*及K中不能檢測到且其具有化學計量式 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 。
6. 根據「5」長期作業中存在之固定觸媒床的失活速率與結晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 之形成速率有關。
7. 在結晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 之獨立製備及其作為活性材料用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化之使用情況下，所得活性遠低於幾何成形觸媒體K及K*之彼等。然而，丙烯醛形成之所得選擇性與使用幾何成形觸媒體K及K*之情況下所確定之彼等類似。

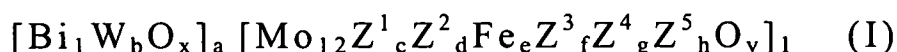
總之，上文陳述容許以下解釋。在幾何成形觸媒體K及K*之生產期間，使欲部分氧化之有機物質(例如，丙烯)活化之實際催化活性材料由於遷移過程而在組份T之內表面上形成非晶形鉬酸鉍之薄層。氧自組份T供應至該層，此能使氣相中存在之分子氧活化。 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 組份作為Bi沈積物，且T組份作為Mo沈積物。在部分氧化期間，在連續的遷移過程基礎上，不斷地再次形成催化活性非晶形鉬酸

鉍，但其自身同時連續地轉化為基本上無活性的結晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 。隨著已形成之結晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 總量增加，催化活性非晶形鉬酸鉍之再形成及/或其供應活性氧之能力明顯衰竭。此關聯控制幾何成形觸媒體 K^* 及 K 之失活。構成失活外觀現象之基礎的遷移及相轉化過程由化學計量係數 a (由 $\text{Bi}:\text{Mo}$ 莫耳比率) 及粒徑 d_{50}^{41} 及 d_{90}^{42} 二者指示。起始材料 A2 中相對較粗的粒子減弱耗盡過程。起始材料 A2 中小粒子促進目標產物形成之初始選擇性。高 a 值促進結晶鉬酸鉍之形成。

就應用方面而言適當地，以工業規模生產本發明成形觸媒體 K (及全部工作實例 B1 至 B8 及比較實例 V1 至 V6)，如德國申請案第 102008040093.9 號及第 102008040094.7 號 (尤其有利地申請案第 102008040094.7 號之實例 I.3.) 中所述。

因而，本申請案尤其包括下列本發明實施例：

1. 一種生產幾何成形觸媒體 K 之方法，該等觸媒體 K 包括具有一般化學計量式 I 的多元氧化物 I 作為活性材料



其中

$Z^1 =$ 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$Z^2 =$ 來自由鹼金屬、鹼土金屬及鉈組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$Z^3 =$ 來自由磷、砷、硼、銻、錫、銻、釩、鉻及鉍組成之群之一種元素或一種以上的元素，

103. 8. 22 修正
年 月 日

第 098130827 號專利申請案
中文說明書替換頁(103 年 8 月)

$Z^4 =$ 來自由矽、鋁、鈦、鎢及鋳組成之群之一種元素或一種以上的元素，

$Z^5 =$ 來自由銅、銀、金、鈮、釧及釧系元素組成之群之一種元素或一種以上的元素，

a = 0.1 至 3，

b = 0.1 至 10，

c = 1 至 10，

d = 0.01 至 2，

e = 0.01 至 5，

f = 0 至 5，

g = 0 至 10，

h = 0 至 1，及

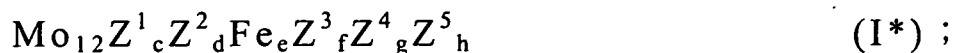
x、y = 由 I 中除氧以外的元素之化合價及頻次所確定之數值，

其中

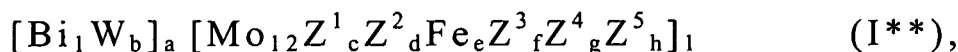
- 預先形成具有粒徑 d_{50}^{A1} (以長度單位微米記載) 之細粉狀混合氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 作為起始材料 A1，其中限制條件係 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 10 \text{ 微米}$ ；
- 在水性介質中使用該多元氧化物 I 之該組份 $T=[Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hO_y]_1$ 中除氧以外的該等元素之源，來獲得均勻水性混合物 M，其中限制條件係
- 在該水性混合物 M 之製備期間，所使用該等源中之每一者皆通過其直徑 $d_{90}^Q \leq 5 \text{ 微米}$ 之分度 Q，

及

- 該水性混合物 M 包括化學計量式 I* 中之該等元素
 $\text{Mo}、\text{Z}^1、\text{Z}^2、\text{Fe}、\text{Z}^3、\text{Z}^4 \text{ 及 } \text{Z}^5$



- 借助於乾燥及調節該分度 d_{50}^{42} ，使用該水性混合物 M 來獲得具有粒徑 d_{50}^{42} (以長度單位微米記載) 之細粉狀起始材料 A2，其中限制條件係 $200 \text{ 微米} \geq d_{50}^{42} \geq 20 \text{ 微米}$ ；
- 使起始材料 A1 及起始材料 A2、或起始材料 A1、起始材料 A2 與細粉狀成形助劑彼此混合以形成細粉狀起始材料 A3，其中限制條件係該起始材料 A3 包括經由起始材料 A1 及 A2 引入該起始材料 A3 中的多元氧化物 I 中除氧以外的呈化學計量式 I** 的該等元素



- 使用細粉狀起始材料 A3 來形成幾何成形體 V，及
- 在高溫下熱處理該等成形體 V，以獲得該幾何成形觸媒體 K，

其中乘積之值 F

$$(\text{d}_{50}^{41})^{0.7} \cdot (\text{d}_{90}^{42})^{1.5} \cdot (\text{a}^{-1})$$

≥ 820 。

2. 根據實施例 1 之方法，其中 $F \geq 830$ 。
3. 根據實施例 1 之方法，其中 $F \geq 840$ 。
4. 根據實施例 1 之方法，其中 $F \geq 850$ 。
5. 根據實施例 1 之方法，其中 $F \geq 870$ 。
6. 根據實施例 1 之方法，其中 $F \geq 900$ 。
7. 根據實施例 1 之方法，其中 $F \geq 950$ 。

8. 根據實施例1之方法，其中 $F \geq 1000$ 。
9. 根據實施例1之方法，其中 $F \geq 1050$ 。
10. 根據實施例1之方法，其中 $F \geq 1100$ 。
11. 根據實施例1之方法，其中 $F \geq 1150$ 。
12. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 2500$ 。
13. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 2400$ 。
14. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 2200$ 。
15. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 2000$ 。
16. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 1900$ 。
17. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 1800$ 。
18. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 1700$ 。
19. 根據實施例1至11中任一實施例之方法，其中 $F \leq 1500$ 。
20. 根據實施例1至19中任一實施例之方法，其中該化學計量係數 a 為0.2至2。
21. 根據實施例1至19中任一實施例之方法，其中該化學計量係數 a 為0.4至1.5。
22. 根據實施例1至19中任一實施例之方法，其中該化學計量係數 a 為0.5至1。
23. 根據實施例1至22中任一實施例之方法，其中1.2微米 $\leq d_{50}^{41} \leq 8$ 微米。
24. 根據實施例1至22中任一實施例之方法，其中1.5微米 $\leq d_{50}^{41} \leq 6$ 微米。
25. 根據實施例1至22中任一實施例之方法，其中1.5微米 $\leq d_{50}^{41} \leq 4$ 微米。

26. 根據實施例 1 至 22 中任一實施例之方法，其中 2 微米 $\leq d_{50}^{A1} \leq 3$ 微米。
27. 根據實施例 1 至 26 中任一實施例之方法，其中 170 微米 $\geq d_{90}^{A2} \geq 30$ 微米。
28. 根據實施例 1 至 26 中任一實施例之方法，其中 150 微米 $\geq d_{90}^{A2} \geq 40$ 微米。
29. 根據實施例 1 至 26 中任一實施例之方法，其中 130 微米 $\geq d_{90}^{A2} \geq 50$ 微米。
30. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 4$ 微米。
31. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 3$ 微米。
32. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 2$ 微米。
33. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 1$ 微米。
34. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 0.8$ 微米。
35. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 0.5$ 微米。
36. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 0.3$ 微米。
37. 根據實施例 1 至 29 中任一實施例之方法，其中所使用該等源中之每一者之 $d_{90}^O \leq 0.2$ 微米。

38. 根據實施例1至29中任一實施例之方法，其中在該水性混合物M之製備期間，所使用該等源中之每一者皆經過膠態溶液或真實溶液之狀態。
39. 根據實施例1至29中任一實施例之方法，其中該組份T包括該元素Si，且在該水性混合物M之製備期間，除矽以外所使用該等元素之該等源中之每一者皆經過真實溶液之狀態且所使用之該元素Si之源係矽石溶膠。
40. 根據實施例1至39中任一實施例之方法，其中該細粉狀起始材料A2係藉由噴霧乾燥該水性混合物M來獲得。
41. 根據實施例1至40中任一實施例之方法，其中該水性混合物M包括至少一種來自由下列組成之群之輔助物質： NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 NH_4Cl 、 HCl 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、草酸銨及上述化合物之水合物。
42. 根據實施例1至41中任一實施例之方法，其中 $Z^1=\text{Co}$ 。
43. 根據實施例1至42中任一實施例之方法，其中 $Z^2=\text{K}$ 、 Cs 及/或 Sr 。
44. 根據實施例1至43中任一實施例之方法，其中 $Z^4=\text{Si}$ 。
45. 根據實施例1至44中任一實施例之方法，其中b為0.5至3。
46. 根據實施例1至44中任一實施例之方法，其中b為1至2.5。
47. 根據實施例1至46中任一實施例之方法，其中c為3至

8。

48. 根據實施例1至46中任一實施例之方法，其中c為4至7。

49. 根據實施例1至48中任一實施例之方法，其中d為0.02至2。

50. 根據實施例1至48中任一實施例之方法，其中d為0.03至1。

51. 根據實施例1至48中任一實施例之方法，其中d為0.05至0.5。

52. 根據實施例1至51中任一實施例之方法，其中e為0.1至4.5。

53. 根據實施例1至51中任一實施例之方法，其中e為1至4。

54. 根據實施例1至53中任一實施例之方法，其中g為0.1至8。

55. 根據實施例1至53中任一實施例之方法，其中g為0.5至3。

56. 根據實施例1至55中任一實施例之方法，其中該細粉狀混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 係混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}$ 。

