

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 57/05 (2006.01)

B01J 27/057 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01812993.5

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1323998C

[22] 申请日 2001.7.16 [21] 申请号 01812993.5

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 18 [33] DE [31] 10034825.4

[32] 2000. 9. 20 [33] DE [31] 10046672.9

[32] 2001. 4. 23 [33] DE [31] 10119933.3

[32] 2001. 4. 17 [33] DE [31] 10118814.5

[86] 国际申请 PCT/EP2001/008178 2001.7.16

[87] 国际公布 WO2002/006199 德 2002.1.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.17

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 F·博格迈尔 A·滕滕

H·希布什特

K·J·米勒-恩格尔

S·翁弗里希特 G·科克斯

[56] 参考文献

EP962253A 1999.12.8

JP11-239725A 1999.9.7

JP11-285637A 1999.10.19

EP608838A 1994.8.3

审查员 彭 斌

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 6 页

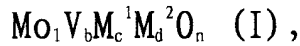
[54] 发明名称

通过丙烷的非均相催化的气相氧化制备丙烯酸的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过在多金属氧化物材料上由丙烷的非均相催化气相氧化制备丙烯酸。该氧化物材料含有元素 Mo、V、Te 和/或 Sb，并具有特定的 X 射线衍射图谱。

1. 丙烷在升高的温度下利用分子氧由非均相催化气相氧化制备丙烯酸的方法,该方法在至少一种具有化学计量关系I的多金属氧化物材料上进行,



其中

$M^1$ 是Te和/或Sb,

$M^2$ 是选自以下这些元素中的至少一种: Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si和In,

b是0.01到1,

c是>0到1,

d是>0到1, 而

n是由在(I)中除氧以外的元素的价态和频率决定的数,

该多金属氧化物材料的X射线衍射图具有衍射峰h, i和k, 位于衍射角( $2\theta$ )  $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i)和 $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k)处,

-衍射峰h是在X射线衍射图内的最强衍射峰并具有不超过 $0.5^\circ$ 的半宽,

-衍射峰i的强度 $P_i$ 和衍射峰k的强度 $P_k$ 满足关系式 $0.65 < R < 0.85$ , 其中R是由下式定义的强度比:

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

和

-衍射峰i的半宽和衍射峰k的半宽各自 $\leq 1^\circ$ ,

其中该至少一种多金属氧化物材料(I)是其X射线衍射图没有位于 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ 处的衍射峰的一种此类材料。

2. 根据权利要求1所要求的方法, 其中 $M^1$ 是Te。

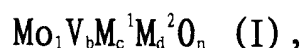
3. 根据权利要求1所要求的方法, 其中 $M^2$ 是Nb。

4. 根据权利要求2所要求的方法, 其中 $M^2$ 是Nb。

5. 根据权利要求1到4的方法, 其中b是0.1到0.6。

6. 根据权利要求1到4中任何一项的方法, 其中c是0.01到1。

7. 根据权利要求5的方法，其中c是0.01到1。
8. 根据权利要求1到4中任何一项的方法，其中d是0.01到1。
9. 根据权利要求7的方法，其中d是0.01到1。
10. 根据权利要求1到4中任何一项的方法，其中 $0.67 < R < 0.75$ 。
11. 根据权利要求9的方法，其中 $0.67 < R < 0.75$ 。
12. 根据权利要求11的方法，其中R是0.70到0.75。
13. 根据权利要求1到4中任何一项的方法，该方法是在流化床中进行的。
14. 根据权利要求11的方法，该方法是在流化床中进行的。
15. 通式I的多金属氧化物材料作为丙烷的气相催化氧化法制备丙烯酸过程中的催化剂的用途，



其中

$\text{M}^1$ 是Te和/或Sb,

$\text{M}^2$ 是选自以下这些元素中的至少一种: Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si和In,

b是0.01到1,

c是>0到1,

d是>0到1, 而

n是由在(I)中除氧以外的元素的价态和频率决定的数,

其X射线衍射图具有衍射峰h, i和k, 位于衍射角( $2\theta$ ) $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  
 $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i)和 $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k)处,

-衍射峰h是在X射线衍射图内的最强衍射峰并具有不超过 $0.5^\circ$ 的半宽,

-衍射峰i的强度 $P_i$ 和衍射峰k的强度 $P_k$ 满足关系式 $0.65 < R < 0.85$ , 其中R是由下式定义的强度比:

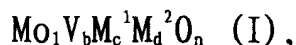
$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

-衍射峰i的半宽和衍射峰k的半宽各自 $\leq 1^\circ$ , 并且

-该X射线衍射图不具有位于 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ 的衍射峰。

## 通过丙烷的非均相催化的气相氧化制备丙烯酸的方法

本发明涉及在升高的温度下丙烷利用分子氧在至少一种通式I的多金属氧化物材料上的非均相催化气相氧化制备丙烯酸的方法，



其中

$M^1$  是Te和/或Sb,

$M^2$ 是选自以下这些元素中的至少一种:

Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si和In,

b 是0.01到1,

c 是>0到1, 优选0.01到1,

d 是>0到1, 优选0.01到1, 和

n是由在(I)中除氧以外的元素的价态和频率决定的数,

其X射线衍射图具有衍射峰h, i和k, 这些的峰的衍射角( $2\theta$ )位于 $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i)和 $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k)处,

-衍射峰h是在X射线衍射图上的最强衍射峰, 并具有不超过 $0.5^\circ$ 的半宽,

-衍射峰i的强度 $P_i$ 和衍射峰k的强度 $P_k$ 满足关系式 $0.65 \leq R \leq 0.85$ , 其中R是由下式定义的强度比:

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

和

-衍射峰i的半宽和衍射峰k的半宽各自 $\leq 1^\circ$ 。

具有与通式(I)对应的化学计量关系的多金属氧化物材料是已知的 (参见例如EP-A 608838, EP-A 529853, JP-A 7-232071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99, Rimini

(Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767164, Catalysis Today 49 (1999), 141-153页, EP-A 962253, Applied Catalysis A: General 194 to 195 (2000), 479-485页, JP-A 11/169716, EP-A 895809, DE-A 19835247, DE-A 10029338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745和在先的专利申请DE-A 10046672和DE-A 10118814)。

在所引用的现有技术中,具有化学计量式(I)的多金属氧化物材料被推荐主要作为饱和烃类非均相催化气相氧化和/或气相氨氧化生成 $\alpha$ ,  $\beta$ -烯属不饱和羧酸类和/或它们的腈类(例如丙烷 $\rightarrow$ 丙烯酸)的催化剂。

所评价的现有技术还介绍说具有化学计量关系(I)的多金属氧化物材料有彼此不同的两种晶相形式,而这两种晶相常常被称作i-相和k-相(参见例如JP-A 11-43314, DE-A 10046672和DE-A 10118814)。仅仅是最近的研究才发现,两个相的X射线衍射图具有在峰顶位置 $2\theta = 22.2 \pm 0.4^\circ$ 处的最强强度的衍射峰。而且, i-相的X射线衍射图,与k-相反,具有位置在 $2\theta = 27.3 \pm 0.4^\circ$ 处的衍射峰,而k-相的X射线衍射图,与i-相反,都有位置于 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ 处的衍射峰。两相另外都具有位置于 $2\theta = 28.2 \pm 0.4^\circ$ 的衍射峰。

根据WO 00/29106和WO 00/29105,具有化学计量关系(I)的多金属氧化物材料当具有会产生非常宽的衍射图形的X射线衍射图的基本上无定形结构时,适合作为非均相催化的气相氧化的催化剂。

相反, EP-A 529853和EP-A 608838认为,对于用作从丙烷至丙烯酸的非均相催化气相氧化的催化剂和用作从丙烷至丙烯腈的非均相催化气相氧化的催化剂两种情况,具有该化学计量关系(I)的多金属氧化物材料应该具有会产生非常窄的衍射图形的X射线衍射图的一种特定的晶体结构,其中在 $50.0 \pm 0.3^\circ$ 的 $2\theta$ 峰位上的衍射是其结构特征的主衍射峰。根据EP-A 529853和EP-A 608838,其它的有结构特征的主衍射峰是在 $22.1 \pm 0.3^\circ$ ,  $28.2 \pm 0.3^\circ$ ,  $36.2 \pm 0.3^\circ$ 和 $45.2 \pm 0.3^\circ$ 的 $2\theta$ 峰位上的衍射。

与EP-A 529853和EP-A 608838相反, JP-A 11-169716同样要求多金属氧化物材料有特定的晶体结构(该结构同样在X射线衍射图中, 有非常窄的衍射图形), 以便使相关组合物的多金属氧化物材料能够投入到相应的应用中。但是, 在EP-A 529853中和在EP-A 608838中要求的衍射之外, JP-A 11-169716还认为在X射线衍射图中在 $9.0 \pm 0.3^\circ$ ,  $27.3 \pm 0.3^\circ$ ,  $29.2 \pm 0.3^\circ$  和  $35.4 \pm 0.3^\circ$  处的 $2\theta$ 峰位的衍射峰的存在是关键。JP-A 11-169716尤其认为在 $28.2 \pm 0.3^\circ$  和  $27.3 \pm 0.3^\circ$  处的 $2\theta$ 峰位的有相应强度的两衍射峰的同时存在是令人满意的氮氧化催化剂性能所需要的。充分的丙烷转化尤其归因于在 $27.3 \pm 0.3^\circ$  处的 $2\theta$ 峰位的衍射峰, 生成丙烯腈的令人满意的选择性尤其归因于在 $28.2 \pm 0.3^\circ$  处的 $2\theta$ 峰位的衍射峰。

在Mo-V-Nb-Te混合氧化物催化剂上丙烷的氮氧化中(自Spillover and Migration of Surface on Catalysts, Can Li和Quin Xin编辑, Elsevier Science B. V. (1997), 473页及以下等等), JP-A 11-169716的发明人进一步根据其推测解释说, 上述衍射峰中的每一个代表了一种结晶相。理想作为催化剂的多金属氧化物材料据说是该两相的平衡的精细混合物, 一种相仅仅用于丙烷的活化, 而另一种相用于在活化相上活化的丙烷被选择性转化成丙烯腈。

DE-A 19835247支持上述观点。该文声称在 $27.3 \pm 0.3^\circ$  和  $28.2 \pm 0.3^\circ$  处的 $2\theta$ 峰位的X射线衍射峰的强度必须在特定比率范围内以保证从丙烷到丙烯腈的氮氧化中有合理的催化剂性能。

EP-A 895809(为DE-A 19835247的专利族中的一员), 指出具有对应于通式(I)的化学计量关系和可通过在DE-A 19835247中描述的方法获得的多金属氧化物材料作为催化剂也适合于从丙烷到丙烯酸的非均相催化气相氧化。

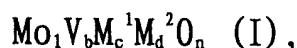
与此相比, JP-A 7-232071指出, 具有化学计量式(I)和仅仅在由处于 $27.3 \pm 0.3^\circ$  的 $2\theta$ 峰位的衍射峰为代表的相中存在的基本上仅为多金属氧化物材料也适合作为从丙烷到丙烯腈的非均相催化氮氧化的催化剂。

JP-A 8-57319指出含有Mo-和/或V的多金属氧化物材料可以通过用酸处理来活化。

根据EP-A 1090684, 适合用于从丙烷到丙烯酸的催化气相氧化的多金属氧化物材料I具有处于 $2\theta = 50.0^\circ$ 处的峰位的衍射峰。

鉴于上述现有技术的情况, 本发明的目的是提供一种在前面定义的和具有通式(I)的多金属氧化物材料上在升高的温度下丙烷利用分子氧的非均相催化气相氧化来制备丙烯酸的方法。根据该方法, 这些多金属氧化物材料, 为了适合作为丙烷利用分子氧在升高的温度下的非均相催化气相氧化成丙烯酸的过程中的催化剂, 既不需要是无定形的也不需要含有第二种相。

我们已经发现这一目的可通过在至少一种具有通式I的多金属氧化物材料上在升高的温度下丙烷利用分子氧的非均相催化气相氧化而制备丙烯酸的方法来实现, 其中通式I为:



其中

$\text{M}^1$ 是Te和/或Sb,

$\text{M}^2$ 是选自以下这些元素中的至少一种:

Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd,  
Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si和In,

b是0.01到1,

c是>0到1, 优选0.01到1,

d是>0到1, 优选0.01到1, 且

n是由在(I)中除氧以外的元素的价态和频率决定的数,

该多金属氧化物的X射线衍射图具有衍射峰h, i和k; 这些峰处在衍射角( $2\theta$ ) $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i)和 $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k)处, 且

-衍射峰h是在X射线衍射图内的最强衍射峰并具有不超过 $0.5^\circ$ 的半宽,

-衍射峰i的强度 $P_i$ 和衍射峰k的强度 $P_k$ 满足关系式 $0.65 \leq R \leq 0.85$ , 其中R是由下式定义的强度比:

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

而且

-衍射峰i的半宽和衍射峰k的半宽各自  $\leq 1^\circ$  ;

其中

该所述至少一种多金属氧化物材料(I)是其X射线衍射图在  $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$  不具有衍射峰的一种材料, 即是不含k-相的一种材料。

作为k-相不存在的证据的上述衍射峰的不存在的重要性还没有在早期专利申请DE-A 10046672中得到认识。

更确切些讲, 该文认为比率R的大小大体上是相组成的唯一指示。然而, 最新的研究结果已表明, 即使当纯的i-相存在时, R能够在一定范围内变化。

根据本发明, 优选  $0.67 < R < 0.75$ , 很特别优选R是0.70至0.75, 或R是0.72。

现已令人惊讶地发现, 根据本发明所使用的多金属氧化物材料(I)对于本发明方法具有更高的活性, 还导致就丙烯酸形成而言的更高选择性。

根据本发明, 其中M<sup>1</sup>是Te的多金属氧化物材料(I)的使用是优选的。此外, 对于本发明方法来说理想的多金属氧化物材料(I)是其中M<sup>2</sup>是Nb、Ta、W和/或Ti的那些。M<sup>2</sup>优选是Nb。根据本发明所使用的多金属氧化物活性物质(I)的化学计量系数b理想地是0.1到0.6。按照相应的方式, 化学计量系数c的优选范围是0.01到1或0.05到0.4, 而d的理想值是0.01到1或0.1到0.6。根据本发明所使用的特别理想的多金属氧化物材料(I)是其中化学计量系数b、c和d同时在上述优选范围内的那些材料。根据本发明合适的其它化学计量关系是在前面引用的现有技术的出版物中, 尤其在JP-A 7-53448中公开的那些。

根据本发明可使用的多金属氧化物材料(I)的制备的特定方法公开于例如JP-A 11-43314和在先申请DE-A 10118814中, 其中相关的多金属氧化物材料(I)被推荐作为从乙烷到乙烯的非均相催化氧化脱氢过程的催化剂和作为从丙烷到丙烯酸的非均相催化气相氧化过程的催化剂。

这样,按照本身已知的和在大部分所列举的现有技术出版物中公开(例如,也按照在在先申请DE-A 10033121中所述)的方式,首先生产具有化学计量关系(I)的多金属氧化物材料,为i-相和其它相(例如k-相)的混合物。在这一混合物中,i-相的比例可以例如通过用合适的液体洗涤多金属氧化物材料或在显微镜下除去其它相例如k-相,而提高。这一类型的合适液体是,例如,有机酸(例如草酸、甲酸、乙酸、柠檬酸和酒石酸)、无机酸(例如硝酸)的水溶液、醇以及过氧化氢水溶液。此外,JP-A 7-232071还公开了制备为本发明所用的多金属氧化物材料(I)的方法。

按照较少系统性的方式,根据本发明使用的多金属氧化物材料(I)可通过在DE-A 19835247中公开的制备方法获得。据此,从它们的元素成分合适来源物生产出非常精细的、优选精细粉碎的干混物。该干混物然后在350-700℃或400-650℃或400-600℃下热处理。该热处理原则上是在氧化性、还原性或惰性气氛中进行。合适的氧化性气氛是,例如,空气、分子氧富化了的空气或氧贫化了的空气。优选,该热处理是在惰性气氛下,例如在分子氮和/或稀有气体下进行。通常,该热处理是在大气压力(1大气压)下进行。当然,该热处理也能够减压或超常压力下进行。