57. 根據實施例1至56中任一實施例之方法，其中使細粉狀起始材料A1、細粉狀起始材料A2及包括細粉狀疏水矽石之成形助劑彼此混合，以得到該細粉狀起始材料A3。

58. 根據實施例1至57中任一實施例之方法，其中使細粉狀

起始材料A1、細粉狀起始材料A2及包括細粉狀石墨之成形助劑彼此混合，以得到該細粉狀起始材料A3。

59. 根據實施例1至58中任一實施例之方法，其中幾何成形體V係利用細粉狀起始材料A3藉由壓縮該細粉狀起始材料A3形成。

60. 根據實施例59之方法，其中該壓縮係藉由擠出或製錠達成。

61. 根據實施例1至60中任一實施例之方法，其中該幾何成形體V係環。

62. 根據實施例61之方法，其中該環形成形體V之側向抗碎強度SCS滿足條件 $12\text{ N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{ N}$ 。

63. 根據實施例1至60中任一實施例之方法，其中該幾何成形體V係球體。

64. 根據實施例1至60中任一實施例之方法，其中該幾何成形體V係實心圓柱體。

65. 根據實施例61或62之方法，其中該環之外徑=2至10毫米，高度=2至10毫米且壁厚為1至3毫米。

66. 根據實施例63之方法，其中該球體直徑為2至10毫米。

67. 根據實施例64之方法，其中該實心圓柱體之外徑=1至10毫米且高度為2至10毫米。

68. 根據實施例1至58中任一實施例之方法，其中幾何成形體V係借助於液體黏結劑利用細粉狀起始材料A3藉由將該細粉狀起始材料A3塗覆至幾何成形承載體之表面而形成。

69. 根據實施例 1 至 68 中任一實施例之方法，其中在該等成形體 V 之熱處理期間，溫度超過 350°C 但該溫度不超過 600°C。
70. 根據實施例 1 至 68 中任一實施例之方法，其中在該等成形體 V 之熱處理期間，該溫度超過 420°C 但該溫度不超過 500°C。
71. 根據實施例 1 至 70 中任一實施例之方法，其中該熱處理係在空氣存在下達成。
72. 根據實施例 1 至 67 中任一實施例或根據實施例 69 至 71 中任一實施例之方法，其中該成形觸媒體 K 係成形未經承載觸媒體 K 且在其製備過程之後係研磨過程以得到細粉狀材料，且借助於液體黏結劑將該細粉狀材料塗覆至該幾何成形承載體之表面。
73. 根據實施例 1 至 72 中任一實施例之方法，其中該細粉狀起始材料 A2 之該粒徑 d_{50}^{A2} 滿足條件 $10\text{微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 50\text{微米}$ 。
74. 根據實施例 1 至 72 中任一實施例之方法，其中該細粉狀起始材料 A2 之該粒徑 d_{50}^{A2} 滿足條件 $20\text{微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 40\text{微米}$ 。
75. 根據實施例 1 至 74 中任一實施例之方法，其中該乘積之值 F^*

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0.7} \cdot (a^{-1})$$

滿足條件 $F^* \geq 15$ ，其中該兩種粒徑 d_{50} 均以長度單位微米。

76. 根據實施例 1 至 75 中任一實施例之方法，其中該細粉狀起始材料 A2 之該粒徑 d_{50}^{A2} 與該細粉狀起始材料 A2 之該粒

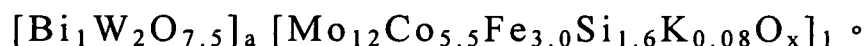
徑 d_{10}^{42} 的比率係在 5 至 20 之範圍內。

77. 一種成形觸媒體，其可藉由根據實施例 1 至 76 中任一實施例之方法獲得。
78. 一種藉由研磨成形觸媒體可獲得之觸媒，該成形觸媒體係成形未經承載觸媒體且可藉由根據實施例 1 至 67 中任一實施例之方法獲得。
79. 一種用於包括 3 至 6 個碳原子之烷烴、烷醇、烷醛、烯烴及/或烯醛在觸媒床上之非均相催化部分氣相氧化之方法，其中該觸媒床包括根據實施例 77 之成形觸媒體或根據實施例 78 之觸媒。
80. 根據實施例 79 之方法，其係用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化之方法。
81. 根據實施例 79 之方法，其係用於異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化之方法。
82. 根據實施例 79 之方法，其係用於丙烯至丙烯腈之氮氧化之方法或用於異丁烯至甲基丙烯腈之氮氧化之方法。
83. 一種根據實施例 77 之成形觸媒體或根據實施例 78 之觸媒之用途，其作為觸媒用於包括 3 至 6 個碳原子之烷烴、烷醇、烷醛、烯烴及/或烯醛之非均相催化部分氣相氧化過程中。
84. 根據實施例 83 之用途，其係用於丙烯至丙烯醛、異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化過程中，或用於丙烯至丙烯腈或異丁烯至甲基丙烯腈之氮氧化

過程中。

實例及比較實例

I) 用具有以下化學計量式的活性材料生產本發明環形成形未經承載觸媒體B1至B8及環形比較成形未經承載觸媒體V1至V6：



a) 細粉狀起始材料A1-1至A1-5($\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}=1/2 \text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 1\text{WO}_3$)之製備

在具有錯臂攪拌器之1.75米³不銹鋼夾套容器(水係用來控制流經夾套空間之溫度)中，在25℃下於20分鐘內將25℃之214.7公斤鎢酸(74.1重量%的W，平均粒徑(製造商根據ASTM B330來測定)為0.4至0.8微米，灼燒損失(在750℃下於空氣中2小時)6-8重量%，堆積密度5-8克/英吋³，H.C. Starck, D-38615 Goslar)分多份攪拌(70 rpm)至存於25℃硝酸中之780公斤硝酸鉍水溶液(11.2重量%的Bi；游離硝酸：3至5重量%；使用硝酸由得自Sidech S.A., 1495 Tilly, Belgium之鉍金屬製備，純度：>99.997重量%的Bi，<7毫克/公斤的Pb，各自<5毫克/公斤的Ni、Ag、Fe，各自<3毫克/公斤的Cu、Sb，及各自<1毫克/公斤的Cd、Zn)中。隨後將所得水性混合物在25℃下再攪拌3小時且隨後進行噴霧乾燥。噴霧乾燥係在Niro FS 15旋轉盤式噴霧塔中以熱空氣並流形式達成，該噴霧塔的氣體入口溫度為300±10℃，氣體出口溫度為100±10℃，盤速為18 000 rpm，通量為200升/小時且空氣速率為1800米³ (STP)/小

時。所得噴霧粉末之灼燒損失為12.8重量%(在瓷坩堝(其在900°C下已煅燒至恒重)中於空氣中在600°C下煅燒3小時)且(在1.1巴絕對分散壓力下) d_{50} 為28.0微米(d_{10} =9.1微米， d_{90} =55.2微米)。下文表1給出了噴霧粉末之代表性 d_x 值與所使用絕對分散壓力之關係概述：

表 1

	2巴	1.5巴	1.2巴	1.1巴
d_{10} (微米)	0.91	1.17	3.4	9.1
d_{50} (微米)	5.8	8.5	19.7	28.0
d_{90} (微米)	27.5	34.3	47.2	55.2

隨後在25°C下於排出捏合機中經30分鐘用16.7重量%(以噴霧粉末之重量計)的水使所得噴霧粉末轉化為膏糊，並借助於擠出機擠出至直徑6毫米之擠出物。將該等切成6公分段，在空氣中於3-區帶式乾燥器上實施乾燥，且在每個區中於90-95°C(1區)、115°C(2區)及125°C(3區)之溫度下的停留時間為120分鐘，且隨後在830°C區域之溫度下實施熱處理(煅燒；在具有空氣流動之旋轉管式爐中(減壓0.3毫巴，200米³(STP)/小時的空氣，50公斤/小時的擠出物，速度：1 rpm))。在準確設置煅燒溫度中重要的是，其須適用於煅燒產物之期望相組成，但另一方面煅燒材料具有 ≥ 0.2 米²/克之BET表面積。期望相係WO₃(單斜晶系)及Bi₂W₂O₉(斜方晶系)；此處不希望存在 γ -Bi₂WO₆(鎢鉍礦)。煅燒後 γ -Bi₂WO₆化合物之含量應大於5強度%(以 γ -Bi₂WO₆在X-射線粉末繞射圖中於 $2\theta=28.4^\circ$ (CuK α 輻射)處之反射強度與Bi₂W₂O₉在 $2\theta=30.0^\circ$ 處之反射強度之比率(int. r.)來計

算)，因此應重複製備且應升高煅燒溫度或同一煅燒溫度下的停留時間，直至該值達到或低於上述限值為止。使用得自Hosokawa Alpine AG, Augsburg之500 BQ雙向交叉流動分級磨機以2500 rpm及不同通量研磨如此獲得之預先形成的煅燒混合氧化物，以產生表2中針對起始材料A1-1至A1-5所指定之值，如粒徑分佈(在2.0巴絕對分散壓力下量測)、如BET表面積(BET)及如 γ - Bi_2WO_6 含量(int. r.)等參數。圖1另外詳細展示了在2.0巴絕對分散壓力下所量測之A1-1至A1-4之粒徑分佈(橫坐標表示以對數標度表示之粒徑 d_x^{41} (微米)；縱坐標表示具有特定直徑或較小直徑(體積%)之特定細粉狀起始材料A1(A1-1(▲)；A1-2 (●)；A1-3 (◆)及A1-4(■))之體積比)。作為起始材料A1-2之實例，表3展示分散壓力對起始材料A1之粒徑分佈之影響。在起始材料A1-1之情況下，在交叉流動分級磨機中研磨之後，在螺旋噴射磨機中實施進一步研磨；在起始材料A1-5之情況下，僅在衝擊板磨機中溫和磨碎。在下文c)所述之進一步處理之前，使不同的細粉狀起始材料A1-1至A1-5分多份每份20公斤在具有混合刀片及切割刀片(混合刀片速度：60 rpm，切割刀片速度：3000 rpm)之傾斜式混合器中混合，在5分鐘內與得自Degussa之0.5重量%(以特定細粉狀起始材料A1計)的Sipernat[®] D17細粉狀疏水 SiO_2 (堆積密度：150克/升； SiO_2 粒子之 d_{50} (根據ISO 13320-1雷射繞射)=10微米，比表面積(根據ISO 5794-1, Annex D氮氣吸附)=100米²/克)均勻混合。