如果该热处理是在气体氛围中进行,则可以取静态或流动状态。整体上,该热处理可花费最多可达24小时或更长时间。

该热处理优选首先在150-400℃或250-350℃下在氧化性(含氧)气氛(例如在空气中)中进行。其后,该热处理可方便地在惰性气体中在350-700℃或400-650℃或400-600℃下继续进行。当然,该热处理也可以按照一种方式进行,该方式使得催化剂前体材料首先在其热处理之前被制成片(如果需要,先制成粉末,和如果需要的话添加0.5-2重量%的精细粉碎的石墨),然后进行热处理和随后转化成碎料。

在根据本发明所使用的多金属氧化物材料(I)的制备中起始化合物的充分混合可以以干燥形式或以湿润形式进行。如果以干燥形式进行,则起始化合物可方便地以精细粉碎的粉料形式使用并在混合之后,如果需要的话在压缩之后进行煅烧(热处理)。

然而，该充分混合优选以湿形式进行。通常，起始原料是以水溶液和/或悬浮液形式彼此混合。该水性材料然后被干燥，并在干燥之后进行煅烧。所述水性材料宜是水溶液或水悬浮液。在水性混合物的制备之后宜立即通过喷雾干燥来进行干燥(出口温度通常是100-150℃；该喷雾干燥可以通过顺流或逆流方法来进行)，这需要特别彻底的干混，尤其当需要喷雾干燥的水性材料是水溶液或悬浮液时。

在本发明可用的多金属氧化物材料(I)的上述制备方法中，所用的元素成分的合适源物质是能够在加热(如果需要，在空气中)时形成氧化物和/或氢氧化物的所有那些源物质。当然，元素成分的氧化物和/或氢氧化物本身能够附随地或专门地用作此类起始化合物。

根据本发明合适的元素Mo的源物质是，例如，氧化钼，如三氧化钼，钼酸盐类，如七钼酸铵四水合物和钼卤化物，如氯化钼。

根据本发明需要附随使用的元素V的合适起始化合物是，例如，乙酰基丙酮酸氧钒基盐，钒酸盐，如偏钒酸铵，氧化钒，如五氧化二钒( $V_2O_5$ )，钒卤化物，如四氯化钒( $VC1_4$ )，和钒卤氧化物，如 $VOCl_3$ 。可附随使用的其它钒起始化合物是含有氧化态+4的钒的那些化合物。

根据本发明，元素碲的合适源物质是氧化碲，如二氧化碲，金属碲，碲卤化物，如 $TeCl_2$ ，以及碲酸类，如原碲酸 $H_6TeO_6$ 。

理想的锑起始化合物是卤化锑类，如 $SbCl_3$ ，氧化锑类，如三氧化锑( $Sb_2O_3$ )，锑酸类，如 $HSb(OH)_6$ ，以及氧化锑盐类，如氧化锑硫酸盐 $(SbO)_2SO_4$ 。

根据本发明合适的铌源是，例如，氧化铌，如五氧化二铌( $Nb_2O_5$ )，铌卤氧化物，如 $NbOCl_3$ ，铌卤化物，如 $NbCl_5$ ，以及铌与有机羧酸类和/或二羧酸类的络合物，例如乙二酸盐和乙醇化物。用于EP-A 895 809中的含铌溶液当然也适合于用作铌源。

至于全部其它可能的元素 $M^2$ ，它们的卤化物、硝酸盐、甲酸盐、乙二酸盐、乙酸盐、碳酸盐和/或氢氧化物，是根据本发明特别合适的起始化合物。合适的起始化合物常常也是它们的氧化化合物(如钨酸盐)或从其得到的酸类。通常，铵盐同样可用作起始化合物。

用于新型多金属氧化物材料(I)的制备中的其它合适起始化合物是按照例如在Polyhedron 6, No. 2(1987), 213-218中所述的Anderson型的聚阴离子。Anderson型的聚阴离子的其它合适文献来源是Kinetics and Catalysis 40, No. 3(1999), 401-404。

适合作为起始化合物的其它聚阴离子是例如Dawson或Keggin型的那些。根据本发明优选使用的起始化合物是在升高的温度下,在有或没有氧存在下,可转化成它们的氧化态的那些(并可能释放出气体化合物)。

按照所述方法可获得的和根据本发明可用的多金属氧化物材料(I)可以原样(例如作为粉末或在粉末物的制片(通常添加0.5-2重量%的极细散的石墨)和随后转化成碎料之后)或以模制品形式用于该新型方法。该催化剂床可以是固定床,移动床或流化床。

制备模制品的成形可以例如通过施于载体上来进行,如在先申请DE-A 10051419中所述的那样。

用于本发明的多金属氧化物材料(I)的载体优选是化学惰性的,即它们基本上不参与通过用本发明的多金属氧化物活性材料来催化的从丙烷至丙烯酸的气相氧化过程。

根据本发明,载体的特别合适材料是矾土,硅石,硅酸盐,如粘土,高岭土,皂石,浮石,硅酸铝和硅酸镁,碳化硅,二氧化锆和二氧化钽。

载体的表面可以是光滑或粗糙的。载体的表面以粗糙为宜,因为突出的表面糙度一般导致所施涂的活性材料涂层有更大的粘合强度。

通常,载体的表面糙度Rz是5-200  $\mu\text{m}$ ,常常是20-100  $\mu\text{m}$ (根据DIN 4768, Sheet 1测定,使用供DIN-ISO测量的表面各变化因素用的Hommel试验仪,购自Hommelwerke, Germany)。

此外,该载体材料可以是多孔的或非多孔的。该载体材料方便地是非多孔性的(孔隙的总体积 $\leq 1\%$ (体积),基于载体的体积)。

在本发明的有涂层的催化剂上存在的活性氧化物材料涂层的厚度通常是10-1000  $\mu\text{m}$ 。然而,它也可以是50到700  $\mu\text{m}$ 、100到600  $\mu\text{m}$ 或150到400  $\mu\text{m}$ 。其它可能的涂层厚度是10到500  $\mu\text{m}$ , 100到500  $\mu\text{m}$ 或150到300  $\mu\text{m}$ 。

原则上，载体的任何所需几何结构都适合用于本发明的方法。它们的最大尺寸通常是1-10毫米。然而，球或圆筒，尤其空心圆筒，优选用作载体。球形载体的理想直径是1.5到4毫米。如果圆筒用作载体，它们的长度优选是2到10毫米，外径优选是4到10毫米。对于环而言，壁厚通常是1到4毫米。根据本发明合适的环形载体也可具有3到6毫米的长度，4到8毫米的外径和1到2毫米的壁厚。然而，7毫米×3毫米×4毫米或5毫米×3毫米×2毫米(外径×长度×内径)的支承环几何结构也是有可能的。

根据本发明可用的有涂层的催化剂的制备能够以非常简单的方式通过将本发明可用的和具有通式(I)的氧化物材料预成形、将它们转化成精细粉碎的形式并最终借助于液体粘结剂将它们施涂于载体的表面上，来进行。对于这一目的，载体的表面以非常简单方式用液体粘结剂来润湿，而活性材料的涂层通过与通式(I)的精细粉碎的活性氧化物材料接触而粘附于该润湿的表面上。最后，涂敷的载体被干燥。当然，该过程可周期性地重复，以获得更大的涂层厚度。在这种情况下，被涂敷的母体变成了新载体，等等。

需要施涂于载体的表面上的具有通式(I)的催化活性氧化物材料(I)的细度当然应该与所需的涂层厚度适应。对于100到500 μm的涂层厚度范围，合适活性材料粉末料是例如满足以下条件的那些：其中粉末颗粒的总数中的至少50%可穿过1-20 μm的筛眼尺寸的筛子，而最长尺寸大于50 μm的颗粒的数量比例低于10%。通常，在制备之后粉末颗粒的最长尺寸的分布对应于高斯分布。通常，该粒度分布如下：

D (μm)	1	1.5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80.5	76.3	67.1	53.4	41.6	31.7	23	13.1	10.8	7.7	4
y	19.5	23.7	32.9	46.6	58.4	68.3	77	86.9	89.2	92.3	96

D ( $\mu\text{m}$ )	48	64	96	128
x	2.1	2	0	0
y	97. 9	98	100	100

这里:

D = 颗粒的直径,

x = 直径  $\geq$  D 的颗粒的百分比

和

y = 直径  $<$  D 的颗粒的百分比。

为了在工业规模上进行该涂敷工艺, 建议例如采用在DE-A 2909671中公开的和在DE-A 10051419中公开的原理, 即需要涂敷的载体最初可以放入优选倾斜(该倾角一般是  $\geq 0^\circ$  和  $\leq 90^\circ$ , 通常  $\geq 30^\circ$  和  $\leq 90^\circ$ ; 该倾角是旋转容器的中心轴相对于水平面的角度)的旋转容器(例如旋转盘或涂敷转筒)中。该旋转容器在以特定的间距排列的两个计量装置下转输例如是球形或圆柱形的载体。两个计量装置中的一个可方便地对应于喷嘴(例如使用压缩空气操作的雾化喷嘴)。经由该喷嘴, 在旋转盘中转动的载体以控制方式被喷雾了液体粘结剂并被润湿。第二个计量装置位于被喷入的液体粘结剂的喷雾圆锥之外, 并用于提供精细粉碎的氧化物活性材料(例如利用振动输送机或粉末螺杆)。以控制方式被润湿的载体球会粘取所提供的活性材料粉末, 该粉末物然后通过载体(它例如是圆柱形或球形)的外表面上的辊压运动而被压缩成粘聚性涂层。

如果需要的话, 具有了底涂层的载体可在后来的旋转过程中再次穿过该喷雾嘴并因此以控制方式被润湿, 以便能够在另外的运动过程中粘取精细粉碎的氧化物活性材料的附加涂层, 等等(中间干燥一般是不需要的)。精细粉碎的氧化物活性材料和液体粘结剂通常被连续地和同时输入。

液体粘结剂的除去可以在涂敷完成之后进行，例如利用热气体如 $N_2$ 或空气的作用。值得注意的是，所述的涂覆工艺导致了相继的各涂层彼此之间的以及底涂层与载体表面之间的完全令人满意的粘合。

对于以上所述的涂敷方法来说重要的是，需要涂敷的载体表面的润湿是以控制方式来进行的。简单地说，这意味着载体表面可方便地以一种方式被润湿，该方式使其吸附液体粘结剂但在载体表面上肉眼看不见液相本身。如果该载体表面太潮湿，则精细粉碎的催化活性氧化物材料会聚结成团聚物，而不是吸附到该表面上。在这方面的详细信息可见于DE-A 2909671和DE-A 10051419中。

所使用的液体粘结剂的上述最终除去可以控制方式，例如通过蒸发和/或升华，来进行。在最简单的情况下，这可通过相应温度(经常50到300℃，常常150℃)的热气体的作用来进行。然而，可以利用热气体的作用进行仅仅初级的干燥。该最后干燥然后能够例如在任何所需类型的干燥烘箱(例如带式干燥器)中或在反应器中进行。该温度作用不应该高于用于氧化物活性材料的制备的煅烧温度。当然，该干燥也可以单独地在干燥烘箱中进行。

不管载体的类型和几何结构如何，下列物质可以用作涂覆工艺的粘结剂：水，一元醇，如乙醇、甲醇、丙醇和丁醇，多元醇，如乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或甘油，一元或多元有机羧酸类，如丙酸、草酸、丙二酸、戊二酸或马来酸，氨基醇，如乙醇胺或二乙醇胺，和单官能或多官能的有机酰胺，如甲酰胺。其它理想的粘结剂由20-90重量%的水和10-80重量%的有机化合物组成，该有机化合物可溶于水中且沸点或在大气压力(1atm)下的升华温度是 $>100^\circ\text{C}$ ，优选 $>150^\circ\text{C}$ 。该有机化合物宜选自可能的有机粘结剂的以上列举的物质中。上述粘结剂水溶液的有机质含量优选是10-50重量%，特别优选20-30重量%。其它合适的有机组分是单糖类和低聚糖，如葡萄糖，果糖，蔗糖或乳糖，和聚氧化乙烯类和聚丙烯酸酯类。

重要的是，根据本发明而言合适的有涂层催化剂的制备不仅仅可以通过该通式(I)的所制备的、细磨的活性氧化物材料施涂于该润湿的载体表面上来进行。

另一方法是，代替该活性氧化物材料，其精细粉碎前体材料也可以施涂于润湿的载体表面上(使用同样的涂覆工艺和粘结剂)，并在涂敷载体的干燥之后进行煅烧。

这一类型的合适的精细粉碎前体材料是，例如，可通过首先从通式(I)的所需活性氧化物材料的元素成分的源物质生产非常细碎的、优选精细粉碎的干混物(例如通过喷雾干燥该源物质的水悬浮液或溶液)，然后让精细粉碎的干混物(如果需要的话在添加0.5-2重量%的精细粉碎石墨进行制片之后)在氧化性(含氧)气氛中(例如在空气中)接受150-350℃，优选250-350℃的热处理达几个小时，最后(如果需要的话)进行研磨，而获得的材料。

在载体涂敷了前体材料之后，优选在惰性气体气氛(全部其它气氛也是合适的)中在360-700℃或400-650℃或400-600℃下进行煅烧。

当然，根据本发明可使用的多金属氧化物材料(I)的成形也可以通过将精细粉碎的多金属氧化物材料(I)和多金属氧化物材料(I)的精细粉碎的前体材料两者进行挤出和/或制片来进行。

合适的几何结构是球形，圆柱体和空心圆筒(环)。上述几何结构的最长尺寸一般说来是1-10毫米。对于圆柱体而言，其长度优选是2-10毫米，且其外径优选是4-10毫米。对于环而言，其厚壁通常是1-4毫米。根据本发明而言合适的环形无载体催化剂也可具有3-6毫米的长度，4-8毫米的外径和1-2毫米的壁厚。然而，环形的无载体催化剂也可具有7毫米×3毫米×4毫米或5毫米×3毫米×2毫米(外径×长度×内径)的几何结构。

对于本发明方法，可使用的多金属氧化物活性材料(I)的合适几何结构当然也可以是在DE-A 10101695中公开的所有的这些。

根据本发明，重要的是，根据本发明所使用的该多金属氧化物材料(I)的X射线衍射图(在本文件中总是以CuK $\alpha$ 辐射为基础)中有衍射峰h，i和k，这些峰处于衍射角(2 $\theta$ ) 22.2 $\pm$ 0.4°(h)，27.3 $\pm$ 0.4°(i)和28.2 $\pm$ 0.4°(k)，衍射峰h是在X射线衍射图内的最强衍射峰，并具有不超过0.5°的半宽，

-衍射峰*i*的强度 $P_i$ 和衍射峰*k*的强度 $P_k$ 满足关系式 $0.65 \leq R \leq 0.85$ , 其中R是由下式定义的强度比:

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

而且

-衍射峰*i*的半宽和衍射峰*k*的半宽各自 $\leq 1^\circ$ 。

同时, 该X射线衍射图应该不具有峰位 $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ 的衍射峰。

在这一文件中, 在X射线衍射图上衍射峰的强度的定义是基于在DE-A 19835247中和在DE-A 10051419和DE-A 10046672中列出的定义。

这意指, 在X射线衍射图中当沿着与 $2\theta$ 轴垂直的强度轴方向观察时, 如果 $A^1$ 是衍射峰1的峰顶,  $B^1$ 是在峰顶 $A^1$ 左侧的最接近的显著的最低点(衍射肩峰的最低点不考虑), 和按照相应的方式,  $B^2$ 是在峰顶 $A^1$ 右侧的最接近的显著的最低点, 而 $C^1$ 是从峰顶 $A^1$ 描绘的垂直于 $2\theta$ 轴的直线与连接该 $B^1$ 和 $B^2$ 点的直线相交的点, 则衍射峰1的强度是从峰顶 $A^1$ 延伸至点 $C^1$ 的线段 $A^1C^1$ 的长度。该表达短语“最低点”表示在衍射峰1的背底区中曲线的切线的斜率从负值变化到正值的那一点或该斜率倾向于为零的那一点。 $2\theta$ 轴和强度轴的坐标可用于确定该斜率。

在这一文件中, 按照相应方式, 如果平行于 $2\theta$ 轴过线段 $A^1C^1$ 的中点画一直线, 其中 $H^1$ 和 $H^2$ 是这一平行直线与X射线衍射图的分别处于 $A^1$ 左侧和右侧的该线(如以上所定义)的各自第一交点, 则半宽是这两个交点 $H^1$ 和 $H^2$ 之间线段的长度。