表 2

起始材料1	磨碎	d_{10}^{A1} / 微米	d_{50}^{A1} / 微米	d_{90}^{A1} / 微米	BET / 米 ² ·克 ⁻¹	Int. r./ Int.-%
A1-1	另外螺旋噴射磨機	0.78	1.60	3.3	1.9	4
A1-2	分級磨機，低通量	0.92	2.10	4.7	1.2	4
A1-3	分級磨機，中等通量	1.05	2.45	5.9	0.8	3
A1-4	分級磨機，高通量	1.10	3.0	13.9	0.5	4
A1-5	衝擊板磨機	1.45	5.0	21	0.1	0

表 3

分散壓力/巴絕對壓力	d_{10}^{A1-2} / 微米	d_{50}^{A1-2} / 微米	d_{90}^{A1-2} / 微米
1.1	0.70	1.25	3.0
2.0	0.92	2.10	4.7
4.5	1.20	4.5	62

b) 細粉狀起始材料 A2-1 至 A2-7 ($\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$) 之製備

在具有錯臂攪拌器之 1.75 米³ 水加熱不銹鋼夾套容器中，藉由在 60°C 下於 1 分鐘內邊攪拌 (70 rpm) 邊將溫度 60°C 下的 1.075 公斤氫氧化鉀水溶液 (47.5 重量 % KOH) 及隨後經由計量速率為 600 公斤/小時之差式計量秤將溫度 25°C 下的 237.1 公斤四水合七鉬酸銨 (粒徑 d 為 < 1 毫米之白色晶體，81.5 重量 % 的 MoO_3 ，7.0-8.5 重量 % 的 NH_3 ，最多 150 毫克/公斤的鹼金屬，H.C. Starck, D-38642 Goslar) 計量至在溫度 60°C 下的 660 升水中來製備溶液 A，且將所得略微渾濁溶液在 60°C 下攪拌 60 分鐘 (70 rpm)。

藉由在具有錯臂攪拌器之 1.75 米³ 水加熱不銹鋼夾套容器中於 60°C 下首先裝入溫度 60°C 下的 282.0 公斤硝酸鈷 (II) 水

溶液(12.5重量%的Co，使用硝酸由得自MFT Metals & Ferro-Alloys Trading GmbH, D-41747 Viersen之鈷金屬製備，純度>99.6重量%，<0.3重量%的Ni，<100毫克/公斤的Fe，<50毫克/公斤的Cu)來製備溶液B，且邊攪拌(70 rpm)邊將60℃下的142.0公斤九水合硝酸鐵(III)熔融物(13.8重量%的Fe，<0.4重量%的鹼金屬，<0.01重量%的氯化物，<0.02重量%的硫酸鹽，Dr. Paul Lohmann GmbH, D-81857 Emmerthal)計量至其中。隨後，將混合物再攪拌30分鐘，同時保持在60℃下。隨後，在保持60℃的同時，將溶液B排放至初始時裝入的溶液A中並在70 rpm下於60℃下再攪拌15分鐘。隨後，將25℃下得自Grace之19.9公斤LudoxTM 50矽石溶膠(50.1重量%的SiO₂，密度：1.29克/毫升，pH 8.5至9.5，鹼金屬含量最高0.5重量%)添加至所得水性混合物中，隨後使其在70 rpm下於60℃下再攪拌15分鐘。

此後，在Niro FS-15旋轉噴霧塔中以熱空氣逆流(氣體入口溫度：350±10℃，氣體出口溫度：140±5℃，通量：270公斤/小時)實施噴霧乾燥。藉由確定表4中所指定之盤速及空氣流速，可得到其中另外指定之噴霧粉末(細粉狀起始材料)A2-1至A2-6的粒徑分佈(在2.0巴絕對分散壓力下量測)及灼燒損失IL(在600℃下於空氣中灼燒3小時)。圖2另外詳細展示了在2.0巴絕對分散壓力下量測之所選起始材料A2的粒徑分佈(橫坐標表示以對數標度表示之粒徑 d_x^{42} (微米)；縱坐標表示具有特定直徑或較小直徑(體積%)之特定細粉狀起始材料A2(A2-1(▲)；A2-2(◆)及A2-4(■))的體積

比)。對於起始材料 A2-6，表 5 作為實例亦展示分散壓力對起始材料 A2 之粒徑分佈之影響。藉由起始材料 A2-2 之重複分級以獲得基本上均一的粒徑 30 微米來產生起始材料 A2-7。

表 4

起始材料2	噴霧器盤速 /rpm	空氣速率/米 ³ (STP)·小時 ⁻¹	IL/ 重量%	d_{10}^{A2} /微米	d_{50}^{A2} /微米	d_{90}^{A2} /微米
A2-1	18 000	2100	30.0	3.9	20.3	47.1
A2-2	15 000	2100	30.0	4.5	26.3	59.6
A2-3	14 000	2100	30.0	5.6	32.5	69.1
A2-4	12 500	2100	30.0	7.0	39.4	80.3
A2-5	18 000	2000	31.5	3.2	19.7	51.5
A2-6	18 000	2200	30.5	5.2	23.6	49.5
A2-7	A2-2之多次分級		30.0	26.1	30.0	35.0

表 5

分散壓力/巴絕對壓力	d_{10}^{A2-6} /微米	d_{50}^{A2-6} /微米	d_{90}^{A2-6} /微米
1.1	9.9	28.5	56.3
2.0	5.2	23.6	49.5

c) 環形成形未經承載觸媒體 B1 至 B8 及 V1 至 V6 之製備

在具有與板反向旋轉之刀片頭(板速度：44 rpm，刀片頭速度：2500 rpm)之 Eirich 強烈混合器(R02 型，容量：3-5 升，功率：1.9 kW，Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, D-74736 Hardheim)中使包括所添加 Sipernat® D17 之細粉狀起始材料 A1-1 至 A1-5 與細粉狀起始材料 A2-1 至 A2-7 以表 6 中所指定之組合方式且以其中另外指明之化學計量式之多金屬氧化物活性材料所需的量(記載特定係數 a)(總量：在每一情況下 3 公斤)於 5 分鐘內均勻混合。以

上述整體材料計，在每一情況下，使得自Timcal AG之1重量%的TIMREX® T44石墨($d_{50}=20.8$ 微米)在筒箍混合器(輪直徑：650毫米，輥筒體積：5升)中以約30 rpm之速度在30分鐘內另外均勻混合。隨後，在具有兩個逆轉鋼輥之實驗室壓延機中於9巴之壓力下壓縮所得混合物並迫使其通過網格大小為0.8毫米之篩。隨後使壓縮物在上文筒箍混合器中以約30 rpm之速度在30分鐘內與(以其重量計)另外2.5重量%的所指定石墨混合，且隨後如德國申請案第102008040093.9號中所述在Kilian S100旋轉製錠壓製機(9-模具製錠機)(得自Kilian, D-50735 Cologne)中於氮氣氣氛下壓縮，以得到幾何形狀為 $5\times 3\times 2$ 毫米(A (外徑) $\times$ H (高度) $\times$ I (內徑))且側向抗碎強度SCS為 20 ± 1 N且質量為125毫克(填充高度：7.5-9毫米，壓製力：3.0-3.5 kN)之環形成形未經承載觸媒前驅體(成形體V)。

對於最終熱處理，在每一情況下，將在每一情況下產生之1000克環形成形未經承載觸媒前驅體V均勻分配於彼此並排佈置且在每一情況下正方形底面積為150毫米 $\times$ 150毫米(床高度：約15毫米)之4個格子之間，首先將其在強制通風爐(得自Heraeus Instruments GmbH, D-63450 Hanau，類型：K 750/2)中於120分鐘內自25°C加熱至185°C，初始加熱至140°C之650升(STP)/小時的空氣(代替空氣流，亦可使用25體積% N_2 及75體積%空氣、或50體積% N_2 及50體積%空氣、或75體積% N_2 及25體積%空氣組成之氣體流)流經該強制通風爐。將此溫度保持1小時且隨後在50分鐘內升高

至225℃。將225℃保持2小時，然後在23分鐘內將溫度進一步升高至270℃。同樣將該溫度保持1小時，然後以1℃/分鐘之加熱斜坡將其升高至表6中所指定之最終溫度($T_{\text{最終煅燒}}$)。將此最終溫度保持10小時。此後，在約12小時內將其冷卻至25℃。在所有情況下最終溫度皆在 $(463\pm6)^\circ\text{C}$ 範圍內選擇，以在II中所述之應力性能測試中於各種情況下獲得基本上相同的起始活性($T_{210h}^S=328\pm3^\circ\text{C}$)。表6另外展示所製備之環形成形未經承載觸媒體B1至B8及V1至V6之重要的其他製備特徵。

表6：其多元氧化物活性材料具有化學計量式 $[\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}]_a$
 $[\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 之不同環形成形未經承載觸媒體的製備特徵

	粉末 A1	d_{50}^{A1} /微米	粉末 A2	d_{90}^{A2} /微米	a	F	$T_{\text{最終煅燒}}$ /℃
V1	A1-1	1.60	A2-1	47.1	1.0	449	457
B1	A1-1	1.60	A2-4	80.3	1.0	1000	457
V2	A1-2	2.10	A2-1	47.1	1.0	543	459
B2	A1-2	2.10	A2-4	80.3	1.0	1210	459
V3	A1-3	2.45	A2-2	59.6	1.1	783	462
B3	A1-3	2.45	A2-2	59.6	1.0	862	462
B4	A1-3	2.45	A2-2	59.6	0.7	1231	465
B5	A1-3	2.45	A2-2	59.6	0.5	1723	468
B6	A1-4	3.0	A2-2	59.6	1.0	993	465
B7	A1-4	3.0	A2-3	69.1	1.0	1239	465
B8	A1-4	3.0	A2-4	80.3	1.0	1553	465
V4	A1-3	2.45	A2-5	51.5	0.96	721	464
V5	A1-3	2.45	A2-6	49.5	0.8	815	460
V6	A1-5	5.0	A2-7	35.0	1.0	639	465