用于测定半宽度和强度的举例性程序也示于DE-A 10046672中的图6中。

除了衍射峰*h*, *i*和*k*, 根据本发明可用的理想的多金属氧化物材料(I)的X射线衍射图通常还含有峰值在以下衍射角( $2\theta$ )处的其它衍射峰:

$$9.0 \pm 0.4^\circ \text{ (l),}$$

$$6.7 \pm 0.4^\circ \text{ (o) 和}$$

$$7.9 \pm 0.4^\circ \text{ (p).}$$

如果通式(I)的催化活性氧化物材料的X射线衍射图另外含有峰值处于以下衍射角( $2\theta$ )处的衍射峰, 则是理想的:

$$45.2 \pm 0.4^\circ \text{ (q)}.$$

通常，多金属氧化物活性材料(I)的X射线衍射图还有衍射峰 $29.2 \pm 0.4^\circ$  (m)和 $35.4 \pm 0.4^\circ$  (n)。

如果将衍射峰h的强度定为100，那么，衍射峰i, l, m, n, o, p和q在同样强度基准上具有以下强度则对于本发明是理想的：

i: 5到95，通常5到80，在一些情况下10到60；

l: 1到30；

m: 1到40；

n: 1到40；

o: 1到30；

p: 1到30和

q: 5到60。

如果X射线衍射图含有上述附加衍射峰中的任何一个，则它的半宽度通常  $< 1^\circ$ 。

在本文中以X射线衍射图为基础的全部数据涉及使用Cu-K $\alpha$ 辐射所产生的X射线衍射图(西门子衍射仪Theta-Theta D-5000，管电压：40 kV，管电流：40 mA，光圈V20(可变)，准直器V20(可变)，二级单色仪(0.1毫米)，检测器孔(0.6毫米)，测量间隔( $2\theta$ )： $0.02^\circ$ ，每步骤的测量时间：2.4秒，检测器：闪烁计数器)。

根据本发明可用的多金属氧化物材料(I)的比表面积常常是 $1 - 30 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET比表面积，氮气)。

另外，本发明的方法可以按照与EP-A 608838，WO 00/29106和JP-A 10-36311中所述相同的方式进行。例如，空气、富化氧的空气或贫化氧的空气或纯氧可用作所需分子氧的来源。

当反应气体起始混合物不含有稀有气体(尤其不含氦气)作为惰性稀释气体时本发明的方法是特别理想的。另外，除丙烷和分子氧之外，该反应气体起始混合物当然还可含有惰性稀释气体例如 $\text{N}_2$ ，CO和 $\text{CO}_2$ 。根据本发明，蒸汽作为反应气体混合物的一个组分是有利的。

这意指,与本发明多金属氧化物活性材料一起在例如200-550℃或230-480℃或300-440℃的反应温度下装载的反应气体混合物可具有例如下列组成:

1-15%, 优选1-7%(按体积)的丙烷,  
44-99%(按体积)的空气和  
0-55%(按体积)的蒸汽。

含有蒸汽的反应气体起始混合物是优选的。

反应气体起始混合物的其它可能的组成是:

70-95%(按体积)的丙烷,  
5-30%(按体积)的分子氧和  
0-25%(按体积)的蒸汽。

当然,在本发明的方法中获得了不仅仅由丙烯酸组成的产品气混合物。相反,除了未转变的丙烷之外,该产品气混合物含有副产物,如丙烯,丙烯醛,CO<sub>2</sub>,CO,H<sub>2</sub>O,乙酸,丙酸等,该丙烯酸必须与它们分离。

这可以按丙烯至丙烯酸的非均相催化气相氧化方法中已知的方式进行。

这意味着所存在的丙烯酸可以通过用水吸收或用高沸点惰性疏水性有机溶剂(例如二苯基醚和联苯的混合物,其中可含有添加剂,如邻苯二甲酸二甲酯)吸收从产品气混合物中提取。吸收剂和丙烯酸的所形成混合物然后可按照本身已知的方式,通过精馏、萃取和/或结晶等方式纯化,得到纯丙烯酸。另外,丙烯酸从产品气混合物中的基本分离也可通过分级冷凝,按照例如在DE-A 19 924 532中所述,来进行。

所形成的丙烯酸含水冷凝液然后可进一步通过例如分级结晶(例如悬浮液结晶和/或层结晶)来提纯。

在丙烯酸的基本分离过程中剩余的残留气体混合物尤其含有未转化的丙烷。它可与残余气体混合物分离,例如通过在高于大气压的压力下的分级精馏来实现,然后回用到本发明气相氧化中。然而,更理想的是在抽提装置中让残留气体接触(例如让它穿过)能够优先吸收丙烷的疏水性有机溶剂。

通过随后用空气解吸和/或气提,吸收的丙烷可再次释放并回用到本发明方法中。这样,能够实现经济性的总体丙烷转化。作为副产物的所形成的丙烯一般不从丙烷中分离,并与其一起循环。

根据本发明显得令人惊讶的是,与现有技术中的意见相反,根据本发明所用的和具有化学计量关系(I)的多金属氧化物材料作为从丙烷至丙烯酸的气相催化氧化过程的催化剂,i-相而不是k-相也不是i-相和k-相的同时存在具有决定性的重要性。还出乎意外的是,当用作从丙烷至丙烯酸的非均相催化气相氧化过程中的催化剂时,以i-相存在的多金属氧化物材料(I)具有比在k-相存在更高的活性。对于丙烯酸形成的较高选择性也是令人惊讶的。

此外还令人惊讶的是,根据本发明所使用的多金属氧化物材料(I)当用作从丙烷至丙烯酸的非均相催化气相氧化过程的催化剂时具有令人满意的稳定性。

当然,根据本发明所用的多金属氧化物材料(I)也可以以一种用精细粉碎的(例如胶态)材料如硅石、二氧化钛、氧化铝、氧化锆或氧化铌稀释的形式用于本发明方法中。

该稀释质量比最高可达9(稀释剂):1(活性材料),即可能的稀释质量比是,例如,6(稀释剂):1(活性材料)和3(稀释剂):1(活性材料)。该稀释剂可以在煅烧之前和/或之后引入。如果该引入是在煅烧之前,则必须选择该稀释剂,以使它在煅烧过程中大体上维持原样。这例如对于在相应高温下煅烧的氧化物的情况来说一般应如此。

根据本发明所用的多金属氧化物材料也适合作为甲基丙烯酸从它的C<sub>4</sub>前体例如正丁烷或异丁烷的气相催化氧化制备中所用的催化剂。

根据本发明所用的多金属氧化物材料(I)也适合用于从丙烯醛和从丙烯至丙烯酸的,以及从甲基丙烯醛和其它C<sub>4</sub>前体例如异丁烯或异丁烷至甲基丙烯酸的气相催化氧化。当然,它们也适合用于丙烯和/或丙烷至丙烯腈的气相催化氨氧化。在本发明方法中消耗的催化剂可以通过在<反应温度的温度下反复填充含氧气体,例如空气或贫氧的空气或富氧的空气(它们当中也可添加蒸汽),来再生。

## 实施例

### A) 催化剂的制备

#### a) 对比

1. 在搅拌下将706.2g具有81.53重量%的 $\text{MoO}_3$ 含量的七钼酸铵水合物(理想组成:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Starck公司)溶于6 000 ml的处于 $80^\circ\text{C}$ 下的水中。在维持该 $80^\circ\text{C}$ 的同时,在继续搅拌下,将首先141.0g的偏钒酸铵(77.4重量%的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 含量,理想组成:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 购自G. f. E. Nürnberg),然后211.28g的碲酸(99重量%的 $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , 购自Fluka)依次加入到所获得的透明无色溶液中。获得了溶液A。让溶液冷却到 $30^\circ\text{C}$ 。将处于 $30^\circ\text{C}$ 下的由221.28g的草酸铌(购自H. C. Starck, Goslar, Germany, Nb含量 = 20.1重量%) and 2 000 ml的水组成的草酸铌水溶液,在进一步搅拌和同时维持于 $30^\circ\text{C}$ 下,加入到已冷却至 $30^\circ\text{C}$ 的透明红色溶液A中。