II.環形成形未經承載觸媒體B1至B8及V1至V6在藉由其催化之丙烯至丙烯醛之氣相部分氧化中之長期穩定性的測定

為了測定環形成形未經承載觸媒體B1至B8及V1至V6在藉由其催化之丙烯至丙烯醛之氣相部分氧化中的長期穩定性，使環形成形未經承載觸媒體B1至B8及V1至V6經受下文所述之應力測試。

在每一情況下，如下沿反應氣體混合物之流向自頂部向下裝入反應管(V2A鋼；外徑21毫米，壁厚3毫米，內徑15毫米，長度120公分)：

第1段：長度約30公分

40克直徑為1.5至2.0毫米之塊滑石球體(得自CeramTec之C220塊滑石)作為預備床(加熱區)。

第2段：長度約70公分

90克特定環形成形未經承載觸媒體及10克具有與特定成形未經承載觸媒體相同環幾何形狀之塊滑石環(得自CeramTec之C220塊滑石)之均勻混合物作為固定觸媒床。

在每一情況下，反應管之溫度皆借助於具有在每一情況下所需之鹽浴溫度 T^S (°C)之噴射分子氮的鹽浴(53重量%的硝酸鉀、40重量%的亞硝酸鈉及7重量%的硝酸鈉)來控制。

在壓力性能測試期間，在反應管中連續裝入具有以下組成之起始反應氣體混合物(空氣、聚合級丙烯及分子氮之裝料氣體混合物)：

5 體積 %	之丙烯(聚合級),
9.5 體積 %	之分子氮, 及
85.5 體積 %	之 N_2 。

出於形成新鮮引入反應管中之固定觸媒床之目的, 經第一個作業時間210小時以引導通過反應管之體積流速90升(STP)/小時之起始反應氣體混合物(其進入反應管中之入口溫度為約30°C)來調節 T^S , 以使裝料氣體混合物單次通過反應管時丙烯轉化率 C^P 連續為約95莫耳%(作業時間90小時後所確定之整體目標產物形成(丙烯醛+丙烯酸)的起始選擇性為(以單次通過反應管時所轉化丙烯之莫耳量莫耳%表示): 96 (V1); 94.5 (B1); 95.8 (V2); 94.5 (B2); 94.5 (V3); 94.6 (B3); 94.2 (B4); 93.8 (B5); 94.4 (B6); 94.5 (B7); 93.6 (B8); 94.9 (V4); 94.3 (V5)及94.9 (V6))。進入反應管之壓力為1.2巴絕對壓力。在相形成結束時為達成目標轉化率(95莫耳%)所需之鹽浴溫度 T_{210h}^S (°C)係特定固定觸媒床之特定起始活性的量度。表7表明, 環形成形未經承載觸媒體B1至B8及V1至V6具有基本上相同的起始活性。

形成後, 將引導至反應管中之起始反應氣體混合物的體積流量升高至200升(STP)/小時且保持216小時之時間。在上述時間內, 鹽浴溫度 T^S (與在此情況下所確定之丙烯轉化率無關)保持在380°C之恆定值(進入反應管後之壓力為1.6巴絕對壓力)。

在上述應力階段結束後, 將引導至反應管中之起始反應

氣體混合物的體積流量再次降低至丙烯部分氧化之實際正常作業所預計的90升(STP)/小時。當將此體積流量再保持94個作業小時以上時，再次調節鹽浴溫度 T^S ，以便確定丙烯之預計目標轉化率(C^P)(以單次通過反應管之起始反應氣體混合物計)為約95莫耳%。

在隨後歷經之共520個作業小時結束時為獲得目標轉化率(95莫耳%)所需之鹽浴溫度 $T_{520h}^S(^{\circ}\text{C})$ 反映在每一情況下應力測試結束時存在之特定固定觸媒床的最終活性。

差 $T_{520h}^S(^{\circ}\text{C}) - T_{210h}^S(^{\circ}\text{C}) = \Delta T^S$ 確定環形成形觸媒體B1至B8及V1至V6與其在藉由該等催化之丙烯部分氧化至丙烯醛(主要產物)及丙烯酸(副產物)中之長期穩定性有關的相對順序。 ΔT^S 越小，部分氧化之作業期間固定觸媒床及其中存在之環形成形未經承載觸媒體的失活速率越低。表7表明，本發明特定環形成形未經承載觸媒體之穩定性值F越大，特定環形成形未經承載觸媒體之失活速率越低，其中起始活性($T_{210h}^S(^{\circ}\text{C})$)基本上均勻且總體目標產物形成的最終選擇性 S_{520h} (丙烯醛+丙烯酸，以單次通過反應管所轉化之丙烯的莫耳量的莫耳%表示)基本上均勻。

表 7

成形 觸媒體	F	$T_{210h}^S/^\circ\text{C}$	$\Delta T^S/^\circ\text{C}$	S_{520h} /莫耳%
V1	449	326	14	96.7
B1	1000	330	10	96.4
V2	543	326	12	96.7
B2	1210	328	8	97.0
V3	783	327	11	96.8
B3	862	326	9	96.7
B4	1231	325	5	96.7
B5	1723	325	2	96.8
B6	993	328	7	96.9
B7	1239	329	6	96.9
B8	1553	331	4	96.8
V4	721	328	11	96.8
V5	815	326	11	96.7
V6	639	325	12	96.6

圖 3(橫坐標表示 d_{90}^{42} (以微米表示)且縱坐標表示 ΔT^S (以 $^\circ\text{C}$ 表示))表明，就環形成形未經承載觸媒體 V1、B1、V2、B2、B3、B6、B7、B8 及 V6 之評價而言，在每一情況下自左至右來看，每一情況使用相同的細粉狀起始材料 A1(A1-1(▲)；A1-2(●)；A1-3 (◆)；A1-4(■)及 A1-5(X))及具有恆定係數 a 及相同化學特性之細粉狀起始材料 A2，在基本上均勻的起始活性 (T_{210h}^S) 下細粉狀起始材料 A2 之粗化(增大 d_{90}^{42})可明顯降低失活速率(ΔT^S)。

相反地，在每一情況下皆自上向下觀察同一圖 3 之考慮結果表明，每一情況使用相同細粉狀起始材料 A2 及具有恆

定係數 a 及相同化學特性的細粉狀起始材料A1，在基本上均勻的起始活性(T_{210h}^S)下細粉狀起始材料A1之粗化(增大 d_{50}^{41})同樣可降低失活速率(ΔT^S)。在該上下文中，失活速率對 d_{50}^{42} 之依賴性尤為明顯。明顯地，環形比較未經承載觸媒V6亦無縫擬合至該系統中，其係有意地使用相對單分散細粉狀起始材料A2製備。比較未經承載觸媒V6未以相應無縫方式擬合至針對 d_{50}^{42} 之相應圖表中之事實可得出以下結論：細粉狀起始材料A2中存在一部分相對大的粒子對失活速率之減弱十分重要。換言之，在細粉狀起始材料A2之實質上均一粒徑之情況下，出於本發明目的，此粒徑應經選擇以產生比較粗的粒子。

圖4表明，作為環形成形未經承載觸媒前驅體V3、B3、B4及B5之評價(橫坐標表示化學計量係數 a 且縱坐標表示 ΔT^S (以 $^{\circ}\text{C}$ 表示))，在使用相同細粉狀起始材料A1(A1-3)及相同細粉狀起始材料A2(A2-2)之情況下，失活速率(ΔT^S)隨化學計量係數 a 降低而明顯降低。此意味著在基本上相同的起始活性($T_{210h}^S=(326\pm 1)^{\circ}\text{C}$)下，降低形成相關成形未經承載觸媒體之活性材料之多元氧化物的莫耳比率 n_{Bi}/n_{Mo} (n =所指定特定元素之莫耳量)，即使僅採取此一項措施亦可容許 ΔT^S 由11降低至2。在B4及B5之製備中保持V3製備中所使用之最終煅燒溫度將進一步增大 ΔT^S 差。

對於具有相同化學特性的細粉狀起始材料A1及A2但其粒徑可變化且化學計量係數 a 可變化及另外與環形成形未經承載觸媒體B1至B8及V1至V6相同的製備模式，可確定本發明穩定性值 F ，表8展示其範圍。

表 8

d_{50}^{A1} / 微米	d_{50}^{A2} / 微米	d_{90}^{A2} / 微米	a	F	d_{50}^{A1} / 微米	d_{50}^{A2} / 微米	d_{90}^{A2} / 微米	a	F
2	36.3	72.3	1	999	2.6	27.2	59.2	1	889
2	38.6	78	1	1119	2.6	29.1	60.2	1	912
2.2	36.3	72.3	1	1068	2.6	36.3	72.3	1	1200
2.2	38.6	78	1	1196	2.6	38.6	78	1	1345
2.2	27.2	59.2	0.9	879	2.6	27.2	59.2	0.9	988
2.2	29.1	60.2	0.9	901	2.6	29.1	60.2	0.9	1013
2.2	36.3	72.3	0.9	1186	2.6	36.3	72.3	0.9	1333
2.2	38.6	78	0.9	1329	2.6	38.6	78	0.9	1494
2.2	27.2	59.2	0.8	989	2.6	27.2	59.2	0.8	1111
2.2	29.1	60.2	0.8	1014	2.6	29.1	60.2	0.8	1140
2.2	36.3	72.3	0.8	1334	2.6	36.3	72.3	0.8	1500
2.2	38.6	78	0.8	1495	2.6	38.6	78	0.8	1681
2.2	27.2	59.2	0.7	1130	2.6	27.2	59.2	0.7	1270
2.2	29.1	60.2	0.7	1159	2.6	29.1	60.2	0.7	1303
2.2	36.3	72.3	0.7	1525	2.6	36.3	72.3	0.7	1714
2.2	38.6	78	0.7	1709	2.6	38.6	78	0.7	1921
2.2	27.2	59.2	0.6	1318	2.6	27.2	59.2	0.6	1482
2.2	29.1	60.2	0.6	1352	2.6	29.1	60.2	0.6	1520
2.2	36.3	72.3	0.6	1779	2.6	36.3	72.3	0.6	2000
2.2	38.6	78	0.6	1994	2.6	38.6	78	0.6	2241
2.4	27.2	59.2	1	841	2.8	27.2	59.2	1	936
2.4	29.1	60.2	1	862	2.8	29.1	60.2	1	960
2.4	36.3	72.3	1	1135	2.8	36.3	72.3	1	1264
2.4	38.6	78	1	1271	2.8	38.6	78	1	1416
2.4	27.2	59.2	0.9	934	2.8	27.2	59.2	0.9	1041
2.4	29.1	60.2	0.9	958	2.8	29.1	60.2	0.9	1067
2.4	36.3	72.3	0.9	1261	2.8	36.3	72.3	0.9	1404
2.4	38.6	78	0.9	1413	2.8	38.6	78	0.9	1574
2.4	27.2	59.2	0.8	1051	2.8	27.2	59.2	0.8	1171
2.4	29.1	60.2	0.8	1078	2.8	29.1	60.2	0.8	1200
2.4	36.3	72.3	0.8	1418	2.8	36.3	72.3	0.8	1580
2.4	38.6	78	0.8	1589	2.8	38.6	78	0.8	1770
2.4	27.2	59.2	0.7	1201	2.8	27.2	59.2	0.7	1338
2.4	29.1	60.2	0.7	1232	2.8	29.1	60.2	0.7	1372
2.4	36.3	72.3	0.7	1621	2.8	36.3	72.3	0.7	1806
2.4	38.6	78	0.7	1816	2.8	38.6	78	0.7	2023
2.4	27.2	59.2	0.6	1401	2.8	27.2	59.2	0.6	1561
2.4	29.1	60.2	0.6	1437	2.8	29.1	60.2	0.6	1600
2.4	36.3	72.3	0.6	1891	2.8	36.3	72.3	0.6	2107
2.4	38.6	78	0.6	2119	2.8	38.6	78	0.6	2360

圖5展示，概括而言，環形成形未經承載觸媒體B1至B8(◆)及V1至V6(◇)之所述應力測試中所測定之 ΔT^S (以 $^{\circ}\text{C}$ 表示，作為縱坐標)與相應穩定性值F(作為橫坐標)之關係曲線。

III.根據本發明生產之環形成形觸媒體K($F=1091$)及未根據本發明生產之環形成形觸媒體K*($F=803$)在其失活狀態下及其在未使用狀態下之晶相組成的測定

在兩種情況下，失活係在其作為觸媒用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化期間在可比較作業條件下於鹽浴冷卻的管狀反應器中達成，如文件WO 2005/42459及WO 2005/49200中所述。如I中所述生產兩種環形成形觸媒體。在成形觸媒體K之情況下， d_{90}^{A1} 為2微米， d_{90}^{A2} 為72微米且 a 為0.91。在成形觸媒體K*之情況下， d_{90}^{A1} 為2微米， d_{90}^{A2} 為60微米且 a 為0.94。

如II中所述所測定之兩種成形觸媒體的起始活性係在 $T_{210h}^S=317\pm 5^{\circ}\text{C}$ 範圍內。

圖6展示作為實例之環形成形觸媒體K在未使用狀態下之X-射線粉末繞射圖，且圖7展示作為實例之環形成形觸媒體K在失活狀態下之X-射線粉末繞射圖，該等環形成形觸媒體K係在丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化期間失活(自熱點區卸出之樣品)。橫坐標表示以 2θ 標度表示之繞射角度且縱坐標表示繞射X-輻射之絕對強度。

X-射線繞射圖之分析(參見，例如Moderne Röntgenbeugung [Modern X-ray Diffraction], Spieß-Schwarzer-Behnken-

Teichert, Vieweg+Teubner (2005) ; R. A. Young, The Rietveld Methode, IUCr, Oxford University Press (1995) ; 及 H. Krischner, Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode [X-Ray structural analysis and Rietveld method], Vieweg Lehrbuch, 第5版, Brunswick (1994))容許測定定性及定量的晶相組成二者。定性晶相組成之測定基礎係基於以下事實：晶相混合物之X-射線繞射圖係其中所存在之不同個別晶相之X-射線繞射圖的加權和。由於人們已習知多元氧化物I活性材料之元素組成，因此亦可限定在上述元素存在下原則上可形成之彼等晶相。

其X-射線粉末繞射圖之相應資料集合可供公眾使用(例如，The International Centre of Diffraction Data (ICDD) with its headquarters in 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA, USA, 19073-3273)。因而，X-射線繞射圖中存在之反射位置與彼等得自資料集合者之簡單比較可容許定性測定晶相組成(即，所存在之個別相的類型)。為定量測定晶相組成另外所需之(特定相之)晶體結構同樣可選自相應資料庫(例如 the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) of the Fachinformationszentrum (FIZ) D-76102 Karlsruhe)。

定量相組成之習用方法係發現，X-射線繞射圖中存在之特定個別晶相之適當分開的反射峰，且參照標準品由其相對強度測定個別相之相對重量比。

然而，在含有多個相之較複雜的情況下，將個別繞射線

分開通常係不可能的。因此，這裏，根據 Rietveld 對定性相分析中所發現之彼等晶相之粉末繞射圖的重疊部分進行模擬。此重疊部分最佳地配合至藉由「最小平方(least squares)」方法所量測之混合物的 X-射線粉末繞射圖，其中可變化作為個別粉末圖案基礎之結構模型的參數(多相 Rietveld 方法)。

因而，應以相特異性「比例因數(scaling factor)」之形式考慮特定晶相之粉末繞射圖全部線的強度，而非特定晶相之個別線的強度。

根據由 Hill 及 Howard 提出之關係(J. Appl. Cryst. 20 (1987) 467-474)，經由表徵相應相之晶體結構(其單元晶格之構造)之常數(該等常數存放在 ICSD 資料庫中)使特定比例因數與相混合物中特定晶相之相對重量比關聯，此容許自比例因數測定相對重量比。多相 Rietveld 方法用於定量相組成之分析之相當大優點的原因在於，在 X-射線繞射圖之記錄中其不需要另外使用材料標準品，此乃因在該方法中「標準品」係個別相之習知晶體結構。

在本發明情況下，借助於出於該目的由 Bruker AXS GmbH, D-76187 Karlsruhe 所開發之 DIFFRAC^{plus} TOPAS 軟體封裝對 X-射線繞射圖進行分析。

對於未使用環形成形觸媒體 K、K* 而言，得到以下晶相組成(以重量%表示，以特定總重量計)：

晶相	K	K*
β -(Co, Fe ^{II})MoO ₄	44	38
Bi ₁ W ₁ O _{4.5}	13	11
WO ₃	8	7
MoO ₃	9	7
Fe ^{III} ₂ (MoO ₄) ₃	20	29
α -(Co, Fe ^{II})MoO ₄	7	8
CoWO ₄	0	0
Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	0	0

在特定非均相催化丙烯部分氧化作業多年(在兩種情況下皆>2年)後，在特定固定觸媒床之可比較失活程度下相應的晶相分析得到以下結果(數值「1」表示該分析係基於自固定觸媒床之熱點區卸出之樣品；數值「2」表示該分析係基於自固定觸媒床之主要區卸出之樣品)，所記載之圖示同樣係以特定總重之重量%計：

晶相	K-1	K*-1	K-2	K*-2
β -(Co, Fe ^{II})MoO ₄	46	46	47	38
WO ₃	2	7	7	8
α -(Co, Fe ^{II})MoO ₄	8	13	6	11
MoO ₃	0	4	7	8
Bi ₁ W ₁ O _{4.5}	-0.7/J	-2.5/J	-0.6/J	-1.5/J
Fe ^{III} ₂ (MoO ₄) ₃	-2/J	-9/J	-0.7/J	-3.5/J
CoWO ₄	+2.7/J	+3/J	+0.6/J	±0/J
Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	+1.1/J	+3.5/J	+0.7/J	+2.5/J

在最後4種晶相之情況下，平均形成(+)及降解(-)速率係以重量%/年記載。

在環形成形觸媒體K*之情況下，Bi₂Mo₃O₁₂之明顯較高

的形成速率尤其良好地與其明顯較高的失活速率有關。

關於特定 α -、 β - MoO_4 相中定量Co及 Fe^{II} 含量及該等部分隨特定作業時間之變化，不可能精確陳述。

CoWO_4 及 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 之形成與 $\text{Bi}_1\text{W}_1\text{O}_{4.5}$ 之降解表明，環形未經承載觸媒之起始材料間發生了遷移過程。除各種不同的其他遷移及相轉化過程以外，其對催化活性之影響比較有限，此乃因 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 形成控制失活。在該等其他過程中應強調的過程係 MoO_3 經由氣相之損失， $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中存在之三價鐵之減少(其與 β -(Co, $\text{Fe}^{\text{II}})$ MoO_4 中鐵之富集有關)及富含Co之相 α -(Co, $\text{Fe}^{\text{II}})$ MoO_4 及 CoWO_4 之形成，及 β -(Co, $\text{Fe}^{\text{II}})$ MoO_4 相中之晶體生長(此可由線寬之變化辨別)(在未使用環形成形觸媒體K、K*之情況下約40至60奈米，且在失活環形成形觸媒體K、K*之情況下約70至110奈米)。

除上文評論外，圖8展示，對於以與上文環形成形未經承載觸媒體K及K*對應之方式所生產之各種環形成形觸媒體(如II中所述針對其未使用狀態所測定之其起始活性係在 $T_{210h}^S = 317 \pm 5^\circ\text{C}$ 範圍內；其穩定性值F係在 $800 \leq F \leq 1500$ 範圍內)而言，在藉由其催化之丙烯至丙烯醛之部分氣相氧化期間存在多種失活狀態之 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的重量比(以重量%(以特定成形未經承載觸媒體之總重計)繪製在縱坐標上且如由相應X-射線繞射圖所述來測定)(出此目的，在每一情況下所研究之成形未經承載觸媒體皆係取自主要區(■)或取自熱點區(▲)且隨後在每一情況下皆經受如II中針對未使

用成形未經承載觸媒體所述之 T_{210h}^S 測定；橫坐標表示以 $^{\circ}\text{C}$ 表示之 T_{210h}^S ，其可再現特定活性狀態)。

圖 8 證實，存在之 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的重量比越大，失活程度越大 (T_{210h}^S)。