所获得的混合物在喷雾干燥器中干燥(从Niro, DE获得的装置,  $T^{\wedge} = 350^\circ\text{C}$ ,  $T^{\#} = 105^\circ\text{C}$ )。150g的所获得的固体在根据图1的旋转球形烘箱(具有1升内体积的石英玻璃球; 1 = 烘箱壳体, 2 = 旋转烧瓶, 3 = 加热空间, 4 = 氮气/空气流)中在空气(10升/小时)中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $25^\circ\text{C}$ 加热至 $275^\circ\text{C}$ 。紧接着在此之后,在分子氮的气流(10升(S. T. P.)/h)(其中S. T. P. = 标准温度和压力)下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $275^\circ\text{C}$ 加热到 $650^\circ\text{C}$ ,混合物在氮气流下在这一温度下保持6小时。然后将其冷却至 $25^\circ\text{C}$ ,同时保持该氮气流。

煅烧过的黑色材料M具有化学组成 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.14}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_x$ 。相关的X射线衍射图示于图2中。它显示了i-相和k-相的混合物。比率R是0.35。

煅烧过的材料在Retsch磨机中进行研磨(离心磨矿机, ZM 100型, 购自Retsch, Germany)(粒度 $\leq 0.12$ 毫米)。

将75g的所获得粉末施于162g的具有2.2-3.2毫米的直径的球形载体( $R_z = 45 \mu\text{m}$ , 载体材料 = 皂石, 从Ceramtec, Germany获得, 载体的总孔隙体积 $\leq 1$ (体积)%, 基于总载体体积)上。为此目的,该载体最初被放入具有2升内体积的涂敷转筒(筒的中心轴相对于水平面的倾角 =  $30^\circ$ )中。该筒在25转/分下旋转。利用以300升(S. T. P.)/h的压缩空气所操作的雾化喷

嘴, 经过60分钟将大约30 ml的甘油和水混合物(甘油:水重量比 = 1: 3) 喷雾到载体上。该喷嘴的安装方式应使得喷射雾锥润湿在筒中被金属驱动圆盘运输至倾斜筒的最高点(在转动区段的上半部中)上的载体。该精细粉碎的活性材料粉末经粉末螺杆引入到筒中, 粉末的添加位点是在转动区段内或在该喷射雾锥之下。通过润湿操作和粉末计量的周期性重复。敷有底涂层的载体本身变成了后续操作的载体。

在涂敷完成之后, 涂敷过的载体在连续环流干燥烘箱(从Binder, Germany获得, 内体积53升)中在120°C下干燥16小时。通过在空气下150°C的后续两个小时热处理来除去甘油。获得了对比涂敷催化剂Sa。

#### b) 对比

将128.0 g的偏钒酸铵(77.4重量%的 $V_2O_5$ 含量, 理想组成:  $NH_4VO_3$ , 从G. f. E. Nürnberg获得)于80°C下溶解在不锈钢容器内的2 925 ml水中。所获得的黄色透明溶液被冷却到60°C。其后, 在搅拌和保持60°C的同时, 将304.5 g的碲酸(99重量%的 $H_6TeO_6$ , 从Fluka获得)和585.0g的七钼酸铵(81.53重量%的 $MoO_3$ , 从Starck获得, 理想组成:  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )相继加入到这一溶液中。所获得的深红色溶液A被冷却到30°C。与这些操作相独立, 在第二个不锈钢容器中, 将69.6g的铈酸(铈含量48.6重量%, 从Starck获得), 与343.5 g的草酸二水合物一起, 于60°C溶解在750ml的水中。所获得的溶液B被冷却到30°C。溶液A和B在30°C下合并, 其中溶液B是被搅拌到溶液A中的。该添加经过3分钟的时间来完成。形成了橙红色悬浮液。这一悬浮液然后被喷雾干燥(Nipolosa的喷雾塔; 接收器的温度保持在30°C,  $T^{\wedge} = 330^{\circ}C$ ,  $T^{\#} = 110^{\circ}C$ ; 干燥时间: 2小时)。所获得的喷雾干燥的材料是均匀的橄榄绿粉末。

将100 g的喷雾干燥的粉末在根据图1的旋转球形烘箱中煅烧。为此目的, 加热首先在50升(S. T. P.) /h的空气流下在27.5分钟过程中从25°C至275°C线性地进行, 这一温度被保持1小时, 同时维持该空气流。其后, 该空气流用50升(S. T. P.) /h的氮气流替换, 并在32.5分钟的过程中从275°C线性地加热至600°C。这一温度和该氮气流被保持2小时。最后, 在保持氮气流的同时通过静置, 使之冷却至25°C。煅烧过的材料然后在Retsch磨机中

进行研磨(离心磨矿机, ZM 100型, 购自Retsch, Germany)(粒度 $\leq 0.12$ 毫米)。获得了具有化学组成 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.41}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_x$ 的黑色粉末。相关的X射线衍射图示于图3(R=0)中。它显示基本上纯的k-相。通过使用75 g粉末, 按照与a)中相同方法, 制备对比的涂敷催化剂Sb。

#### c) 根据本发明

首先, 按a)制备230克黑色煅烧过的材料M。将该材料在70℃下加入到2300g的10重量%浓度硝酸水溶液( $\text{HNO}_3$ )中, 所获得的悬浮液在保持70℃的同时搅拌7小时。然后冷却至25℃。在黑色悬浮液中存在的固体通过过滤与水相分离, 用水洗去硝酸根, 然后在120℃的连续环流干燥烘箱中干燥一夜。在所使用的230g当中, 在上述处理之后留下181.4g(=78.7重量%)。所获得的固体物的化学分析得到组成 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.26}\text{Te}_{0.09}\text{Nb}_{0.14}\text{O}_x$ 。相关的X射线衍射图示于图4中。它显示单独的i-相。比率R是0.74。

该干燥的材料按照与在a)中相同的方式在Retsch磨机中进行研磨(粒度 $\leq 0.12$ 毫米)并按照与a)中相同方式进行处理, 得到了根据本发明可使用的涂敷催化剂Sc。

#### d) 根据本发明

按照在c)下所述制备涂敷催化剂Sd。但是, 其中用20重量%的硝酸水溶液代替10重量%的硝酸水溶液。相关的X射线衍射图示于图5中。它显示单独的i-相。比率R是0.74。

#### e) 根据本发明

按照在c)下所述制备涂敷催化剂Se。但是, 其中用30重量%的硝酸水溶液代替10重量%的硝酸水溶液。相关的X射线衍射图示于图6中。它显示单独的i-相。该比率R是0.73。

### B) 催化剂的试验

V2A不锈钢反应管(长度=140厘米, 外径=60毫米, 内径=8.5毫米)填充每一种来自A)的涂敷催化剂。填充长度被选择为52厘米。30厘米长的皂石珠粒(直径: 2.2-3.2毫米, Ceramtec)的前置床用于加热该反应气体起始混合物。该反应管最后在催化剂区之后填充相同的皂石珠粒。该反应管利用电加热毯在反应管的整个长度上从外部加热。该毯温度选择在340℃。

使用具有摩尔组成丙烷:空气:水=1:15:14的原料气(反应气体起始混合物),在2巴绝对压力下和以2.4秒的停留时间(基于该催化剂床)来进行反应。获得了在表中列出的结果,这些取决于所使用的涂敷催化剂。表中C[mol %] = 单次通过反应管的丙烷转化率。S[mol %] = 相对于单次通过反应管的丙烯酸形成而言的选择性。