在 2008 年 9 月 12 日提出申請之美國臨時專利申請案第 61/096537 號係以引用方式併入本申請案中。參照上述教示內容，可對本發明作出多種改變及偏離。因此可認為，本發明可以不同於本文具體闡述之方式實施，且仍在隨附申請專利範圍之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 展示在 2.0 巴絕對分散壓力下所量測之細粉狀起始材料 A1-1 至 A1-4 的粒徑分佈。橫坐標表示以對數標度表示之粒徑 (以微米表示) 且縱坐標表示具有特定直徑或較小直徑 (體積 %) 之特定細粉狀起始材料的體積比。A1-1 係填充三角形；A1-2 係填充圓形；A1-3 係填充菱形且 A1-4 係填充正方形。

圖 2 展示在 2.0 巴絕對分散壓力下所量測之所選起始材料 A2 的粒徑分佈。橫坐標表示以對數標度表示之粒徑 (以微米表示) 且縱坐標表示特定細粉狀起始材料 A2 之體積比。A2-1 係填充三角形；A2-2 係填充菱形且 A2-4 係填充正方形。

圖 3 展示作為橫坐標之 A2 的 d_{90} (以微米表示) 及以 $^{\circ}\text{C}$ 表示之三角 T^S (採用上文表 7 中描述之符號)。

圖 4 展示作為橫坐標之化學計量係數 a 及作為縱坐標之三

角 T^S (以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。

圖 5 展示作為縱坐標之三角 T^S (以 $^{\circ}\text{C}$ 表示) 與作為橫坐標之穩定性值 F 之關係。

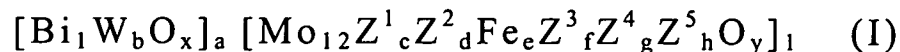
圖 6 展示環形成形觸媒體 K 在未使用狀態下的 X-射線粉末繞射圖。

圖 7 展示環形成形觸媒體 K 在失活狀態下的 X-射線粉末繞射圖。橫坐標表示繞射角度 (以 2θ 標度表示) 且縱坐標表示繞射 X-輻射之絕對強度。

圖 8 展示繪製在縱坐標上之各種環形成形觸媒體之 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的重量比 (以重量 % 表示)。橫坐標表示 T^S 210h (以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。

七、申請專利範圍：

1. 一種生產幾何成形觸媒體 K 之方法，該等觸媒體 K 包括具有一般化學計量式 I 之多元氧化物 I 作為活性材料



其中

Z^1 = 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^2 = 來自由鹼金屬、鹼土金屬及鉈組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^3 = 來自由鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、釩、鉻及鉍組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^4 = 來自由矽、鋁、鈦、鎢及鋇組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^5 = 來自由銅、銀、金、鈇、鑷及鑷系元素組成之群之一種元素或一種以上的元素，

a = 0.1 至 3，

b = 0.1 至 10，

c = 1 至 10，

d = 0.01 至 2，

e = 0.01 至 5，

f = 0 至 5，

g = 0 至 10，

h = 0 至 1，且

x、y = 由 I 中除氧以外的該等元素之化合價及頻次所確

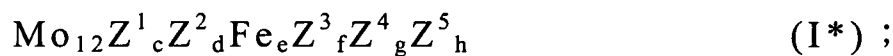
定之數值，

其中

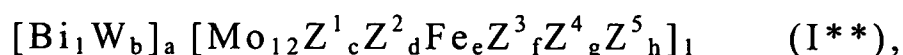
- 預先形成具有以長度單位微米記載之粒徑 d_{50}^{A1} 之細粉狀混合氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 作為起始材料 A1，其中限制條件係 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 10 \text{ 微米}$ ；
- 在水性介質中使用該多元氧化物 I 之組份 $T=[Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hO_y]_1$ 中除氧以外的元素之源，以得到均勻水性混合物 M，其中限制條件係
- 在該水性混合物 M 製備期間所使用之該等源中之每一者皆通過其直徑 $d_{90}^Q \leq 5 \text{ 微米}$ 之分度 Q，

及

- 該水性混合物 M 包括化學計量式 I* 中之該等元素 Mo、 Z^1 、 Z^2 、Fe、 Z^3 、 Z^4 及 Z^5



- 借助於乾燥及調節該分度 d_{90}^{A2} ，使用該水性混合物 M 來獲得具有以長度單位微米記載之粒徑 d_{90}^{A2} 之細粉狀起始材料 A2，其中限制條件係 $200 \text{ 微米} \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \text{ 微米}$ ；
- 將起始材料 A1 及起始材料 A2、或起始材料 A1、起始材料 A2 及細粉狀成形助劑彼此混合，以形成細粉狀起始材料 A3，其中限制條件係該起始材料 A3 包括經由起始材料 A1 及 A2 引入該起始材料 A3 中的該多元氧化物 I 中除氧以外的呈化學計量式 I** 的元素



- 使用細粉狀起始材料 A3 來形成幾何成形體 V，及

- 在高溫下熱處理該等成形體V以獲得該等幾何成形觸媒體K，

其中乘積之值F

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (a^{-1})$$

≥820，其中粒徑 d_{50}^{A1} 及 d_{90}^{A2} 係指2巴絕對分散壓力下以ISO 13320測定之體積粒徑分佈。

2. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 830$ 。
3. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 840$ 。
4. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 850$ 。
5. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 870$ 。
6. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 900$ 。
7. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 950$ 。
8. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 1000$ 。
9. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 1050$ 。
10. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 1100$ 。
11. 如請求項1之方法，其中 $F \geq 1150$ 。
12. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 2500$ 。
13. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 2400$ 。
14. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 2200$ 。
15. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 2000$ 。
16. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 1900$ 。
17. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 1800$ 。
18. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 1700$ 。
19. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $F \leq 1500$ 。

20. 如請求項1至11中任一項之方法，其中化學計量係數 a 為0.2至2。
21. 如請求項1至11中任一項之方法，其中化學計量係數 a 為0.4至1.5。
22. 如請求項1至11中任一項之方法，其中化學計量係數 a 為0.5至1。
23. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $1.2\text{微米} \leq d_{50}^{41} \leq 8\text{微米}$ 。
24. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $1.5\text{微米} \leq d_{50}^{41} \leq 6\text{微米}$ 。
25. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $1.5\text{微米} \leq d_{50}^{41} \leq 4\text{微米}$ 。
26. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $2\text{微米} \leq d_{50}^{41} \leq 3\text{微米}$ 。
27. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $170\text{微米} \geq d_{90}^{42} \geq 30\text{微米}$ 。
28. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $150\text{微米} \geq d_{90}^{42} \geq 40\text{微米}$ 。
29. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $130\text{微米} \geq d_{90}^{42} \geq 50\text{微米}$ 。
30. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90}^0 \leq 4\text{微米}$ 。
31. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90}^0 \leq 3\text{微米}$ 。

32. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90} \leq 2$ 微米。
33. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90} \leq 1$ 微米。
34. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90} \leq 0.8$ 微米。
35. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90} \leq 0.5$ 微米。
36. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90} \leq 0.3$ 微米。
37. 如請求項1至11中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90} \leq 0.2$ 微米。
38. 如請求項1至11中任一項之方法，其中在該水性混合物M之製備期間所使用之該等源中每一者皆經過膠態溶液或真實溶液之狀態。
39. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該組份T包括元素Si，且在該水性混合物M之製備期間所使用之除矽以外的該等元素之該等源中每一者皆經過真實溶液之狀態且所使用之元素Si之該源係矽石溶膠。
40. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該細粉狀起始材料A2係藉由噴霧乾燥該水性混合物M來獲得。
41. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該水性混合物M包括至少一種來自由下列組成之群之輔助物質： NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、

H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 NH_4Cl 、 HCl 、
 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、草酸銨及前述化合物之水合物。

42. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $Z^1=\text{Co}$ 。
43. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $Z^2=\text{K}$ 、 Cs 及/或
 Sr 。
44. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 $Z^4=\text{Si}$ 。
45. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 b 為0.5至3。
46. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 b 為1至2.5。
47. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 c 為3至8。
48. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 c 為4至7。
49. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 d 為0.02至2。
50. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 d 為0.03至1。
51. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 d 為0.05至0.5。
52. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 e 為0.1至4.5。
53. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 e 為1至4。
54. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 g 為0.1至8。
55. 如請求項1至11中任一項之方法，其中 g 為0.5至3。
56. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該細粉狀混合氧化
化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 係混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}$ 。
57. 如請求項1至11中任一項之方法，其中使細粉狀起始材
料A1、細粉狀起始材料A2及包括細粉狀疏水矽石之成形
助劑彼此混合以得到該細粉狀起始材料A3。
58. 如請求項1至11中任一項之方法，其中使細粉狀起始材
料A1、細粉狀起始材料A2及包括細粉狀石墨之成形助劑

彼此混合，以得到該細粉狀起始材料A3。

59. 如請求項1至11中任一項之方法，其中幾何成形體V係利用細粉狀起始材料A3藉由壓縮該細粉狀起始材料A3形成。
60. 如請求項59之方法，其中該壓縮係藉由擠出或製錠達成。
61. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該幾何成形體V係環。
62. 如請求項61之方法，其中該環形成形體V之側向抗碎強度SCS滿足條件 $12\text{ N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{ N}$ 。
63. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該幾何成形體V係球體。
64. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該幾何成形體V係實心圓柱體。
65. 如請求項61之方法，其中該環之外徑=2至10毫米，高度=2至10毫米且壁厚為1至3毫米。
66. 如請求項62之方法，其中該環之外徑=2至10毫米，高度=2至10毫米且壁厚為1至3毫米。
67. 如請求項63之方法，其中該球體直徑為2至10毫米。
68. 如請求項64之方法，其中該實心圓柱體之外徑=1至10毫米且高度為2至10毫米。
69. 如請求項1至11中任一項之方法，其中幾何成形體V係利用細粉狀起始材料A3借助液體黏結劑藉由將該細粉狀起始材料A3塗覆至幾何成形承載體之表面來形成。

70. 如請求項1至11中任一項之方法，其中在該等成形體V之熱處理期間溫度超過350°C但該溫度不超過600°C。
71. 如請求項1至11中任一項之方法，其中在該等成形體V之熱處理期間該溫度超過420°C但該溫度不超過500°C。
72. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該熱處理係在空氣存在下達成。
73. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該成形觸媒體K係成形未經承載觸媒體K且在其製備過程之後係研磨過程以得到細粉狀材料，且借助於液體黏結劑將該細粉狀材料塗覆至該幾何成形承載體之表面。
74. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該細粉狀起始材料A2之粒徑 d_{50}^{A2} 滿足條件 $10\text{微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 50\text{微米}$ 。
75. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該細粉狀起始材料A2之粒徑 d_{50}^{A2} 滿足條件 $20\text{微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 40\text{微米}$ 。
76. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該乘積之值 F^*
- $$(\overline{d_{50}^{A1}})^{0.7} \cdot (\overline{d_{50}^{A2}})^{0.7} \cdot (a^{-1})$$
- 滿足條件 $F^* \geq 15$ ，其中該兩種粒徑 d_{50} 皆以長度單位微米記載。
77. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該細粉狀起始材料A2之粒徑 d_{50}^{A2} 對該細粉狀起始材料A2之粒徑 d_{10}^{A2} 之比係在5至20範圍內。
78. 一種可藉由如請求項1至77中任一項之方法獲得之成形觸媒體。
79. 一種可藉由研磨成形觸媒體獲得之觸媒，該成形觸媒體

係成形未經承載觸媒體且可藉由如請求項1至68中任一項之方法獲得。

80. 一種用於包括3至6個碳原子之烷烴、烷醇、烷醛、烯烴及/或烯醛在觸媒床上之非均相催化部分氣相氧化之方法，其中該觸媒床包括如請求項78之成形觸媒體或如請求項79之觸媒。
81. 如請求項80之方法，其係用於丙烯至丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化之方法。
82. 如請求項80之方法，其係用於異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化之方法。
83. 如請求項80之方法，其係用於丙烯至丙烯腈之氮氧化之方法或用於異丁烯至甲基丙烯腈之氮氧化之方法。
84. 一種如請求項78之成形觸媒體或如請求項79之觸媒之用途，其作為觸媒用於包括3至6個碳原子之烷烴、烷醇、烷醛、烯烴及/或烯醛之非均相催化部分氣相氧化方法中。
85. 如請求項84之用途，其係用於丙烯至丙烯醛、異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化方法中，或用於丙烯至丙烯腈或異丁烯至甲基丙烯腈之氮氧化方法中。