表

涂敷催化剂	C [mol %]	S [mol %]
Sa	12	40
Sb	5	12
Sc	18	69
Sd	28	72
Se	24	67

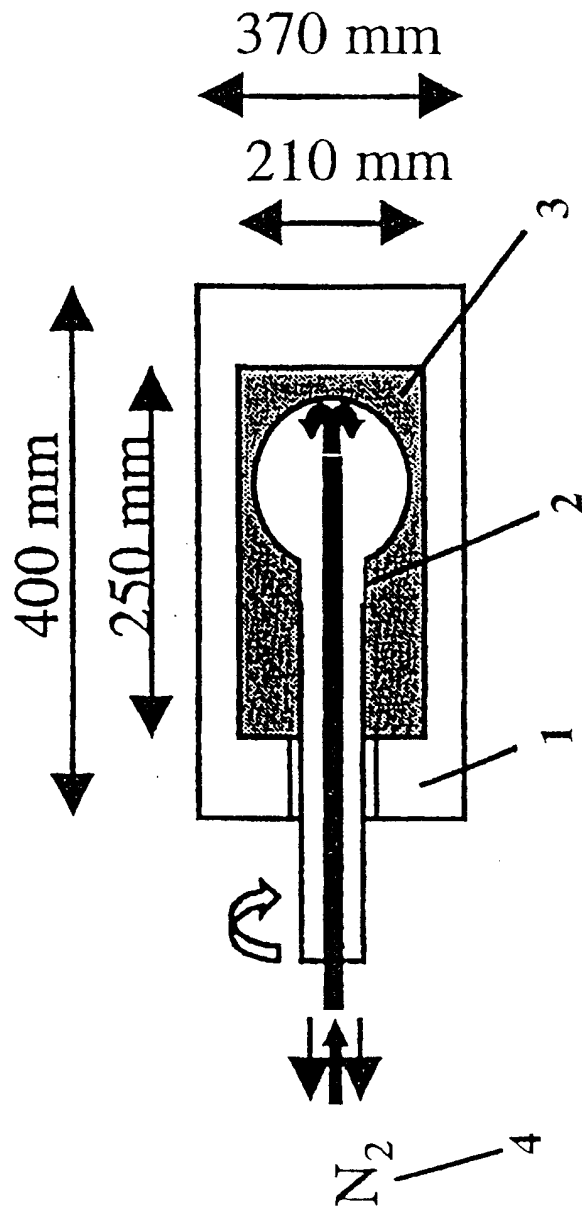


图1

图 2

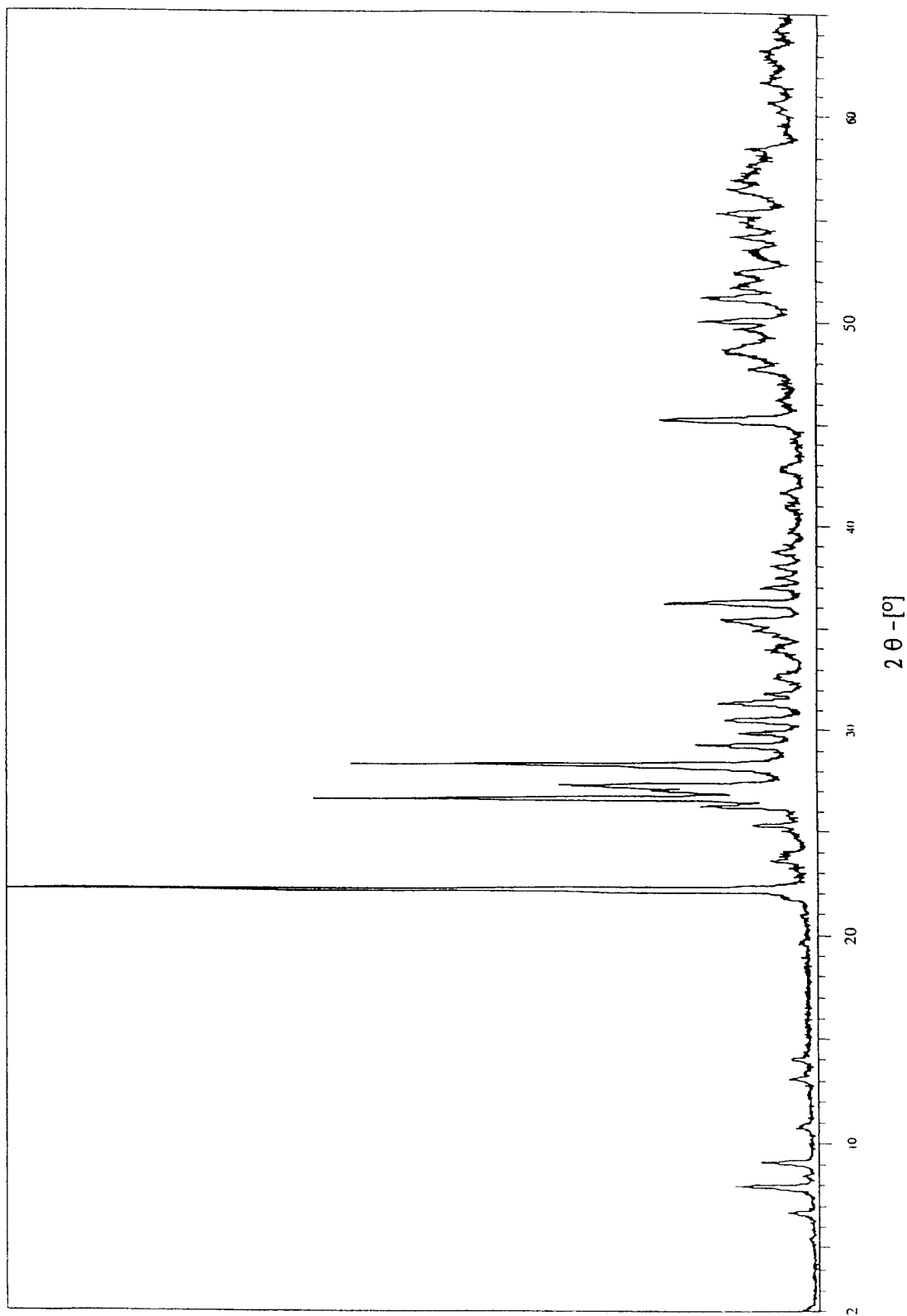