八、圖式：

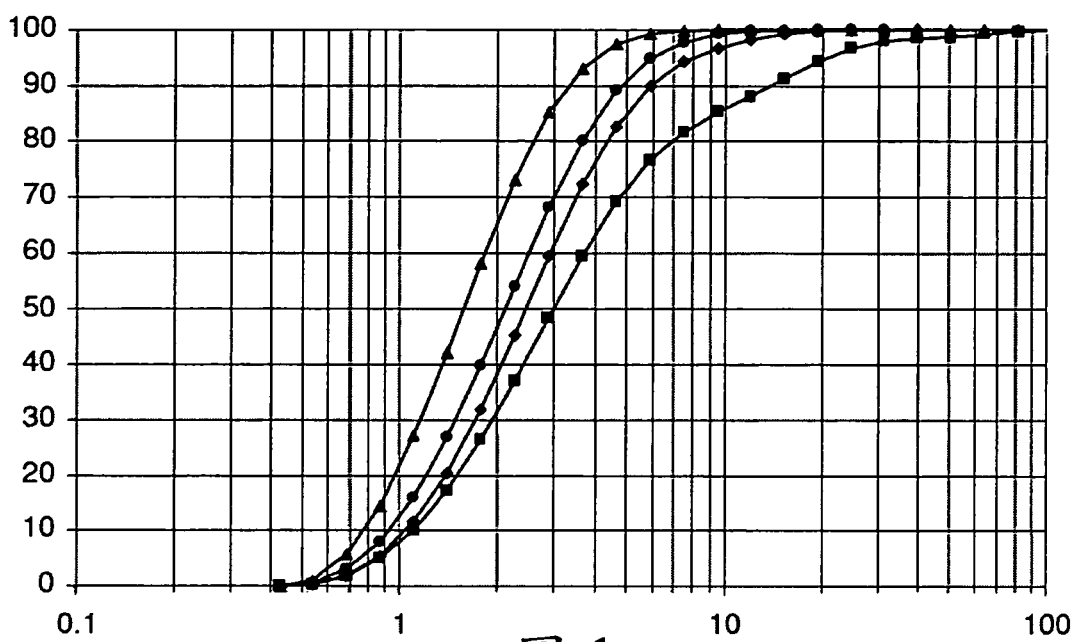


圖 1

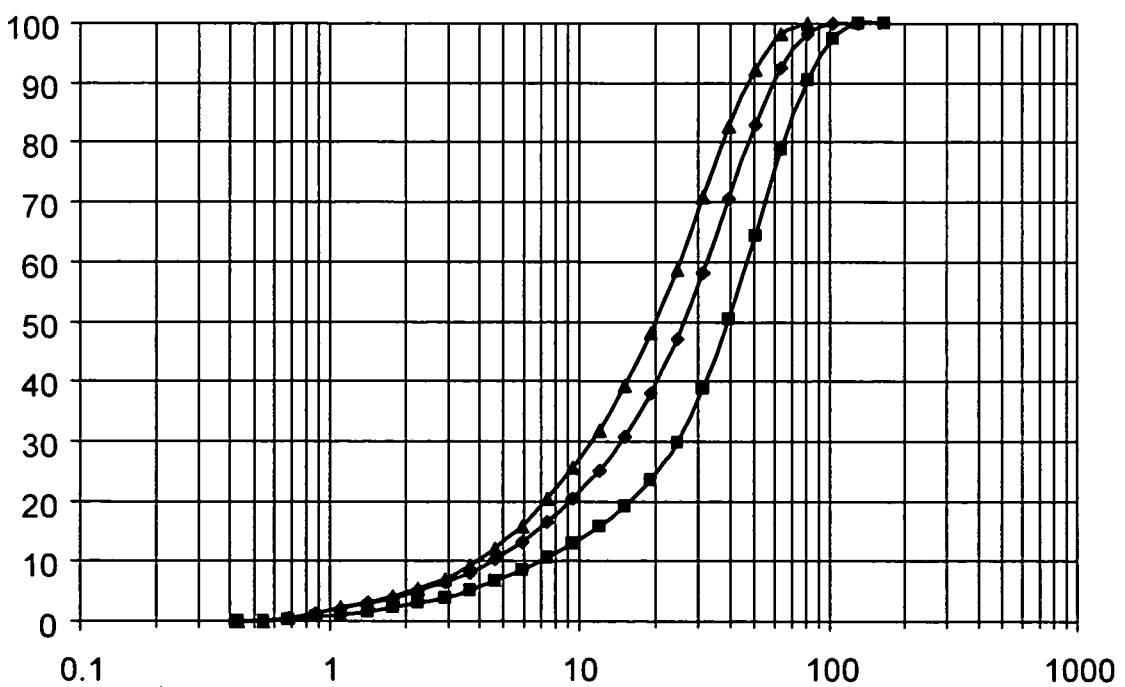


圖 2

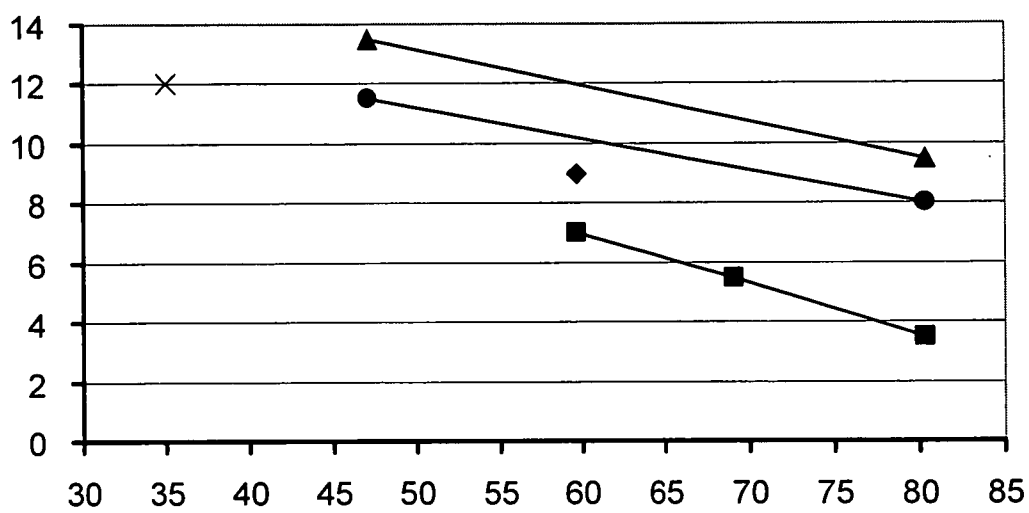


圖 3

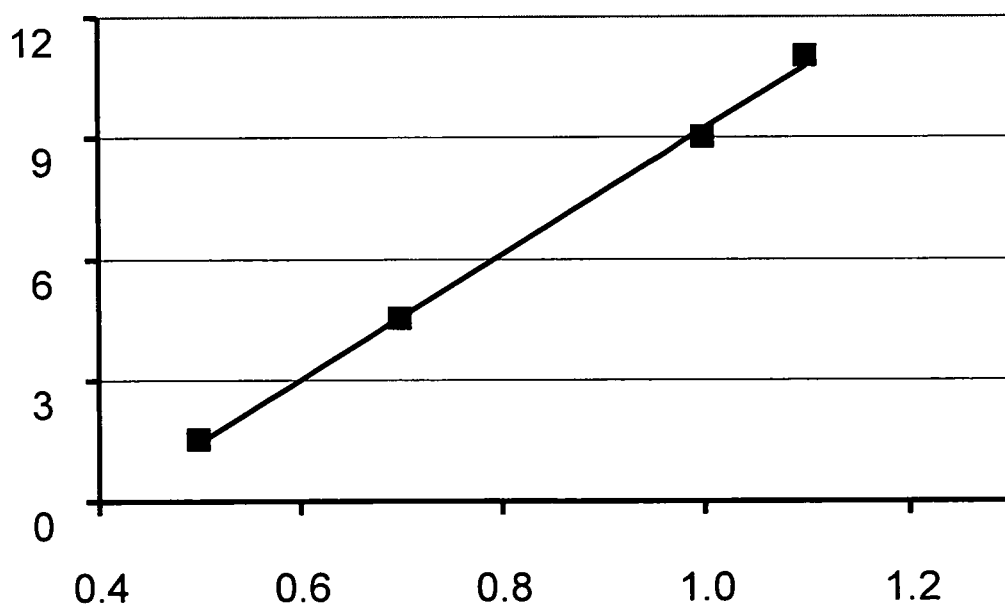


圖 4

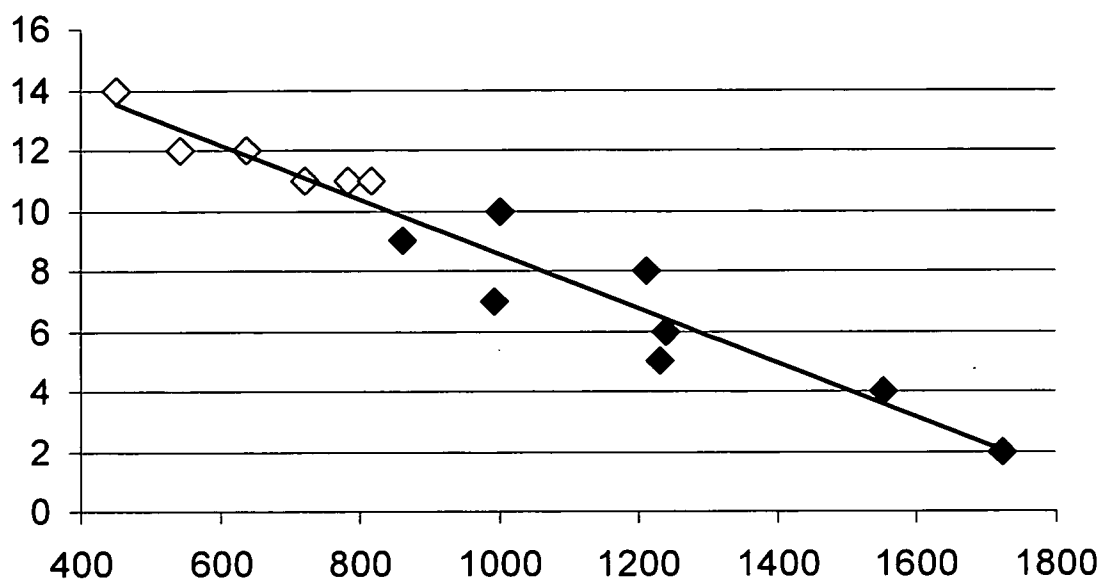


圖 5

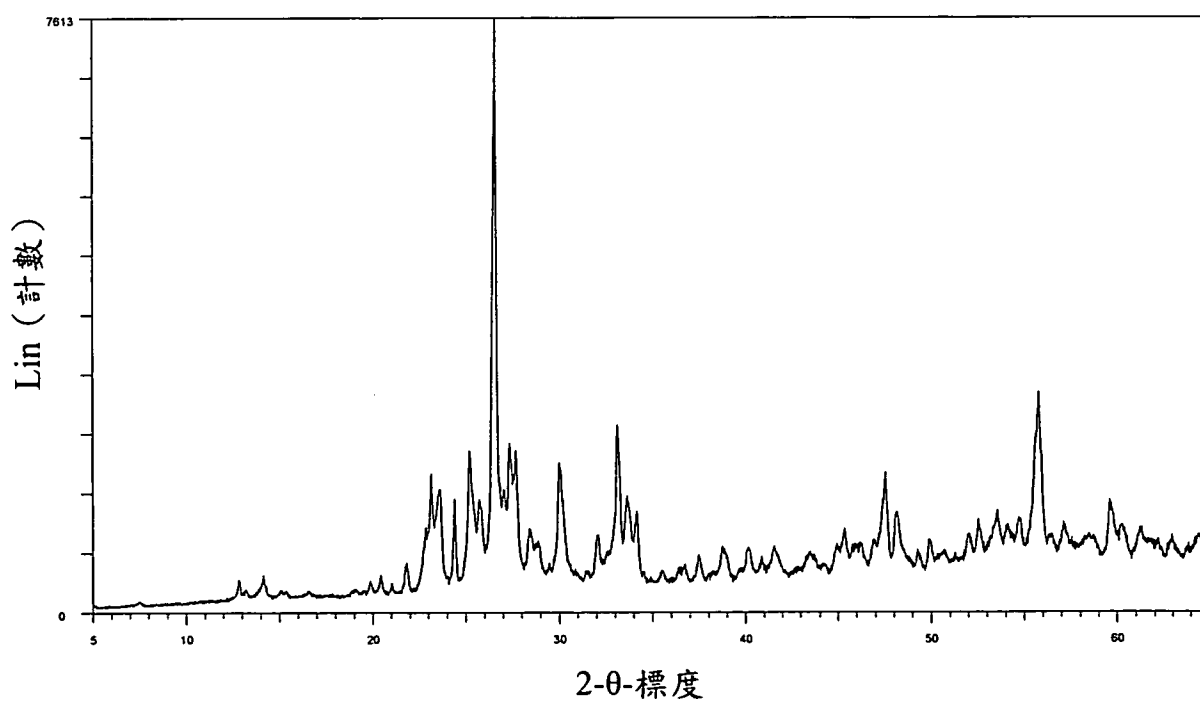


圖 6

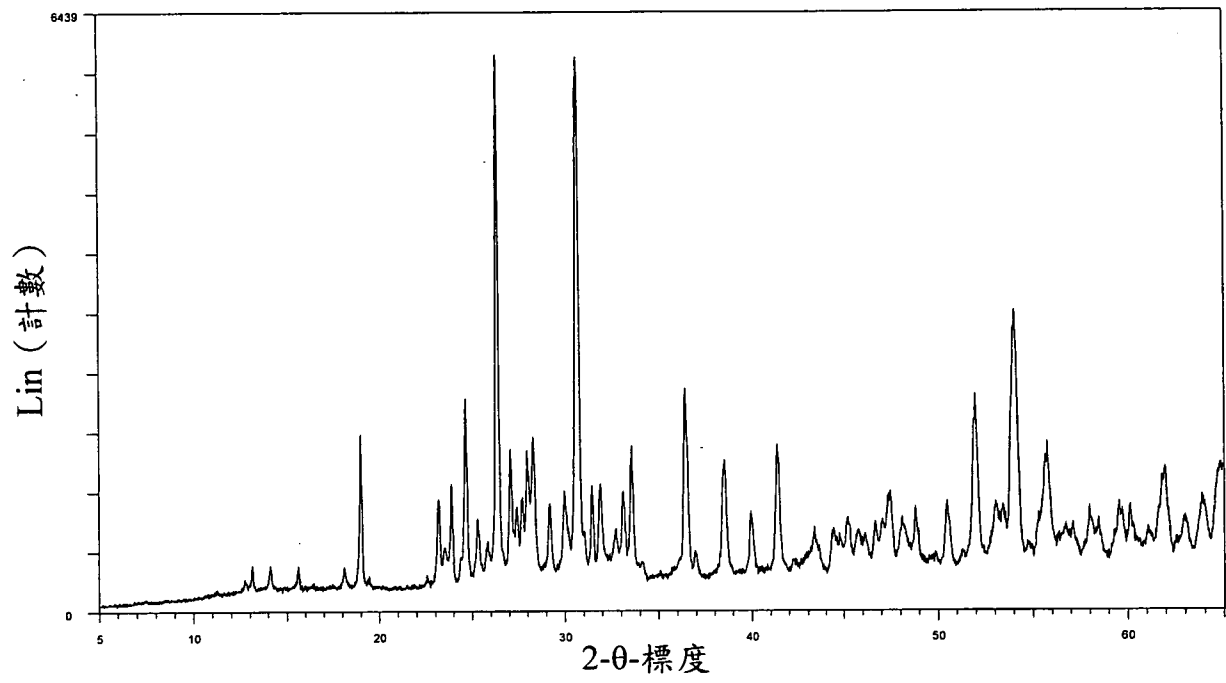


圖 7

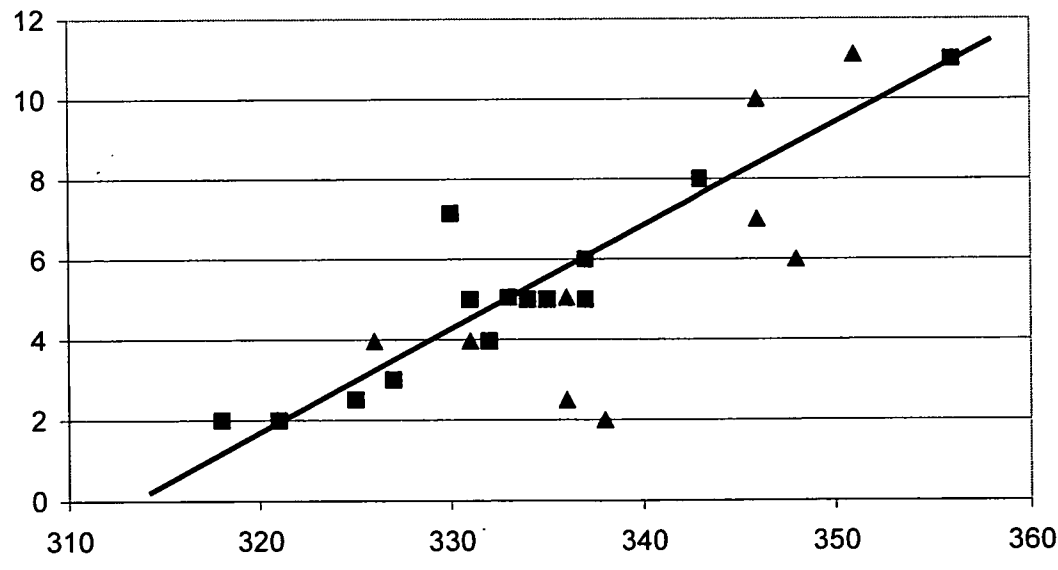


圖 8