图 3

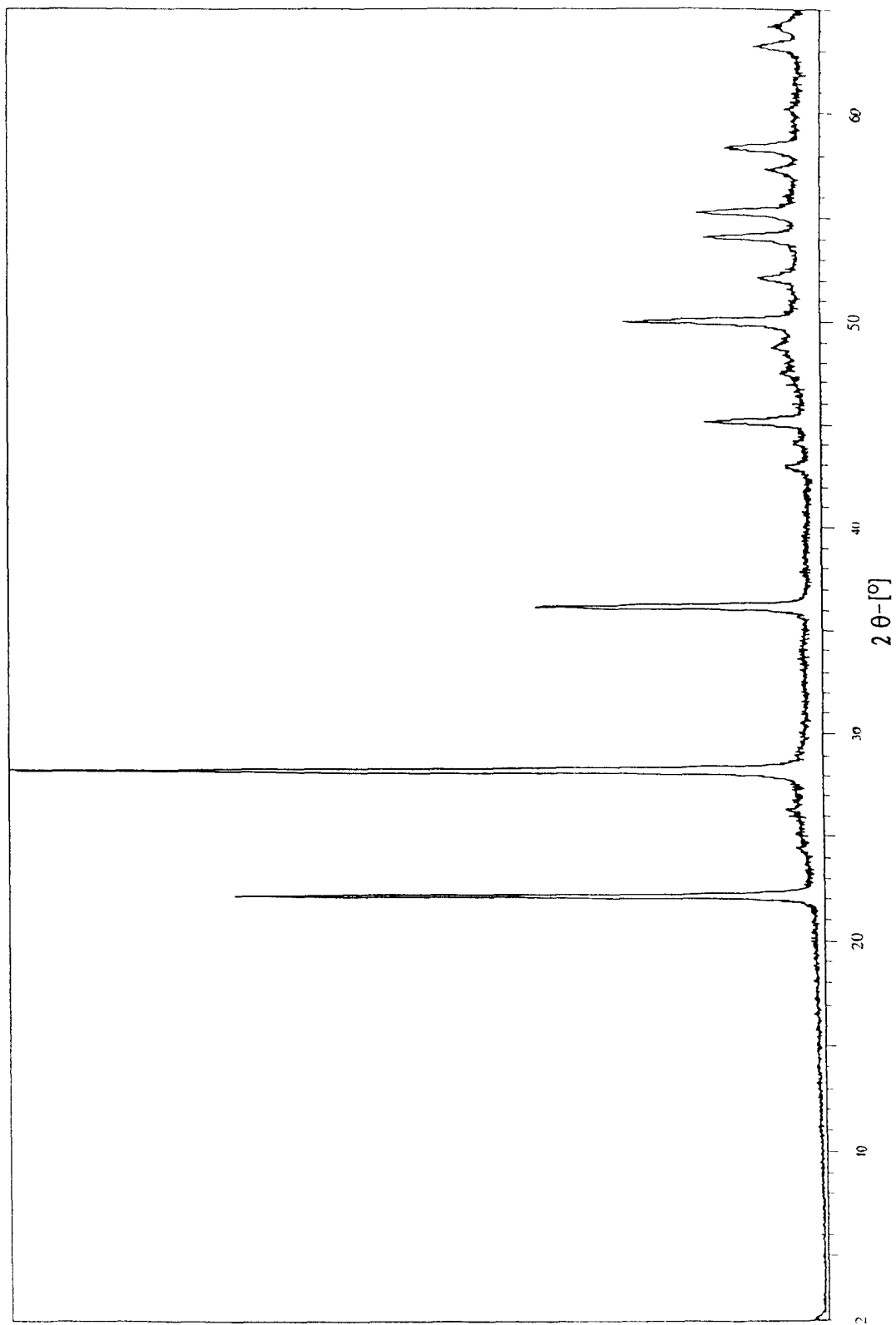


图 4

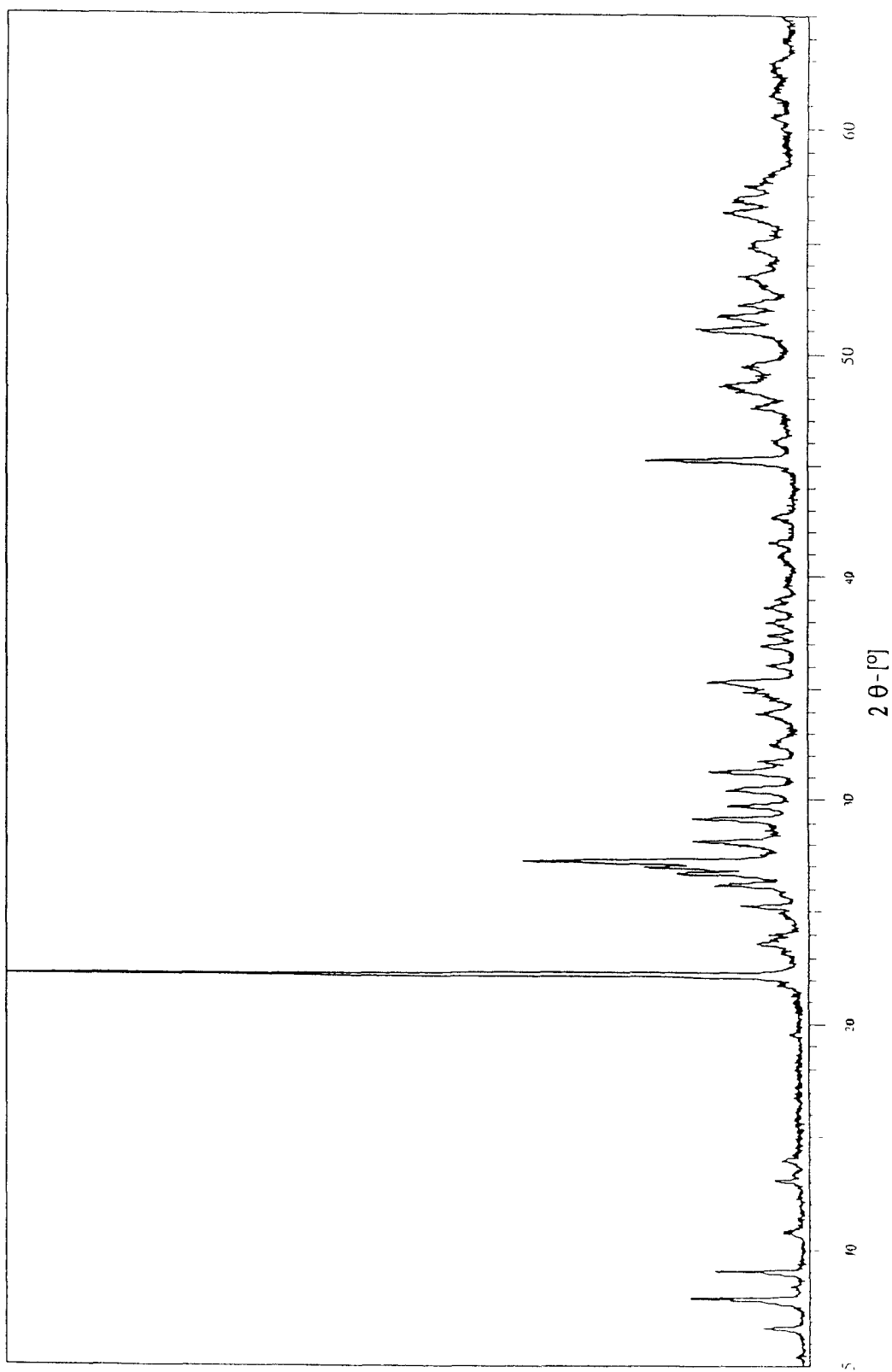


图 5

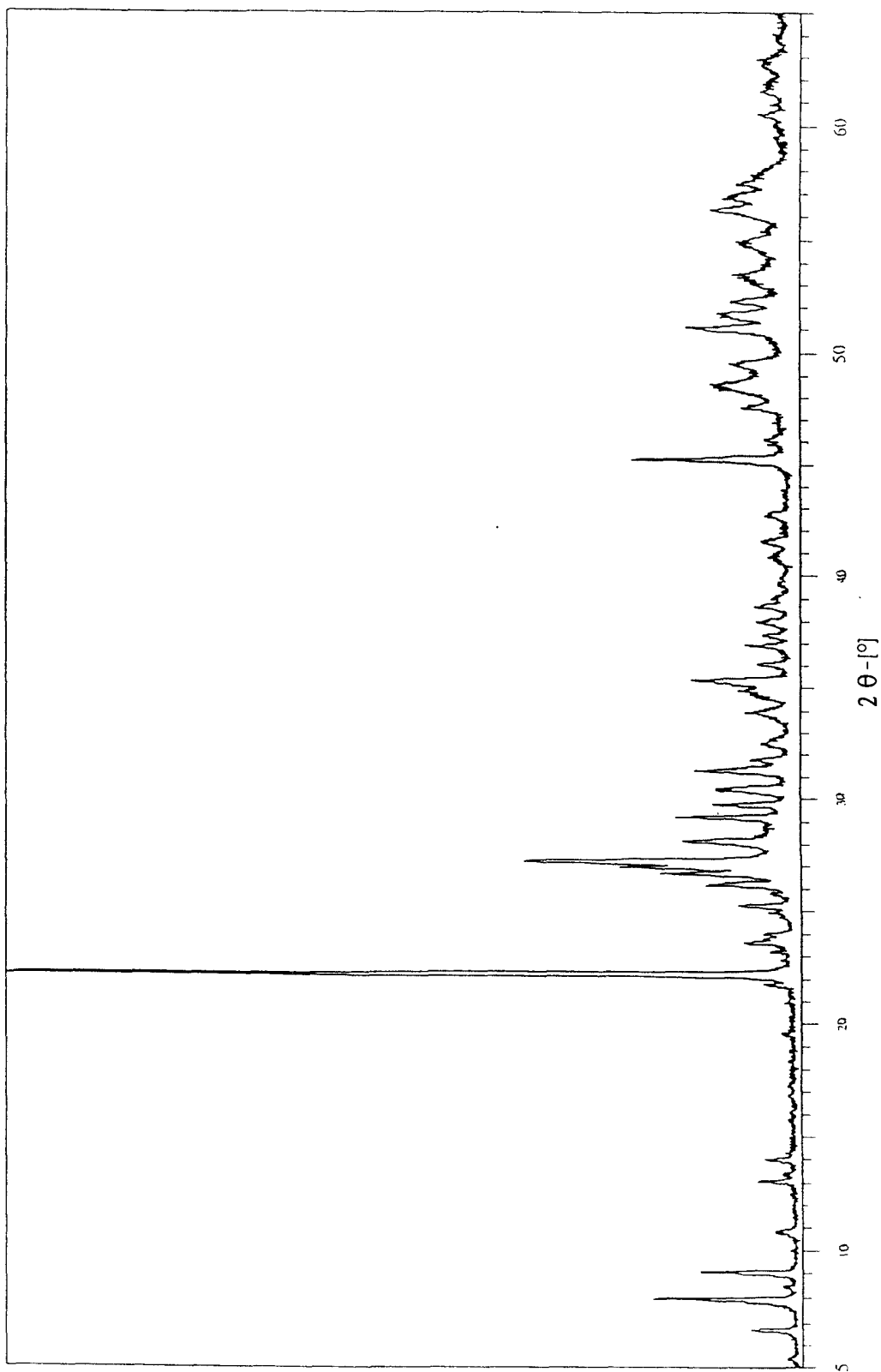


图 6

